



**UNIVERSIDADE FEDERAL DE ALAGOAS - UFAL
UNIDADE ACADÊMICA CENTRO DE TECNOLOGIA - UACTEC
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA - PPGEQ
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

ARIANA MARIA FERNANDO DE MELO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ALTERNATIVOS PARA
OBTENÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO OU
ESTERIFICAÇÃO**

**Maceió - AL
2012**

ARIANA MARIA FERNANDO DE MELO

**DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ALTERNATIVOS PARA
OBTENÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO OU
ESTERIFICAÇÃO**

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 - AL
2012**

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

M528d Melo, Ariana Maria Fernando de.
Desenvolvimento de catalisadores alternativos para obtenção de ésteres alquílicos por transesterificação ou esterificação / Ariana Maria Fernando de Melo -- 2012.
70 f. : il., tabs., graf.

Orientador: Mario Roberto Meneghetti.
Co-orientadora: Simoni M. P. Meneghetti.
Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Universidade Federal de Alagoas. Centro de Tecnologia. Maceió, 2012.

Bibliografia: f. 66-70.

1. Biodiesel. 2. Etanol. 3. Ácidos graxos de soja. 4. Complexos de zircônio e titânio. 5. Esterificação e transesterificação. I. Título.

CDU: 661.722

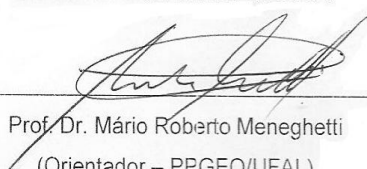
Ariana Maria Fernando de Melo

DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES ALTERNATIVOS PARA
OBTENÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS POR TRANSESTERIFICAÇÃO OU
ESTERIFICAÇÃO

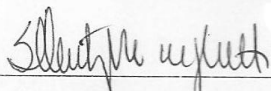
Dissertação apresentada à Universidade
Federal de Alagoas, como requisito para a
obtenção do Título de Mestre em Engenharia
Química

Aprovada em: Maceió, 23 de março de 2012.

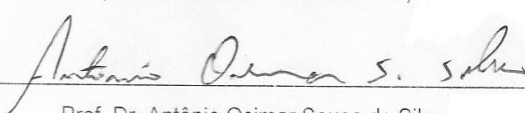
BANCA EXAMINADORA



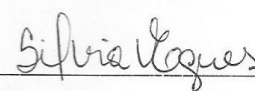
Prof. Dr. Mário Roberto Meneghetti
(Orientador – PPGEQ/UFAL)



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



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



Prof.ª. Dr.ª. Sílvia Maria da Silva Egues
(UNITE/SE - Membro Externo)

Dedico esta dissertação aos meus pais Ary Balbino de Melo e Ana Maria Fernando de Melo que são meus exemplos de vida, que sempre me estimularam a dar este e outros grandes passos na minha vida.

AGRADECIMENTOS

Não poderia começar os agradecimentos sem primeiramente agradecer a **DEUS**, que me deu o dom da vida, o dom da sabedoria, o dom de amar e principalmente as pessoas que estão do meu lado. Obrigada meu DEUS por mais uma vitória, pois tudo posso em te que me fortalece.

Aos meus pais **Ary** e **Ana**, pela amizade, pelo incentivo, pela confiança, pelo respeito às minhas escolhas e pela força dada ao longo da minha graduação, mestrado e vida, que por sinal foram inúmeras, e por me mostrarem que sou capaz, que posso ser do tamanho dos meus sonhos e por sempre me encorajarem nas horas difíceis e me aplaudirem nos momentos de glória. Obrigada, painho e manhinha!

Ao meu grande amigo e noivo **Rinaldo**, que sempre acreditou em mim, mesmo quando eu não acreditava mais, pelo respeito, pelo companheirismo, pela confiança, por me incentivar nos momentos mais difíceis, por estar comigo nas horas mais difíceis da minha vida e também nos inúmeros momentos de alegrias, pelas palavras ditas nos momentos certos, dedicação e amor. Obrigada meu amor!

À minha irmã, **Aryna**, pelo apoio, confiança e por me suportar nos momentos de estresse. Obrigada minha irmã!

Aos Professores **Mario Meneghetti** e **Simoni Meneghetti**, não apenas pelo apoio de todos os momentos, pela disponibilidade em ajudar, pela orientação, paciência, responsabilidade, mas também pela qualidade e principalmente dedicação, com quem eu construí uma relação de amizade que levarei pelo resto de minha vida, respeito e admiração por seus princípios. Obrigada professor e professora!

Para que esse trabalho acontecesse foi preciso à ajuda de algumas pessoas, que de alguma forma me ajudaram, em uma palavra de incentivo, em uma conversa para discutir algum resultado, em alguma reação de esterificação, na síntese dos ácidos graxos, em uma titulação, na lavagem de alguma vidraria, em uma análise ou até mesmo ficando no laboratório até tarde comigo para que eu não ficasse sozinha, mas essas pessoas, não são

simples pessoas, são meus amigos, pois sei que sempre que precisar vou poder contar com eles. Então, obrigada por tudo: **Yari, Jhosi, Paulinha, Mônica, Dani, Thati, Gilvan, Sara, Davi, Paulo, Marcio, Edgar e Abner!**

Às minhas amigas: **Eleny, Márcia, Renara, Josefa e Monique**, e aos meus amigos: **Marco e Orlando**, que conheci na UFAL, mas que levarei para a vida toda. Obrigada por estarem ao meu lado nas horas que mais precisei, pela companhia agradável, pelas resenhas, pela confiança e por estarem sempre dispostos a me escutar e ajudar.

A todos os colegas que fazem parte do **Grupo de Catálise e Reatividade** agradeço do fundo do meu coração.

Às minhas amigas **Clycia, Mariana, Patrícia e Sandrine** por serem pessoas tão especiais para mim e por estarem sempre presentes em minha vida. Obrigada meninas!

E aos professores **Antônio Osimar** e **Silvia Egues** por terem aceitado o convite de participar da comissão julgadora, pois sem vocês esse momento não seria possível de se realizar. Obrigada!

Não sei se estou perto ou longe demais, se peguei o rumo certo ou errado. Sei apenas que sigo em frente, vivendo dias iguais de forma diferente. Já não caminho mais sozinha, levo comigo cada recordação, cada vivência, cada lição. E mesmo que tudo não ande da forma que eu gostaria, saber que já não sou a mesma de ontem, me faz perceber que valeu a pena.

(Autor Desconhecido)

RESUMO

Trabalhos anteriores do nosso grupo de pesquisa mostraram o potencial de sistemas catalíticos à base de titânio e zircônio em reações de esterificação de ácidos graxos do óleo de soja, na presença de metanol. A partir desses resultados, surgiu o interesse de avaliar o comportamento desses sistemas utilizando o etanol na transesterificação do óleo de soja e esterificação de ácidos graxos derivados desse óleo. Então o presente trabalho visou à utilização de catalisadores de fórmula geral $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltol})_{4-x}$, onde M é o titânio ou zircônio, na reação de esterificação e transesterificação etílica do óleo de soja e ácidos graxos de soja, para obtenção do biodiesel. Foram investigados seis catalisadores, dois de titânio e quatro de zircônio, nos quais foi variada a quantidade de ligante maltolato (3-hidroxi-2-metil-4-pironato) e *n*-butóxido. A formação dos complexos foi confirmada por espectroscopia na região do infravermelho médio. A atividade catalítica desses catalisadores foi avaliada na reação de esterificação etílica através da titulação ácido-base e na reação de transesterificação etílica através da cromatografia gasosa. Os complexos do tipo $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltol})_{4-x}$ se mostraram ativos em reações de esterificação com conversões de até 81% e na reação transesterificação com rendimento de 19%. Quando se emprega o etanol, a reatividade é inferior àquela observada quando se emprega o metanol. Além disso, os complexos de zircônio apresentaram atividade catalítica superior aos complexos de titânio.

Palavras – chave: Biodiesel. Esterificação. Transesterificação. Etanol. Óleo de Soja. Ácidos Graxos de Soja. Complexos de Zircônio e Titânio.

ABSTRACT

Former works of our group have demonstrated the potential of catalytic systems based on titanium and zirconium in esterification of fatty acid derived from soybean oil, in the presence of methanol. From these results, it arises the interest of evaluate the behavior of these systems in the presence of ethanol in the transesterification of soybean oil and in the esterification of fatty acid derived from this oil. In this context, this study aimed to investigate the catalytic activity of catalysts, exhibiting general formula $M(n\text{-butoxide})_x(\text{maltolate})_{4-x}$ where M is titanium or zirconium, on the ethylic esterification and transesterification of soybean oil and soybean fatty acids, for obtaining biodiesel. Six catalysts were synthesized, two based on titanium and four based on zirconium, in which the amount of the ligand maltolate (3-hydroxy-2-methyl-4-pyrone), and *n*-butoxide. The formation of the complexes was confirmed by infrared spectroscopy. The catalytic activity of these catalysts was evaluated in the ethylic esterification via acid-base titulation, and ethylic transesterification via gas chromatography. The complexes $M(n\text{-butoxide})_x(\text{maltolate})_{4-x}$ proved to be active in esterification, with conversions up to 81%, and in the transesterification yields up to 19%. When ethanol is used, the reactivity is lower than that observed when methanol is employed. In addition, complexes of Zr showed catalytic activity higher than the complex Ti.

Keywords: Biodiesel. Esterification. Transesterification. Ethanol. Soybean Oil. Soybean Fatty Acids. Zirconium and Titanium Complexes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	Biodiesel	22
Figura 2	Possibilidades de matérias-primas para a produção de biodiesel nas regiões Brasileiras	23
Figura 3	Grão de Soja	27
Figura 4	Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool	31
Figura 5	Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquilas TG=Triglicerídeo, DG=Diglicerídeo e MG= Monoglicerídeo	32
Figura 6	Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa)	33
Figura 7	Reação de esterificação de ácidos graxos	34
Figura 8	Complexos de Sn(II) contendo ligante maltolato	36
Figura 9	Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos	38
Figura 10	Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho	39
Figura 11	Saponificação do óleo de soja	40
Figura 12	Sabão obtido da saponificação do óleo de soja	40
Figura 13	Processo de separação do ácido graxo e água. T = 180 °C	41
Figura 14	Ácido graxo (a); água (b)	41
Figura 15	Eliminação do HCl	42
Figura 16	Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b).	42
Figura 17	Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sinterizado	43
Figura 18	(a) Ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (maltolato) e (b) precursor metal-tetrabutóxido	44
Figura 19	Esquema da reação de esterificação. (a) Reator com termômetro acoplado a chapa aquecedora; (b) abertura da válvula para que o álcool (que estar na parte superior do reator) entre em contato com os reagentes que estão no copo de vidro; (c) abertura da válvula para liberação do álcool no final da reação.	46
Figura 20	Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio de uma amostra de óleo de soja	51
Figura 21	Espectro da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio dos ácidos graxos obtidos do óleo de soja	51
Figura 22	Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltol e	

	os diversos complexos de zircônio na região de 3500 a 2800 cm^{-1} e de 1700 a 1500 cm^{-1}	53
Figura 23	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de titânio (Ti3 e Ti4) e sem catalisador na temperatura de 140°C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	55
Figura 24	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de zircônio Zr1, Zr2, Zr3, Zr4 e sem catalisador na temperatura de 140°C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	56
Figura 25	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com os catalisadores de titânio Ti3 e Ti4 e sem catalisador nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	58
Figura 26	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com catalisadores de zircônio Zr1, Zr2, Zr3 e Zr4 e sem catalisador nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	59
Figura 27	Gráfico da conversão do catalisador Zr2 comparando a metanólise com a etanólise, nas temperaturas de 120, 140 e 160°C em 1 hora de reação	60
Figura 28	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da variação da razão molar do catalisador de zircônio Zr3 nas reações de esterificação na temperatura de 160 °C e tempo reacional de 1 hora	61
Figura 29	Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da variação da razão molar de etanol no catalisador de zircônio Zr3 nas reações de esterificação na temperatura de 160 °C e tempo reacional de 1 hora	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Principais exemplos de biocombustíveis	21
Tabela 2	Composição de ácido graxo do óleo de soja	28
Tabela 3	Principais ácidos graxos conhecidos na natureza	29
Tabela 4	Massas do ligante e volume das soluções utilizadas para síntese dos complexos	45
Tabela 5	Complexos sintetizados e respectivas identificações	45
Tabela 6	Resultados de conversão em função do tempo de reação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltolato)_x$ na temperatura de 140 °C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	54
Tabela 7	Resultados de conversão em função do tempo de reação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltolato)_x$ na temperatura de 140 °C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	56
Tabela 8	Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltolato)_x$ nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).	57
Tabela 9	Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltolato)_x$ nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador)	58
Tabela 10	Resultados de conversão em função da concentração de catalisador, para o complexo de zircônio $Zr3$ na temperatura de 140 °C e tempo reacional de 1 hora	61
Tabela 11	Resultados de conversão em função da concentração de etanol, para o complexo de zircônio $Zr3$ em reações de esterificação na temperatura de 160 °C e tempo reacional de 1 hora	62

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

AGL - Ácidos Graxos Livres

CG - Cromatografia Gasosa

FAEEs - Ésteres Etílicos de Ácidos Graxos

GEE - Gases de Efeito Estufa

PNPB - Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel

THF - Tetraidrofurano

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	17
2 OBJETIVOS	19
2.1 Objetivo Geral.....	19
2.2 Objetivos Específicos.....	19
3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	20
3.1 Os Biocombustíveis.....	20
3.2 O Biodiesel.....	21
3.3 Biodiesel no Brasil e no Mundo.....	25
3.4 A Soja.....	26
3.5 Os Ácidos Graxos.....	28
3.6 Metanol <i>versus</i> Etanol.....	29
3.7 Processos Utilizados para Produção de Biodiesel.....	31
3.7.1 A Reação de Transesterificação	31
3.7.2 A Reação de Esterificação.....	33
3.8 Aplicação de Catalisadores a Base de Sítios Ácidos de Lewis na Esterificação de Ácidos Graxos.....	35
4 PARTE EXPERIMENTAL	40
4.1 Obtenção de Ácidos Graxos.....	40
4.2 Síntese dos complexos metálicos de Titânio e Zircônio.....	43
4.3 Caracterização dos Complexos.....	46
4.4 Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores (testes catalíticos) em reações de esterificação.....	46
4.5 Conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos.....	47
4.6 Estudo da atividade e eficiência do catalisador (Zr ³) na reação de Transesterificação.....	48
4.7 Determinação do Rendimento em Biodiesel via Transesterificação.....	48
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	50
5.1 Caracterização dos Ácidos Graxos por Espectroscopia de RMN ¹ H.....	50
5.2 Síntese e Caracterização dos Complexos.....	52
5.3 Influência do Tempo Reacional Sobre a Atividade Catalítica.....	54
5.4 Influência da Temperatura Sobre a Atividade Catalítica.....	57
5.5 Influência da Concentração de Catalisador e Etanol, Sobre a Atividade Catalítica.....	61
5.6 Estudo da Atividade do Catalisador Zr ³ na Reação de Transesterificação.....	63

6 CONCLUSÕES.....	64
7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....	65
REFERÊNCIAS.....	66

1 INTRODUÇÃO

A busca por combustíveis alternativos vem ganhando destaque nas últimas décadas, porque o petróleo é um recurso natural cuja exploração está se tornando mais difícil e seu preço está sujeito a variações em função de crises. A substituição dos combustíveis fósseis tem sido motivada por alguns fatores, tais como ambientais, econômicos e sociais, uma vez que toda a sociedade depende de seu uso. Nesse contexto, uma alternativa que vem se destacando é o uso de biocombustíveis (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2007). Segundo Tolmasquim (2003), pode-se definir biocombustível como todo produto útil para a geração de energia, obtido total ou parcialmente de biomassa (TOLMASQUIM, 2003).

O recente interesse na energia da biomassa, que é originária de fontes renováveis, tem centrado seu foco na obtenção de combustíveis líquidos para o setor de transportes (biocombustíveis) (GOLDEMBERG, 2009). A maior motivação para o uso de biocombustíveis é devida ao seu potencial de redução da emissão de Gases de Efeito Estufa (GEE) de uma forma sustentável. Atualmente, além dos biocombustíveis existem outras formas de energia renováveis e também com tecnologias de sequestro de carbono, como a injeção e o armazenamento de dióxido de carbono em poços exauridos de petróleo. A economia de energia é uma alternativa de redução de GEE que terá de ser utilizada, mas enfrentará dificuldades em alguns casos por exigir mudança de hábitos. Dessa forma, torna-se muito importante o balanço energético da cadeia produtiva do biocombustível e a quantidade de gases de efeito estufa emitidos na sua produção, incluindo desde a fase agrícola até a industrial (LEITE et al., 2007).

Segundo Borsato et al. (2010), dentre os biocombustíveis destaca-se o biodiesel, que pode ser definido como sendo um monoéster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, podendo ser produzido a partir da reação de óleos ou gorduras vegetais ou animais, com um álcool, geralmente metanol, na presença de um catalisador, normalmente uma base forte, como hidróxido de sódio ou de potássio (BORSATO et al., 2010).

O biodiesel ganhou força por ter diversos estudos apontando que, seu uso diminui a emissão de gases relacionados com o efeito estufa, tais como, hidrocarbonetos, monóxido e dióxido de carbono, além de materiais particulados e óxidos de enxofre, esses últimos responsáveis pela chuva ácida e problemas respiratórios (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

O biodiesel é um combustível empregado em motores de combustão interna de ignição por compressão (ciclo diesel), e está sendo utilizado em diversas aplicações: ônibus, caminhões, tratores e outros veículos. Motores do ciclo diesel são ditos de ignição por compressão, pois o combustível, vaporizado e misturado com ar, queima pela ação da compressão exercida por um pistão na câmara de combustão ou cilindro (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS 2007).

O Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB) tem sido articulado pelo Governo Federal desde 2003, cuja prioridade é fomentar a ampliação da produção e do consumo em escala comercial do biodiesel como aditivo ao diesel petrolífero. A lei 11.097, de 13 de janeiro de 2005, instituiu juridicamente o início de implementação do PNPB, introduzindo o biodiesel na Matriz Energética Brasileira ao estabelecer a obrigatoriedade da adição de 2% desse biocombustível ao óleo diesel de origem fóssil a partir de janeiro de 2008, esta mistura é conhecida como B2. A chegada do B2 significou uma economia de aproximadamente US\$ 410 milhões em divisas na balança comercial, reduzindo a dependência externa do diesel de 7% para 5% (ANP, 2008). Em de 1º de julho de 2008, a mistura compulsória de biodiesel no combustível diesel passou de 2% para 3% (B3); em 1º de julho de 2009, de 3% para 4% (B4) (SUERDIECK, 2006). A permissão legal de adicionar 5% de biodiesel no diesel de petróleo (B5) entrou em vigor em 1º de janeiro de 2010, antecipada, portanto em 3 anos, pois esse percentual entraria em vigor somente em 2013 (GOES; ARAÚJO; RENNEN, 2010).

Assim, o interesse por processos de produção de biodiesel, mais flexíveis e eficientes é de interesse estratégico. Nesse contexto, o desenvolvimento de catalisadores eficazes para a esterificação de ácidos graxos pode contribuir significativamente para o aumento do escopo de matérias-primas que possam ser empregadas na produção de biodiesel. A substituição de catalisadores corrosivos líquidos e poluentes convencionais por catalisadores alternativos como sólidos ácidos ou outros ácidos de Lewis, pode atender a demanda por uma tecnologia mais limpa (CORMA e GARCIA, 2006).

Nesse trabalho foram estudados catalisadores com centros metálicos Ti ou Zr aplicados à esterificação e transesterificação, empregando o etanol como agente de alcoólise.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O principal objetivo deste trabalho foi sintetizar complexos à base de titânio e zircônio (metais contendo sítios ácidos de Lewis) para avaliação da atividade catalítica em reações de transesterificação de óleo de soja e esterificação dos ácidos graxos em presença de etanol.

2.2 Objetivos Específicos

- Síntese dos ácidos graxos do óleo de soja;
- Síntese de complexos metálicos com potencial de catalisar reações de esterificação ou transesterificação, à base de Zr e Ti;
- Caracterização dos catalisadores sintetizados por espectroscopia na região do infravermelho médio;
- Estudo da atividade e eficiência dos catalisadores em reações de esterificação e transesterificação em um reator batelada;
- Determinação do rendimento em biodiesel por titulação ácido-base e cromatográfica gasosa.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Os Biocombustíveis

O século XX pode ser caracterizado como o século do petróleo e da petroquímica, pois a sociedade moderna acostumou-se a desfrutar do conforto oferecido por esta matéria-prima não renovável, na forma de combustíveis e produtos químicos de seu uso diário, como por exemplo, os plásticos. Os derivados do petróleo destacam-se tanto, que muitas vezes substituem a madeira, os metais e até mesmo o concreto (MOTA, 2006).

No entanto, o constante aumento da demanda por fontes de energia, vem causando mudanças climáticas no aquecimento da atmosfera e o esgotamento das reservas de petróleo de fácil extração, aliado a um desenvolvimento socioeconômico mais intenso, sobretudo nos países em desenvolvimento, têm incentivado a utilização de insumos renováveis, que possam substituir, ao menos parcialmente, os combustíveis de origem fóssil como petróleo, carvão e gás natural. Os meios de transporte são um dos maiores responsáveis pela emissão de poluentes atmosféricos, uma vez que dependem da combustão de derivados do petróleo como a gasolina e o óleo diesel (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009).

As crescentes emissões de dióxido de carbono oriundas da queima de combustíveis fósseis estão alterando o clima global e postula-se que, se nada for feito para conter o aquecimento da atmosfera, até o fim do século XXI teremos mudanças significativas no nível dos mares, que irá afetar toda a vida na Terra. Uma das alternativas mais prementes para minimizar este problema são os biocombustíveis. (MOTA; SILVA; GONÇALVES, 2009)

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir da biomassa que é matéria orgânica, oriunda de fontes renováveis, que podem ser produtos vegetais ou compostos de origem animal. As fontes mais conhecidas no mundo são cana-de-açúcar, milho, soja, semente de girassol, madeira e celulose. Os biocombustíveis podem ser biodegradáveis – por isso provocam menor impacto à natureza” (PETROBRÁS, 2007). A seguir, a Tabela 1, apresenta os principais exemplos de biocombustíveis.

Tabela 1-Principais exemplos de biocombustíveis.

Biocombustível	Matéria-prima	Processos de obtenção	Composição química
Carvão Vegetal	Madeira	Pirólise	Carbono
Álcool	Açúcares (glicose, amido, celulose etc.)	Fermentação anaeróbica	Etanol ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$)
Biogás	Todo o tipo de Biomassa	Fermentação anaeróbica	Hidrocarbonetos leves
Biogás de síntese	Biomassa em geral	Gaseificação	Mistura de vários gases, essencialmente CO e H_2
Biodiesel	Óleos e gorduras	Esterificação ou transesterificação	Mono-ésteres de ácidos graxos
Bio-óleo	Óleos e gorduras	Craqueamento ou hidrocrackeamento	Mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados

Fonte: OLIVEIRA, SUAREZ e SANTOS 2007.

Dentre as várias possibilidades de combustíveis renováveis oriundos da biomassa se encontra o biodiesel, um combustível produzido a partir de óleos vegetais e gorduras animais. O biodiesel apresenta inúmeras vantagens, tais como: renovável, não tóxico, biodegradável, socialmente correto, além de serem compatível aos motores diesel (SANTOS et al., 2010).

Neste trabalho iremos dar ênfase à produção de biodiesel pelo o processo de esterificação.

3.2 O Biodiesel

Segundo Oliveira, Suarez e Santos (2007), o biodiesel é um combustível obtido de fontes limpas e renováveis com baixíssimos índices de compostos sulfurados (não contribui para formação de chuvas ácidas) e aromáticos; apresenta alto número de cetano (o correspondente a octano na gasolina); e é biodegradável. Esse biocombustível, quando comparado ao diesel, oferece vantagens para o meio ambiente com a redução de emissões de dióxido de carbono (CO_2 , o principal responsável pelo efeito estufa) e de materiais particulados (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2007).

O biodiesel também pode ser definido quimicamente, como ésteres alquílicos, de ácidos graxos, que pode ser obtido por diferentes processos como a esterificação ou transesterificação (AGUIAR; BULHÕES; PEREIRA, 2005).

Figura 1-Biodiesel.



Fonte: RODIGHERO, 2011.

Já no artigo 4º da Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 define-se biodiesel como: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores à 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”. Por esta definição não existe nenhuma restrição quanto à rota tecnológica, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos pelos processos de transesterificação, esterificação e o bioóleo obtido por craqueamento (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

As especificações para biodiesel no Brasil, reguladas pela Resolução ANP N° 7, de 19 de março de 2008, são menos restritivas que na Europa, de forma a permitir a produção do biodiesel a partir de diversas matérias-primas (PORTAL BIODIESEL BR, 2008).

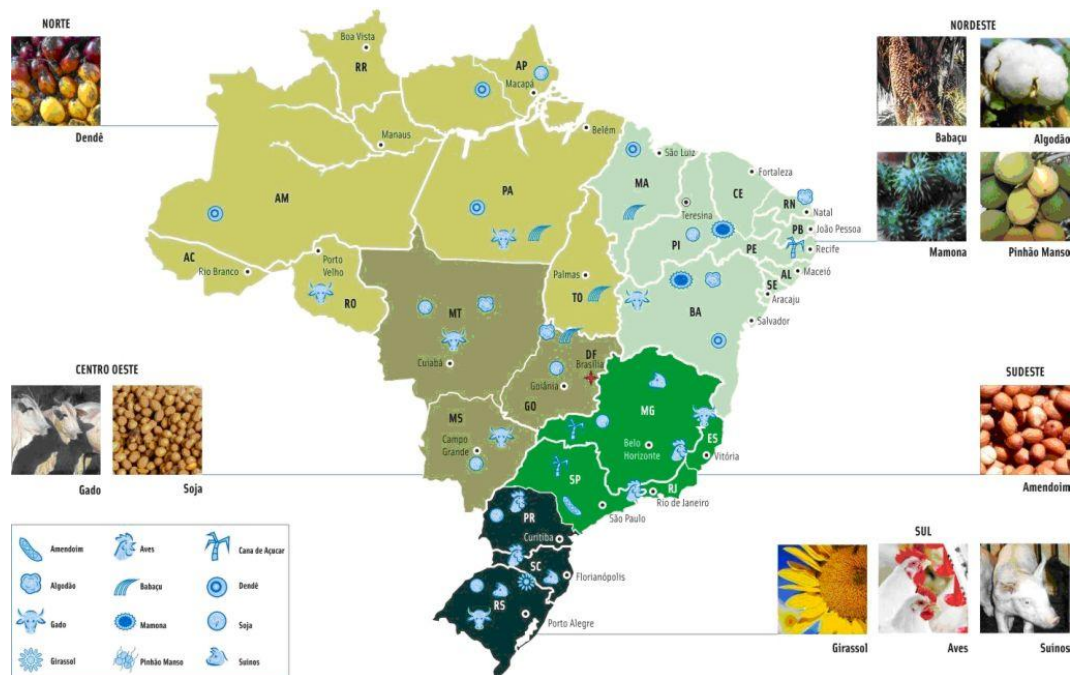
O uso de óleos e gorduras de origem vegetal ou animal como combustível remonta ao fim do século XIX, quando Rudolph Diesel, inventor do motor à combustão interna que leva seu nome, utilizou em seus ensaios petróleo cru e óleo de amendoim. Devido ao baixo custo e alta disponibilidade do petróleo à época, este passou a ser o combustível largamente usado nestes motores (SHAY et al., 1993). Com o passar do tempo, tanto o motor quanto o combustível foram ajustados, buscando maior eficiência e menor custo, a tal ponto que, atualmente, não é mais possível utilizar petróleo cru ou óleos vegetais in natura diretamente.

Recentemente, o biodiesel surgiu como uma alternativa viável em termos de combustível renovável (PINTO et al., 2005; SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

O biodiesel pode ser produzido de uma grande variedade de matérias-primas (KNOTHE, 2006), fontes de triglicerídeos, tais como os óleos e gorduras de animais ou de fontes residuais (PARENTE, 2003). Estas matérias-primas incluem a maioria dos óleos vegetais como: o óleo de soja, babaçu, caroço de algodão, palma, amendoim, colza/canola, girassol, açafrão, coco e gorduras de origem animal (usualmente sebo), bem como óleos de descarte (por exemplo, óleos usados em frituras). A escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel depende largamente de fatores geográficos (KNOTHE, 2006).

As condições climáticas favoráveis do Brasil oferecem inúmeras possibilidades de matérias-primas para a produção de biodiesel (Figura 2). As oportunidades vêm basicamente de grãos, caroços e sementes, frutos, óleos de fritura usados e gordura animal.

Figura 2- Possibilidades de matérias-primas para a produção de biodiesel nas regiões Brasileiras.



Fonte: LIMA, 2011.

A seguir são apresentadas algumas definições sobre as matérias-primas para a produção de biodiesel:

Óleos Vegetais: Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Mas nem todos os óleos podem ser utilizados como matérias-primas para a produção de biodiesel, um exemplo são os óleos essenciais, que constituem outra família de óleos vegetais, tais óleos são voláteis, sendo constituídos de misturas de terpenos, terpanos, fenóis, e outras substâncias aromáticas. No entanto, vale à pena ressaltar que uma grande parte dos óleos essenciais pode ser utilizada, in natura, em motor diesel, especialmente em mistura com o óleo diesel mineral e/ou com o biodiesel. Constituem exemplos de óleos essenciais, o óleo de pinho, o óleo da casca de laranja, o óleo de andiroba, o óleo de marmeleiro, o óleo da casca da castanha de caju e outros óleos que se encontram originariamente impregnando os materiais lignocelulósicos como as madeiras, as folhas e as cascas de vegetais, com a finalidade de lubrificar suas fibras.

Óleos e Gorduras de Animais: Os óleos e gorduras de animais possuem estruturas químicas semelhantes aos de origem vegetais, sendo moléculas triglicéridicas de ácidos graxos. As diferenças estão nos tipos e distribuições dos ácidos graxos combinados com o glicerol. Portanto, as gorduras de animais, pelas suas estruturas químicas semelhantes as dos óleos vegetais fixos, também podem ser transformadas em biodiesel.

Óleos e Gorduras Residuais: Além dos óleos e gorduras virgens, constituem também matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais (PARENTE, 2003).

O biodiesel é miscível com o diesel de petróleo em qualquer proporção. Em muitos países, esta propriedade levou ao uso de misturas binárias diesel/biodiesel, ao invés do biodiesel puro. Neste sentido, é importante salientar que estas misturas binárias não podem ser caracterizadas como biodiesel, a não ser o B100, onde não teria mais uma mistura, mas sim 100% de biodiesel. Muitas misturas deste tipo são designadas por acrônimos como o B20, que representa a mistura de 20% de biodiesel no diesel de petróleo (KNOTHE, 2006).

O metanol que é um álcool bastante usado na produção de biodiesel porque é geralmente um álcool de menor custo. No entanto, outros álcoois como etanol ou iso-propanol podem ser empregados para produzir biodiesel de qualidades superiores (KNOTHE, 2006).

Atualmente o biodiesel vendido nos postos pelo Brasil possui 5% de biodiesel e 95% de diesel (B5). O biodiesel só pode ser usado em motores a diesel. (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

3.3 Biodiesel no Brasil e no Mundo

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis minerais, derivados do petróleo. O caráter renovável torna o produto uma fonte importante de energia em longo prazo. Além de outras vantagens, como: boa biodegradabilidade e uma inerente lubrificidade na forma pura (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

Os primeiros relatos de produção de biodiesel por transesterificação datam de 1937, desde então, há a disposição um grande número de estudos sobre reações de transesterificação, empregando diferentes matérias-primas (SUAREZ et al., 2007; CHAVANNE, 1937; SCHUCHARDT; SERCHELI ; VARGAS, 1998; PINTO et al., 2005). Em 31 de agosto de 1937, o pesquisador belga Charles George Chavanne depositou uma patente intitulada “Procédé de transformation d’huiles végétales em vue de leur utilisation comme carburants” visando à transformação de um óleo vegetal em ésteres metílicos e etílicos de ácidos graxos de cadeia longa, descrevendo na reivindicação nº 15, a ideia da utilização dos mesmos como combustíveis para motores de combustão interna (CHAVANNE, 1937). Nessa patente e em outro artigo posterior do mesmo autor foi descrita a transesterificação do óleo de palma, conhecido como dendê, com metanol ou etanol na presença de ácido sulfúrico como catalisador. Estes trabalhos são um marco na história dos biocombustíveis líquidos e, em particular, na do biodiesel, porém, têm sido sistematicamente esquecidos, quando não omitidos, na literatura recente (CHAVANNE, 1937, 1943). Testes em ônibus “movido a biodiesel” foram realizados em 1938, na linha comercial de passageiros entre as cidades de Louvain e Bruxelas, na Bélgica. A denominação “biodiesel” surgiu em artigo publicado em 1988 por Wang (WANG, 1988).

No Brasil, durante a década de 40, surgiram as primeiras tentativas de exploração de óleos e gorduras como fonte de energia. São diversos os registros de estudos acerca do uso de óleos vegetais puros em motores, ou de hidrocarbonetos produzidos pelo craqueamento térmico de triglicerídeos. Durante a Segunda Guerra Mundial a exportação de óleo de algodão foi proibida para que houvesse queda no preço, de forma a favorecer seu uso como combustível em trens, o que caracterizou, provavelmente, o primeiro programa governamental de incentivo ao uso de biocombustíveis (BORGES, 1944; OTTO, 1945). Porém o processo de industrialização do biodiesel teve início nos anos 90, na Europa (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

A União Europeia produz anualmente mais de 1,35 milhões de toneladas de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a 90% da produção mundial de biodiesel. O governo garante incentivo fiscal aos produtores, além de promover leis específicas para o produto, visando melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do óleo diesel mineral, é extremamente alta, garantindo a competitividade do biodiesel no mercado (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

3.4 A Soja

A cultura da soja é originária da Ásia, mais precisamente da China e, somente no século passado, inicia-se o seu cultivo na América Latina (ITO e TANAKA, 1993).

A partir da década de 70, a cultura da soja evoluiu significativamente nos estados produtores, não só no Sul, mas também nos estados do Centro-Oeste do Brasil. Com o desenvolvimento de novos cultivares adaptados às diferentes regiões agroclimáticas do País, o Brasil tornou-se o segundo maior produtor mundial de soja (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

Para explicar a evolução da cultura da soja no Brasil é necessário entender primeiro suas causas. A partir daí pode-se compreender como se deu o seu deslocamento em direção ao Centro-Norte. Dos primeiros anos de cultivo de soja em escala comercial, até a forte participação da produção brasileira no mercado internacional, a produção brasileira de soja concentrava-se na região tradicionalmente produtora, composta pelos estados de São Paulo,

Paraná, Santa Catarina e Rio Grande do Sul. Em 1995, pela primeira vez a produção da Região Tradicional foi inferior a 70% do total colhido no País; em 2004 essa safra foi de 36,0%, apenas a produção do estado de Mato Grosso é quase do mesmo tamanho da produção de toda Região Sul (CONAB, 2007).

A soja é amplamente cultivada em vários países do mundo. Os principais produtores mundiais são os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. Atualmente no Brasil, as principais áreas produtoras estão nas regiões Sul, Sudeste e Centro-oeste (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

Sua importância econômica é de extrema relevância, uma vez que produz e ou participa da elaboração de uma infinidade de produtos industriais ou in natura (comestíveis ou não). O uso da soja como alimento, garante ao trato de animais e a alimentação humana uma rica e saudável dieta em proteínas. Segundo Grau, Aide, Gasparri (2005), um número de características da soja tem feito desta oleaginosa uma cultura agrícola atrativa no contexto globalizado. A soja tem baixo conteúdo de água, alto valor nutritivo e a capacidade de produzir uma grande variedade de produtos para alimentação humana e animal (GRAU; AIDE; GASPARRI, 2005).

A soja (Figura 3), que tem como nome científico *Glycine max L. Merril* e é uma das principais fontes de proteína e óleo vegetal do mundo. (PORTAL BIODIESEL BR, 2011).

Figura 3- Grão de Soja.



Fonte: SANTOS, 2011.

Entende-se por óleo de soja o produto obtido por prensagem mecânica, e/ou extração por solvente, dos grãos de soja, isento de misturas de outros óleos, gorduras e outras matérias estranhas ao produto (BRASIL, 1993). A composição típica de ácidos graxos presente no óleo de soja está descrito na Tabela 2.

Tabela 2-Composição de ácidos graxos do óleo de soja.

Ácidos Graxos	Nº de carbonos	Concentração (%)
Láurico	C 12:0	0,1 (máx.)
Mirístico	C 14:0	0,2 (máx.)
Palmítico	C 16:0	9,9 - 12,2
Palmitoléico	C 16:1 (9)	Traços - 0,2
Esteárico	C 18:0	3 - 5,4
Oléico	C 18:1 (9)	17,7- 26
Linoléico	C 18:2 (9,12)	49,7- 56,9
Linolênico	C 18:3 (9,12,15)	5,5 - 9,5
Araquídico	C 20:0	0,2 - 0,5
Gadoléico	C 20:1 (5)	0,1 - 0,3
Behênico	C 22:0	0,3 - 0,7

Fonte: COSTA et al.,2000.

Segundo Ferrari, Oliveira, Scabio (2005), a soja é considerada a rainha das leguminosas e dispõe de uma oferta muito grande do óleo, pois quase 90% da produção de óleo no Brasil provêm dessa leguminosa (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

3.5 Os Ácidos Graxos

Os ácidos graxos são definidos como ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constitui a sua cadeia e também pela presença de insaturações. Existem diversos ácidos graxos conhecidos, sendo os mais importantes listados na Tabela 3 (OLIVEIRA; SUAREZ; SANTOS, 2007).

Tabela 3-Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.

Ácido Graxo	Nome Sistemático	Símbolo	Fórmula Mínima	P.F. (°C)
Láurico	Dodecanoico	C12 ou C12:0	$C_{12}H_{24}O_2$	44,8
Palmítico	Hexadecanoico	C16 ou C16:0	$C_{16}H_{32}O_2$	62,9
Palmitoleico	cis-9-hexadecenoico	C16:1(n9)	$C_{16}H_{30}O_2$	0,50
Esteárico	Octadecanoico	C18 ou C18:0	$C_{18}H_{36}O_2$	70,1
Oleico	cis-9-octadecenoico	C18:1(n9)	$C_{18}H_{34}O_2$	16,0
Linoleico	cis-9,cis-12- Octadecadienoico	C18:2(n9,12)	$C_{18}H_{32}O_2$	-5,00
Linolênico	cis-9,cis-12,cis-15- Octadecatrienoico	C18:3(n9,12,15)	$C_{18}H_{30}O_2$	-17,0

Fonte: MORETTO e FETT, 1989.

No Brasil, uma variedade de óleos vegetais tais como soja, milho, canola, girassol, amêndoas entre outros são utilizados nas refeições diárias. Desta forma, eles são uma importante fonte de ácidos graxos na dieta alimentícia. Recentemente, os óleos vegetais são também utilizados como um produto primário na produção de biodiesel, devido ao seu baixo custo e capacidade de reciclagem de resíduos (FARIA et al., 2002).

O emprego desses produtos, em várias áreas, além da alimentar, têm mostrado grandes vantagens devido a suas características, tais como, benefícios ambientais, serem biodegradáveis, apresentar baixa toxicidade para seres humanos, sendo derivado de recurso renovável e minimizarem impactos ambientais (FARIA et al., 2002).

3.6 Metanol *versus* Etanol

O metanol, também chamado de álcool metílico, cuja fórmula molecular é CH_3OH , é um líquido incolor, com peso molecular igual a 32,04 g/mol possui um odor suave na temperatura ambiente. Desde sua descoberta, no final do século XVII, o metanol evoluiu para

ser uma das matérias-primas mais consumidas na indústria química (KIRK, 1981). O mesmo é normalmente encontrado como subproduto da indústria do petróleo. Entretanto, o metanol, em quantidades menores, também pode ser obtido por destilação seca da madeira e gás de síntese (LIMA, 2004).

Já o etanol, que apresenta fórmula molecular $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ e é um líquido incolor com peso molecular 46,07 g/mol, tem sido descrito como um dos mais peculiares compostos orgânicos contendo oxigênio, dado sua combinação de propriedades como solvente, germicida, anti-congelante, combustível, componente de bebidas, além de grande versatilidade como intermediário químico para síntese de outros produtos (KIRK, 1980). O etanol que é produzido no Brasil origina-se, em sua quase totalidade, da fermentação do açúcar-de-cana (ROSA; MILANEZ; FILHO, 2008).

O biodiesel é majoritariamente produzido pela rota metílica, porém existe interesse em produzi-lo, por exemplo, a partir do etanol. O etanol tem propriedades combustíveis e energéticas similares ao metanol. Além disso, apresenta a vantagem de não ser tóxico e de ser biodegradável ao contrário do metanol que, por sua vez, tem uma toxicidade elevada, trazendo malefícios à saúde, podendo causar, inclusive, cegueira e câncer. O metanol também apresenta maiores riscos de incêndio e produz chama invisível, fatos, que o tornam proibitivo para uso em pequenas escalas de produção (RAMOS, 2009).

Somente álcoois simples, tais como metanol, etanol, propanol e butanol, podem ser usados na transesterificação. O metanol é frequentemente mais utilizado por razões de natureza física e química (cadeia curta e polaridade). Outra proposta para transformar matérias-primas com altos teores de ácidos graxos em biodiesel é utilizar a reação de esterificação destes ácidos com metanol ou etanol (PORTAL BIODIESEL BR, 2011; SUAREZ et al., 2009).

No Brasil, atualmente, uma vantagem em favor da rota etílica é a oferta desse álcool, de forma disseminada em todo o território nacional. Assim, os custos diferenciais de fretes, para o abastecimento de etanol *versus* abastecimento de metanol, em certas situações, possam influenciar numa decisão. Sob o ponto de vista ambiental, o uso do etanol leva vantagem sobre o uso do metanol, quando este álcool é obtido de derivados do petróleo, no entanto, é importante considerar que o metanol pode ser produzido a partir da biomassa, quando essa

suposta vantagem ecológica, pode desaparecer. Em todo o Mundo o biodiesel tem sido obtido via metanol (PARENTE, 2003).

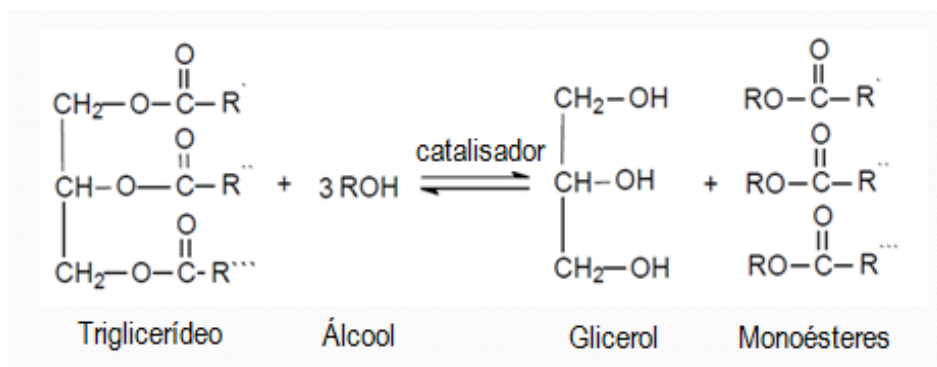
3.7 Processos Utilizados para Produção de Biodiesel

O biodiesel pode ser obtido por dois processos: a reação de transesterificação ou a reação de esterificação.

3.7.1 A Reação de Transesterificação

A transesterificação, ou alcoólise, consiste na reação dos triglicerídeos presentes nos óleos vegetais ou gorduras animais com álcool em presença de catalisador como mostra a Figura 4 (FERRARI; OLIVEIRA; SCABIO, 2005; PINTO et al., 2005).

Figura 4-Reação de transesterificação de triglicerídeos com álcool.

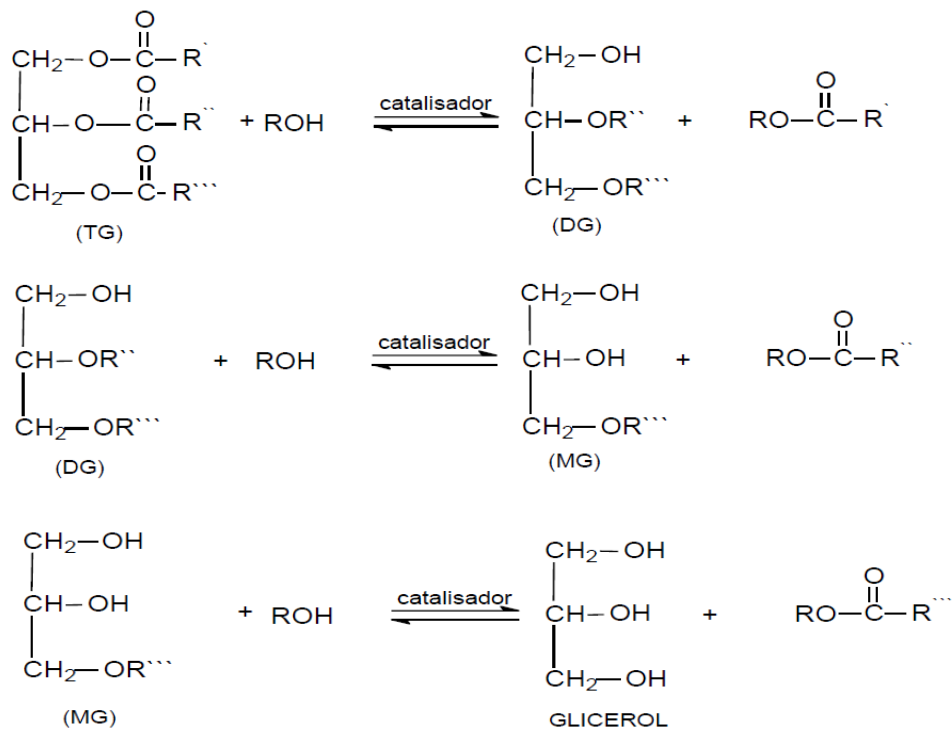


Fonte: SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998.

A alcoólise consiste numa sequência de três reações consecutivas, para produção de éster e glicerol (Figura 5). Estequiometricamente, a reação se dá com três mols de álcool e um mol de triglicerídeo, que formarão um mol de glicerol e três mols de ésteres (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1986).

Apesar da estequiometria geral da equação requerer três mols do mono-álcool para cada mol de triglicerídeo, a reversibilidade das reações exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento em monoálcoois. Sabe-se, ainda, que na presença de água é também verificado o equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e álcoois (glicerina e/ou mono-álcoois), conforme ilustrado na Figura 5. Dentre os vários tipos de catalisadores empregados na a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. Cabe destacar que as primeiras patentes para obtenção de biodiesel registradas na Europa e nos Estados Unidos descrevem o uso deste tipo de catalisadores (SUAREZ et al., 2007). Recentemente, outras espécies químicas vêm sendo estudadas na transesterificação de triglicerídeos como, por exemplo, catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis, tais como complexos metálicos e óxidos (MENDONÇA et al., 2009).

Figura 5- Transesterificação de acilgliceróis: Três reações reversíveis e consecutivas, onde R', R'' e R''' representa os grupos alquila. TG=Triglicerídeo, DG=Diglicerídeo e MG= Monoglicerídeo.



Fonte: SERRA, 2010.

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; OLIVEIRA; SCABIO, 2005).

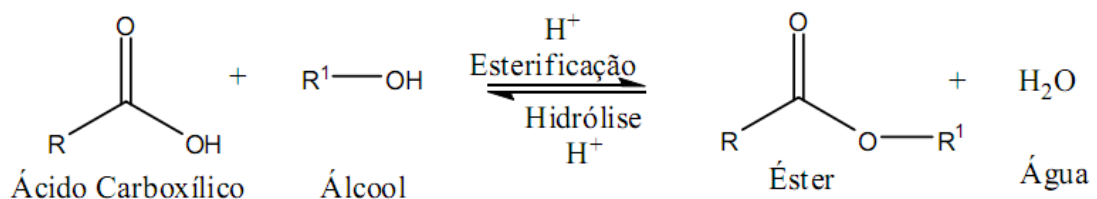
Os alcoóis mais frequentemente empregados são os de cadeias curta, tais como metanol e etanol. Além do álcool, diversos aspectos influenciam no curso da reação de transesterificação, como o tipo de catalisador (ácidos ou básicos), a relação molar do óleo vegetal/álcool, a temperatura, a pureza dos reagentes (principalmente o teor de álcool), o índice livre de ácido graxo livre e umidade (FUDUKA; KONDO; NODA, 2001; MEHER et al., 2006).

Para a transesterificação proporcionar rendimentos máximos, o álcool deve ser livre de umidade e o conteúdo de ácidos graxos livres (AGL) do óleo vegetal deve ser inferior a 0,5%. A ausência de umidade na reação de transesterificação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres alquílicos sintetizados a ácidos graxos livres (KNOTHE et al., 2006).

3.7.2 A Reação de Esterificação

Esterificação é denominada como a reação de formação de ésteres a partir de ácidos graxos e um álcool de cadeia curta (metanol ou etanol), com formação de água como subproduto (Figura 6). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Lewis, além de enzimas e é considerada uma reação reversível (CARDOSO, 2008; LEVENSPIEL, 2000).

Figura 6-Reação de esterificação (direta) e hidrólise (inversa).

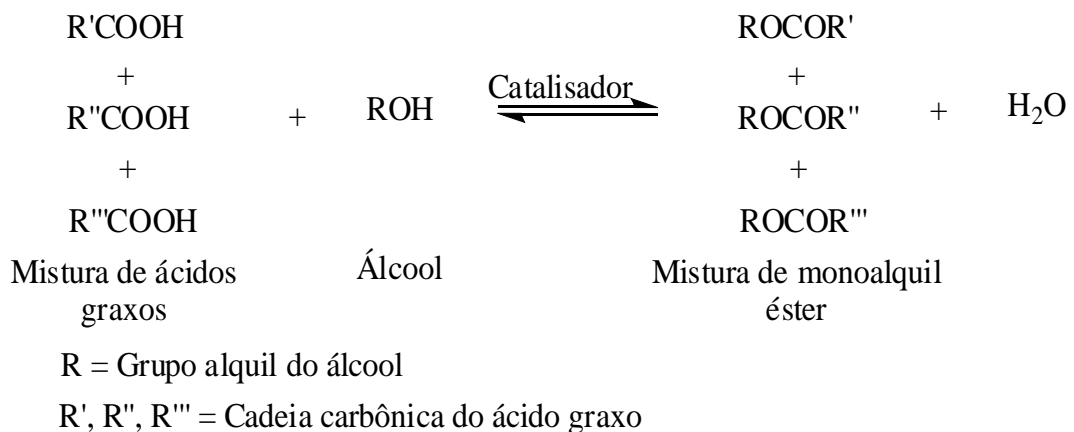


Fonte: BRITO, 2008.

Geralmente, a reação de esterificação é catalisada por ácidos inorgânicos como o ácido sulfúrico. A reação de esterificação é reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (a esterificação) como a reação inversa (a hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos utilizam-se normalmente dois métodos: retirar a água do meio reacional ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool (CARDOSO et al., 2007).

A reação de esterificação torna-se atrativa no momento que matérias-primas contendo elevados teores de ácidos graxos livres podem ser utilizadas, como por exemplo, borras industriais e óleos vegetais com elevado teor de acidez. Os óleos vegetais, especialmente os produzidos a partir de oleaginosas típicas do Norte e Nordeste do país, também possuem elevada acidez (os ácidos graxos livres são decorrentes dos processos de extração dos óleos vegetais). A presença de ácidos graxos livres dificulta a síntese do biodiesel via catálise básica homogênea. Nesse sentido, os catalisadores heterogêneos ácidos, que promovam simultaneamente reações de alcoólise de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos (SCHUCHARDT et al., 2006). A Figura 7 mostra a reação de esterificação.

Figura 7- Reação de esterificação de ácidos graxos.



Fonte: BRITO, 2008.

Sabe-se que a esterificação pode ocorrer sem adição de catalisadores, ou seja, é uma reação autocatalítica. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos (principal grupo funcional presente nos ácidos graxos) a reação é extremamente lenta e requer diversos dias para alcançar o equilíbrio em condições típicas da reação.

O curso da reação de esterificação será influenciado por vários fatores que incluem a qualidade da matéria-prima (teor de ácidos graxos livres e presença de água), temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador, assim, a taxa de conversão do ácido graxo em ésteres depende diretamente da maneira como a reação será conduzida, bem como das condições do processo (LIMA, 2007).

3.8 Aplicação de Catalisadores a Base de Sítios Ácidos de Lewis na Esterificação de Ácidos Graxos

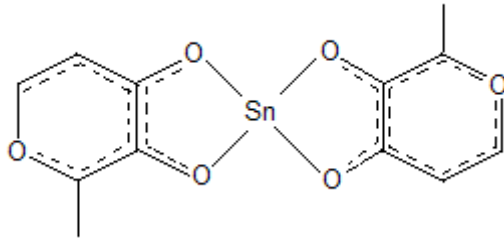
A demanda crescente por fontes alternativas de energia incentiva o estudo de novas rotas e catalisadores para produção de biocombustíveis. A síntese de biodiesel a partir da esterificação de ácidos graxos é uma rota favorável, pois, ao contrário da transesterificação, não produz glicerina e utiliza matéria-prima mais barata (POUSA et al., 2007).

O desenvolvimento de catalisadores eficazes para a esterificação de ácidos graxos pode contribuir significativamente para o aumento do elenco de matérias-primas que podem ser empregadas na produção de biodiesel (CORMA e GARCIA, 2006).

Como alternativa aos catalisadores básicos e ácidos tradicionais diversas novas classes de catalisadores foram propostas nas últimas décadas, tais como enzimas, bases e ácidos de Brønsted e bases de Lewis. Outra alternativa que vêm se destacando são catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis em suas estruturas. (SUAREZ et al., 2007).

Um exemplo são os complexos metálicos com acidez de Lewis moderada, como os de Sn, Pb, Hg, Zn e Cd, que quando coordenados a ligantes bidentados oxigenados, tais como 3-hidroxi-2-metil-4-pironato e acetilacetato (ABREU et al., 2003), e ainda com ligantes carboxilatos, apresentam atividade catalítica em esterificação e transesterificação. A Figura 8 mostra um complexo de Sn (II) contendo o ligante maltolato.

Figura 8-Complexos de Sn(II) contendo ligante maltolato.



Fonte: ABREU et al., 2003.

Neste caso a atividade catalítica desses complexos decresce de acordo com a seguinte ordem $\text{Sn}^{+2} \gg \text{Zn}^{+2} > \text{Pb}^{+2} \sim \text{Hg}^{+2}$. Nas condições reacionais estudadas, os complexos de Sn e Zn foram os que apresentaram maior atividade catalítica, com um rendimento da reação de 90 e 40%, respectivamente, em 3h, usados razão molar de 400:100:1 (metanol:óleo:catalisador). Estes sistemas catalíticos mostraram-se ativos para alcoólise de diversos óleos vegetais, e capazes de evitar a formação de emulsões sem perde na atividade catalítica (ABREU et al., 2004).

Cabe salientar que a maioria dos processos catalíticos na indústria química utiliza catalisadores heterogêneos, devido a consideráveis vantagens frente aos catalisadores homogêneos, como menor 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 (ALVES, 2007; 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) (NETO et al., 2007; PERTERSON e SCARRACH, 1984).

Compostos de titânio e de zircônio, sobretudo os alcóxidos, são conhecidos como catalisadores eficientes em reações de esterificação e transesterificação. Porém, estes sistemas

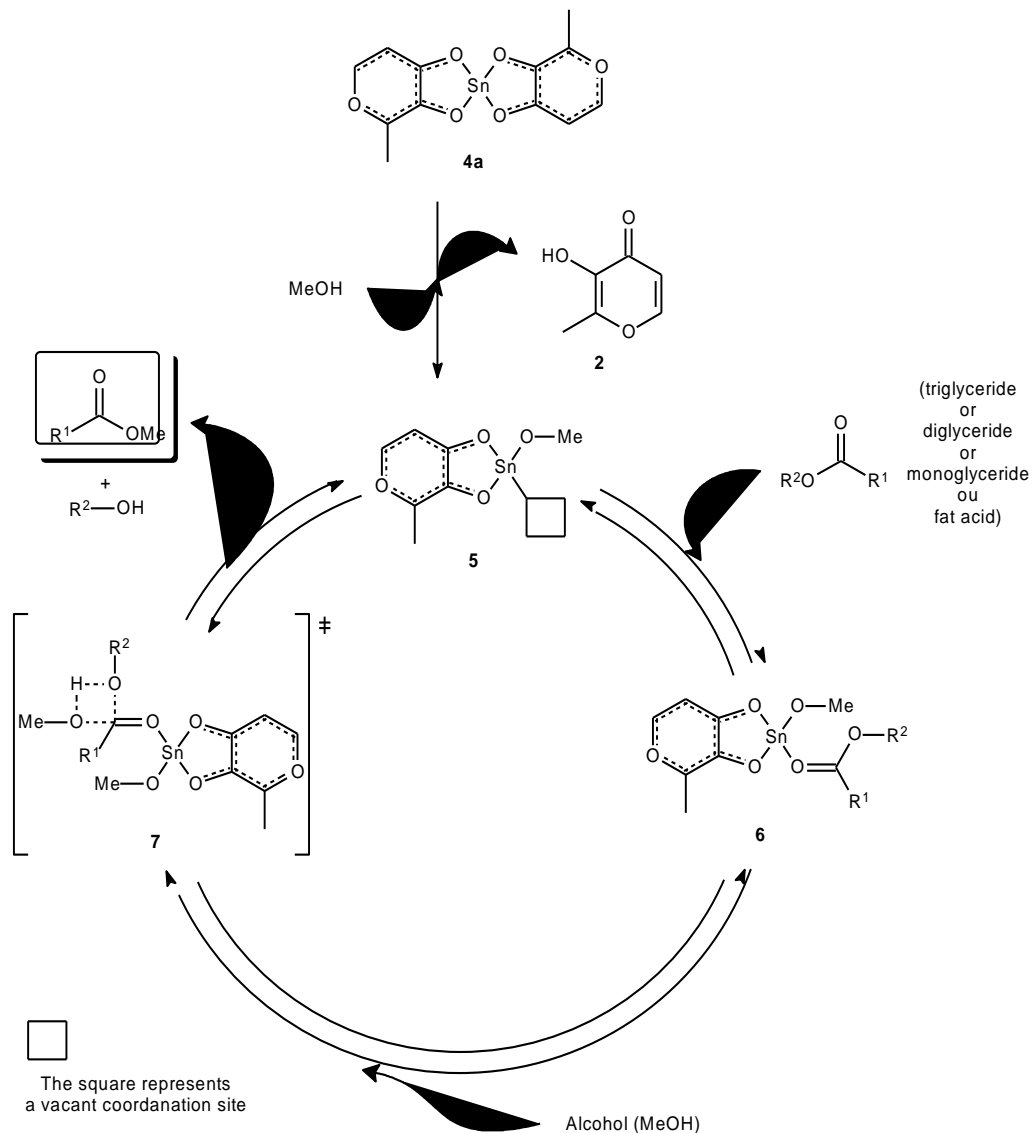
são bastante sensíveis à umidade e impurezas do meio reacional e quando em presença de substratos complexos eles perdem completamente sua atividade (HOFFMANN; NEFZGER; BAUER, 2003).

Estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa (BRITO et al., 2008) empregaram como estratégia a utilização de ligantes maltolatos, com vistas a obter complexos ativos de Zr e Ti, porém estáveis no meio reacional. Tais sistemas apresentaram ótimos resultados em reações de esterificação em presença de metanol com conversões de até 92%.

Sabendo-se que catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis estão, cada vez mais, sendo empregados com eficiência em reações de esterificação e transesterificação, nesse trabalho ampliamos os estudos, aplicando os sistemas contendo os centros metálicos Ti ou Zr à esterificação e transesterificação, empregando o etanol como agente de alcoólise.

Os ligantes empregados nesse trabalho foram estudados anteriormente coordenados ao estanho(II) (SILVEIRA et al., 2007). Nesse estudo, os autores propõem um mecanismo (Figura 9) para a reação de transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos, considerando que sistemas catalíticos a base de estanho (II) apresentaram atividade significativa, tanto em esterificação quanto em transesterificação. Nesse caso, o mecanismo proposto (Figura 9) admite a protonólise do ligante, para gerar o sítio ativo, sendo efetivada pela presença de uma molécula de álcool (SILVEIRA et al., 2007).

Figura 9-Mecanismo proposto para transesterificação de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos e esterificação de ácidos graxos.

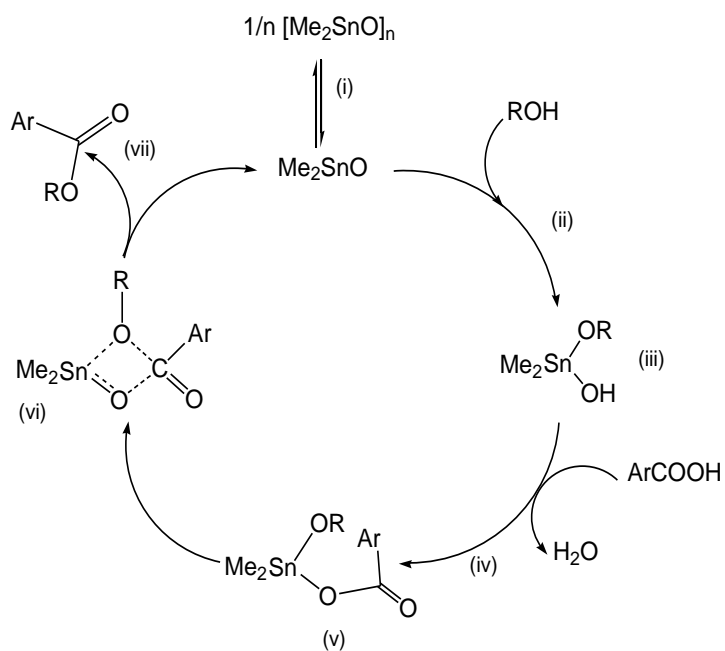


Fonte: SILVEIRA et al., 2007.

Outro ciclo catalítico elucidativo é o proposto para a esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho, ver Figura 10 (PARSHAL e ITTEL, 1982). No caso do emprego dos catalisadores de Zr e Ti, estudados por nosso grupo de pesquisa, pode-se admitir que o hidrogênio necessário para a protólise do ligante vem, principalmente, do ácido graxo (como já considerado para o ciclo da Figura 10). Além disso, esse comportamento pode justificar algumas observações feitas a partir dos resultados de

esterificação, como o fato de estarmos formando a mesma espécie ativa (resultados similares independente do tipo de catalisador) (BRITO, 2008).

Figura 10- Esterificação do ácido benzóico em presença de catalisador de estanho.



Fonte: PARSHAL e ITTEL, 1982.

4 PARTE EXPERIMENTAL

4.1 Obtenção de Ácidos Graxos

O processo teve início com a saponificação do óleo, utilizando-se um béquer de 1 L contendo um agitador magnético onde foram misturados 200 g de óleo de soja e 250 mL de NaOH. A reação foi conduzida em um banho-maria montado em uma chapa aquecedora a 70 °C, onde permaneceu sob agitação contínua por aproximadamente 3 horas (Figura 11) para a formação do sabão (Figura 12).

Figura 11-Saponificação do óleo de soja.



Fonte: BRITO, 2008.

Figura 12-Sabão obtido da saponificação do óleo de soja.

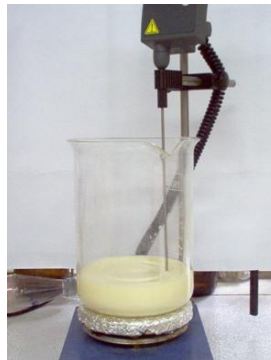


Fonte: BRITO, 2008.

Após a saponificação, o sabão foi transferido para um béquer de 2 L e diluído em água destilada até o volume de 1,5 L, 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 M até a formação de uma massa branca pastosa (ácido graxo impuro).

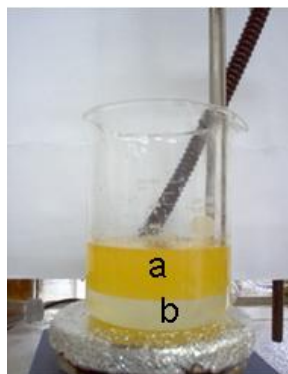
A massa obtida foi separada com o auxílio de um funil de separação e transferida para um béquer de 1 L, onde foi aquecida diretamente na chapa aquecedora (Figura 13) até separação da água e do ácido graxo (Figura 14). Em seguida o ácido graxo foi transferido para um funil de decantação (Figura 15) e 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 = 180 °C.



Fonte: BRITO, 2008.

Figura 14-Ácido graxo (a); água (b).



Fonte: BRITO, 2008.

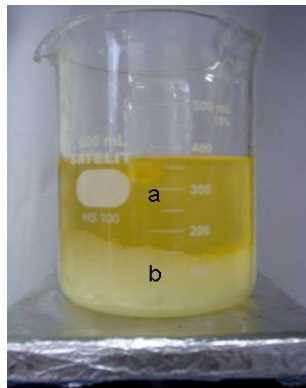
Figura 15-Eliminação do HCl.



Fonte: BRITO, 2008.

O ácido graxo foi diluído com éter etílico na proporção de 1:1. Então foi adicionado MgSO_4 (agente dessecante) sob agitação por 10 minutos (Figura 16). O sulfato de magnésio 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) permanecendo sob agitação por aproximadamente 30 minutos.

Figura 16-Ácido graxo + Éter etílico 1:1 (a); Sulfato de Magnésio (b).



Fonte: BRITO, 2008.

Por fim o carvão foi separado com auxílio de um funil de Büchner (Figura 17). A solução foi então transferida para um balão de 250 mL, onde foi acoplado a um evaporador

rotatório 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 (BRITO, 2008).

Figura 17-Separação do ácido graxo e o carvão ativado, com o auxílio de um funil sinterizado.



Fonte: BRITO, 2008.

4.2 Síntese dos complexos metálicos de Titânio e Zircônio

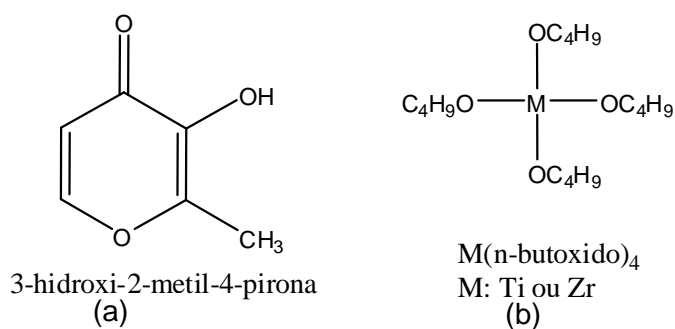
Em uma primeira etapa foram sintetizadas duas séries de complexos de metais de transição, contendo ligantes oxigenados, com potencial de catalisar reações de esterificação e transesterificação. As duas séries se diferem pela presença de diferentes metais de transição e pela estequiometria do ligante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

Inicialmente foi feita a síntese de dois complexos contendo Ti como centro metálico, variando a quantidade de ligante em 3 mols e 4 mols. A reação foi conduzida na presença do precursor metálico $\text{Ti}(n\text{-butóxido})_4$ e do ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (conhecido como maltolato) e 35 mL de tetraidrofurano (THF) seco. O solvente THF foi seco sobre o sistema sódio/benzofenona antes de ser utilizado. Todas as sínteses foram conduzidas durante 48 horas e sob atmosfera inerte. Os catalisadores sintetizados foram lavados com THF para

eliminação do ligante livre, então foram secos sob vácuo, acondicionados em frascos fechados e ao abrigo da luz.

Em uma segunda etapa foi feita a síntese de quatro complexos contendo Zr como centro metálico, variando a quantidade de ligante em 1 mol, 2 mols 3 mols e 4 mols. O procedimento reacional foi idêntico ao descrito para os complexos de Ti, porém utilizou-se o $Zr(n\text{-butóxido})_4$ como precursor metálico. As estruturas do ligante e do precursor metálico estão apresentadas na Figura 18.

Figura 18-(a) Ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (maltolato) e (b) precursor metal-tetrabutóxido.



Fonte: BRITO, 2008.

A Tabela 4 apresenta as quantidades (massas e volumes) de reagentes utilizadas nesse estudo.

Tabela 4- Massas do ligante e volume das soluções utilizadas para síntese dos complexos.

Complexos de Titânio			
Nomenclatura do Complexo	Mol de Maltolato	Massa (g) de Maltolato	Volume (mL) da solução Ti(<i>n</i> -butóxido) ₄ -THF
Ti3	3	1,5	15,15
Ti4	4	2,0	15,15

Complexos de Zircônio			
Nomenclatura do Complexo	Mol de Maltolato	Massa (g) de Maltolato	Volume (mL) da solução Zr(<i>n</i> -butóxido) ₄ -THF
Zr1	1	0,5	15,15
Zr2	2	1,0	15,15
Zr3	3	1,5	15,15
Zr4	4	2,0	15,15

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Estes complexos são listados na Tabela 5.

Tabela 5- Complexos sintetizados e respectivas identificações.

Complexos	Identificação
Ligante	L
Ti(<i>n</i> -butóxido) ₁ (maltolato) ₃	Ti3
Ti(maltolato) ₄	Ti4
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₃ (maltolato) ₁	Zr1
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₂ (maltolato) ₂	Zr2
Zr(<i>n</i> -butóxido) ₁ (maltolato) ₃	Zr3
Zr(maltolato) ₄	Zr4

Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Os complexos **Ti1** e **Ti2** não foram utilizados nas reações deste trabalho, porque se mostraram com pouca atividade catalítica em reações de esterificação feitas com metanol.

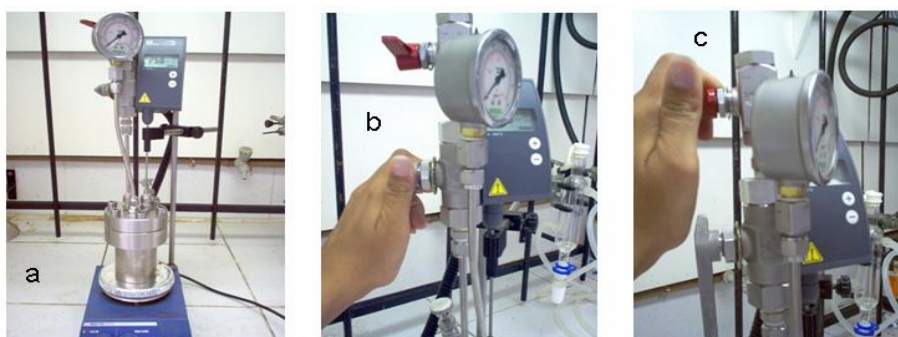
4.3 Caracterização dos Complexos

Depois de sintetizados os catalisadores, os mesmos foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho médio e obtidos por ATR, em um IRPrestige – 21, Shimadzu a partir de amostras em pó, pois os complexos são insolúveis na maioria dos solventes.

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

Feita a caracterização citada acima, foram iniciadas as reações de esterificação, utilizando os catalisadores mostrados na Tabela 4. Todas as reações foram realizadas em um reator batelada de aço inox com um termômetro acoplado a uma chapa aquecedora (Figura 19), onde dentro do reator fica um copo de vidro com uma barra magnética para agitação, o catalisador (sua quantidade varia de acordo com sua nomenclatura) e 5 g de ácidos graxos do óleo de soja, o álcool (etanol) fica em uma parte superior no reator e só é adicionado após atingir a temperatura do sistema desejada e dar início a reação, foi usado diferentes razões ácido graxo/álcool/catalisador, em diferentes tempos reacionais (1, 2, 3 e 4 h) e as temperaturas empregadas foram 120, 140 e 160 °C, sob agitação contínua.

Figura 19-Esquema da reação de esterificação. (a) Reator com termômetro acoplado a chapa aquecedora; (b) abertura da válvula para que o álcool (que está na parte superior do reator) entre em contato os reagentes que estão no copo de vidro; (c) abertura da válvula para liberação do álcool no final da reação.



Fonte: BRITO, 2008.

A primeira razão molar a ser estudada foi de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador), após este estudo, foi variada a quantidade de catalisador (100/400/0,5 e 100/400/2) e de etanol (100/200/1 e 100/300/1) utilizadas nas reações de esterificação, no sentido de estudar a influência dos mesmos no meio reacional. Esses estudos foram feitos em 1h, a 140 °C para o catalisador **Zr3**.

Depois do tempo alcançado, a chapa aquecedora é desligada e a válvula de cima do reator (como mostra a Figura 10c) é aberta e a pressão que estava dentro do reator é liberada, o reator é aberto e o copo de vidro retirado de dentro do reator para esfriar, depois de alguns minutos, foi pesado em três erlenmeyer de 125 mL 0,5 g da amostra, para saber a conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos, uma discussão mais detalhada será feita no item a seguir.

4.5 Conversão dos ácidos graxos em ésteres etílicos

As conversões das reações de esterificação foram avaliadas utilizando uma solução de KOH 0,1 mol/L (padronizada), uma solução de 2/1 (volume) de éter etílico/álcool etílico, 0,5 g do produto da esterificação e 3 gotas de fenolftaleína. Primeiro foi pesado em um erlenmeyer de 125 mL 0,5 g do ácido graxo (branco), após adicionou-se 10 mL da solução éter/álcool e 3 gotas de fenolftaleína no erlenmeyer, tudo sob agitação, o KOH 0,1 M foi colocado de uma bureta de 25 mL até que a solução tornou-se rosa claro (ponto de viragem). O valor encontrado vai ser usado na Equação 1. Então, feito o branco, foi pesado 0,5 g do produto da esterificação em um erlenmeyer de 125 mL e feito o mesmo procedimento para todas as conversões das reações de esterificação. O volume gasto do KOH 0,1 mol/L em cada titulação foi anotado e os resultados foram calculados de acordo com a Equação 1 :

$$\text{Conversão \%} = \frac{\text{Valor da acidez inicial} - \text{Valor da acidez final}}{\text{Valor da acidez inicial}} \cdot 100 \quad (1)$$

Onde:

Valor da acidez inicial = volume gasto na titulação dos ácidos graxos

Valor da acidez inicial = volume gasto na titulação das amostras

4.6 Estudo da atividade e eficiência do catalisador (Zr3) na reação de Transesterificação

Essa reação foi conduzida em um reator de aço inox com termômetro, acoplado a uma chapa aquecedora (Figura 10), contendo um agitador magnético (agitação contínua) e a razão molar usada foi 100/400/1 (óleo de soja/etanol/catalisador) a 160 °C, durante 1 hora. O produto obtido na reação de transesterificação do óleo de soja foi centrifugado três vezes (5 minutos/2500 rpm) e em cada intervalo foi lavado com salmoura e água destilada. Após ser lavada e centrifugada três vezes a mistura reacional (fase orgânica) foi transferida para um frasco adequado e estocada com o agente dessecante sulfato de magnésio anidro e amostra guardada no freezer.

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

4.7 Determinação do Rendimento em Biodiesel via Transesterificação

Para determinação do rendimento (%) em biodiesel, a caracterização dos ésteres etílicos foi efetuada empregando a técnica de cromatografia gasosa.

Os produtos obtidos da reação de transesterificação foram analisados por cromatografia gasosa usando um instrumento VARIAN 3400 CX equipado com um detector FID (Flame Ionization Detection) e uma coluna capilar curta DB1 da J&W Scientific. A temperatura do detector foi de 250 °C e a do injetor foi de 240 °C. A temperatura do forno foi programada de 150 até 260°C a uma taxa de aquecimento (rampa) de 10 °C/min. O gás de arraste empregado foi H₂ de alta pureza. Alíquotas de amostras (1µL) foram injetadas e os ésteres etílicos de ácidos graxos (FAEEs) foram quantificados usando um método de padrão interno (tricaprilina), conforme Equação 2 (BRITO, 2008).

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

Onde:

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

A_B = área dos picos dos FAEEs

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

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

m_s = massa de amostra

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este trabalho teve como objetivo a utilização de complexos contendo sítios ácidos de Lewis, mais especificamente a base de Zr e Ti, em reações de esterificação e transesterificação em presença de etanol e de óleo de soja ou dos ácidos graxos obtidos desse.

Estudos anteriores de nosso grupo de pesquisa mostraram o potencial desse tipo de sistema à base de Zr e Ti em reações de esterificação de ácidos graxos de soja, empregando metanol (BRITO et al., 2008). Nesse contexto, surgiu o interesse de avaliar o comportamento de tais complexos empregando o etanol, em presença de óleo de soja e ácidos graxos derivados desse.

5.1 Caracterização dos Ácidos Graxos por Espectroscopia de RMN ^1H

Os ácidos graxos foram caracterizados por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN ^1H), registrado no espectrômetro de Bruker DRX-400 utilizando tolueno deuterado como solvente.

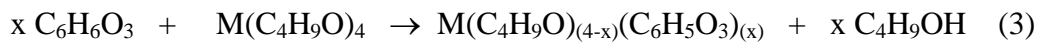
Na primeira etapa desse trabalho foram obtidos os ácidos graxos do óleo de soja, conforme descrito na parte experimental, e os mesmos foram caracterizados por espectroscopia de RMN ^1H , a fim de testar se todos os triglicerídeos presentes nos óleos foram efetivamente transformados em ácidos graxos (Figura 20). O espectro de RMN ^1H do óleo de soja apresentado na Figura 20 foi inserido para fins comparativos com o espectro dos ácidos graxos do óleo de soja (Figura 21).

É importante destacar a presença do multiplete entre 4,0 e 4,5 ppm, referente à presença dos prótons glicéricos, e que está presente no espectro de todos os óleos vegetais.

Como mencionado anteriormente, analisando o espectro de RMN ^1H do óleo de soja (Figura 20) observa-se a presença de dois sinais referentes ao triglicerídeo (multiplete entre 4,0 e 4,5 ppm). Comparando-se com os resultados do RMN ^1H dos ácidos graxos obtidos a partir do óleo de soja verifica-se que houve o desaparecimento destes sinais, confirmando assim a formação dos mesmos.

5.2 Síntese e Caracterização dos Complexos

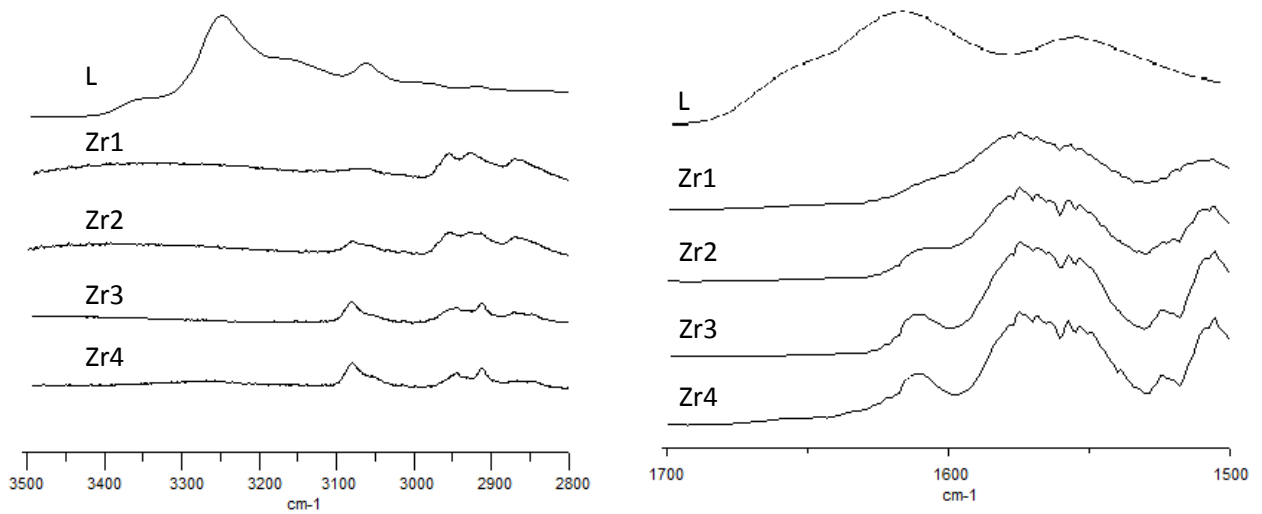
A partir de estudos anteriores (BRITO et al., 2008), foram sintetizados seis complexos, exibindo fórmula geral $\text{M}(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{3-hidróxi-2-metil-4-pirona})_x$, onde $\text{M} = \text{Ti}$ ou Zr , onde estes foram obtidos a partir da reação de 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (chamado de maltolato) e $\text{M}(n\text{-butóxido})_4$, de acordo com a Equação 3.



Durante as 48 horas de reação de síntese dos complexos não foram observadas desprendimento de nenhum gás. Todos os complexos (catalisadores) apresentaram-se como um pó fino, com coloração branca amarelada até laranja claro.

Devido ao fato da insolubilidade destes complexos não permitir a sua caracterização em solução, a coordenação do ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (**L**) aos complexos de titânio e zircônio foi investigada usando espectroscopia na região do infravermelho médio (Figura 22 mostra os espectros de infravermelho para os complexos de Zr de (**Zr1**) a (**Zr4**)).

Figura 22 - Espectros na região do infravermelho médio para o ligante maltolato e os diversos complexos de zircônio na região de 3500 a 2800 cm^{-1} e de 1700 a 1500 cm^{-1} .



Fonte: Autora desta dissertação, 2012.

Observando a Figura 22, a mais notável diferença entre o espectro do ligante 3-hidroxi-2-metil-4-pirona (**L**), conhecido como maltolato e os dos complexos de zircônio foi o desaparecimento da banda de absorção de estiramento do OH a 3262 cm^{-1} e o deslocamento da absorção a 1656 cm^{-1} , devida ao estiramento da C=O do maltolato, para cerca de 1610 cm^{-1} nos complexos (maltolatos). Estes resultados são um forte indicativo de que a coordenação do ligante ocorre pelo fragmento desprotonado α -hidroxiquinona, como já relatado na literatura (BRITO et al., 2008; NI e MEUNIER, 2007; ABREU et al., 2003; EINLOFT et al., 2000).

Outra observação importante, que confirma a formação dos complexos, diz respeito à evolução do estiramento C-H (entre 3000 e 2900 cm^{-1}), indicando a absorção dos grupamentos metila e metileno (Figura 22). Como esperado, os complexo **Zr1**, que contém a maior quantidade de grupos n-butóxido exibe uma absorção mais intensa nesta região, em contraste com **Zr4**. As mesmas observações são válidas para os complexos de titânio aqui estudados.

5.3 Influência do Tempo Reacional Sobre a Atividade Catalítica

Os experimentos realizados para verificar a influência do tempo reacional sobre a atividade catalítica foram realizados na temperatura de 140 °C. Esta temperatura foi escolhida, pois em trabalho anterior de nosso grupo, esta temperatura proporcionou boas conversões. Foram empregados diferentes tempos reacionais (1, 2, 3 e 4 h), com os catalisadores **Ti3**, **Ti4**, **Zr1**, **Zr2**, **Zr3** e **Zr4** utilizando como razão molar 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador) em reações de esterificação. As conversões observadas nas reações sem catalisador também são apresentadas. Inicialmente, é importante salientar que a reação é autocatalítica, ou seja, essas reações de esterificação ocorrem efetivamente sem a presença de catalisador, com o ácido graxo atuando como catalisador. Porém, devido à fraca acidez dos ácidos carboxílicos essa reação é bastante lenta em comparação àquelas realizadas em presença dos catalisadores aqui utilizados.

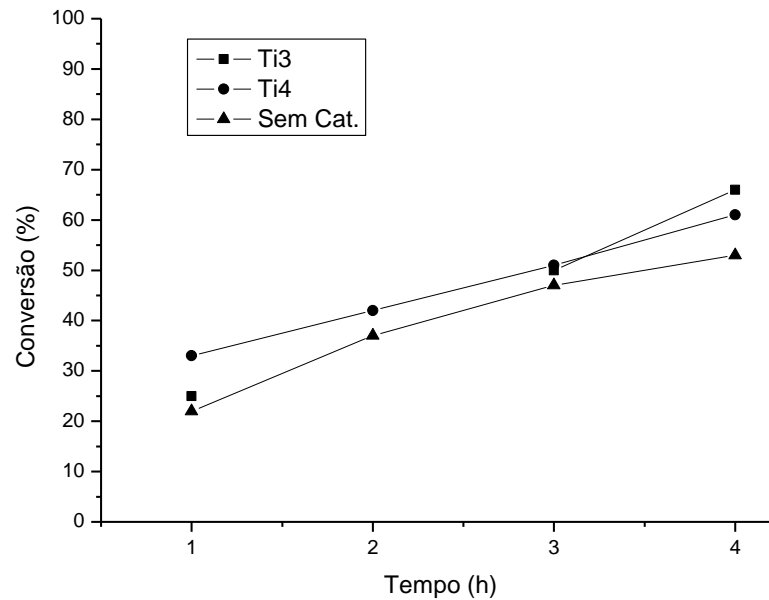
Em todos os casos aqui avaliados (Tabelas 6 e 7 e Figuras 23 e 24), como era de se esperar, o tempo reacional teve influência positiva nas conversões observadas.

A Tabela 6 e a Figura 23 apresentam a conversão obtida para os catalisadores de titânio **Ti3**, **Ti4** e **sem catalisador**.

Tabela 6- Resultados de conversão em função do tempo da reação de esterificação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(maltolato)_x$ na temperatura de 140 °C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).

Tempo	Conversão (%)		
	Ti3	Ti4	S/Catalisador
1 h	25,0	33,3	22,2
2 h	-	42,3	36,6
3 h	49,5	50,9	47,2
4 h	65,7	61,1	52,8

Figura 23- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de titânio (Ti3 e Ti4) e sem catalisador na temperatura de 140°C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).



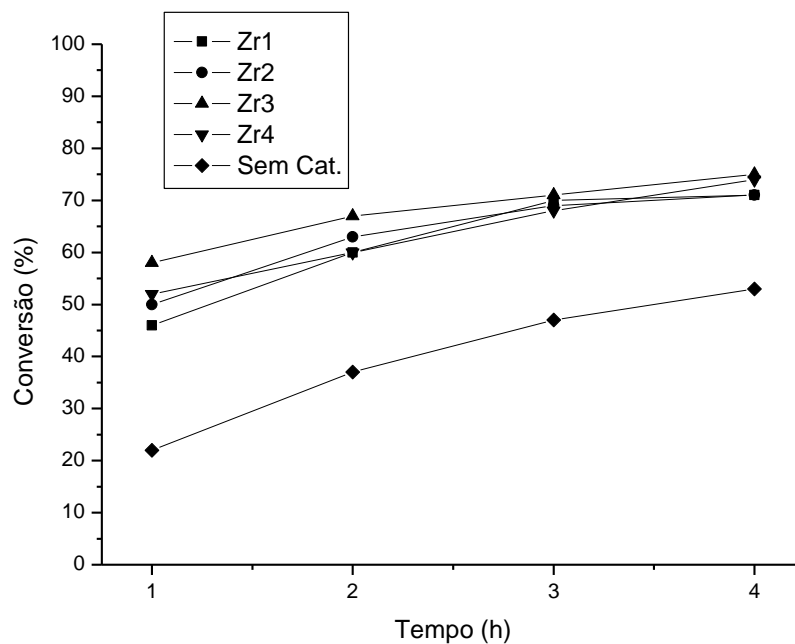
Para os catalisadores de titânio, pode-se observar uma atividade moderada e comparável nos dois casos, sugerindo pouca influência da natureza e dos números de ligantes coordenados ao centro metálico.

A Tabela 7 e Figura 24 apresentam a conversão obtida para os catalisadores de zircônio (**Zr1** a **Zr4**), e pode-se observar uma atividade significativamente superior à observada no caso dos complexos de titânio, para todos os complexos de zircônio. Aqui novamente pode-se sugerir a pouca influência da natureza e do número de ligantes coordenados ao centro metálico.

Tabela 7- Resultados de conversão em função do tempo da reação de esterificação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ na temperatura de 140 °C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).

Tempo	Conversão (%)				
	Zr1	Zr2	Zr3	Zr4	S/Catalisador
1 h	46,3	50,4	58,0	51,6	22,2
2 h	59,7	62,6	67,2	60,0	36,6
3 h	69,8	69,1	71,3	68,2	47,2
4 h	70,5	71,2	74,8	74,8	52,8

Figura 24- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função do tempo nas reações de esterificação para catalisadores de zircônio Zr1, Zr2, Zr3, Zr4 e sem catalisador na temperatura de 140 °C e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).



Os catalisadores de zircônio, em comparação aos de titânio, apresentam uma atividade catalítica superior, tornando-se assim sistemas bastante eficientes em reações de esterificação, e tal comportamento pode ser atribuído à diferente acidez dos centros metálicos, pois os mecanismos propostos para a esterificação, em presença de complexos, são baseados na

coordenação de um dos reagentes (ácido graxo ou álcool) ao centro metálico (PARSHAL e ITTEL, 1982). Os complexos a base de titânio exibem um caráter ácido (de Lewis) mais acentuado que os de zircônio, sugerindo que a coordenação das espécies seja muito efetiva, prejudicando a continuidade da reação pelo bloqueio permanente do sítio ativo.

A seguir, a fim de obter maiores informações a respeito do comportamento dessas espécies, serão apresentados estudos da influência da temperatura e variação da concentração dos reagentes sobre a atividade catalítica.

5.4 Influência da Temperatura Sobre a Atividade Catalítica

Para avaliar a influência da temperatura reacional sobre a atividade catalítica em reações de esterificação, foram realizados experimentos nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C em 1 hora de reação com os catalisadores **Ti3**, **Ti4**, **Zr1**, **Zr2**, **Zr3** e **Zr4**, utilizando a mesma razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador). Os resultados são apresentados nas Tabelas 8 e 9 e nas Figuras 25 e 26 a seguir.

Tabela 8-Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Ti(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).

Temperatura	Conversão (%)		
	Ti3	Ti4	S/Catalisador
120°C	19,4	29,7	21,8
140°C	25,0	33,3	22,2
160°C	48,2	51,4	40,7

Figura 25- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com os catalisadores de titânio Ti3 e Ti4 e sem catalisador nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).

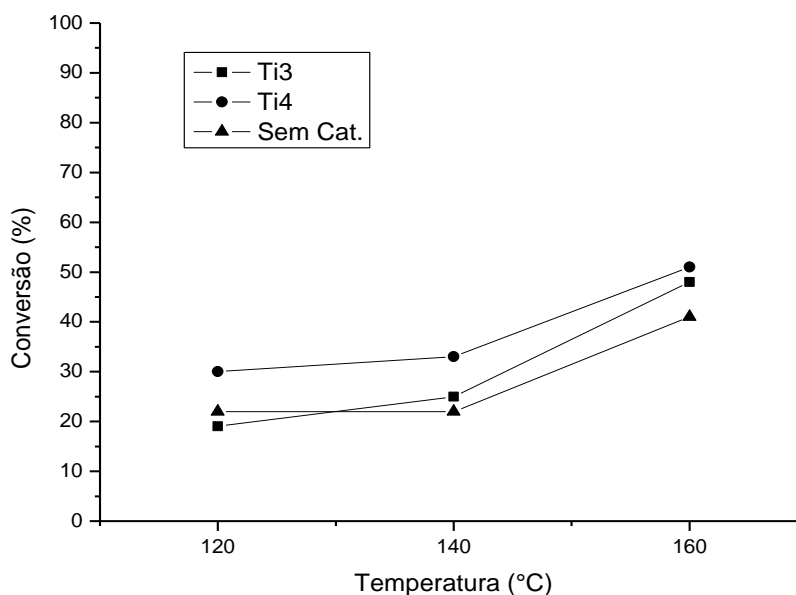
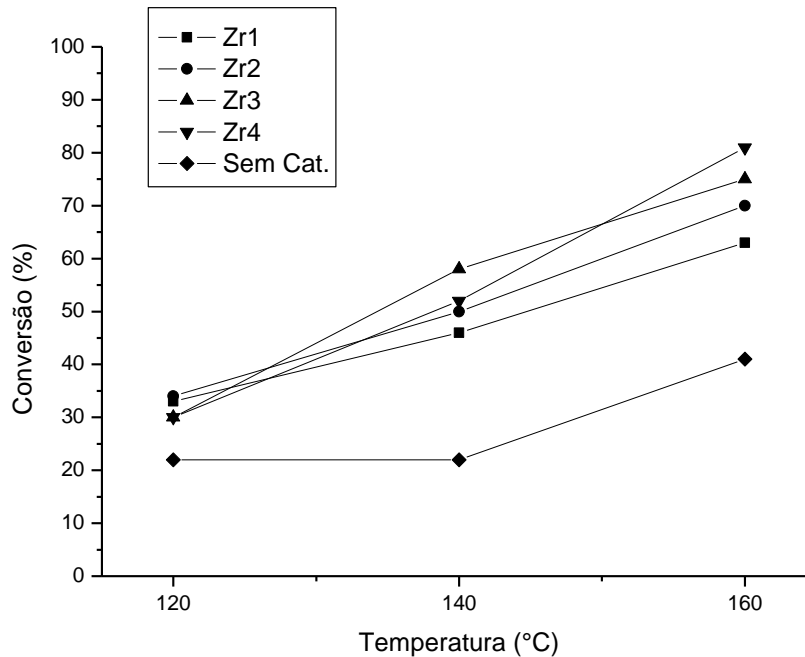


Tabela 9- Resultados de conversão em função da temperatura de reação, para os complexos do tipo $Zr(n\text{-butóxido})_{4-x}(\text{maltolato})_x$ nas temperaturas de 120, 140 e 160°C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).

Temperatura	Conversão (%)				
	Zr1	Zr2	Zr3	Zr4	S/Catalisador
120°C	33,1	34,5	30,3	30,3	21,8
140°C	46,3	50,4	58,0	51,6	22,2
160°C	62,6	70,5	75,0	81,3	40,7

Figura 26- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da temperatura reacional nas reações de esterificação com catalisadores de zircônio Zr1, Zr2, Zr3 e Zr4 e sem catalisador nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C, tempo reacional de 1 hora e razão molar de 100/400/1 (ácido graxo/etanol/catalisador).



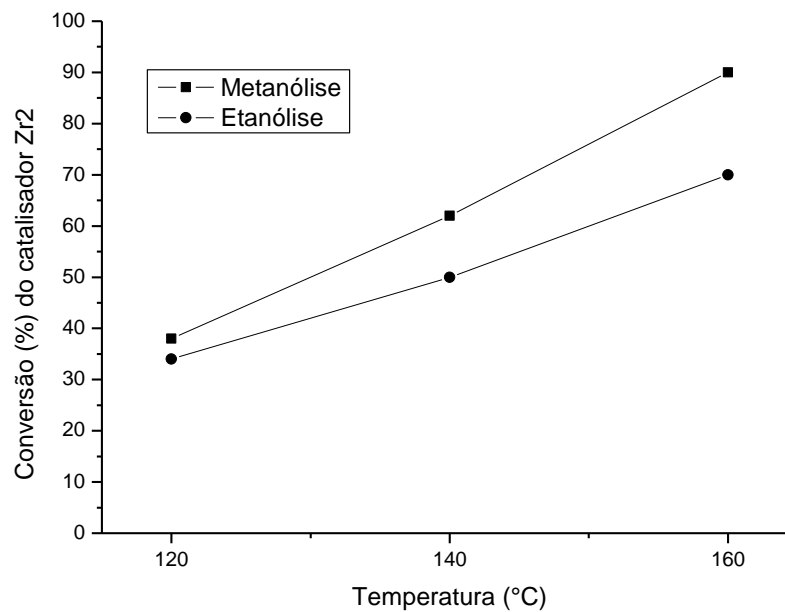
As Tabelas 8 e 9 e Figuras 25 e 26 confirmam que as conversões de ácidos graxos em ésteres etílicos utilizando os complexos **Ti3**, **Ti4**, **Zr1**, **Zr2**, **Zr3** e **Zr4** sofrem influência positiva com o aumento da temperatura.

Como já observado anteriormente, os catalisadores de zircônio, em comparação aos de titânio, apresentaram-se bastante ativos, com rendimentos de até 81,3% a 160°C, tornando-se sistemas bastante eficientes em reações de esterificação usando etanol como solvente.

Em estudos anteriores (BRITO et al., 2008) foi demonstrado que tanto os catalisadores de titânio como os de zircônio aqui empregados são reativos em reações de esterificação, em presença de metanol. Os estudos realizados em presença de etanol, aqui apresentados, indicam o potencial desses nessa rota sintética. Porém, quando se comparam as conversões, entre metanólise (BRITO et al., 2008) e etanólise, nas mesmas condições reacionais, observa-se

rendimentos inferiores nesse último caso. A Figura 27 apresenta-se alguns resultados comparativos de metanólise e etanólise.

Figura 27- Gráfico da conversão do catalisador Zr2 comparando a metanólise com a etanólise, nas temperaturas de 120, 140 e 160 °C em 1 hora de reação.



Adicionalmente, é importante salientar que os resultados aqui apresentados não permitem estabelecer uma ordem de reatividade, em função da natureza e do número de ligantes coordenados ao centro metálico, tanto para as reações conduzidas em presença de Ti ou Zr. Tal observação permite sugerir que no meio reacional os complexos formem uma única espécie ativa, na qual apenas um ou dois ligantes maltolatos permaneçam na esfera de coordenação do metal (BRITO, 2008).

Para os sistemas catalíticos aqui estudados, a menor conversão observada para as esterificações realizadas em presença de etanol, quando se compara aos resultados obtidos para o metanol (BRITO et al., 2008), pode ser justificada pelo fato de que, na etapa do ataque nucleofílico, necessária para a formação do monoéster, o etanol é menos reativo por ser um nucleófilo mais fraco.

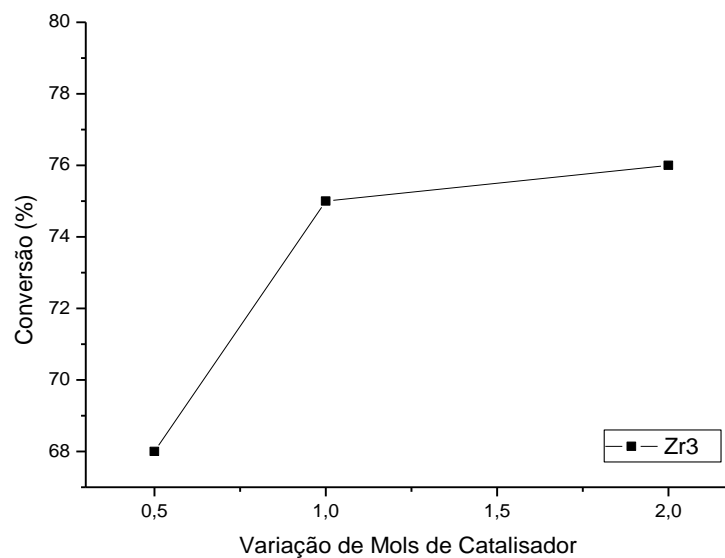
5.5 Influência da Concentração de Catalisador e Etanol, Sobre a Atividade Catalítica

Nesta etapa do trabalho, foi testada a variação da quantidade de catalisador nas reações de esterificação, empregando uma temperatura de 160 °C em 1 hora de reação, na presença do catalisador **Zr3**. A escolha desse catalisador reside no fato do mesmo compor o grupo dos catalisadores mais ativos. A razão molar utilizada ácido graxo/etanol foi de 100/400 e quantidade de catalisador foi variada em 0,5, 1 e 2 mols. Estes resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10- Resultados de conversão em função da concentração de catalisador, para o complexo de zircônio Zr3 na temperatura de 140°C e tempo reacional de 1 hora.

Mols do Zr3	Conversão (%)	
	Zr3	S/Catalisador
0,5	67,6	40,7
1	75,0	40,7
2	75,9	40,7

Figura 28- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da variação da razão molar do catalisador de zircônio Zr3 nas reações de esterificação na temperatura de 160°C e tempo reacional de 1 hora.



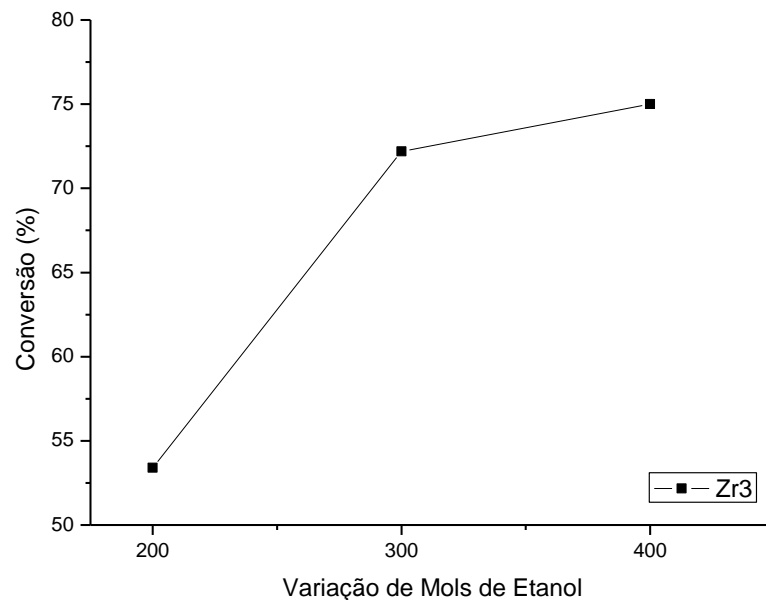
Observou-se um aumento da conversão com o aumento da concentração de catalisador no meio reacional e tal constatação pode ser relacionada à maior disponibilidade de sítios ativos.

Nesta etapa também foi estudada a variação da concentração molar de etanol (200, 300 e 400) no meio reacional e tais resultados estão apresentados na Tabela 11.

Tabela 11- Resultados de conversão em função da concentração de etanol, para o complexo de zircônio Zr3 em reações de esterificação na temperatura de 160 °C e tempo reacional de 1 hora.

Mols de etanol	Conversão (%)	
	Zr3	S/Catalisador
200	53,7	34,3
300	72,2	38,2
400	75,0	40,7

Figura 29- Gráfico da conversão de ácidos graxos em ésteres etílicos em função da variação da razão molar de etanol no catalisador de zircônio Zr3 nas reações de esterificação na temperatura de 160 °C e tempo reacional de 1 hora.



Quando incrementa-se a concentração de etanol no meio reacional, a conversão da reação de esterificação aumenta. Tal fato pode ser justificado, pois as reações de esterificação são reversíveis e com o aumento da quantidade de etanol tem-se um deslocamento da reação no sentido da formação de monoésteres.

Cabe ainda salientar que um aumento da quantidade de álcool (100/**200**/1→ 100/**300**/1→ 100/**400**/1) pode ter um efeito de diluição no meio reacional, em consequência diminuindo a probabilidade de acesso das espécies ao centro metálico. Porém, mesmo considerando essa possibilidade, o efeito observado foi positivo.

Este mesmo comportamento, em termos dos efeitos da variação da concentração dos reagentes no meio reacional, foi observado no caso da metanólise (BRITO et al., 2008).

5.6 Estudo da Atividade do Catalisador Zr3 na Reação de Transesterificação

O catalisador **Zr3** foi testado na reação de transesterificação, para fins comparativos com a reação de esterificação. As condições reacionais empregadas foram 1 hora de reação, 160 °C e a razão molar foi 100/400/1 (óleo de soja/etanol/catalisador).

Nesse caso, foi observado um rendimento em FAEEs de 19,1%, indicando que o catalisador **Zr3** tem melhor atividade na reação de esterificação do que na reação de transesterificação, já que a conversão observada foi de 75,0% na primeira, nas mesmas condições reacionais.

6 CONCLUSÕES

Os complexos do tipo $M(n\text{-butóxido})_x(\text{maltolato})_{4-x}$ são ativos em reações de esterificação e transesterificação, com atividade inferior no último caso, observando-se rendimentos inferiores aos observados para a reação de esterificação sem catalisador.

Como já era de se esperar, os complexos de zircônio apresentaram atividade catalítica superior aos complexos de titânio e tal comportamento deve está relacionado à diferença de acidez do centro metálico.

E tanto as reações de esterificação na presença do zircônio ou do titânio realizadas em presença de etanol apresentam conversões inferiores, nas mesmas condições reacionais, que às realizadas em presença de metanol.

7 PERSPECTIVAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Considerando que nesse trabalho foram sintetizados catalisadores de titânio e zircônio com atividade catalítica superior nas reações de esterificação, e que os catalisadores de zircônio são mais ativos do que os de titânio, sugere-se as perspectivas para trabalhos futuros:

- Estudar as reações de esterificação com outros tipos de ácidos graxos;
- Realizar os experimentos em outros tipos de reatores, para ver quais serão as conversões;
- Propor novas condições reacionais, variando a razão molar ácido graxo/etanol/catalisador;
- Estudar as reações de transesterificação em outras condições reacionais.

REFERÊNCIAS

- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; EINLOFT, S.; RUBIM, J. C.; SUAREZ, P. A. **New Metal Catalysts for Soybean Oil Transesterification**. Journal of the American Oil Chemists' Society, Chemical 80, 6, p. 601-604, 2003.
- ABREU, F. R.; LIMA, D. G.; HAMÚ, E. H.; WOLF, C.; SUAREZ, P. A. Z. **Utilization of metal complexes as catalysts in the transesterification of Brazilian vegetable oils with different alcohol**. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical, v. 209, p. 29-33, 2004.
- AGUIAR, F.; BULHÕES, A. C.; PEREIRA, A. L. 2005. **Biodiesel: aspectos gerais**. Disponível em: <<http://www.mbdobrasil.com.br>>. Acesso em: 03 de fev. 2008.
- ALVES, M. B.; **Alcoólise de Óleo Vegetal em Sistema Multifásico Utilizando Catalisadores Ancorados no Líquido Iônico BMInC₁₄**. Dissertação (Mestrado) - PPGQ da Universidade de Brasília, 2007.
- ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. **Diesel com 2% de biodiesel chega a todo país a partir de 1º de janeiro**. Disponível em: <http://www.anp.gov.br/conheca/noticias_int.asp?intCodNoticia=257>. Acesso em: 29 jan. 2008.
- BORGES, G.P. **Aproveitamento de Óleos Vegetais Brasileiros como Combustíveis**. Anais Assoc. Quím. Brasil. 3, 206-209, 1944.
- BORSATO, D.; DALL'ANTONIA, L. H.; GUEDES C. L. B.; MAIA, E. C. R.; FREITAS, H. R.; MOREIRA, I.; SPACINO, K. R. **Aplicação do delineamento simplex-centroide no estudo da cinética da oxidação de biodiesel B100 em mistura com antioxidantes sintéticos**. Química Nova, n. 8, v. 33, 1726-1731, 2010.
- BRASIL, Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento. **Portaria n. 795, de 15 de dezembro de 1993**. Diário Oficial da União, Brasília, 20 dez 1993. Disponível em: <<http://www.extranet.agricultura.gov.br/sislegisconsulta/comsultarlegislacao.do?operacao=visualizar&id=4355>>. Acesso em: 03 nov. 2011.
- BRITO, Y. C. **Esterificação e Transesterificação em Presença de Complexos de Titânio e Zircônio**. 2008. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química e Biotecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2008.
- BRITO, Y. C.; MELLO, V. M.; MACEDO C. C.; MENEGHETTI, M. R.; SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. **Fatty acid methyl esters preparation in the presence of maltolate and n-butoxide Ti(IV) and Zr(IV) complexes**. Applied Catalysis A: General 351, p. 24–28, 2008.
- CARDOSO, A. L. **Estudo cinético das reações de esterificação de ácidos graxos catalisadas por ácidos de Lewis e de Bronsted para produção de biodiesel**. 2008. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Viçosa, 2008.

CHAVANNE, C.G., Belgian Patent 422, 877 1937 (CA 1938, 32:4313).

CHAVANNE, C. G.; Bull. Soc. Chim. 10, 52, 1943.

CORMA, A.; GARCIA, H.; **Lewis Acids: From Conventional Homogeneous to Green Homogenous and Heterogeneous Catalysis**. Chem Reviews, 103(11), p. 4307-4366, 2006.

CONAB. Companhia Nacional de Abastecimento. **Conjunturas Agropecuárias**, 2007. Disponível em: <<http://www.conab.gov.br/>>. Acesso em: 01 e 02 abr. 2008.

COSTA N. P. R.; ROSSI, L. F. S.; ZAGONEL, G, F.; RAMOS L. P. **Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras**. Química Nova, n.4, v.23, p. 531-73, 2000.

EINLOFT, S.; SUAREZ, P. A. Z. ; OLIVEIRA, A. B.; DE SOUZA N. R.; JORGE, I. F. **Synthesis and Characterization of New Bivalent Tin Chelate of 3-Hydroxy-2-Methyl-4-Pyrone and Its use as Catalyst for Polyesterification**. Polymer Bulletin, 45, n. 4-5, p. 341-344, 2000.

FARIA, E. A. et al. **Estudo da Estabilidade Térmica de Óleos e Gorduras Vegetais por tg/dtg e dta**. Eclét. Quím, v. 27, 2002,.

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, n.1, v.28, 19-23, 2005.

FERREIRA, D. A. C.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P.; WOLF, C. R.; **Methanolysis of soybean oil in the presence of tin(IV) complexes**. Applied Catalysis A: General 317, p. 58–61, 2007.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R.; PRYDE, E. H. **Transesterification kinetics of soybean oil**. Journal of the American Oil Chemists' Society, Chicago, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

FUDUKA, H.; KONDO, A., NODA, H. **Biodiesel fuel production by transesterification of oils**. Journal of Bioscience and Bioengineering, n. 5, v. 92, p. 405-416, 2001.

GOES, T.; ARAÚJO, M.; RENNERT, M., 2010. **Biodiesel e sua Sustentabilidade**. Disponível em:<http://www.embrapa.br/imprensa/artigos/2010/Trabalho_biodiesel_11_de_janeiro_de_2010versao_final.pdf> Acesso em: 07 fev. 2011.

GOLDEMBERG, J. **Biomassa e energia**. Química Nova, n. 3, v. 32, 582-587, 2009.

HOFFMANN, A.; NEFZGER, H.; BAUER, E. **Titanium/zirconium catalysts and their use to prepare esters or polyesters**. United States Patent 6,541,411, 2003.

GRAU, H. R.; AIDE, T. M.; GASPARRI, N. I. **Globalization and soybean expansion into semiarid ecosystems of Argentina**. Ambio, 34 (3): 265-266, 2005.

ITO, M.F.; TANAKA, M.A. de S. **Soja: principais doenças causadas por fungos, bactérias e nematoides**. Campinas: Fundação Cargill, p. 234, 1993.

KIRK, O. **Encyclopedia of Chemical Technology**, 3 ed., New York 1980, vol. 9. p. 338.

KIRK, O. **Encyclopedia of Chemical Technology**. 3 ed., New York 1981, vol. 15. p.398.

KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. **Manual do Biodiesel**. São Paulo: Edgard Blucher, p.14-27, 2006.

LEITE, R. C. C.; RÉGIS, M.; LEAL, L. V. **O Biocombustível no Brasil**. Novos Estudos, CEBRAP 78, p. 15-21, 2007.

LEVENSPIEL, O. **Engenharia das Reações Químicas**. 3 ed. São Paulo: E. Blücher, p.47, 2000.

LIMA, P. C. R. **O Biodiesel e a Inclusão Social**. Câmara dos Deputados. Consultoria Legislativa. Brasília – DF, 2004.

LIMA, L.L. **Produção de Biodiesel a partir da Hidroesterificação dos Óleos de Mamona e Soja**. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2007.

LIMA, V. T. 2001. **Matéria prima para produção de biodiesel**. Disponível em: <<http://www.biolatina.net.br/media/image/BIOLATINA/mprimabiolatina.jpg>>. Acesso em: 06 mar. 2011.

MENDONÇA, D. R.; SILVA, J. P. V.; ALMEIDA, R. M.; WOLF, C.R.; MENEGHETTI, M. R.; MENEGHETTI, S. M. P. **Transesterification of soybean oil in the presence of diverse alcoholysis agents and Sn(IV) organometallic complexes as catalysts, employing two different types of reactors**. Applied Catalysis A: General 365, p. 105-109, 2009.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia dos óleos e gorduras vegetais**. Rio de Janeiro: Varela, 1989.

MOTA, C. J. A. **Tchê Química** 2006, v. 3, p.26.

MOTA, C. J. A.; SILVA, C. X. A.; GONÇALVES, V. L. C. **Gliceroquímica: novos produtos e processos a partir da Glicerina de produção de biodiesel**. Química Nova, n. 3, v. 32, p. 639-648, 2009.

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-methylimidazolium Tetrachloro-indate (BMIIInCl₄BMIIInCl₄) as a media for the Synthesis of Biodiesel from Vegetable Oils**. Journal of Catalysis, v. 249, p. 154-161, 2007.

NI, J.; MEUNIER, F. C. **Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors**. Applied Catalysis A, General 333, p. 122-130, 2007.

OLIVEIRA, F. C. C.; SUAREZ P. A. Z.; SANTOS, W. L. P. **Biodiesel: Possibilidades e Desafios**. Química Nova na Escola, n.28, p. 3- 8, 2007.

OTTO, R.B. **Gasolina derivada dos óleos vegetais**. Bol. Div. Inst. Óleos. 3, p. 91-99, 1945.

PARENTE, E. J. S., 2003. **Biodiesel - Uma aventura tecnológica num país engraçado**. Ed. Unigráfica, Fortaleza, CE. Disponível em: <<http://www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf>>. Acesso em: 05 mai. 2011.

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

PERTERSON, G. R.; SCARRACH, W. P., *J. Am. Oil Chem. Soc.* 61, p. 1597, 1984.

PETROBRÁS. **50 perguntas e respostas sobre este novo mercado biocombustíveis**. 1 ed, 2007. Biblioteca UFF: Escola de Engenharia. Disponível em:<http://www.ecoclima.org.br/br/Informacoes%20Tecnicas/Cartilha_Biocombustiveis>. Acesso em: 03 mar. 2011.

PINTO, A.C.; GUARIEIRO, L.L.N.; REZENDE, M.J.C.; RIBEIRO, N.M.; TORRES, E.A.; LOPES, W.A.; PEREIRA, P.A.P.; ANDRADE, J.B. **Biodiesel: an overview**. Journal of the Brazilian Chemical Society, v. 16, n. 6B, p. 1313-1330, 2005.

PORTAL BIODIESEL BR. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 06 nov. 2008 e 05 mar de 2011.

POUSA, G. P. A. G.; DIAS, I. M.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z. **Avaliação da Atividade Catalítica de Óxido de Estanho (SnO) em Reações de Esterificação de Ácidos Graxos em Sistema Heterogêneo**, 2007.

RAMOS, L. P. 2009. Disponível em: < <http://www.biodieselbr.com>> Acesso em: 16 nov. 2008 e 07 mar de 2011.

RODIGHERO, M. 2011. Disponível em: < <http://www.agroinvesti.com.br/?menu=noticias&id=619>> Acesso em: 16 nov. de 2011.

ROSA, S. E. S.; MILANEZ, A. Y.; FILHO, P. S. C. F. **Perspectivas para o Etanol Brasileiro**. BNDES Setorial, Rio de Janeiro, n. 27, p. 21-38, 2008.

SANTOS, A. G. D.; SOUZA, A. A.; SOUZA, L. D.; ARAÚJO, A. M. M.; GOMES, A. F.; **Estudo da Estabilidade Térmica e Oxidativa do Biodiesel do Dênde**. Anal publicado no livro Artigos Técnicos-Científicos, v.2, p. 361, 2010.

SANTOS, W. 2011. **O poder da soja**. Disponível em: < <http://willianrst86.blogspot.com.br/2011/08/o-poder-da-soja.html9>> Acesso em: 20 nov. de 2011.

SERRA, T. M. **Desenvolvimento de Catalisadores a Base de estanho (IV), Para Produção de Ésteres Metílicos de Ácidos Graxos, via Transesterificação e Esterificação**. 2010.

Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) –Centro de Tecnologia, Universidade Federal de Alagoas, 2010.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M.; J. **Braz. Chem. Soc.**, 9, 199, 1998.

SCHUCHARDT, U.; GARCIA, C. M.; TEIXEIRA, S.; MARCINIUK, L. L. **Matérias-primas Alternativas para Produção de Biodiesel por Catálise Ácida**. I Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia de Biodiesel; artigos técnico-científicos, v.1, p 300-303, 2006.

SHAY, E. G.; **Biomass Bioenerg.** v.4, p. 227, 1993.

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

SUAREZ, P. A.; MENEGHETTI, S. M. **70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil**. Química Nova, n. 8, v.30, p. 2068-2071, 2007.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P.; MENEGHETTI, M. R.; WOLF, C.R.. **Transformação de triglicerídeos em combustíveis, materiais poliméricos e insumos químicos: algumas aplicações da catálise na oleoquímica**. Química Nova, n. 3, v. 30, p. 667-676, 2007.

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

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R. M. **Transesterification of Vegetable Oils: a review**. Journal of the Brazilian Chemical Society, n. 1, vol. 9, p.199-210, 1998.

SUERDIECK, S.S. **Políticas públicas de fomento ao biodiesel na Bahia e no Brasil: impactos socioeconômicos e ambientais com a regulamentação recente**. Bahia Análise & Dados, n.1, v. 16, p. 65-77, 2006.

TOLMASQUIM, M.T. (Org.). **Fontes renováveis de energia no Brasil**. Rio de Janeiro, Ed. Interciência, p. 516, 2003.

WANG, R. **Development of Biodiesel Fuel**. Taiyangneng Xuebao 9:434-436, China, 1988.