



UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE - UERN
FACULDADE DE CIÊNCIAS EXATAS E NATURAIS – FANAT
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS NATURAIS -
PPGCN
MESTRADO EM CIÊNCIAS NATURAIS – MCN



LINHA DE PESQUISA: TECNOLOGIA AMBIENTAL

KELYSON CAIO DE FREITAS TARGINO

VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *Jatropha mollissima* (PINHÃO BRAVO) VIA CATÁLISE
HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

MOSSORÓ-RN

2016

KELYSON CAIO DE FREITAS TARGINO

VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *Jatropha mollissima* (PINHÃO BRAVO) VIA CATÁLISE
HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias
Co-orientadora: Prof^a Dra. Anne Gabriela Dias Santos Caldeira

MOSSORÓ-RN

2016

**Catálogo da Publicação na Fonte.
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte.**

Targino , Kelyson Caio de Freitas

Viabilidade da produção de biodiesel usando óleo da *Jatropha mollissima* (Pinhão bravo) via catálise homogênea e heterogênea. / Kelyson Caio de Freitas Targino .- Mossoró - RN, 2016.

92 p.

Orientador: Prof^o Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias

Dissertação (Mestrado em Ciências Naturais). Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais

1. Biodiesel. 2. Catalisadores - Óleo. I. Matias, Luiz Gonzaga de Oliveira Matias. II. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. III. Título.

UERN/BC

CDD 662.6

KELYSON CAIO DE FREITAS TARGINO

VIABILIDADE DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO
ÓLEO DA *Jatropha mollissima* (PINHÃO BRAVO) VIA CATÁLISE
HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte-UERN, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais. Área de concentração: Recursos Naturais.

Comissão Examinadora:

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias/ Presidente
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof. Dr. Carlos Henrique Catunda Pinto
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof. Dr. Bergson da Cunha Rodrigues
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

“Eu tentei 99 vezes e falhei, mas na centésima tentativa eu consegui, nunca desista de seus objetivos mesmo que esses pareçam impossíveis, a próxima tentativa pode ser a vitoriosa”.

Albert Einstein

Dedico esta conquista, primeiramente, ao bom Deus, aos meus amados pais Edna e Tatico, por todo o suporte moral, ético e espiritual a mim prestado, a minha esposa Ana Katiane, meu porto seguro, por todo incentivo, força, ajuda e apoio. Muito obrigado por tudo que vocês fizeram por mim. Amo vocês.

AGRADECIMENTOS

Quero em primeiro lugar agradecer a **DEUS**, por iluminar o meu caminho por mi dar forças nos momentos de turbulências que enfrentei nessa caminhada. Agradeço pelos livramentos diários no meu deslocamento de Apodi a Mossoró até a realização desse mestrado.

Aos meus amados pais, **EDNA E TANTICO**, por todo o apoio, vocês foram os meus primeiros professores, me ensinando a buscar meus sonhos, sempre acreditaram no meu potencial e hoje ambos se orgulham da chegada deste dia.

À minha esposa **ANA KATIANE**, pelo incentivo, colaboração e pela ajuda durante a execução deste mestrado, sempre com muito amor e paciência.

Ao **PROFº Dr. LUIZ GONZAGA DE OLIVEIRA MATIAS** pela a orientação, por ter acreditado no meu potencial, além de seus valiosos ensinamentos.

A **PROFª Dra. ANNE GABRIELA D. SANTOS**, pela Co-orientação, pelos incentivos no decorrer da dissertação, pela grande contribuição e por sempre estar disposta a ajudar.

Aos meus amigos (as) e colegas de mestrado: **CLARA, CRISLANIA, ISRAEL, ADRIANO** em especial **MARCIO CLEIVO** que teve grande contribuição, pois sempre me ajudou no mestrado, principalmente, nas caronas de Apodi a Mossoró.

Ao Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais – UERN

Ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte, por ceder o espaço físico do laboratório para realizar algumas extrações de óleo.

A todos meus colegas do Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais – LACAM da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN. Em especial a **GUSTAVO** que sempre esteve disposto a me ajudar.

Enfim, a todos que de alguma forma contribuíram para a conclusão deste trabalho.

RESUMO

O grande aumento populacional tem acarretado uma elevação no consumo de energia, maior parte sendo produzida a partir de combustíveis fósseis, na qual tem contribuído para poluição atmosférica. Com isso, nos últimos anos, o desenvolvimento de pesquisas visando à utilização de combustíveis renováveis tem se intensificado, destacando-se o biodiesel, que pode ser obtido a partir do óleo extraído de diversas oleaginosas, através da reação com triglicérides pelo processo de transesterificação e esterificação. Neste trabalho foram feitas a coleta do material botânico, bem como a obtenção do óleo pelo método Soxhlet que apresentou cerca de 29% de óleo, muito próximo no que consta na literatura. A síntese do biodiesel foi submetida via catálise homogênea alcalina e heterogênea, utilizando os catalisadores sintetizados do tipo (KIT-6 puro, e funcionalizados com lantânio, LaKIT-6₂₅, LaKIT-6₅₀), a síntese desses materiais ocorre de forma hidrotérmica em meio ácido, utilizando o P123 (Copolímero tribloco) como direcionador de estrutura e o TEOS (Tetraetilortosilicato) como fonte de sílica. Os resultados indicam que é possível obter óleo com boa qualidade físico-química dentro dos parâmetros da ANP (Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis) para ser transesterificado e esterificado. O rendimento da transesterificação obteve 80% de conversão em ésteres determinado por TG (Termogravimetria) e DTG (Derivada da termogravimetria), na esterificação, o catalisador KIT-6puro não apresentou atividade catalítica na relação óleo a biodiesel, uma vez que a sílica é um material inerte e não tem essa propriedade, já encontra partida o catalizador LaKIT-6₅₀ obteve a melhor conversão de óleo a biodiesel que formou cerca de 45% de biodiesel em relação aos outros catalisadores sintetizados. As espectroscopias de FTIR, RMN de H e C e o CGMS confirmaram que os principais compostos presentes no biodiesel são os ésteres derivados dos ácidos graxos insaturados (oleico e linoleico). Estes resultados indicam que a *JATROPHA MOLLISSIMA* pode ser uma boa opção para produção de biodiesel.

Palavras chaves: Biodiesel. Catalisadores. Óleo.

ABSTRACT

The large increase in population has led to an increase in energy consumption, most of it produced from fossil fuels, which has contributed to air pollution. Therefore, in recent years, the development of research aiming to use renewable fuels has intensified, especially biodiesel, which can be obtained from the oil extracted from various oil seeds, by reaction with triglycerides by transesterification process and esterification. In this work we were made the collection of botanical material, as well as obtaining oil by Soxhlet method showed about 29% oil, very close to appearing in the literature. The synthesis of biodiesel was submitted via alkaline and heterogeneous homogeneous catalysis, using the synthesized type catalysts (KIT-6 pure, functionalized lanthanum, LaKIT-6₂₅, LaKIT-6₅₀), the synthesis of these materials occurs in a hydrothermal way in acid medium using P123 (triblock copolymer) as structure director and TEOS (tetraethylorthosilicate) as a source of silica. The results indicate that it is possible to obtain oil with good physicochemical quality within the parameters of the ANP (National Petroleum, Natural Gas and Biofuels) to be transesterified and esterified. The yield of the transesterification achieved 80% conversion of particular esters TG (Thermogravimetry) and DTG (derivative thermogravimetry), esterification, KIT-6 pure catalyst showed no catalytic activity in relation oil biodiesel, since silica is an inert material and does not have this property, as is starting the LaKIT-6₅₀ catalyst achieved the highest biodiesel oil conversion that formed about 45% of biodiesel compared to other synthesized catalysts. The FTIR spectroscopies, H and C, NMR and GCMS confirmed that the major compounds present in the biodiesel are esters derived from unsaturated fatty acids (oleic and linoleic). These results indicate that *JATROPHA MOLLISSIMA* can be a good option for the production of biodiesel.

Key words: Biodiesel. Catalysts.Oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de energias renováveis.....	20
Figura 2: Geração total de eletricidade: Cenário da revolução energética mundial em 2050 (em%).....	20
Figura 3: Rudolph Christian Carl Diesel	21
Figura 4: Melvin Calvin.....	23
Figura 5: Porcentagens de biodiesel adicionado ao diesel convencional.....	25
Figura 6: Evolução da produção de biodiesel no Brasil.....	25
Figura 7: Ciclo aberto e fechado do carbono e do diesel.....	26
Figura 8: Distribuição nacional de culturas utilizadas para obtenção de óleo.....	28
Figura 9: Esquema da reação de formação do óleo vegetal.....	29
Figura 10: Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras.....	31
Figura 11: Pinhão bravo.....	33
Figura 12: Reação de esterificação.....	34
Figura 13: Reação de transesterificação.....	36
Figura 14: Caminhos da reação com catalisador.....	36
Figura 15: Estrutura tridimensional cúbica $Ia\bar{3}d$ (KIT-6).....	40
Figura 16: Exemplo de TG e DTG.....	42
Figura 17: Classificação das isotermas.....	43
Figura 18: Imagem de satélite mostrando os locais das coletas dos frutos do Pinhão bravo.....	50
Figura 19: Foto mostrando o sistema de soxhlet para extração do óleo do pinhão bravo.....	51
Figura 20: Sistema utilizado para retirar o hexano do sistema reacional por rota evaporador.....	51
Figura 21: Reação de esterificação do óleo do pinhão bravo.....	52
Figura 22: Fluxograma geral da síntese da amostra de KIT-6 Puro.....	56
Figura 23: Fluxograma geral da síntese da amostra de LaKIT-6.....	57
Figura 24: Analisador térmico usado nas análises.....	58
Figura 25: Analisador adsorção e dessorção ASAP.....	59
Figura 26: Aparelho utilizado para a realização da análise pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM).....	60

Figura 27: Óleo das sementes do pinhão bravo.....	62
Figura 28: Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos pela reação direta de transesterificação.....	63
Figura 29: (Z,Z) 9,12- Octadienoato de metila (Ácido Linoléico).....	64
Figura 30: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do óleo das sementes do pinhão bravo via transesterificação (Preto – Óleo do pinhão bravo, Vermelho – Reação de transesterificação).....	65
Figura 31: Espectros de FTIR da reação de transesterificação do óleo da <i>Jathopa mollisima</i> na região de 500-4000 cm ⁻¹	66
Figura 32: Espectro RMN H ¹ da reação de transesterificação do óleo da <i>Jathopa mollisima</i>	68
Figura 33: Espectro RMN C ¹³ da reação de transesterificação do óleo da <i>Jathopa mollisima</i>	68
Figura 34: TG/DTG da Síntese do óleo das sementes do pinhão bravo e do seu ácido graxo correspondente (Preto – Óleo do pinhão bravo, Vermelho – ácido graxo).....	70
Figura 35: TG/DTG da reação de esterificação do óleo das sementes do pinhão bravo com o KIT-Puro (Preto – ácido graxo, Vermelho – KIT-6 puro).....	71
Figura 36: TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6 ₂₅ (Preto – ácido graxo, Vermelho – KIT-6 ₂₅).....	72
Figura 37: Análise TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6 ₅₀ (Preto – ácido graxo, Vermelho – KIT-6 ₅₀).....	73
Figura 38: Análise TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6 ₂₅ 10%. (Preto – ácido graxo, Vermelho – KIT 6 ₅₀ /10%).....	74
Figura 39: Espectros de FTIR da reação da esterificação do ácido graxo do óleo da <i>Jathopa mollisimana</i> região de 500-4000 cm ⁻¹	75
Figura 40: Espectro RMN H ¹ da reação de esterificação do óleo da <i>Jathopa mollisima</i>	77
Figura 41: Espectro RMN C ¹³ da reação de esterificação do óleo da <i>Jathopa mollisima</i>	77

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1: Rendimento % de óleo do pinhão bravo.....	61
Gráfico 2: Isotermas da amostra de KIT-6 Puro.....	78
Gráfico 3: Isotermas da amostra de LaKIT-6 ₂₅	78
Gráfico 4: Isotermas da amostra de LaKIT-6 ₅₀	79

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	Classificação de materiais porosos segundo a IUPAC.....	39
Tabela 2	Regiões espectrais do infravermelho.....	46
Tabela 3	Análises físico-químicas do óleo do pinhão bravo.....	62
Tabela 4	Componentes químicos presentes nos ésteres metílicos obtidos por via indireta. CG- EM PeakReport TIC.....	64
Tabela 5	Dados quantitativos da análise termogravimétrica do óleo do pinhão bravo e biodiesel produzido.....	66
Tabela 6	Principais Bandas da reação de transesterificação do óleo da <i>Jathopha mollisima</i> suas interpretações.....	67
Tabela 7	Análises físico-químicas do óleo do biodiesel.....	69
Tabela 8	Dados quantitativos das análises termogravimétricos dos óleos do pinhão bravo e do seu ácido graxo.....	71
Tabela 9	Dados quantitativos do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador KIT-6 puro.....	72
Tabela 10	Dados quantitativos do ácido graxo do óleo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6 ₂₅	73
Tabela 11	Dados quantitativos do ácido graxo do óleo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6 ₂₅	73
Tabela 12	Principais Bandas de da reação de esterificação do óleo da <i>Jathopha mollisima</i> suas interpretações.....	76
Tabela 13	Propriedades Texturais do KIT-6 e LaKIT-6.....	79

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

HCl	Ácido clorídrico
ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
ASTM	American Society of Testing and Materials - Sociedade Americana de Ensaio de Materiais.
B100	Mistura de combustível contendo 100% de biodiesel em sua composição
B20	Mistura de combustível contendo 20% de biodiesel em sua composição
B30	Mistura de combustível contendo 30% de biodiesel em sua composição
B4	Mistura de combustível contendo 4% de biodiesel em sua composição
B2	Mistura de combustível contendo 2% de biodiesel em sua composição
B3	Mistura de combustível contendo 3% de biodiesel em sua composição
B5	Mistura de combustível contendo 5% de biodiesel em sua composição
B7	Mistura de combustível contendo 7% de biodiesel em sua composição
BET	Adsorção Física de Nitrogênio
BUOH	Butanol
CEI	Comissão Executiva Interministerial
CG-EM	Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa
CNE	Conselho Nacional de Energia
CO	Monóxido de carbono
DTG	Derivada da termogravimetria
GG	Grupo Gestor
HC	Hidrocarboneto
IEA	International Energy Agency
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
La	Lantânio
MAPA	Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento
MDL	Mecanismo de Desenvolvimento Limpo
MP	Metais pesados
OVEG	Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal
P&D	Programa de Pesquisa e Desenvolvimento
P123	Copolímero tribloco
Pró-óleo	Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos
PNPE	Programa Nacional de Pesquisa e Energia
SiO ₂	Dióxido de silício
STI	Secretaria de Tecnologia Industrial
TEOS	Tetraetilortossilicato
TG	Termogravimetria
UFC	Universidade Federal do Ceará
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
STI/MIC	Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	19
2.1	ENERGIAS RENOVÁVEIS	19
2.2	BIODIESEL	21
2.3	BIODIESEL NO BRASIL	23
2.4	VANTAGENS DO USO DE BIODIESEL	26
2.5	MATÉRIAS PRIMAS	28
2.6	COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS	29
2.7	ÁCIDO GRAXO	31
2.8	PINHÃO BRAVO	32
2.9	PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL	34
2.10	CATALISADORES	36
2.11	PENEIRAS MOLECULARES	39
2.12	MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS	41
2.12.1	ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA	41
2.12.2	ANÁLISE DAS DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)	43
2.12.3	CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC/MS)	45
2.12.4	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO E DO BIODIESEL	46
2.12.5	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H¹) E DE CARBONO (C¹³).	47
3	OBJETIVOS	49
3.1	OBJETIVO GERAL	49
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	49
4	METODOLOGIA	50
4.1	COLETA DO MATERIAL BOTÂNICO	50
4.2	OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO	50
4.3	HIDROLISE DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO	51
4.4	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO GRAXOS DO	

	PINHÃO BRAVO	52
4.5	REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO	52
4.6	ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO E DO BIODIESEL	52
4.6.1	ACIDEZ	53
4.6.2	DENSIDADE	53
4.6.3	VISCOSIDADE	54
4.6.4	ÍNDICE DE PERÓXIDO	54
4.6.5	ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	55
4.7	SÍNTESE DO CATALISADOR KIT-6 PURO	55
4.8	SÍNTESE DAS AMOSTRAS LaKIT-6 COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES Si/La	56
4.9	CALCINAÇÃO	57
4.10	CARACTERIZAÇÕES POR ANÁLISES TÉRMICAS (TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIA DERIVADA (DTG))	58
4.11	ANÁLISE DAS DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)	58
4.12	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	59
4.13	CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H^1) E DE CARBONO (C^{13})	59
4.14	CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CGMS)	60
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	61
5.1	DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO	61
5.2	CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	62
5.2.1	CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA	62
5.2.2	ANÁLISE CROMATOGRÁFICA	63
5.3	TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO	6
5.4	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA	

	DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	66
5.5	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DA TRASESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO POR ESPECTROPIA DE RMN H ¹ E C ¹³	67
5.6	ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BIODIESEL DO PINHÃO BRAVO OBTIDA PELA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO	69
5.7	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DOS ACIDOS GRAXOS DO PINHÃO BRAVO E SUAS ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)	69
5.8	CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)	69
5.9	ESPECTROSCOPIA DE RMN DE H ¹ E C ¹³ DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM LaKIT-6 ₅₀	76
5.10	CARACTERIZAÇÃO DO KIT-6	78
	ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO – (MÉTODO DE B.E.T.)	78
6	CONCLUSÃO	80
	SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS SOBRE O TEMA	82
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83

1 INTRODUÇÃO

O crescimento populacional vem fazendo com que o consumo de combustíveis poluentes aumente ao longo dos anos. Com isso o grande esgotamento dos combustíveis de origem fóssil e o aumento da poluição ambiental vêm sendo discutido ao logo dos anos, novas fontes de combustíveis limpos que sejam menos nocivos ao meio ambiente. No entanto, atualmente com o aumento na demanda de uso do petróleo, sua possível escassez e custo têm provocado preocupações políticas e ambientais a cerca do consumo de combustíveis fósseis, tem-se a necessidade de desenvolver um processo econômico e energético para produção sustentável de combustível e produtos químicos (QUESSADA *et al.*, 2010).

Nesse contexto, a utilização de óleos vegetais como fontes de energias renováveis são promissores para obtenção de combustíveis líquidos, porém é importante ressaltar que a sua utilização para fins combustíveis tem-se intensificado cada vez mais, e a sua utilização na forma “in natura” em motores do ciclo diesel ainda tem suas limitações, visto que sua elevada viscosidade pode ocasionar a formação de gomas e entupimento dos bicos injetores, reduzindo dessa forma o tempo de vida útil do motor e onerando os custos de manutenção (DIAS *et al.*, 2014).

As plantas dotadas de maior capacidade genética para produção de óleos são em geral denominadas de oleaginosas, destacando-se no Brasil o amendoim, milho, soja, polpa do dendê, amêndoa do coco de dendê, amêndoa do coco da praia, caroço de algodão, amêndoa do coco de babaçu, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de maracujá, semente de pinhão manso, polpa de abacate, caroço de oiticica, semente de linhaça, semente de tomate, entre muitos outros vegetais em forma de sementes, amêndoas ou polpas. Recentemente, tem sido investigado também o óleo proveniente de algas e fungos (TAPANES *et al.*, 2013).

Dentre as oleaginosas conhecidas, o pinhão bravo (*Jatropha mollissima* Muell. Arg.) desperta interesse devido o fato de ser uma planta arbustiva, pertencente à família das Euforbiaceas, nativas da América do Sul, que também existe em outros países da América Central, África e Ásia (FRANCIS, EDINGER e BECKER, 2005).

O seu fruto apresenta forma de cápsulas, que contêm três sementes castanho-escuro-avermelhadas, tendo a espessura de 8 a 9 mm, podendo conter em média 33% de óleo inodoro, que tem as principais utilizações na fabricação de tintas, sabões e lubrificantes (SILVA *et al.*, 2010).

O uso direto de óleos vegetais in natura em motores de combustão interna encontra algumas dificuldades, a maior delas relacionada à sua alta viscosidade, que muitas vezes são causadas pela presença de alguns ácidos graxos, que dificulta o escoamento do combustível através do sistema de injeção. Com isso a reação de transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois esse processo é relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos graxos (biodiesel) são muito semelhantes às do óleo diesel. A transesterificação tem sido largamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel (GARCIA, 2006).

Atualmente no Brasil, o biodiesel é, essencialmente, produzido via reação de transesterificação de óleos vegetais utilizando catalisadores homogêneos (PEREIRA, 2010). A qual apresenta uma desvantagem, pois ocorre no processo a necessidade de lavagens sucessivas para eliminação de subprodutos da reação como glicerina, sabão e restos de catalisadores (SUAREZ e MENEGHETTI, 2007).

Deste modo pode-se utilizar a catálise heterogênea a qual apresenta algumas vantagens em relação à homogênea, com o fato do catalisador poder ser facilmente separados da mistura reacional e reutilizados. Deste modo, evitam os passos de purificação requeridos quando são empregados catalisadores homogêneos (HELWANI *et al.*, 2009).

Nos últimos anos, um esforço considerável está sendo dedicada a busca de catalisadores heterogêneos para a síntese de biodiesel a partir de óleos vegetais. Dessa maneira, diferentes sólidos têm sido desenvolvidos para catalisar a transesterificação de óleo vegetal e preparar ésteres metílicos ou etílicos de ácidos graxos. Exemplos desses materiais são: óxidos e hidróxidos de metais alcalinoterrosos, hidróxidos ou sais de metais alcalinos suportados em γ -alumina, zeólitas, hidrotalcitas, zircônia e sílica funcionalizadas, o qual foi utilizado na realização desse trabalho (BALBINO, 2010).

Dentre a sílica funcionalizada destaca-se o material mesoporoso KIT-6, que tem essa denominação, devido sua descoberta ocorrer no Instituto Avançado de Ciência e Tecnologia da Coreia (KoreaAdvancedInstituteof Science and Technology) (KALBASI e MOSADDEGH, 2012). O KIT-6 contém um diâmetro de poro, que fica em torno de 4-12 nm, sendo bom hospedeiro poroso altamente aberto com acesso fácil e direto para espécie hóspede. Além disso, a sua rede de canais facilita a difusão mais rápida dos

reagentes e produtos, quando usados como suporte para os catalisadores. (FALAHATI *et al.*, 2011).

Embora materiais mesoporosos sejam considerados como catalisadores potenciais em reações envolvendo moléculas grandes, por possuírem poros relativamente largos, eles são constituídos de uma estrutura de sílica quimicamente inerte apresentando baixa força ácida. (FASOLO, 2006).

Segundo Eswaramoorthi, Sundaramurthy e Lingappan (2004) afirmaram que a indução de uma atividade catalítica específica pelo aumento do número de sítios ácidos pode ser obtida pela incorporação de uma variedade de metais na mesoestrutura por síntese direta, por impregnação ou por troca iônica.

Deste modo, a síntese do KIT-6 ocorreu em meio ácido, utilizando ácido clorídrico (HCl), via reação hidrotérmica, como relatado pela primeira vez por Zhao *et al.*, (1998). Na síntese típica desses materiais utiliza-se basicamente o P123 (copolímero tribloco) como direcionador de estrutura e o tetraetilortosilicato (TEOS) como fonte de sílica. A diferença principal entre as sínteses desses materiais é o uso do Butanol (BUOH) na síntese do KIT-6, esse reagente é utilizado na etapa inicial da síntese como um co-direcionador e co-solvente (WANG *et al.*, 2009).

Diante do que foi exposto, para a concretização deste trabalho foi utilizado o óleo da semente do pinhão bravo para analisar a possibilidade de se produzir o biodiesel via catálise homogênea do tipo KOH e heterogênea com o catalisador mesoporoso do tipo KIT-6, que o mesmo foi funcionalizado via direta com Lantânio (La). Foram sintetizadas amostras de LaKIT-6 com duas razões de Si/La no gel de síntese (Si/La = 25 e 50) e homogênea por catalisadores alcalinos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 ENERGIAS RENOVÁVEIS

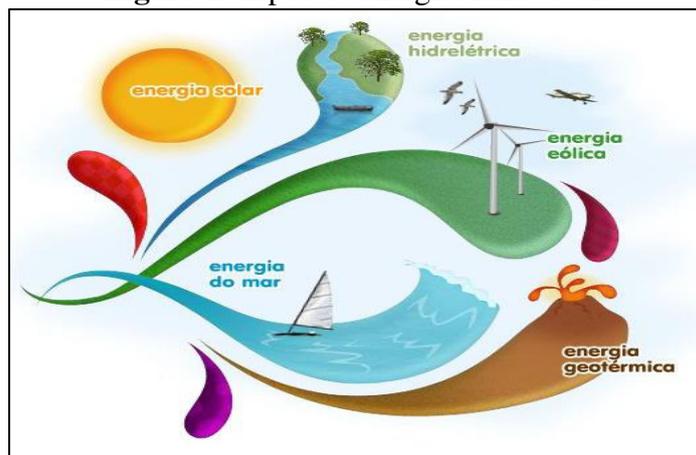
Perante os problemas ambientais originados pelo emprego de produtos derivados do petróleo, estudiosos de todo o mundo vêm trabalhando no desenvolvimento de pesquisas, que tem por objetivo tornar economicamente viável a substituição destas fontes por outras renováveis, não poluentes e biodegradáveis (SABOYA, 2012).

O termo sustentabilidade nunca foi tão falado quanto nos dias atuais, visto que a humanidade se desloca em ritmo descontroladas rumo a novas catástrofes ambientais, problemas ecológicos e aquecimento global. O aproveitamento dos recursos naturais de maneira correta é o mais importante passo para reverter este quadro. Pacheco (2006) define energias renováveis como:

Meios provenientes de ciclos naturais de conversão da radiação solar, fonte primária de quase toda energia disponível na Terra e, por isso, são praticamente inesgotáveis e não alteram o balanço térmico do planeta e se configuram como um conjunto de fontes de energia que podem ser chamadas de não convencionais, ou seja, aquelas não baseadas nos combustíveis fósseis e grandes hidroelétricas.

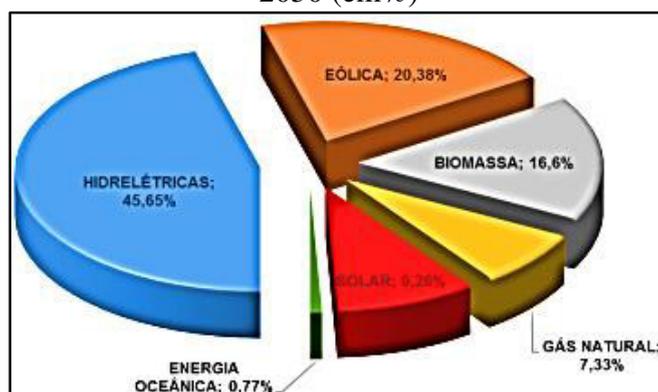
Vale ressaltar que energias renováveis podem e devem ser utilizadas de forma sustentável, de maneira tal que resultem o mínimo impacto ambiental. Dentre as ações que podem ser tomadas está o uso de fontes de energias renováveis.

Na figura 1 destacam-se as principais fontes de energia renováveis tais como: o sol (energia solar), o vento (energia eólica), os rios correntes (energia hidráulica), os mares e oceanos (energia das ondas), biocombustíveis (biomassa e biodiesel) e o calor da terra (energia geotérmica) (PAPER, 2011).

Figura 1: Tipos de energias renováveis

Fonte: <http://ofuturodasenergias.blogspot.com.br>

O mercado de Energias Renováveis atualmente representa 47,3% da matriz energética brasileira. A figura 2 mostra que em 2050, 92,7% da eletricidade produzida no Brasil pode ter origem em fontes renováveis. Em um cenário otimista, a geração hidrelétrica corresponde a 45,65% da matriz brasileira, seguida pela energia eólica, com participação de 20,38%, biomassa, com 16,6%, e energia solar, com 9,26%. O gás natural, único combustível fóssil considerado num estado de transição, entra com 7,33% de participação (MATHEUS, 2015).

Figura 2: Geração total de eletricidade: Cenário da revolução energética mundial em 2050 (em%)

Fonte: <https://fomatheus.wordpress.com/2015/02/10/matriz-energetica-brasileira/>

A figura 2, mostra que há uma boa projeção atual em relação ao uso de energias renováveis na geração de energia. Desta forma a busca por esses novos meios energéticos, renováveis, acessíveis e de baixo custo, vem ganhando impulso, se tornando assim uma alternativa indispensável para o desenvolvimento sustentável.

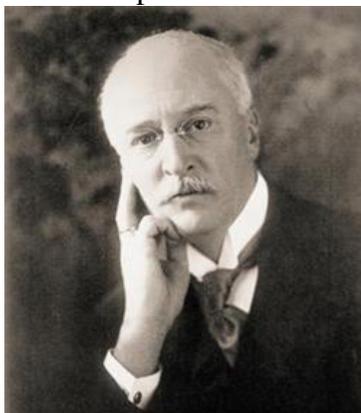
Tem-se destacado como fontes de energia renovável os biocombustíveis, que são derivados de produtos agrícolas como plantas oleaginosas, cana de açúcar, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Em determinados casos, podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais (ALVES, 2012).

2.2 BIODIESEL

A ideia de utilizar óleo vegetal com meio alternativo de geração de energia não é nova. Em 1895, Rudolph Christian Carl Diesel (Figura 3) inventou um motor que funcionava a partir de uma variedade de óleos vegetais.

Em 1900, Rudolph Diesel demonstrou pela primeira vez na exposição universal de Paris, o uso do óleo de amendoim in natura como combustível, aquele que seria o biodiesel original. Ele acreditava que a utilização de combustível proveniente da biomassa era o real futuro para o seu motor e já previa a importância dos óleos vegetais dentre os combustíveis, apesar da insignificância que a eles era atribuída naquela época, conforme registrado em seu discurso realizado em 1912. (ENCARNAÇÃO, 2007).

Figura 3: Rudolph Christian Carl Diesel



Fonte: <http://www.venamimundo.com/GrandesPersonajes/Diesel/Diesel-02.jpg>

As pesquisas relacionadas à produção de combustíveis oriundos de óleos vegetais foram descartadas, pois a disponibilidade da matéria prima e o baixo custo fizeram do petróleo a fonte energética dominante, gerando o principal combustível para este tipo de motor. Vale ressaltar que o impacto ambiental não era importante nessa época. As pesquisas em relação ao biodiesel só voltaram a ser realizadas em situações de emergência como nas grandes Guerras Mundiais quando o fornecimento de petróleo foi interrompido (RANESES, citado por Targino, 2013).

Durante a II Guerra Mundial houve um colapso de combustíveis fósseis, aumentando assim a busca por outro meio de biocombustíveis. Deste modo outros países como: Índia, China e Bélgica aderiram à utilização do combustível vegetal. Entre 1941 e 1942, foi realizado o primeiro teste utilizando o biocombustível obtido a partir do óleo de palma, sendo utilizado em ônibus urbanos que fazia a linha Bruxelas-Louvain (KNOTHE, 2001).

No final da guerra quando o fornecimento de petróleo foi estabelecido e com a grande abundância de petróleo importado, especialmente do Oriente Médio com preços muito acessíveis, desestimulou o desenvolvimento e a utilização de combustíveis alternativos. As pesquisas em relação ao meio alternativo de combustível foram impulsionadas na década de 70, a partir da crise e do desequilíbrio entre oferta e demandas mundiais do mercado do petróleo. Encarnação (2007) afirma que “várias universidades brasileiras se dedicaram a estudar a produção de combustíveis substitutivos do diesel que aproveitassem diversas matérias primas de origem vegetal”.

A definição mais utilizada à palavra biodiesel é a de um combustível biodegradável, oriundo de fontes naturais e renováveis tais como, óleos vegetais e gorduras animais, virgens ou residuais que reagem quimicamente com álcool metílico ou etílico para produzirem ésteres. O biodiesel é capaz de substituir, o diesel obtido do petróleo, na operação de motores a diesel. Segundo a Lei nº 11.097/2005, define biodiesel como:

“Sendo um biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento para geração de outro tipo de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustível de origem fóssil”.

Segundo a norma ASTM D6751 (American Society of Testing and Materials) nos Estados Unidos, o biodiesel é definido como ésteres de ácidos graxos que apresenta uma cadeia longa, obtido a partir de óleos vegetais e gorduras animais para serem utilizados em motores movidos a diesel.

Os óleos vegetais são constituídos triglicerídeos e ácidos graxos livres, fosfolipídios, esteróis, água e impurezas. Por essa razão, eles não podem ser usados como combustível diretamente no motor, devendo sofrer algum processo químico para adequar seu uso dessa forma para utiliza-los como combustível é necessário que estes

sejam submetidos a processos químicos para a redução de sua viscosidade e assim permitir o uso em motores diesel (PIGHINELLI, 2007).

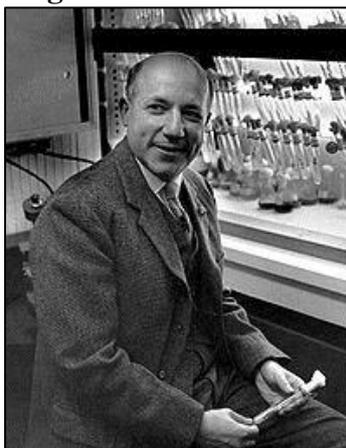
Para solucionar os problemas relacionados aos óleos vegetais são utilizados alguns processos químicos. Assim visando os métodos utilizados para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais e biodieseis a partir de oleaginosas são: hidro esterificação, esterificação, transesterificação e o craqueamento. (PEREIRA, 2007).

2.3 BIODIESEL NO BRASIL

No Brasil, no ano de 1980, a Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) foi uma das pioneiras na tentativa de produção de energia a partir de fontes renováveis. Seus projetos contavam com o apoio do Programa Nacional de Pesquisas de Energia (PNPE) e a Secretaria de Tecnologia Industrial (STI). O maior objetivo do PNPE era promover fontes alternativas de óleos vegetais para a produção de biodiesel. Houve um grande interesse em pinhão manso (*Jatropha curcas*) e macaúba (*Acrocomia aculeata*), plantas pouco exigentes quanto ao clima e solo (LAGO, 2006).

A Universidade Federal do Ceará (UFC) foi a primeira a utilizar experimentos com transesterificação no Brasil, iniciado em 1979, impulsionados pelas propostas apresentadas pelo professor Melvin Calvin (Figura 4) (Prêmio Nobel de Química) no Seminário Internacional de Biomassa ocorrido em 1978, em Fortaleza.

Figura 4: Melvin Calvin



Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/Melvin_Calvin

Em 1980, o Conselho Nacional de Energia (CNE), criou o Programa Nacional de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos (Pró-óleo). Esse programa tem

como objetivo a substituição do óleo diesel por óleos vegetais em mistura de 30% em volume, até a total substituição (na época o Brasil produzia 15% do petróleo consumido). Também foi lançado, pela Secretaria de Tecnologia Industrial do Ministério da Indústria e Comércio (STI/MIC), o Programa Nacional de Alternativas Energéticas Renováveis de Origem Vegetal (OVEG), com linhas de ação que levaram a um programa voltado especificamente para a comprovação técnica do uso dos óleos vegetais em motores ciclo diesel. (ENCARNAÇÃO, 2007).

Em 1998, o Programa de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D) retomou os projetos para introdução do uso de biodiesel no Brasil. Em dezembro de 2003 o governo instituiu através de decreto a Comissão Executiva Interministerial (CEI) e o Grupo Gestor (GG), que ficaram encarregados de implantar ações para produção e uso do biodiesel no Brasil.

As porcentagens de adição de biodiesel (figura 5) mostra que a adição iniciou-se em janeiro de 2005, por meio da Lei 11.097, que determinou a adição de biodiesel ao diesel mineral consumido no país. A partir da publicação da lei até o ano de 2007, a mistura de 2% (B2) de biodiesel ao diesel mineral foi autorizada de forma não compulsória, ou seja, de forma voluntária. O período de obrigatoriedade da mistura B2 iniciou em janeiro de 2008, tendo de passar a 5% (B5) até 2013. No segundo semestre de 2008, o governo elevou a mistura para 3% (B3), e no segundo semestre de 2009 para 4% (B4). Embora a mistura B5 estivesse prevista, inicialmente, para vigorar em 2013, durante o ano de 2009 esse prazo foi revisto, antecipando a obrigatoriedade de B5 a partir de janeiro de 2010, conforme Resolução nº 6/2009 do CNPE, publicada no DOU em 26 de outubro de 2009 (GARCILASSO *et al.*, 2012).

Em maio de 2014, foi publicada no Diário Oficial da União a Medida Provisória nº 647, que implica na ampliação da mistura obrigatória de biodiesel ao óleo diesel, de 5% para 6% a partir 1º de julho/2014 e para 7% em 1º de novembro/2014.

Vultos (2012) afirma que as misturas de biodiesel e combustível diesel são tabeladas por um sistema denominado “Fator B”, que indica a quantidade de biodiesel utilizada.

- Biodiesel a 100% é referido como B100;
- Biodiesel a 30% é referido como B30;
- Biodiesel a 20% é rotulado B20;
- Biodiesel a 7% é rotulado B7;

- Biodiesel a 5% é rotulado B5;
- Biodiesel a 2% é rotulado B2.

Figura 5: Porcentagens de biodiesel adicionado ao diesel convencional.

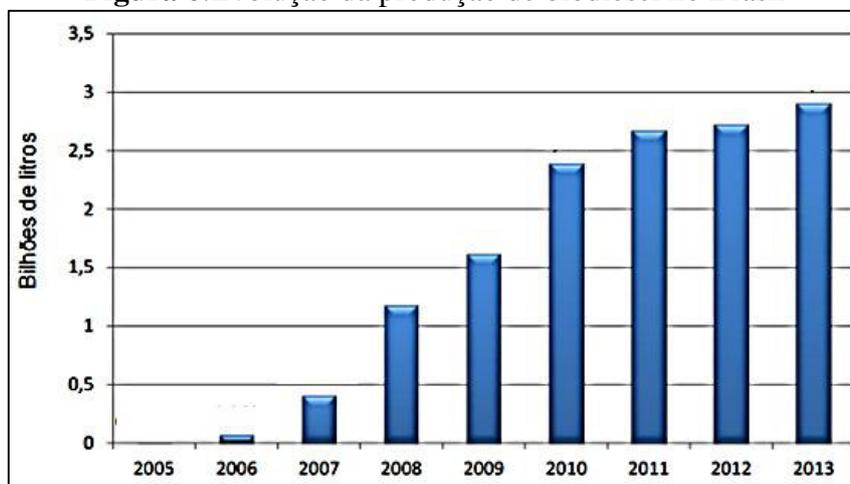


Fonte: <http://www.biodieselbr.com/biodiesel/definicao/o-que-e-biodiesel.htm>

A utilização de biodiesel como combustível vem crescendo nos últimos anos (figura 6). As razões para estas tendências são: aumento da procura por combustíveis alternativos e renováveis, aumento da demanda de combustíveis fósseis (principalmente diesel), e alta nos preços do petróleo no mercado mundial.

Desde 2005, o Brasil vem aumentando a produção de biodiesel e a sua produção passou de 69 milhões de litros em 2006 (ANP, 2013) para 2,9 bilhões de litros em 2013. A Figura 6 apresenta essa evolução na produção de biodiesel no Brasil de 2005 a 2013.

Figura 6: Evolução da produção de biodiesel no Brasil



Fonte: Adaptado da ANP

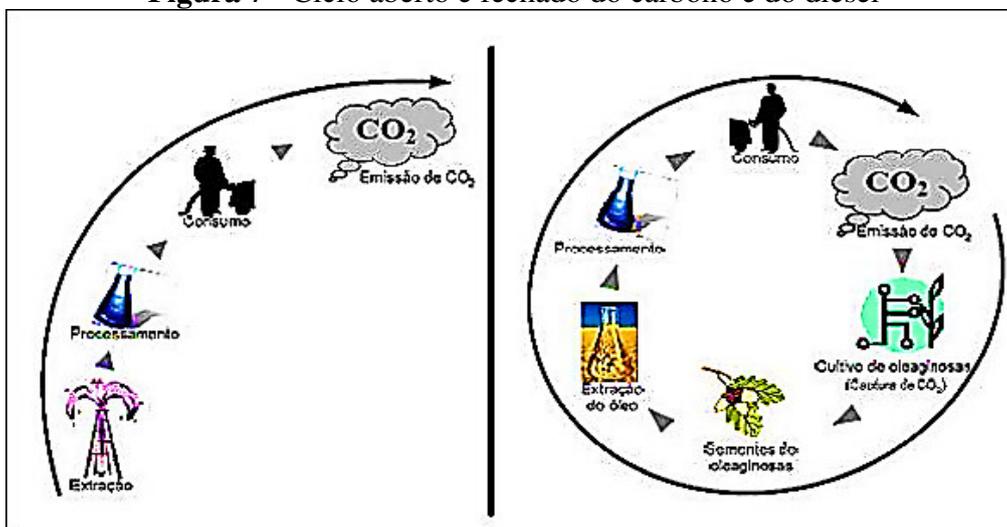
2.4 VANTAGENS DO USO DO BIODIESEL

O biodiesel apresenta alguns pontos positivos em relação ao diesel, a sua principal característica é de ser um material renovável que não agride o meio ambiente. A adição de biodiesel ao óleo diesel, além de colaborar para reduzir o consumo (e a subsequente importação) do mesmo, permite a redução de forma significativa das emissões poluentes, principalmente monóxido de carbono - CO, hidrocarbonetos - HC e metais pesados - MP, com um pequeno incremento nas emissões de NOx sem mencionar que o biodiesel não contém enxofre assim reduzindo sua emissão na atmosfera, já que o enxofre apresenta elevado teor na composição do óleo diesel no Brasil (TEIXEIRA, FELTES e SANTANA, 2010).

O efeito é proporcional à quantidade de biodiesel adicionada ao diesel. Estudos realizados pelo Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento (MAPA) indicam que o uso de 5% de biodiesel ao diesel, por exemplo, reduz em 5% as emissões de HC e em 4% as emissões de CO e MP, mantendo as emissões de NOx praticamente estáveis. Os dados mostram que as reduções nas emissões diretas, em especial na emissão de hidrocarbonetos e materiais particulados, podem ser significativamente ampliadas com o aumento da mistura de biodiesel ao diesel mineral (MAPA, 2013).

Segundo Holanda (2004), o biodiesel permite um ciclo fechado de carbono (Figura 7) na qual o dióxido de carbono, principal responsável pelo aquecimento global, é absorvido quando a planta cresce e é liberado quando o biodiesel é queimado na combustão do motor.

Figura 7 - Ciclo aberto e fechado do carbono e do diesel



FONTE: Holanda, 2004

Outro ganho com o uso de biodiesel é a diminuição de gases poluentes, os mesmos sendo nocivos ao meio ambiente e a população, causando vários problemas respiratórios. Com a substituição do diesel fóssil pelo biodiesel há redução nos gastos em setor de saúde. De acordo com Encarnação (2007) o Ministério do Meio Ambiente e o Ministério das Cidades estimam que o biodiesel puro (B100) proporcionaria redução de custos à saúde da ordem de R\$ 192 milhões anuais, nas dez principais cidades brasileiras, e aproximadamente R\$ 873 milhões, em nível nacional.

Vale ressaltar que essa vantagem, apresenta grandes perspectivas de apoio de financiamentos externos, para a produção de um novo combustível a partir do mercado de créditos de carbono assegurado pelo Protocolo de Kyoto, e pelas diretrizes do Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). O protocolo de Kyoto foi um tratado de âmbito internacional, na qual as indústrias firmaram um compromisso de reduzir as suas emissões de gases poluentes que aumenta o efeito estufa em pelo menos 5%, relativas ao ano de 1990, entre 2008 e 2012. A Comunidade Europeia estabeleceu multas para países que não atingirem suas metas. Srivastava e Prasad (2000) listam outras vantagens com a utilização do biodiesel que são:

- É uma fonte limpa e renovável que vai gerar emprego e renda;
- Tem alto poder lubrificante e pode aumentar a vida útil do motor;
- Tem risco de explosão baixo (precisa de uma fonte de calor acima de 150 °C para explodir, facilitando assim seu transporte e armazenamento);
- Pouca emissão de partículas de carbono (O biodiesel é um éster e, por isso, tem dois átomos de oxigênio na molécula facilitando a combustão completa).

Para Vultos (2012) as óbvias vantagens apresentadas com uso de biodiesel, referentes aos benefícios ambientais, não são únicas, pois este combustível possibilita, também, a criação de empregos após e durante a sua produção. Acaba por ser responsável pelo auxílio à diminuição do êxodo rural promovendo o desenvolvimento da agricultura em zonas rurais mais desfavorecidas, dando origem a postos de trabalho, evitando assim a desertificação humana.

2.5 MATÉRIAS PRIMAS

De forma geral, pode-se afirmar que quaisquer óleos e gorduras vegetais ou animais podem ser utilizados para produção de biodiesel (ésteres alquílicos). O Brasil, devido à sua grande extensão territorial, apresenta uma ampla diversidade de oleaginosas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel. A figura 8 mostra a potencialidade de várias regiões brasileiras para a produção de matéria prima para a obtenção de biodiesel.

Figura 8: Distribuição nacional de culturas utilizadas para obtenção de óleo



Fonte: <http://brasilnatural.weebly.com/altres-recursos-naturals.htm>

Apesar desta grande diversidade de matérias-primas que podem ser utilizadas para produção de biodiesel, atualmente, cerca de 80% da produção do biodiesel brasileiro tem a soja como matéria prima - o grosso da produção restante é proveniente de sebo bovino e algodão (DIB, 2010).

O Brasil apresenta uma grande área geográfica para cultivo de várias oleaginosas que podem ser utilizadas para a produção de bicombustíveis, além de dispor de um clima tropical subtropical. Deste modo é favorável o cultivo de uma gama de matérias primas para extração de óleo vegetal (ENCARNAÇÃO, 2007).

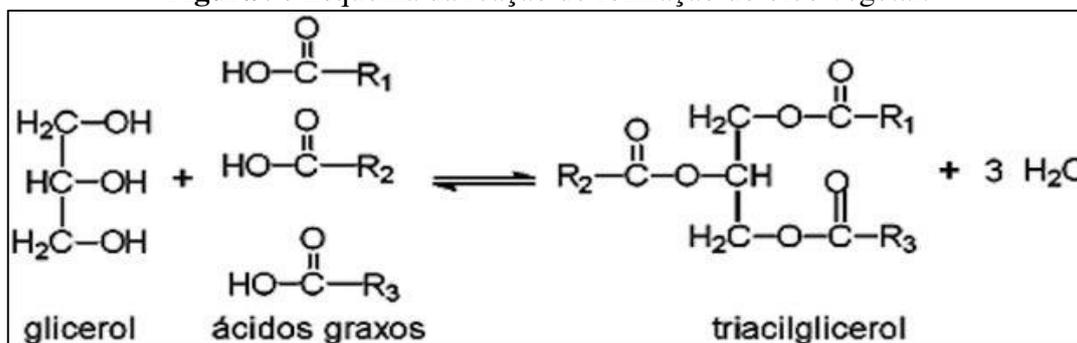
Vale ressaltar que a soja não é cultivada no Rio Grande do Norte, devido ao clima que não favorece o seu plantio, embora seja uma planta originária de clima temperado, a soja se adapta bem em uma ampla faixa de clima, que apresente temperatura média, entre 20 e 35°C. Chuvas anuais de 700 a 1.200 mm bem distribuídas preenchem perfeitamente suas necessidades hídricas. Dessa forma esse trabalho utilizou uma planta da região nordestina que se adapta ao clima, e que não necessita de muito cuidado para seu cultivo, o pinhão bravo.

2.6 COMPOSIÇÃO E ESTRUTURA DE ÓLEOS E GORDURAS

Os óleos vegetais são extraídos a partir de processos adequados de uma diversidade de vegetais chamados oleaginosas. Para Parente (2003) todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicerídeos, podem ser transformados em biodiesel.

A composição química desses óleos (Figura 9) é formada geralmente por um conjunto de compostos de glicerol, ácidos graxos (principais componentes) e resultantes de sua condensação, os ésteres.

Figura 9: Esquema da reação de formação do óleo vegetal.



Fonte: <http://educacao.globo.com/quimica/assunto/quimica-organica/oleos-gorduras-saboes-e-detergentes.html>

Esses ésteres são chamados de triglicerídeos ou triacilgliceróis e possuem cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação (ligações duplas). Além de triacilgliceróis, os óleos contêm vários componentes em menor proporção, como mono e diglicerídeos (importantes como emulsionantes); ácidos graxos livres; tocoferol (importante antioxidante); proteínas, esteróis e vitaminas (RENDA e CARNEIRO, 2007). Os óleos vegetais possuem de uma a quatro insaturações (ligações duplas) na cadeia carbônica, sendo líquidos à temperatura

ambiente; as gorduras são sólidas à temperatura ambiente, devido a sua constituição em ácidos graxos saturados (MORETTO *et al.*, 2002).

Para Fennema (2000) as gorduras animais como a banha, o sebo comestível e a manteiga, são constituídas por misturas de triacilgliceróis, que contém um número de saturações maior do que o de insaturações, conferindo-lhes maior ponto de fusão (sólidos à temperatura ambiente). De maneira análoga, os óleos por possuírem um número maior de insaturações, expressam menor ponto de fusão (líquidos à temperatura ambiente).

Sabe-se que alimentos contendo óleos e gorduras deterioram durante o armazenamento em atmosfera de oxigênio, devido à auto-oxidação. Mas quando eles são aquecidos a altas temperaturas, o processo da oxidação é acelerado, ocorrendo reações de oxipolimerização e decomposição termooxidativa. Isto também pode ser observado durante as fases de refino dos óleos vegetais (GOMES, CAPONIO e DELCURATOLO, 2003).

Segundo Hellín e Clausell (1984), as modificações e alterações dos óleos e gorduras podem ser classificadas como:

- Auto-oxidação: oxidação que ocorre a temperaturas abaixo de 100°C;
- Polimerização térmica: oxidação que ocorre a temperaturas que variam entre 200 e 300°C, na ausência de oxigênio;
- Oxidação térmica: oxidação que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização);
- Modificações físicas: modificações que ocorrem nas propriedades físicas;
- Modificações nutricionais: modificações nos aspectos fisiológicos e nutricionais dos óleos;
- Modificações químicas, que podem ser de três tipos:
 - ✓ Hidrólise dos triacilgliceróis: resultam na liberação de ácidos graxos, glicerina, mono e diglicerídeos;
 - ✓ Oxidação: ocorre nos ácidos graxos com ligações duplas;
 - ✓ Polimerização: extensa condensação de monômeros de ácidos graxos polinsaturados a altas temperaturas por períodos prolongados.

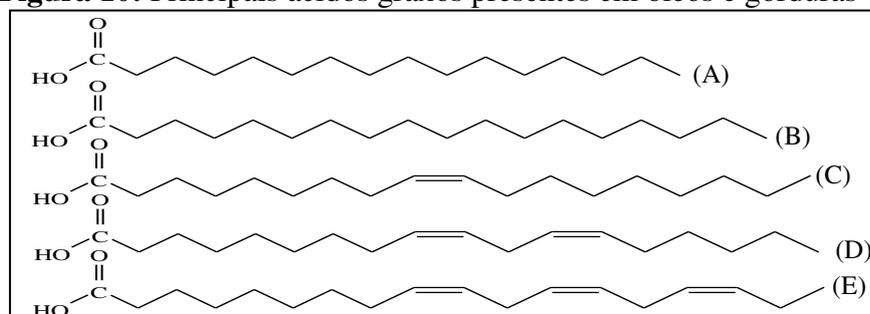
2.7 ÁCIDOS GRAXOS

São denominados ácidos graxos os ácidos carboxílicos com cadeia carbônica longa e curta. Na qual se deriva a propriedade lipossolúvel, e um grupo carboxila terminal, proporcionando características ácidas. São conhecidos ácidos graxos com comprimento de cadeia de carbonos variando entre 2 e 30, porém os mais comuns nos vegetais são aqueles que variam entre 16 e 18 átomos de carbono, enquanto que nas gorduras animais variam de 4 a 8 átomos de carbono.

A presença ou não de insaturações (duplas ligações na cadeia hidrocarbônica) classifica-os como: saturados, apenas ligações simples, e insaturados aqueles que possuem uma (monoinsaturados) ou mais de uma (poliinsaturados) insaturações na molécula. Além disso, a grande maioria dos ácidos graxos naturais não apresenta ramificações e contêm um número par de carbonos devido à rota bioquímica de síntese (RAMALHO e SUAREZ, 2013).

Para Ramalho e Suarez (2013) os ácidos graxos diferem entre si pelo número de carbonos da cadeia e também pelo número de insaturações. Nota-se que usualmente as ligações duplas apresentam-se como isômero *cis* e quando o ácido é poli-insaturado, ou seja, tem mais de uma ligação dupla na cadeia, existe um carbono com hibridação sp^3 entre as ligações duplas. A Figura 10 mostra os principais ácidos graxos existentes na natureza, os quais estão presentes na maioria dos óleos e gorduras sendo que: (I) Saturados (A) Palmítico com 16 carbonos, (B) Esteárico com 18 carbonos, (II) Insaturados com 18 carbonos, (C) Oléico com uma ligação dupla, (D) Linoléico com duas ligações duplas, (E) Linolênico com 3 ligações duplas.

Figura 10: Principais ácidos graxos presentes em óleos e gorduras



Fonte: Ramalho e Suarez, 2013.

Assim, as propriedades físicas dos ácidos graxos e dos compostos que os contenham são largamente determinadas pelo comprimento e pelo grau de insaturaçãoda

cadeia hidrocarbônica dos mesmos. A cadeia hidrocarbônica apolar é a responsável pela insolubilidade dos ácidos graxos na água. Logo, quanto maior a cadeia do ácido graxo e menor o número de duplas ligações, menor a solubilidade em água. De outro modo, o ponto de fusão aumenta com o número de átomos de carbono e diminui com o número de insaturações de ácidos graxos que compõem o óleo ou gordura. Fatores como a isomeria ou polimorfismo das estruturas destes compostos são responsáveis por tais observações (GUNSTONE, 2004).

A composição química de ácidos graxos do triglicerídeo é bastante importante visto que influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão e a estabilidade térmica, permitindo assim prever, o comportamento de cada óleo ou gordura e de seus derivados (DOMINGOS, 2005).

2.8 PINHÃO BRAVO

Entre as várias espécies com potencial de serem exploradas como fonte de óleo para produção de energia alternativa, incluem-se as do gênero *Jatropha*, sendo mais citada a *Jatropha curcas* L., denominada pinhão-manso (ARRUDA *et al.*, 2004; FRANCIS, EDINGER e BECKER, 2005) existem outras duas espécies que são o pinhão-bravo [*Jatropha mollissima* (Pohl) Baill] (figura 11) e o pinhão roxo (*Jatropha gossypifolia* L.). Ocorre naturalmente no Nordeste brasileiro, devido as suas adaptações nas condições climáticas da região. São comumente encontradas vegetando em vários estados brasileiros, em áreas semiáridas se revestem de elevada importância pelas possibilidades de fácil cultivo, adaptação a solos pouco férteis, degradados e pela tolerância à seca (ALBUQUERQUE e ANDRADE, 2002).

Do ponto de vista químico, *Jatropha* caracteriza-se pela presença de substâncias pertencentes a vários grupos químicos, tais como flavonoides, ligninas e cianogeros (WEBSTER, 1994). Essas espécies do gênero *Jatropha* (*Euphorbiaceae*) são uma rica fonte de diterpenoides macrocíclicos. Alguns desses constituintes possuem atividades biológicas incluindo propriedades antibactericidas e anticâncer (DAS *et al.*, 2009).

A *Jatropha* (*Euphorbiaceae*) tem cerca de 175 tipos de plantas suculentas, arbustos e árvores. As espécies do tipo *Jatropha* são conhecidas por serem muito tóxicos os principais componentes são: saponinas, taninos, lectinas, fitato, ésteres de forbol, alcalóides, e proteases com efeitos antinutricionais, que podem ter atividades medicinais ou, em certas condições, serem tóxicas (FERREIRA *et al.*, 2011). A

Jatropha apresenta grande importância econômica, principalmente pela presença de várias espécies referidas por seus usos medicinais ou ornamentais, também é empregado como cercas-vivas, em varias partes do mundo, especialmente na África (WATT e BREYER-BRANDWIJK. 1962).

Dentre as espécies da *Jatropha* foi utilizado nesse trabalho o pinhão bravo (figura 11) (*Jatropha mollissima* Muell. Arg.) planta do semiárido brasileiro que vegeta com muita frequência, em alta densidade, em áreas degradadas da caatinga, possuindo frutos deiscentes, ou seja, abrem ao amadurecer e apresenta folhagem caduca no período de seca da região, apresenta folhas grandes e caule de cor clara com cascas finas e esfoliantes. Suas inflorescências são compostas por flores amarelas com manchas avermelhadas (SILVA *et al.*, 2012). Esta espécie possui carência no que se refere a trabalhos explorativos sobre seu potencial, sistemática e taxonomia, sendo estudada basicamente por estudos fitossociológicos (MARACAJÁ *et al.*, 2003; ARRUDA *et al.*, 2004).

Além de ter um papel fundamental na produção de mel, pois os principais polinizadores do pinhão-bravo são as abelhas sem ferrão *Trigonaspinipes* (arapuá) e as abelhas da tribo Euglossini (*Eulaema nigrita*). O látex dessa planta é utilizado como fonte de resina pelas abelhas. Recomenda-se o plantio dessa espécie para complementar a quantidade de recursos florais disponíveis às abelhas. Além disso, o pinhão-bravo é ornamental e pode ser utilizado no paisagismo urbano é muito importante na produção de biodiesel, uma vez que é uma planta não comestível e não vai causar concorrência no alimento humano (SILVA *et al.*, 2012).

Figura 11: Pinhão bravo



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

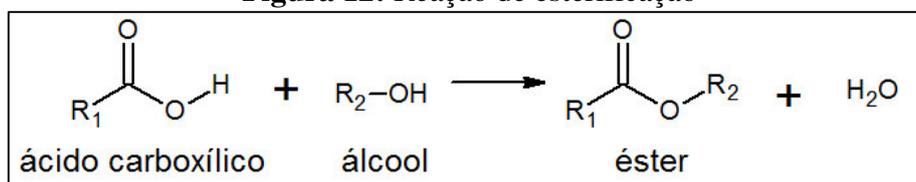
2.9 PROCESSOS DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL

O processo mais comum de produção de biodiesel é a transesterificação utilizando catalisadores básicos homogêneos (KÖRBITZ,1999). Mais recentemente vem sendo estudado também o processo de hidroesterificação, o qual permite a utilização de qualquer matéria prima (óleos e gorduras vegetais e animais e óleos e graxas residuais) independente da acidez e da umidade. Há ainda outros processos para produção de biodiesel tais como craqueamento térmico, transesterificação enzimática, transesterificação supercrítica, e esterificação de borras ácidas. (ENCARNAÇÃO, 2007).

Um processo alternativo possibilita o uso desses materiais graxos, a esterificação. A reação de esterificação (Figura 12) é um processo reversível, onde um ácido graxo reage com um álcool, produzindo como únicos produtos éster e água. Na reação de esterificação não há formação de glicerina. Quando processada em temperatura ambiente, esta reação pode ser lenta, entretanto o emprego de aquecimento e/ou catalisador, que pode ser recuperado ao final da reação, se tornam úteis para que o equilíbrio da reação seja estabelecido mais rapidamente (GARCILASSO *et al.*, 2012).

O éster obtido pode reagir com a água formada no processo (hidrólise do éster), gerando novamente o ácido graxo e álcool; porém essa reação inversa é mais lenta. Por isso, após a reação há necessidade de separar o éster da água. A reação a seguir indica o processo de esterificação, onde um ácido graxo reage com um álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador, formando um éster e água; e a reação inversa, a hidrólise do éster (FREITAS *et al.*, 2009).

Figura 12: Reação de esterificação



Fonte: <http://desconversa.com.br/quimica/como-aprender-reacao-de-esterificacao-de-uma-vez-por-todas-para-o-seu-vestibular/>

A reação de esterificação o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) como a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.

A esterificação pode ser utilizada para aumentar o rendimento de ésteres, quando o óleo vegetal ou a gordura utilizada apresentam acidez elevada. Esse processo pode estar relacionado, por exemplo, a uma etapa de pré-neutralização para a remoção de resíduos de ácidos graxos livres (SILVA, 2008).

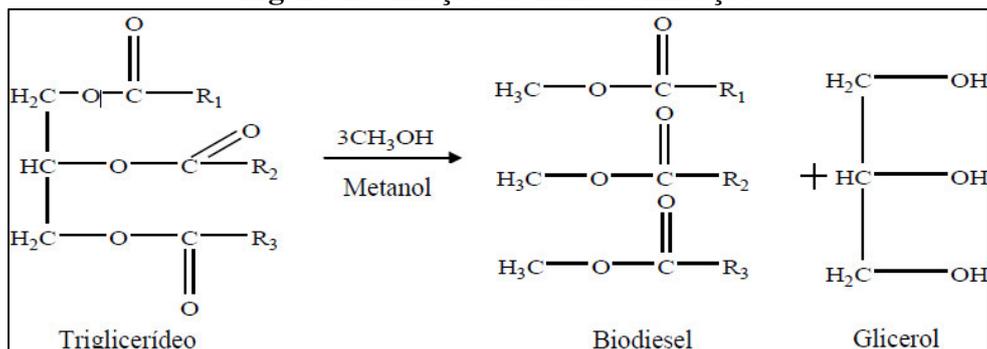
A técnica da esterificação para produção de biodiesel foi aperfeiçoada por ARANDA e ANTUNES (2005). A matéria prima utilizada neste processo foi o resíduo proveniente do refino do óleo de palma, ao contrário da transesterificação, que não emprega resíduos. A empresa AGROPALMA, em Belém (PA), se destaca por ser a primeira fábrica no mundo a utilizar um catalisador heterogêneo para produção de biodiesel através do licenciamento da patente PI03011038.

De acordo com Lima (2004), a taxa de conversão do ácido graxo em ésteres está diretamente relacionada com a maneira como a reação é conduzida, bem como com as condições do processo. Os principais fatores que influenciam a esterificação são: qualidade da matéria prima, temperatura reacional, razão molar álcool/ácido graxo e concentração de catalisador.

O processo de transesterificação via catalisa alcalina (Figura 13) é usado quando a quantidade de ácidos graxos livres não é elevada, pois o alto teor desses ácidos favorece as reações de saponificação, diminuindo assim a eficiência da conversão. Trata-se do processo mais atrativo industrialmente para produção de biodiesel, devido ao catalisador básico ter baixo custo, ser mais eficiente, menos corrosivo, mais rápido e requerer menores temperaturas de reação. Entretanto, possui problemas quanto à separação de fases (BENEVIDES, 2011).

As bases mais empregadas nesse processo são o hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio, e os alcóxidos que podem ser os metóxidos de sódio ou metóxidos de potássio. Os alcóxidos são os catalisadores mais ativos, pois conduzem o processo com rendimentos elevados e reduzido tempo reacional (cerca de 30 minutos é suficiente).

No entanto, como estes catalisadores são consumidos pela saponificação, é necessário controlar o teor de água no álcool e no óleo. A utilização dos hidróxidos de sódio e de potássio como catalisadores é uma boa alternativa aos alcóxidos, apesar de serem menos ativos, sendo possível alcançar as mesmas conversões, desde que a quantidade de catalisador seja aumentada (BENEVIDES, 2011).

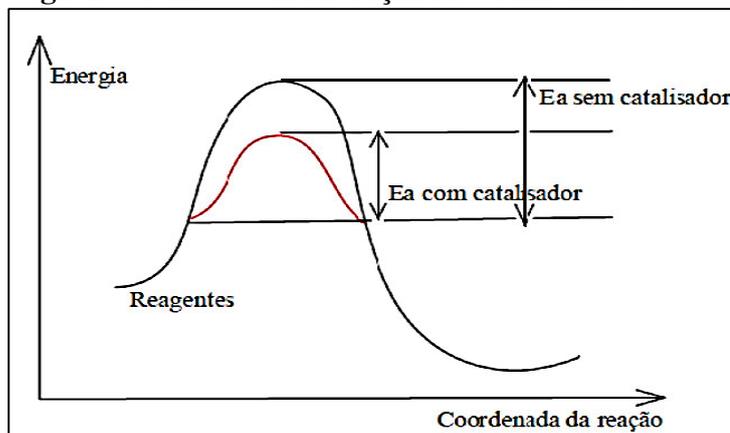
Figura 13: Reação de transesterificação

Fonte: Targino, 2013

2.10 CATALISADORES

A catálise pode ser apresentada como o conjunto dos processos e conhecimentos que se tem para aumentar a velocidade das reações químicas ou modificar o caminho delas, sem usar radiações ou alteração de parâmetros reacionais clássicos de temperatura, pressão e concentração. Daí infere-se que o uso de catalisadores, considerado como uma das variáveis (além da temperatura, pressão, composição e tempo de contato), permite controlar a velocidade e direção de uma reação química (CARREÑO *et al.*, 2004).

Os catalisadores permitem que as reações ocorram com maior rapidez, ao diminuir a energia de ativação necessária conforme ilustrado na Figura 14, fornecendo um caminho alternativo para a reação. Embora as reações catalisadas ocorram mais rapidamente, o catalisador não afeta a composição de equilíbrio da reação, sendo ambas as reações – direta e indireta – aceleradas no caminho catalisado, deixando, assim, a constante de equilíbrio inalterada (ATKINS, 2006).

Figura 14: Caminhos da reação com catalisador.

Fonte: <http://quimicaevestibular.com.br>

Um catalisador deve ser ativo, seletivo, estável em relação às condições térmicas do processo e à natureza do substrato, suficientemente resistente ao atrito, pouco friável, possuir uma atividade longa (vida útil longa) e se, por qualquer fenômeno, perdê-la, ser possível restaura-la ao nível inicial, economicamente, por meio de uma reação química facilmente exequível (CIOLA, 1981).

No que se refere ao tipo de catalisador, a reação de transesterificação pode ser conduzida tanto com catalisadores homogêneos quanto com heterogêneos, sendo que a catálise homogênea é mais comum e a mais utilizada. Esta catálise apresenta problemas de processo, como a dificuldade de separação entre o catalisador e o produto na mistura reacional (ALVES, 2012).

Neste tipo de catálise, os reagentes e o catalisador utilizados na reação química encontram-se na mesma fase, proporcionando melhor interação entre os elementos reacionais e, por consequência, melhor rendimento da conversão dos reagentes em produtos. A reação de transesterificação de óleos vegetais na presença de catalisadores alcalinos homogêneos é uma reação relativamente simples e eficiente, que pode ocorrer à pressão atmosférica e temperaturas amênas (DEMIRBAS, 2008).

Catalisadores homogêneos proporcionam velocidade de reação muito mais rápida do que catalisadores heterogêneos na transesterificação. No entanto, é necessária uma grande quantidade de água para transferir os catalisadores a partir da fase orgânica para a fase aquosa. Dentre os catalisadores homogêneos mais utilizados, estão os hidróxidos de sódio e potássio (ZANETTE, 2010). A formação de sabões é uma reação secundária indesejável porque o catalisador é parcialmente consumido, diminuindo assim o rendimento da reação e dificultando os passos seguintes de separação e purificação. A retirada deste catalisador é tecnicamente difícil e agrega maior custo ao produto final (ZANETTE, 2010).

Portanto, tem-se uma maior dificuldade para separar catalisadores homogêneos. Assim, uma estratégia para contornar alguns dos problemas listados na síntese do biodiesel via catálise homogênea (ácida ou básica), pode ser a condução dessa síntese em meio reacional heterogêneo (DALL'OGGIO *et al.*, 2014).

A catálise heterogênea é caracterizada pela apresentação de fases distintas, na qual em uma delas está o reagente e na outra se encontra o catalisador. Reagentes e produtos, que se encontram nas fases líquida ou gasosa, permanecem ligados a uma superfície sólida (catalisador) em decorrência de interações covalentes ou ainda por meio de adsorção. Assim, a separação do produto formado em relação ao catalisador

pode ser realizada mais facilmente, quando se leva em comparação essa etapa frente à catálise homogênea. (ATKINS, 2006).

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores em potencial para a produção do biodiesel (CORDEIRO *et al.*, 2011). Ainda segundo Cordeiro e colaboradores, tais catalisadores podem ser divididos nas seguintes categorias: zeólitas, óxidos e sais inorgânicos, compostos de coordenação e líquidos iônicos, resinas trocadoras de íons, ácidos e bases orgânicos, e materiais lamelares (que incluem hidroxissais lamelares, carboxilatos lamelares, hidróxidos duplos lamelares e 21 óxidos estruturados oriundos da calcinação controlada de hidróxidos duplos lamelares).

A aplicação deste tipo de catalisador reduz o capital e o custo do processo, tornando-o mais simples. Além disso, estes catalisadores ácidos oferecem uma atmosfera livre de corrosão, dispensando a lavagem do produto para eliminação do ácido e podem ser reciclados após o uso. Na maioria das vezes, a pureza do produto e o rendimento são maiores e podem ser empregadas em meio aquoso e não aquoso (REZENDE *et al.*, 2005).

A utilização desses catalisadores facilita a purificação da glicerina e a reutilização do álcool utilizado em excesso na síntese. Assim, essa rota ecológica de produção de biodiesel oferece vantagens sobre as catálises homogêneas (BENEVIDES, 2011).

Para Souza (2010) o catalisador heterogêneo possui algumas vantagens tanto econômicas quanto ambientais quando comparada com a catálise homogênea, como:

- Minimização dos custos relacionados aos processos de separação e purificação;
- Reutilização do catalisador;
- Poucos problemas com rejeitos;
- Alta estabilidade térmica;
- Fácil manuseio;
- Maior seletividade perante vários tipos de reações

A principal restrição encontrada com relação ao emprego de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel, é que este tipo de catalisador não se apresenta tão ativo quanto aos catalisadores homogêneos e em sua maioria, necessitam

de condições experimentais mais severas ou maior tempo de reação para alcançar valores de conversão parecidos com os obtidos no processo homogêneo (ZANETTE, 2010).

Atualmente, muitos esforços estão sendo direcionados para a síntese de catalisadores sólidos visando sua reutilização nos processos reacionais bem como para a produção de materiais que sejam menos agressivos ao ambiente (BRAGA *et al.*, 2012). A par disso, vários sólidos têm sido propostos como potenciais catalisadores passíveis de serem utilizados na síntese do biodiesel (DALL’OGLIO *et al.*, 2014), os quais se destacam pela natureza de sítios ácidos ou básicos presentes na estrutura (CORDEIRO *et al.*, 2011).

2.11 PENEIRAS MOLECULARES

A definição de peneiras moleculares pode ser descrita como sólidos porosos que apresentam elevada capacidade de adsorção e troca iônica, capazes de distinguir moléculas por suas dimensões e geometrias (FASOLO, 2006). O termo peneira molecular foi proposto por McBain em 1932, visando definir sólidos que se comportavam como “peneiras” em nível molecular, separando componentes de uma mistura com base nas diferenças de tamanho e forma das moléculas (FASOLO, 2006).

As peneiras moleculares substituídas despertam grande interesse devido sua acidez, atividade catalítica e seletividade, que podem ser controladas pela natureza e concentração dos elementos incorporados a estrutura (LOK, MARCUS, FLANIGEM, 1987). As peneiras moleculares, substituídas ou não, apresentam propriedades que variam de acordo com o procedimento da síntese e do tipo de estrutura.

Materiais porosos, conforme definição estipulada pela União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC), podem ser reunidos em três classes, que classifica apenas a estrutura, independente da composição química, esta utiliza o código de três letras como, por exemplo, CHA para a chabazita. As peneiras moleculares também podem ser classificadas de acordo com o tamanho do poro, como pode ser visualizado na Tabela 1.

Tabela 1: Classificação de materiais porosos segundo a IUPAC

Diâmetro de Poro	Classificação IUPAC
D < 2,0 nm	Microporoso
2,0 ≤ d ≤ 50,0 nm	Mesoporoso
D > 50,0 nm	Macroporoso

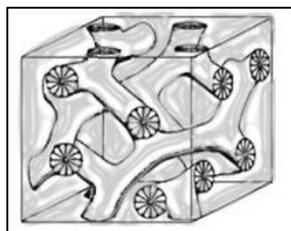
Um exemplo conhecido de peneira molecular é a zeólita, cuja classificação se enquadra em microporosa. Já um exemplo de peneira molecular mesoporosa o KIT-6. Quanto a um exemplo de peneira macroporosa, tem-se a MCM-9.

Devido à sua elevada área superficial, os materiais mesoporosos são considerados uma boa escolha para suporte de material catalítico. Entre os vários materiais mesoporosos, a sílica mesoporosa é vista com bastante interesse devido às suas promissoras propriedades físicas e químicas (MORANTE *et al.*, 2009). Os catalisadores sólidos utilizados no decorrer do presente trabalho foram preparados a partir de sílicas mesoporosas KIT-6.

A sílica, ou dióxido de silício, de fórmula geral SiO_2 , consiste de grupos siloxanos ($\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$) em seu interior, e de grupos silanóis ($\text{Si} - \text{OH}$) em sua superfície, sendo eles os responsáveis pela reatividade da sílica (AIROLDI, 2000). Estes grupos conferem à sílica suas propriedades polares, os quais são considerados sítios de adsorção eficientes podendo ser hidratados pelas moléculas de água.

A sílica tem como forma mais comum a sílica sintética (SiO_2) sendo um material amorfo e com uma acidez bastante fraca, apresentando alguns grupos SiOH (FIGUEIREDO e RIBEIRO, 2007). As sílicas mesoporosas com uma estrutura tridimensional cúbica $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ (figura 15) (KIM *et al.*, 2005) apresentam particular interesse uma vez que permite um acesso mais direto aos poros da sílica por parte das moléculas, sem que exista um bloqueio de poros tão elevado como acontece em outras estruturas (KUMARESAN *et al.*, 2009). Um exemplo deste tipo de estrutura é a sílica mesoporosa KIT-6, que exhibe poros que podem possuir diâmetros superiores a 5nm (KIM *et al.*, 2005) (Figura 15).

Figura 15: Estrutura tridimensional cúbica $\text{Ia}\bar{3}\text{d}$ (KIT-6).



Fonte: CHESNE *et al.*, (2000)

O KIT-6 possui estrutura semelhante à encontrada no MCM-48, porém apresenta algumas vantagens: microporos complementares com cerca de 1,8nm que interligam os mesoporos (QIAN *et al.*, 2012), maior estabilidade hidrotérmica (FALAHATI *et al.*,

2011) e maior diâmetro de poro (KUMARESAN *et al.*, 2010), o que confere ao material maior aplicabilidade. A estrutura em 3D do KIT-6 e a sua resistência ao bloqueio dos seus poros (KARTHIKEYAN e PANDURANGAN, 2012), o torna um excelente candidato a adsorção e atividade catalítica. O KIT-6 por possuir acesso fácil e direto que facilita a inserção ou difusão de espécies sem o seu bloqueio (JEREMY *et al.*, 2008) é um excelente candidato para aplicações catalíticas. (KALBASI e MOSADDEGH, 2012).

Devido à natureza inerte do material a base de sílica mesoporosa como o KIT-6, tem sido feita a sua funcionalização com diversos metais. Podem-se destacar os trabalhos de (BOULAOUED *et al.*, 2012; HUSSAIN *et al.*, 2013), que utilizaram como metais o Mo (molibdênio) e Fe (ferro), MoKIT-6, FeKIT-6 e Mo-FeKIT-6, Ti(Titânio) TiKIT-6 como novos tipos de catalisadores heterogêneos.

Nesse trabalho o metal incorporado no catalisador foi o La (Lantânio). A utilização do lantânio em processos catalíticos foi estudada desde os anos 80 por Kilbourn (1998), quando catalisadores de terras raras foram utilizados no craqueamento do petróleo mostrando-se bastante eficientes. Um estudo específico feito por Carvajal, Chu e Lunsford (1990) foi a modificação de diferentes tipos zeolíticos com cátions de terras raras na reação de craqueamento do n-hexano, Zhou *et al.*, (2007), utilizou lantânio e outras terras raras para modificar a SBA-15 na reação de oxidação de ciclohexeno e observou que o material usado poderia ser muito útil em catálise heterogênea na oxidação de olefinas. (WAHLEN *et al.*, 2007).

Os catalisadores mesoporosos são sintetizados através do método sol-gel que requer, para além do uso de uma fonte de sílica, o uso de um surfactante, que irá atuar como um agente estruturante, o agente surfactante é um copolímero tribloco com carácter anfifílico, o que leva à formação de micelas em meio aquoso. A fonte de sílica adicionada à solução sofre hidrólise, a qual pode ser catalisada ácida ou basicamente originando um polímero tridimensional (WAN, SHI e ZHAO, 2007).

2.12 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DE MATERIAIS

2.12.1 ANÁLISE TÉRMOGRAVIMÉTRICA

De acordo com Canevarolo (2007), a análise térmica é definida como “um grupo de técnicas por meio das quais uma propriedade, física, de uma substância ou seu

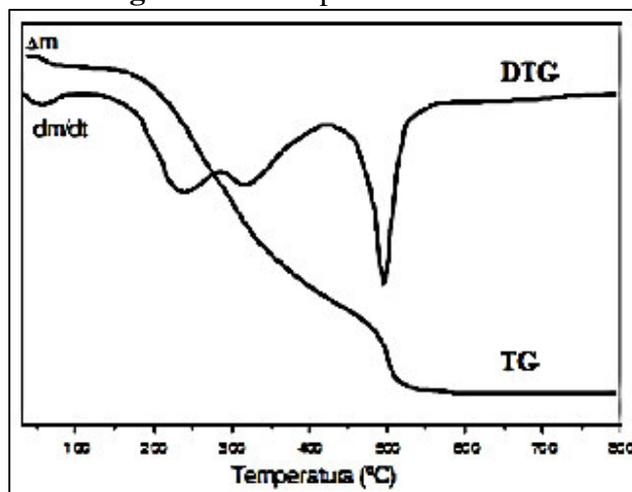
produto de reação é medido em função da temperatura, enquanto essa substância é submetida a um programa controlado de temperatura”.

A análise térmica envolve todos os métodos em que são realizadas medidas de uma propriedade, que é dependente da temperatura. Sendo esta aumentada ou reduzida, ou ainda varia com o tempo, a uma temperatura fixa. Dentre as técnicas térmicas, a termogravimetria (TG/DTG) e a calorimetria exploratória diferencial são comumente empregadas para a análise térmica de matérias (SANTOS, 2012).

Na área de catálise as técnicas mais empregadas são: termogravimetria (TG) derivada da termogravimetria (DTG). A análise térmica através da TG é um experimento que permite avaliar a perda de massa de uma determinada substância em um ambiente que é aquecido ou resfriado a uma taxa controlada, tendo como variáveis o tempo e/ou temperatura (KEATTCH e DOLLIMORE, 1975). O equipamento utilizado para este experimento é denominado termo balança. Os resultados obtidos são apresentados nas formas das curvas TG e DTG.

Da análise TG se obtém um gráfico de perda de massa no eixo da ordenada versus temperatura ou tempo no eixo da abscissa. A partir da derivada da curva TG se obtém a curva DTG, que em outras palavras dá ideia da taxa de perda de massa em função da temperatura ou do tempo. Na curva DTG podem ser visualizados com boa aproximação o início e o término de cada evento de perda de massa. As curvas da figura 16 são denominadas de curvas termogravimétricas. Fornecem informações sobre a estabilidade térmica da amostra, a composição e estabilidade dos compostos intermediários e do produto final.

Figura 16:Exemplo de TG e DTG.



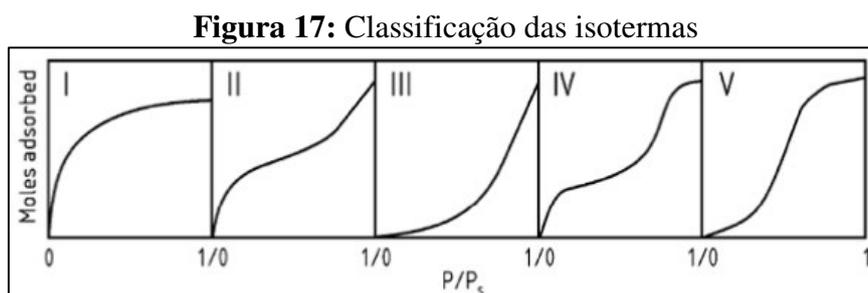
Fonte: SANTOS (2012)

Neste trabalho, foi utilizado a análise térmica para se estudar as melhores condições de calcinação para remoção do direcionador orgânico dos catalisadores sintetizados. Sabe-se que altas temperaturas favorecem uma rápida eliminação das moléculas do direcionador, porém pode causar a destruição da estrutura ordenada de sílica dos materiais mesoporosos. O estudo das ótimas condições de tempo e temperatura durante a etapa de calcinação torna-se uma etapa decisiva para a obtenção de um material de alta qualidade (QUINTELLA, 2009).

2.12.2 ANÁLISE DAS DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

O termo BET refere-se ao sobrenome de seus autores (Brunauer, Emmet, Teller, 1938). Este modelo representa uma complementação ao modelo de Langmuir, assumindo a possibilidade de que uma camada é capaz de produzir sítios de adsorção gerando a deposição de uma camada sobre a outra. Dessa forma, cada molécula adsorvida na superfície do adsorvente proporciona um segundo sítio, para uma segunda camada de moléculas, e assim por diante (CLARK, 2010).

Pela classificação de BRUNAUER, EMMET, TELLER (1938), as isotermas podem ser divididas em cinco tipos, conforme Figura 17.



Fonte: BRUNAUER, EMMET, TELLER (1938).

As isotermas de adsorção de nitrogênio para cada material específico, segundo a classificação da IUPAC, podem ser descritas como:

- Tipo I: Isotherma típica de materiais microporosos onde a adsorção se dá a baixas pressões devido a forte interação entre as paredes porosas e o adsorbato. Podem ser obtidas por adsorção química. Quando a adsorção física produz isotermas do tipo I, indica que os poros são microporosos e que a superfície exposta reside somente

dentro dos microporos, os quais, uma vez cheios com o adsorbato, deixam pouca ou nenhuma superfície para adsorção adicional.

- Tipo II: nesse tipo de isoterma a baixas pressões relativas ocorre a formação de uma monocamada de moléculas adsorvidas. São encontradas quando a adsorção ocorre em materiais porosos ou com poros de grande diâmetro. O ponto de inflexão ocorre quando a primeira camada de cobertura ficar completa. Com o aumento da pressão relativa, o sólido ficará coberto de diversas camadas até que na saturação seu número será infinito.
- Tipo III: são caracterizadas, principalmente, por calores de adsorção inferiores ao calor de liquefação do adsorbato. Conforme a adsorção procede, a adsorção adicional é facilitada porque a interação do adsorbato com a camada adsorvida é maior do que a adsorção com a superfície do adsorvente.
- Tipo IV: ocorrem em materiais mesoporosos. Neste caso ocorre inicialmente a cobertura de uma monocamada. O segundo degrau de adsorção indica a adsorção na faixa dos mesoporos. Normalmente esse tipo de isoterma apresenta um “loop” de histerese, ou seja, a isoterma não segue o mesmo caminho para a adsorção e dessorção.
- Tipo V: ocorrem quando existe pouca interação entre o adsorvente e o adsorbato, como no tipo III. Entretanto, o tipo V está associado a estruturas porosas que produzem o mesmo degrau que nas isotermas de tipo IV.

2.12.3 CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA AO ESPECTRÔMETRO DE MASSAS (GC/MS)

Durante as duas últimas décadas, demonstrou-se que um dos métodos mais eficientes para o estudo da composição química de óleo natural é a cromatografia gasosa acoplada ao espectrômetro de massa (CG/MS). É um método muito adequado para a identificação devido aos componentes do óleo ser compostos voláteis de baixo peso molecular (<300 Dalton; aproximadamente $4,98 \times 10^{-25}$ kg/mol). O óleo essencial é injetado no cromatógrafo, sem nenhum tratamento prévio, o qual elimina possíveis modificações na composição da amostra ou na estrutura de seus constituintes devido ao pré-tratamento. Não se eliminam as alterações ocasionadas pela temperatura da análise, que pode afetar componentes termossensíveis.

No cromatógrafo, os componentes do óleo essencial se separam e, em seguida, penetram no espectrômetro de massas, que permite registrar o correspondente espectro de cada uma das substâncias separadas. Os constituintes do óleo essencial são identificados por comparação aos diferentes padrões de fragmentação que se observam em seus espectros de massas presentes em bibliotecas de espectros, onde se relaciona os espectros obtidos das análises com os do banco de dados das bibliotecas. Existem bases de dados, como a biblioteca Adams, com os espectros de massas de muitos componentes (SERAFINI, BARROS e AZEVEDO, 2002).

A cromatografia gasosa consiste numa fase móvel e uma fase estacionária, onde a fase móvel é um gás (geralmente He, N₂ ou H₂) e a fase estacionária é geralmente um líquido não-volátil, podendo ser também um sólido. Na cromatografia gasosa, o constituinte gasoso (ou líquido volátil) é transportado pela coluna por uma fase móvel gasosa, chamada gás de arraste (STEFFENS, 2010).

Para Steffens (2010) A escolha do gás de arraste depende do detector e da eficiência e velocidade de separação desejada. De maneira geral, a cromatografia gasosa é aplicável para a separação e análise de misturas cujos constituintes tenham pontos de ebulição de até 300°C e que sejam termicamente estáveis. Uma amostra líquida volátil ou gasosa é injetada por um septo (disco de borracha ou de silicone) dentro de uma câmara aquecida, na qual ela se evapora rapidamente.

O vapor é arrastado na coluna pelo gás de arraste e os constituintes separados fluem pelo detector, cuja resposta é mostrada num computador ou registrador. A coluna deve estar aquecida o bastante para proporcionar uma pressão de vapor suficiente para que os constituintes sejam eluídos num tempo razoável. O detector é mantido numa temperatura superior à da coluna, logo todos os constituintes serão gasosos (HARRIS, 2001).

Muitos cromatógrafos são equipados com um controle eletrônico programável do gás de arraste que entra na coluna. Aumentando a pressão de entrada aumenta-se a vazão da fase móvel e assim o tempo de retenção diminui. Em alguns casos, a pressão programada pode ser usada em vez da temperatura programada para reduzir os tempos de retenção dos últimos componentes que saem da coluna. No final de uma corrida, a pressão pode ser reduzida ao seu valor inicial de uma forma muito rápida para a próxima corrida. Dessa forma não há perda de tempo com a espera do esfriamento da coluna quente antes da próxima injeção. A pressão programada é muito útil para constituintes termolábeis que não suportam altas temperaturas. A pressão programada

pode economizar muito tempo entre as injeções se a temperatura permanecer constante (HARRIS, 2001).

O espectrômetro de massa é um detector potente para as análises qualitativa e quantitativa de constituintes em cromatografia gasosa ou líquida. Na espectrometria de massa, as moléculas gasosas são ionizadas, geralmente para formar cátions, aceleradas por um campo elétrico e separadas de acordo com a sua massa. O processo de ionização, geralmente, confere energia suficiente para quebrar a molécula numa variedade de fragmentos. Um espectro de massa é um gráfico que mostra a abundância relativa de cada fragmento que atinge o detector do espectrômetro de massa. (STEFFENS, 2010).

2.12.4 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO DO ÓLEO E DOBIODIESEL

A espectroscopia na região do infravermelho engloba os fenômenos associados à absorção e à emissão de energia radiante. O espectro na região do infravermelho é usualmente dividido em três regiões do espectro eletromagnético: Infravermelho próximo (NIR), infravermelho médio por transformada de Fourier (FT-IR) e Infravermelho distante (MIR). A Tabela 2 mostra a frequência e números de onda nas regiões espectrais do infravermelho (SKOOG, HOLLER, CROUCH, 2009; SUN, 2009; ALISKE, 2010; CORREIA, 2012).

Tabela 2: Regiões espectrais do infravermelho

Região	Número de onda (cm ⁻¹)	Comprimento de onda (nm)	Região em frequência (Hz)
NIR	12.800 – 4.000	780 – 2.500	3,8x10 ¹⁴ a 1,2x10 ¹⁴
FT-IR	4.000 – 400	2.500 – 5.000	1,2x10 ¹⁴ a 6,0x10 ¹²
MIR	200 – 10	5.000 – 100.000	6,0x10 ¹² a 3,0x10 ¹¹

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica analítica não-destrutiva que permite a determinação rápida, direta e segura de diversas propriedades, sem pré-tratamento da amostra. Procedimentos que fazem uso dessa técnica são usados na indústria do petróleo para determinação de propriedades físicas e químicas de combustíveis e correntes industriais, e também para controlar a qualidade do biodiesel e de suas misturas com ecodiesel.

Segundo Oliveira *et al.*, (2012) a análise de espectroscopia de absorção no infravermelho pode ser utilizada em estudos de oxidação de biodiesel. Lira (2010) anteriormente já havia estudado o emprego desta técnica e junto a calibração multivariada para o monitoramento de estabilidade e qualidade do biodiesel, demonstraram que modelos de calibração multivariada baseados em PLS, iPLS e MLR-SPA.

2.12.5 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H^1) E DE CARBONO (C^{13}).

Os núcleos de alguns elementos químicos e seus isótopos comportam-se como ímãs girando em torno de um eixo, como por exemplo, o hidrogênio comum e o carbono 13. Nestes, quando em campo magnético muito forte, irradiados por energia eletromagnética os seus núcleos podem absorver energia cujo processo é chamado ressonância magnética nuclear. A ressonância magnética nuclear (RMN) possibilita estudar os núcleos de uma estrutura e os compostos na sua vizinhança. (SOUSA, 2015).

O RMN é um método amplamente utilizado para a determinação estrutural. Pode ser aplicado na quantificação do rendimento da reação de esterificação de ácidos graxos. Fornece dados referentes aos deslocamentos químicos de prótons e/ou de carbono dos átomos presentes nos triglicerídeos e ésteres, permitindo assim comprovar que a reação ocorreu e quantificar a extensão da reação de esterificação (HORST *et al.*, 2009; RANGEL e NASCIMENTO, 2011).

O método de análise é pelos os spins dos núcleos que podem ser excitados pela absorção de ondas de rádio. Há diversos elementos que podem absorver tais ondas. O hidrogênio comum (1H) é um deles. O 1H é o isótopo do hidrogênio com massa 1 que se diferencia dos outros isótopos do hidrogênio, como o isótopo do hidrogênio deutério (2H) e do hidrogênio trítio (3H). Quando o próton é colocado em um campo magnético externo pode assumir uma das duas vias, a favor do campo (no sentido do campo), energia mais baixa, ou contra o campo (em sentido oposto), energia mais alta. Estes estados de energia diferentes possibilitam a espectrometria (VOLLHARDT e SCHORE, 2004).

A quantificação por RMN de carbono (RMN ^{13}C) é potencialmente mais útil, muito embora a porcentagem do carbono treze (^{13}C) seja somente de 1,1% na natureza. Aqui o RMN ^{13}C será identificado com picos singletto, diferentes dos RMN H1 que

apresenta misturas de picos de intensidades e deslocamentos químicos diferentes (singletos, dupletos, tripletos, etc.).

Ainda que raro o carbono treze, a análise por RMN ^{13}C tem vantagens, por justamenteser de pouca porcentagem, em não ocorrer acoplamento carbono-carbono. Portanto, esta técnica, combinado com o RMN de hidrogênio, facilita a identificação de compostos. Logo, a análise do RMN é de grande importância para a química orgânica (VOLLHARDT e SCHORE, 2004).

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a viabilidade técnica do biodiesel do óleo das sementes do pinhão bravo (*Jathophamollisima*) a partir da reação de transesterificação e esterificação.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

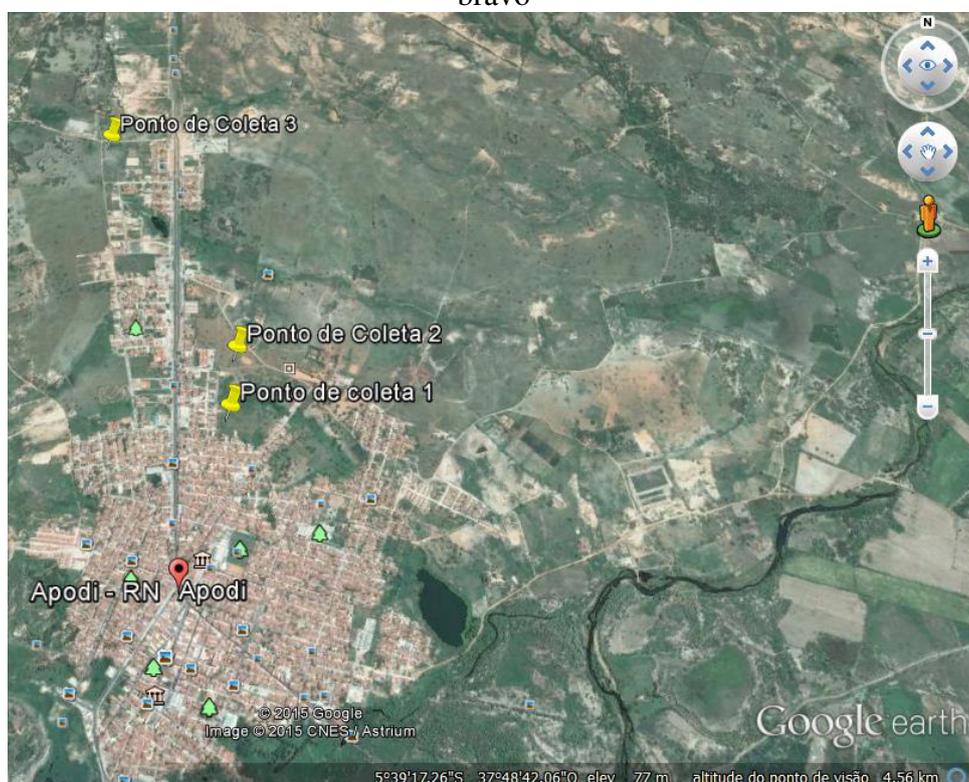
- Coletar as sementes do pinhão bravo;
- Extrair o óleo das sementes do Pinhão bravo e fazer suas análises físico-químicas;
- Determinar as características físico-químicas do óleo das sementes do pinhão bravo;
- Fazer a hidrólise do óleo obtido;
- Sintetizar a peneira molecular do tipo KIT- 6 pelo método hidrotérmico;
- Obter os materiais nano-estruturados do tipo LaKIT-6, com razões molares Si/La iguais a 50 e 25;
- Realizar transesterificação via alcalina;
- Realizar a síntese do biodiesel via esterificação com catalisador LaKIT-6;
- Caracterizar o biodiesel obtido por método RMN C¹³ e H¹, FT-IR e CGMS;
- Avaliar o comportamento térmico das amostras de biodiesel obtido na transesterificação e esterificação por meio das técnicas de Termo gravimétrica (TG/DTG);
- Caracterizar as amostras de KIT-6 puro e as duas de LaKIT-6 adsorção/dessorção de nitrogênio (BET);
- Identificar, por cromatografia gasosa, o ácido graxo majoritário presente no óleo das sementes do pinhão bravo.

4 METODOLOGIA

4.1 COLETA DO MATERIAL BOTÂNICO

Os frutos verdes do pinhão bravo (*Jatropha molíssima*) foram coletados, manualmente, em diversas áreas no município de Apodi-RN, em três pontos de coleta (figura 18), e passaram por processo de secagem natural sob irradiação do sol, com o objetivo de obter as sementes secas (pinhão bravo).

Figura 18: Imagem de satélite mostrando os locais das coletas dos frutos do Pinhão bravo

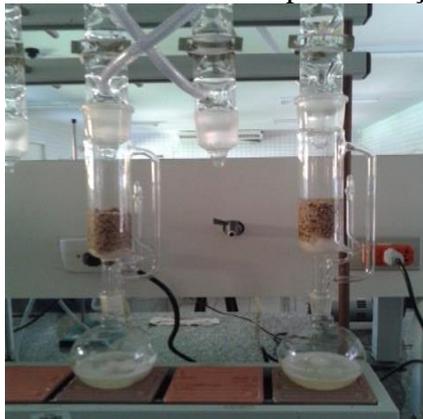


Fonte: GOOGLE EARTH (2015).

4.2 OTIMIZAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO

Foi efetuada a otimização do tempo de extração do óleo a partir das sementes do pinhão bravo visando determinar o tempo necessário de extração total óleo. Por isso 50 gramas do material botânico triturados foram submetidos à extração em aparelho tipo SOXHLET (Figura 19) utilizando o hexano como solvente. As extrações foram realizadas em determinados tempos que variavam de 1 a 7 horas.

Figura 19: Foto mostrando o sistema de soxhlet para extração do óleo do pinhão bravo



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Após esses tempos a mistura foi resfriada até temperatura ambiente e o hexano removido por rota evaporador (Figura 20). O óleo obtido foi mantido em estufa a 70 °C por 24 h para a eliminação de resíduos de hexano e outras impurezas voláteis. O óleo obtido foi transferido para um frasco devidamente identificado.

Figura 20: Sistema utilizado para retirar o hexano do sistema reacional por rota evaporador



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

4.3 HIDROLISE DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO

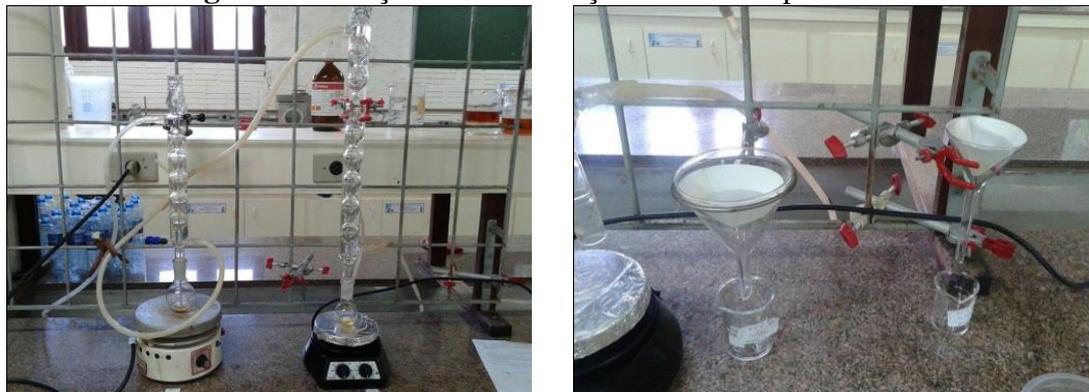
Foi preparada uma solução com hidróxido de potássio (KOH 1 M) misturado com 10 mL de etanol. Em seguida foi pesado 3 g de óleo do pinhão bravo em um balão de 50 mL, logo após foi adicionado a solução de KOH 1M no balão onde estava o óleo mantido sob refluxo e agitação durante 1 hora. Após esse tempo foi deixado à solução resfriar a temperatura ambiente. Após o resfriamento da solução foi adicionado 30 mL de água e feita a extração com éter de petróleo (3X30 ml). Ao final da extração com éter de petróleo foi adicionado uma solução de HCl 6M até pH = 2 e em seguida extraindo-

se com éter etílico. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro e evaporou o solvente em um rota evaporador sob pressão reduzida.

4.4 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO GRAXOS DO PINHÃO BRAVO

Foram pesadas 3 amostras de 1 g ácidos graxos obtidos da hidrólise preparada anteriormente, juntamente com 5% dos catalisadores sintetizados foram submetidos a agitação magnética deixando a mistura reacional durante 12 horas. Após esse tempo, foi colocada a mistura em um funil com papel de filtro figura 21, para que fosse feita a separação dos catalisadores da fase reacional. Logo após a retirada do catalisador, o biodiesel foi lavado com metanol e concentrado em rota evaporador sob pressão reduzida para retirado do solvente e transferido para um frasco devidamente identificado.

Figura 21: Reação de esterificação do óleo do pinhão bravo



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

4.5 REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO

Foi preparada uma solução com 5g de hidróxido de potássio (KOH) misturado com 30 mL de metanol em um erlenmeyer, sob agitação magnética até a dissolução do hidróxido de potássio. Após esse período, foram pesados 50 g do óleo fixo de pinhão bravo e adicionado no óleo à solução preparada anteriormente, sob agitação magnética deixando a mistura reacional durante 1 hora conforme (TARGINO, 2013).

Após esse tempo, foi colocada a mistura (biodiesel/glicerina) em um funil de decantação por cerca de 30 minutos, para que ocorra separação dos ésteres da fase contendo glicerina.

Logo após a retirada da fase da glicerina, o biodiesel foi lavado com água destilada em uma proporção de (4x50 mL). Com intuito de retirar algumas impurezas que podia estar presente no mesmo, esse processo foi feito em um funil de decantação. Em seguida foi adicionada a mistura, sulfato de sódio anidrido (Na_2SO_4) com a intenção de retirar os traços de água que poderia estar presente no biodiesel.

4.6 ANÁLISE FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO E DO BIODIESEL

4.6.1 ACIDEZ

Foram utilizados os métodos titulométricos, para obter o índice de acidez do óleo das sementes do pinhão bravo e seu biodiesel. Foram colocados em três erlenmeyer 2g do óleo fixo com uma solução de éter etílico-etanol (V/V) (2:1) e 2 gotas do indicador fenolftaleína, e titulado com a solução padrão de NaOH 0,01M até o aparecimento da coloração rósea que permaneceu por pelo menos 30 segundos. Este mesmo procedimento foi realizado para o biodiesel obtido. O volume da acidez é calculado a partir dos volumes gastos de NaOH na titulação através do uso da equação.

$$\text{Acidez} = \frac{V_{\text{titul.}} \cdot F_M \cdot 5,61}{P_{\text{amostra}}}$$

$V_{\text{titul.}}$ é o volume de NaOH gasto na titulação, F_M é a concentração molar do NaOH, P_{amostra} é a massa de amostra titulada, previamente obtida na balança antes da dissolução e 5,61 é um fator de conversão.

4.6.2 DENSIDADE

Óleo do pinhão bravo e seu respectivo biodiesel, foram analisados em um aparelho DENSITY METER DMA 33 ANTON PATER, após a sua calibração com água destilada e hexano. A leitura foi realizada no visor do equipamento a 27 °C.

4.6.3 VISCOSIDADE

Foi transferida para o copo de viscosímetro FANN Model 35, certa quantidade de óleo fixo obtido e ajuste a velocidade de 600 rpm durante 2 min e efetuada a leitura. Logo após, diminuiu a velocidade para 300 rpm, efetuando a leitura após 15 s.

4.6.4 ÍNDICE DE PERÓXIDO

O índice de peróxido indica o progresso no ponto de oxidação da amostra. O método determina substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Essas são conhecidas como sendo peróxidos ou produtos similares provenientes da oxidação de gorduras (PEREIRA, 2007).

Para a análise foi pesado 5 g da amostra em erlenmeyer de 250 mL, ao qual foram adicionados 30 mL de uma mistura (P.A) de ácido acético e clorofórmio (3:2). Agitou-se mistura e em seguida acrescentou 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio. Na etapa seguinte, foram adicionados 30 mL de água destilada e a mistura titulada com solução previamente padronizada de tiosulfato de sódio 0,1N até o ponto de viragem (de alaranjado para amarelo bem claro). Em seguida acrescentou-se 5 mL de solução de amido a 1% e continuou a titulação até o desaparecimento da cor azul. O calculo do índice foi feito utilizando a equação a seguir.

$$IP = \frac{V \times N \times 1000 \text{ FC}}{P}$$

Onde:

V = diferença (em mL) de tiosulfato de sódio de sódio 0,1N gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco).

FC = fator de correção do tiosulfato de sódio de sódio 0,1N.

P = massa em gramas da amostra.

1000 = fator de correção de unidade para expressar o resultado em meq/1000g de amostra.

4.6.5 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

Para a sua determinação foram utilizados 2 g da amostra em erlenmeyer no qual foi adicionado 20 ml de solução alcoólica de hidróxido de potássio 4 % m/m. Em seguida, adaptou o erlenmeyer ao sistema de refluxo e aqueceu-se até a temperatura de fervura, mantendo-se nesta durante 30 minutos. Logo em seguida, o material foi retirado do sistema de refluxo, adicionado de duas gotas do indicador fenolftaleína (1%), e titulado com HCl 0,5N até desaparecer a coloração rósea. O branco foi feito repetindo-se o processo com todos os reagentes necessários, exceto a amostra.

O índice de saponificação foi calculado com a equação a seguir:

$$IS = \frac{V \times FC \times 28}{p}$$

V = Diferença (em mL) de HCl gastos nas duas titulações (a titulação da amostra menos a do branco).

FC = Fator de correção do HCl 0,5N.

P = Massa em gramas da amostra.

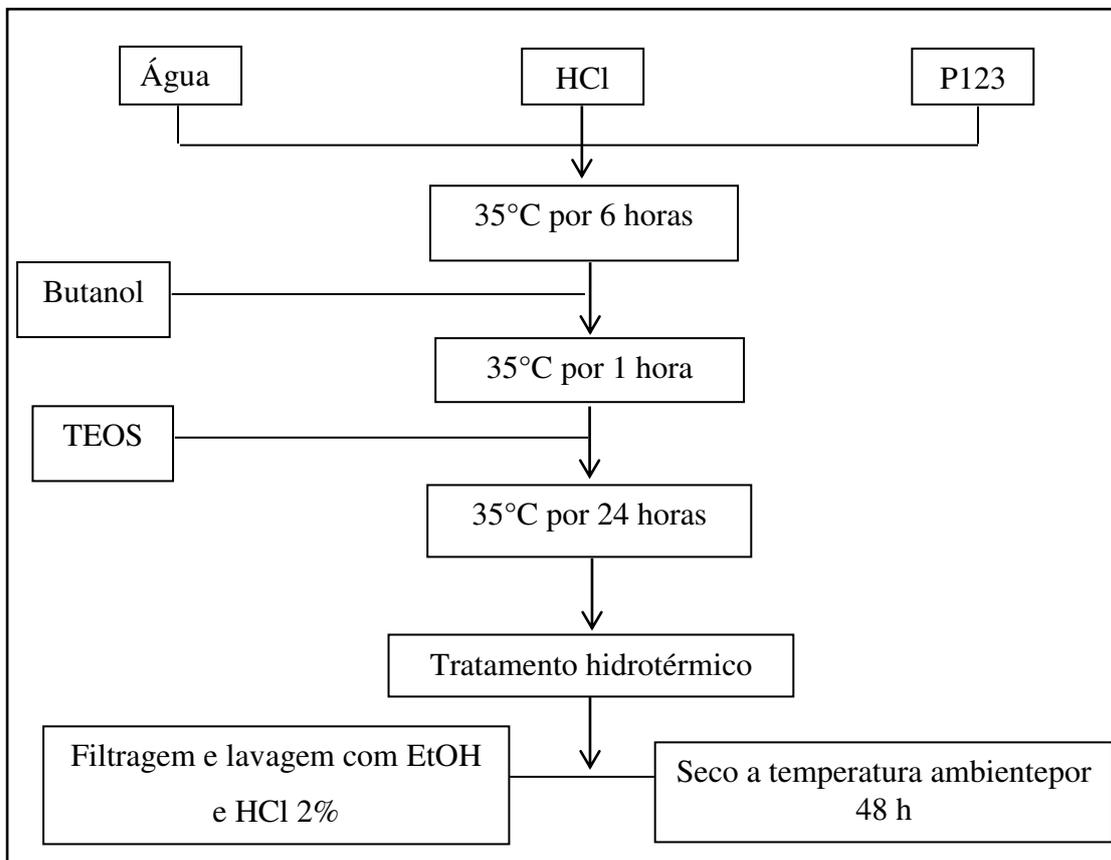
28 = fator de correlação estequiométrico equivalente a normalidade da solução de HCl (0,5 N) multiplicado pelo peso equivalente de KOH (56g/mol).

4.7 SÍNTESE DO CATALISADOR KIT-6 PURO

A amostra de KIT-6 foi sintetizada em condições ácidas, através do método hidrotérmico, usando a seguinte proporção molar: 1,000 TEOS; 0,017 P123; 1,83 HCl; 195 H₂O; 1,31 Butanol. A síntese consiste em basicamente três etapas. Na primeira etapa foi dissolvido o direcionador orgânico do tipo P123 em água e em seguida HCl sob agitação por 6 horas na temperatura de 35°C. Após esse tempo, adicionou-se o butanol e o deixou por uma hora na mesma temperatura sob agitação constante, posteriormente foi adicionado à fonte de sílica (TEOS) e deixando a solução sob agitação a 35°C por 24 horas. Na segunda etapa o material reacional foi colocado na estufa para o tratamento hidrotérmico em condições estáticas e temperatura de 100°C por 24 h. Na terceira etapa material foi lavado com uma solução de etanol e HCl à 2% e

seco a temperatura ambiente por 48 horas e colocado em um frasco respectivamente identificado. Como mostra a figura 22.

Figura 22: Fluxograma geral da síntese da amostra de KIT-6Puro



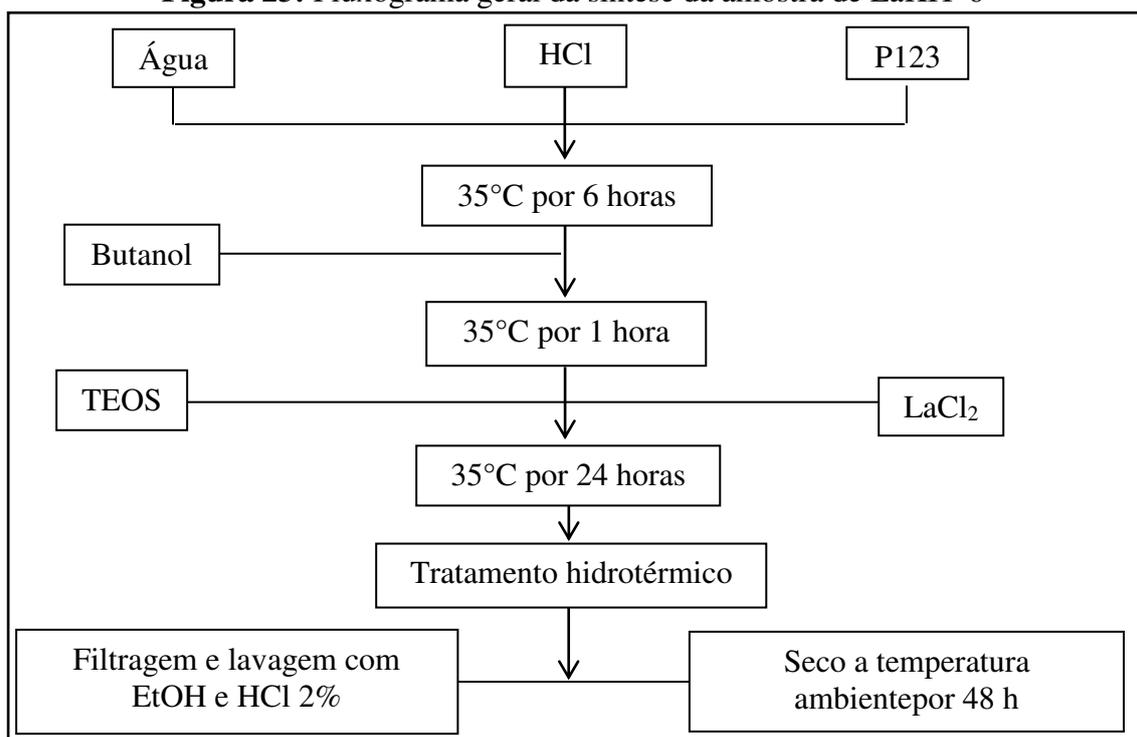
Fonte: arquivo pessoal (2016).

4.8 SÍNTESE DAS AMOSTRAS LaKIT-6 COM DIFERENTES RAZÕES MOLARES Si/La

As amostras LaKIT-6, com diferentes razões molares Si/La, foram sintetizadas pelo método hidrotérmico. Para isto, foram utilizados o copolímero tribloco Pluronic P123, ácido clorídrico 37%, água destilada, tetraetilortosilicato (TEOS), como fonte de sílica, e cloreto de lantânio (LaCl_2) como fonte de lantânio. Estes reagentes foram misturados na seguinte proporção molar: 1,000 TEOS: 0,015 P123: 2,750 HCl: 166,0 H_2O : 0,12 para LaKIT-6 (Si/La = 25), 0,061 para LaKIT-6 (Si/La = 50) (figura 23). O procedimento de síntese foi iniciado com a dissolução do direcionador, Pluronic P123, em água destilada e ácida clorídrica, sob agitação e a 40°C, por 6 horas. Após este tempo, foram adicionadas a fonte de sílica, TEOS, e a quantidade necessária da fonte de lantânio, LaCl_2 , para obter a razão Si/La desejada. A mistura resultante foi mantida sob

agitação e a mesma temperatura por 24 horas. O gel, assim obtido, foi transferido para o frasco de Teflon, onde foi aquecido a 100 °C e mantido em repouso, nesta temperatura, por 24 horas. Ao final deste tempo, o material foi filtrado a vácuo e lavado com uma solução de etanol e HCl à 2% e seco a temperatura ambiente por 48 horas e colocados em frascos respectivamente identificados.

Figura 23: Fluxograma geral da síntese da amostra de LaKIT-6



Fonte: arquivo pessoal (2016).

4.9 CALCINAÇÃO

A técnica de calcinação foi empregada com intuito remover direcionador P123, bem como do butanol utilizada nas sínteses das amostras KIT-6 puro, e com Lântanio. Para tanto, cada amostra foi submetida a atmosfera dinâmica de nitrogênio (100 mL/min) e aquecimento, a 00,1 °C/min, da temperatura ambiente a 550 °C; temperatura na qual cada amostra foi mantida por 5 horas sob a citada atmosfera dinâmica.. Posteriormente a atmosfera de nitrogênio foi substituída por ar sintético com a mesma vazão e o sistema foi mantido nesta temperatura por mais duas horas. Este tratamento térmico com controle de atmosfera de maneira branda tem como objetivo remover as moléculas fisissorvidas utilizadas no processo de direcionamento estrutural (CALDEIRA, 2011).

4.10 CARACTERIZAÇÕES POR ANÁLISES TÉRMICAS (TERMOGRAVIMETRIA (TG), TERMOGRAVIMETRIADERIVADA (DTG)).

Atualmente, a análise térmica está sendo aplicada em várias áreas científicas por possibilitar uma avaliação rápida das transformações ocorridas quando materiais de diferentes naturezas são submetidos a variações de temperatura por um determinado tempo (RIVES, 2000). As amostras da reação de esterificação com os catalisadores KIT-6puro, KIT-6₂₅, KIT-6₅₀, além dos catalisadores sintetizados foram empregando um analisador térmico marca STA 449F3-Júpiter (Figura 24), com variação de temperatura de 30 a 600°C e razão de aquecimento de 10 °C/min, sob atmosfera inerte de nitrogênio utilizando cadinho de alumina e aproximadamente 5mg da amostra.

A análise termogravimétrica foi realizada com o objetivo de estudar a degradação térmica, e o processo de vaporização e decomposição do óleo do pinhão bravo e seus respectivos biocombustíveis e avaliar o grau e conversão do biodiesel.

Figura 24: Analisador térmico usado nas análises



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

4.11 ANÁLISE DAS DETERMINAÇÕES DE ÁREA SUPERFICIAL (BET)

Para análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N₂) foi realizada nas amostras a fim de se obter dados importantes sobre as propriedades texturais dos materiais sintetizados. As isotermas de nitrogênio foram realizadas em um equipamento Micromeritics ASAP 2020 (Figura 25). As amostras foram previamente desgaseificadas, inicialmente com fluxo de nitrogênio a 90 °C por 30 min e depois no

mesmo fluxo na temperatura de 200 °C por 8 horas. Após a degaseificação foram submetidas à adsorção de nitrogênio a 77 K.

Figura 25: Analisador adsorção e dessorção ASAP



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

O método BJH foi utilizado para estimar o diâmetro médio e a distribuição dos poros, enquanto o método *t-plot* foi empregado na determinação do volume e área microporosa das amostras (LEOFANTI *et al.*, 1998).

4.12 ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DEFOURIER

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, varredura entre 4.000 a 500 cm^{-1} , com transformada de Fourier, em filme de CHCl_3 para líquidos.

4.13 CARACTERIZAÇÃO POR ESPECTROSCOPIA RMN DE HIDROGÊNIO (H^1) E DE CARBONO (C^{13})

Os espectros de RMN foram realizados no aparelho Bruker Avance DPX-300 sendo empregadas as frequências de 300 MHz para ^1H e de 75 MHz para ^{13}C . A referência interna foi ajustada a partir do sinal de TMS e dos sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente (CDCl_3), o volume de CDCl_3 é de cerca de 0,7 mL e a quantidade de amostras de cerca de 15 mg.

4.14 CARACTERIZAÇÃO POR CROMATOGRAFIA GASOSA ACOPLADA À ESPECTROMETRIA DE MASSA (CGMS).

As análises de cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massa foram realizadas em um GCMS-QP2010 Ultra (Figura 26), com temperatura de ionização de 200 °C, pressão a 68,3 Kpa, coluna de temperatura do forno 50°C, temperatura de injeção 250 °C, módulo de injeção split, fluxo controlado por pressão, pressão de 68,3 kPa, fluxo total 76,2 mL/min., fluxo da coluna. Com intuito de analisar a composição química do óleo do pinhão bravo bem como o ácido graxo majoritário. Vazão 1,20 mL/min, velocidade linear de 39,7 cm/seg. e fluxo de purga de 3,0 mL/min.

Figura 26: Aparelho utilizado para a realização da análise pela técnica de cromatografia gasosa acoplada a espectrometria de massa (CG-EM)



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

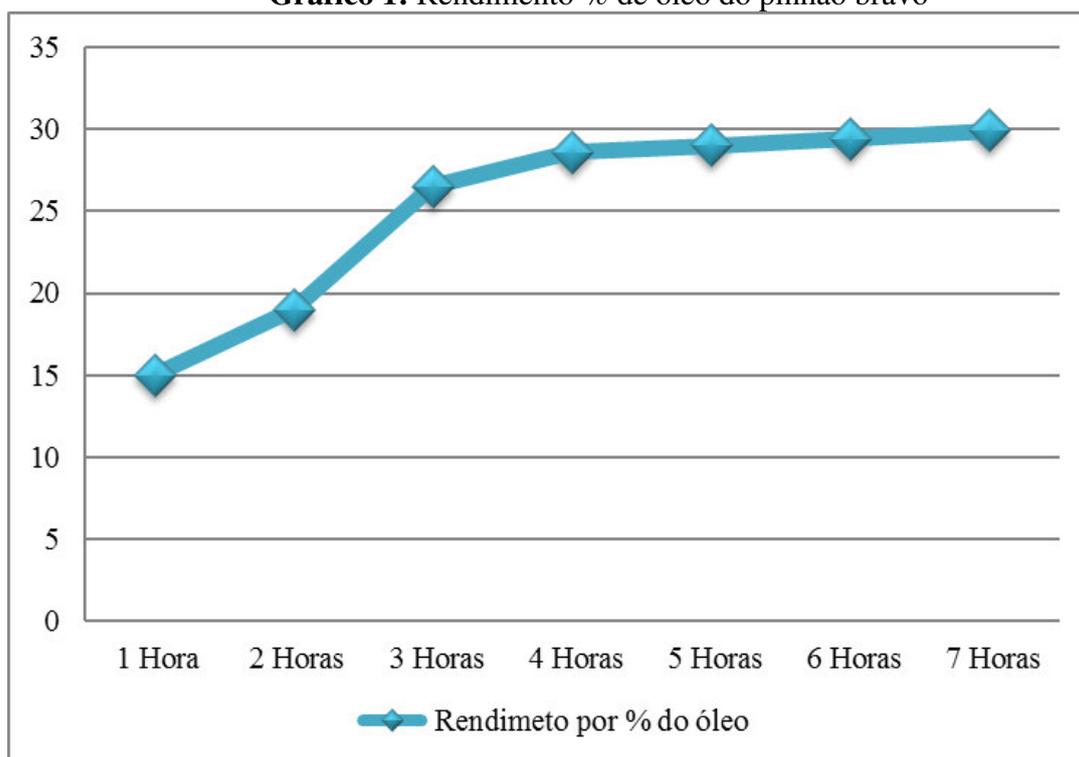
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 DETERMINAÇÃO DO TEMPO DE EXTRAÇÃO DO ÓLEO

O tempo ideal para extração de acordo com o gráfico 1 é o tempo de 7 horas, pois obteve-se 29,9% de rendimento, sendo um valor próximo do obtido por Silva *et al.*, (2010). Pois o pinhão bravo pode conter em média 33% de óleo.

Também é perceptível notar que no tempo de 5 horas não houve uma diferença de rendimento significativo em relação ao obtido no tempo de 6 e 7 horas (29,4 e 29,7%) respectivamente, desde modo ficou determinado o tempo de extração do óleo de 5 horas, assim diminuído o tempo de uso de equipamentos reduzindo o consumo de energia.

Gráfico 1: Rendimento % de óleo do pinhão bravo



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

O óleo obtido tinha uma coloração amarelada (Figura 27). Para evitar oxidações o óleo foi armazenado em um frasco âmbar e mantido no freezer.

Figura 27: Óleo das sementes do pinhão bravo

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO

5.2.1 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA

Nessa etapa constitui a analisar as propriedades físico-químicas do óleo das sementes do pinhão bravo extraído. Os valores obtidos estão registrados na tabela 3, essa caracterização físico-química da matéria-prima é de grande importância, uma vez que se podem obter informações primordiais que contribua no auxílio de preparações de métodos de síntese do biodiesel. Desta forma, foi necessária esta caracterização do óleo vegetal do pinhão bravo para comparar os resultados obtidos com as especificações da Agência Nacional de Petróleo - ANP.

Tabela 3: Análises físico-químicas do óleo do pinhão bravo.

Óleo do pinhão	Resultados	ANP
Rendimento de óleo	29%	X
Índice de Acidez	0,12 mg KOH/g	0,5 mg KOH/g
Densidade	0,91 g/cm ³	0,850 e 0,900 g/cm ³ .
Viscosidade	32cP	-
Índice de Refração	1,46	-
Índice de saponificação	140,34mgKOH/g	-
Índice de peróxido	9,68	-

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Os valores obtidos na tabela 3, pode constatar que o índice de acidez apresentou valor baixo (0,19 mg KOH/g de amostra), quando comparado ao parâmetro da ANP considera como valor padrão 0,5 mg KOH/g. observa-se que acidez está de acordo com a norma. Comparado com outras oleaginosas cultivadas no Brasil como exemplo soja (0,3

mg KOH/g), algodão (0,55 mg KOH/g), girassol (0,0022 mg KOH/g) e dendê (0,79 mg KOH/g) (BELTRÃO e OLIVEIRA, 2008; FIRMINO *et al.*, 2005). O óleo do pinhão bravo apresentou baixa acidez, pois a alta acidez pode comprometer a vida útil do motor, já que apresenta ação corrosiva em peças metálica, afetando na operabilidade do motor.

A densidade ($0,9163 \text{ g/cm}^3$) foi próxima dos óleos comumente usados para síntese do biodiesel, mas está um pouco acima dos valores aceitos pela (ANP, 2014), que indicam valores entre $0,850$ e $0,900 \text{ g/cm}^3$.

Para o índice de refração o valor obtido (1,466) está muito próximo do valor especificado na encontrado na literatura que é entre 1,473 - 1,477. Neste caso, o valor é considerado bom (FREZZA, 1999 citado por SOUSA, 2015).

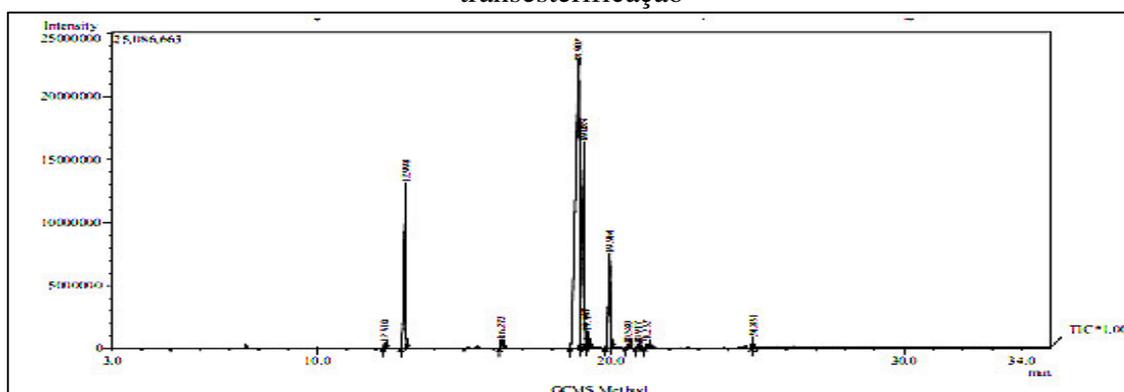
Para o índice de saponificação, o valor obtido na análise foi de 140,34 mg KOH/g, o qual está abaixo da faixa dos valores encontrados (189 - 195 mg KOH/g) em óleos usados na síntese de biodiesel e indica que para este parâmetro o óleo é propício para ser transesterificado (SOUSA, 2015).

Portanto, de acordo com os dados contidos na Tabela 3, pode-se concluir que o óleo das sementes do pinhão bravo, utilizado no presente trabalho, encontra-se adequado para a reação de transesterificação para a produção biodiesel.

5.2.2 ANÁLISE CROMATOGRÁFICA

A figura 28 apresenta a composição dos ácidos graxos presente no óleo das sementes do pinhão bravo com o respectivo tempo de retenção obtida na transesterificação do óleo utilizado a técnica de cromatografia gasosa (CG/EM).

Figura 28: Cromatograma dos ésteres metílicos obtidos pela reação direta de transesterificação



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

A descrição dos constituintes e suas respectivas proporções no óleo podem ser visualizadas a seguir (Tabelas 4).

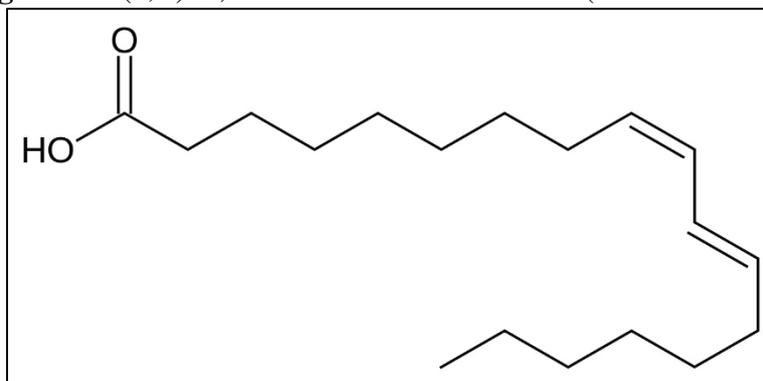
Tabela 4: Componentes químicos presentes nos ésteres metílicos obtidos transesterificação. CG- EMPeakReport TIC

Pico	Nome	Percentual de Composição
1	(Z) 9- hexadecenoato de metila	0.39
2	Hexadecanoato de metila	14.26
3	Heptadecanoato de metila	0,56
4	(Z,Z) 9,12- Octadienoato de metila	51.01
5	(Z) 9- Hexadecanoato de metila	22.03
6	(Z) 9- Octadecenoato de metila	1.43
7	Octadecanoato de metila	9.07
8	(Z, Z) 9, 12-Octadienoato de metila	0.29
9	(Z, Z) 9,12- Octadienoato de metila	0.30
10	(Z, Z) 9,12- Octadienoato de metila	0.66
Total		100.00

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Em virtude dos resultados obtidos na tabela 4, pode-se afirmar que o (Z,Z) 9,12-Octadienoato de metila (Ácido Linoléico) Figura 29, aparece em maior quantidade, com um teor total de 51,01% de ésteres metílicos de ácidos graxos saturados presentes no biodiesel produzido a partir do óleo do pinhão bravo. Dependendo da matéria-prima, o biodiesel pode conter mais ou menos ácidos graxos insaturados em sua composição, os quais são susceptíveis a reações de oxidação aceleradas pela exposição ao oxigênio e altas temperaturas, condições que são pertinentes ao funcionamento do motor. A decomposição térmica também pode resultar em compostos poliméricos, que são prejudiciais ao funcionamento do motor. Portanto, há a necessidade de se determinar a composição em ésteres de ácidos graxos no biodiesel para poder se estudar sua estabilidade (FERRARI *et al.*, 2004).

Figura 29: (Z,Z) 9,12- Octadienoato de metila (Ácido Linoléico)

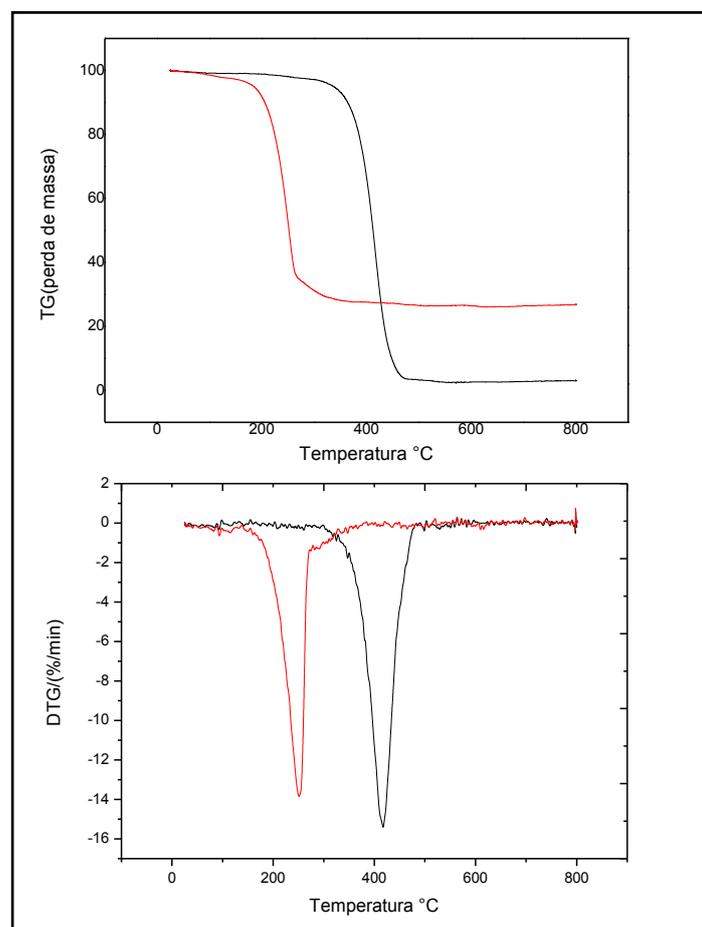


Fonte: https://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%81cido_linoleico_conjugado

5.3 CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA (TG/DTG) DA REAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DAS SEMENTES DO PINHÃO BRAVO

A caracterização térmica do biodiesel foi realizada no intuito de verificar o percentual de conversão óleo/biodiesel, além de avaliar o comportamento térmico da amostra. As curvas TG/DTG mostradas na figura 30 representam o comportamento térmico de duas amostras. Na amostra do óleo puro o processo de decomposição térmica segundo a curva TG/DTG, ocorreu em uma única etapa, finalizando-se entre 310 e 450°C. Já na curva do material transesterificado o processo de decomposição térmica também ocorreu em duas etapas (Tabela 5), finalizada entre 176° e 280° e a segunda etapa finaliza-se entre 176° e 300°. Pode-se destacar que a temperatura inicial de perda de massa dos ésteres metílicos é menor que a do óleo puro.

Figura 30: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do óleo das sementes do pinhão bravo via transesterificação (**Preto** – Óleo do pinhão bravo, **Vermelho**– Reação de transesterificação).



Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Tabela 5: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do óleo do pinhão bravo e biodiesel produzido

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	Perda 2	Resíduos%
Óleo do pinhão bravo	310 – 450	410	-	2
Biodiesel	176- 280	230	176-300	20

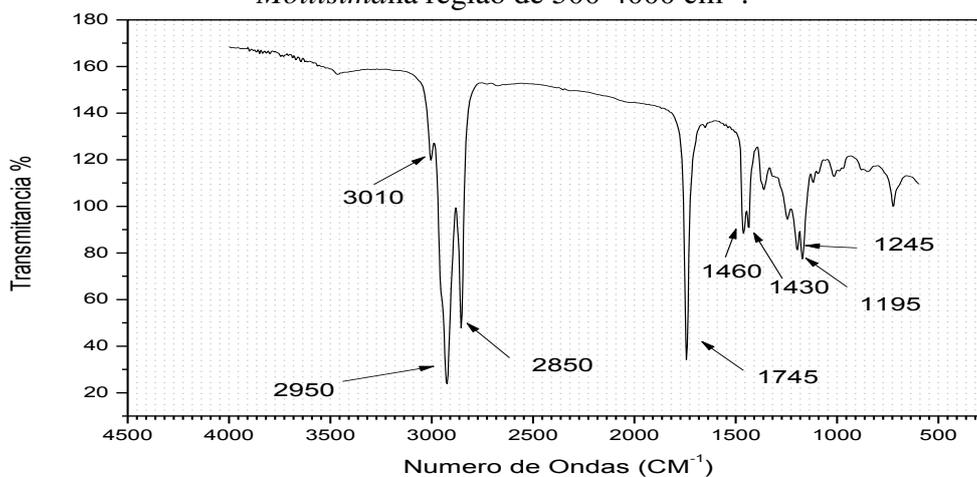
ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Tmáx = temperatura do pico da DTG
Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

A ausência de resíduos no biodiesel é indicativa da ausência de impurezas e a presença de uma segunda região de maior perda de massa indica que reações secundárias (dimerização, por exemplo) também estão ocorrendo.

5.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR).

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir da transesterificação do óleo das sementes do pinhão bravo com o catalisador alcalino KOH, realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Figura 31), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

Figura 31: Espectros de FTIR da reação de transesterificação do óleo da *Jathopa Mollisimana* região de 500-4000 cm^{-1} .



A análise da região de IV foi utilizada para a identificação das absorções características dos grupos funcionais presentes na reação de transesterificação. Foram observadas diversas bandas de adsorção que indicam a presença dos ésteres metílicos. Destaca-se as bandas em 2950 e 2850 cm^{-1} correspondente a presença de radicais alquil (C-H); a banda na região entre 1745 cm^{-1} , bastante intensa, referente à ligação C=O, características de compostos como os ésteres, que pode ser confirmada pelo estiramento do C-O que aparecem na região entre 1245-1195. A tabela 6 resume as principais bandas do FTIR do biodiesel.

Tabela 6: Principais Bandas da reação de transesterificação do óleo da *Jathopha Mollisimae* suas interpretações.

Ligação ou Função	Faixa de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Comentários
Alcano	3000-2850	-C-H	Varias bandas devidas a estiramento simétrico e assimétrico de ligação C-H de grupos CH_3 , CH_2 e CH de alcanos e de grupos alquilas.
Ácido Carboxílico	1750-1740	C=O	Absorção intensa referente à da ligação C=O
C-O	1300-1000	C-O	Típica de Ésteres, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres.
	1210, 1320	-C-O	Vibração de estiramento da ligação
	1460	C-H	Deformação angular C-H

5.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DA TRANSESTERIFICAÇÃO DO ÓLEO DO PINHÃO BRAVO POR ESPECTROSCOPIA DE RMN DE H^1 E C^{13} .

Para o biodiesel obtido transesterificação do óleo das sementes do pinhão bravo catalisado com KOH, pode-se perceber na figura 32 o sinal na região de $\delta = 3.42\text{ppm}$, corresponde ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$) localizado próximo ao carbono da carbonila.

O pico de maior deslocamento químico ($\delta = 1.26\text{ ppm}$) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos ($-\text{CH}_2-$) e o sinal $\delta = 0,84$ corresponde ao grupo CH_3 . A presença do pico na região de 3.42 é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a transesterificação.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 80 % como mostrado na equação a seguir, a partir

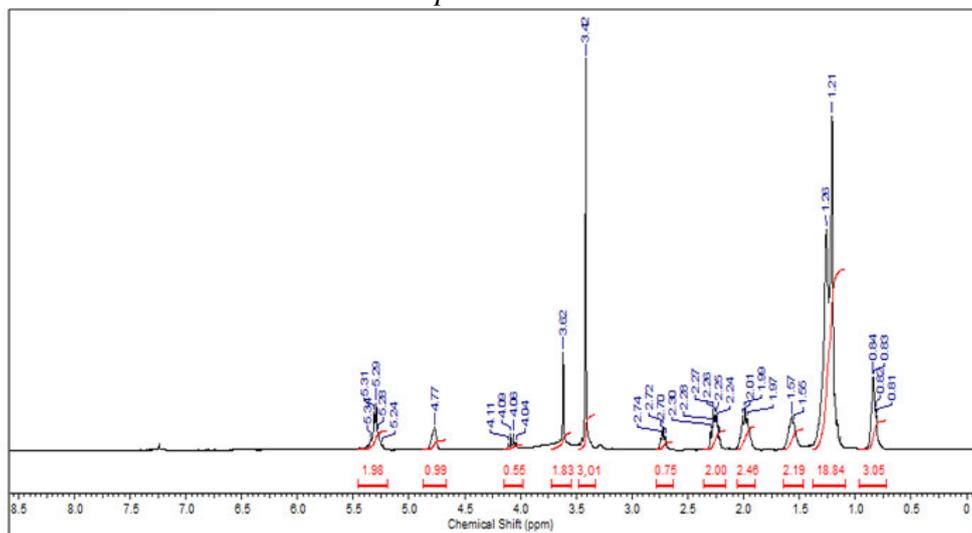
dos dados da figura 30. O cálculo realizado na equação foi desenvolvido por Gelbard (1995). Que relaciona os valores das áreas integradas dos espectros foram usados para obter a conversão.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (\text{AMet} / 3 \text{ACH}_2)$$

Onde CH_2 corresponde à área integrada do hidrogênio glicéridos característicos do óleo que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

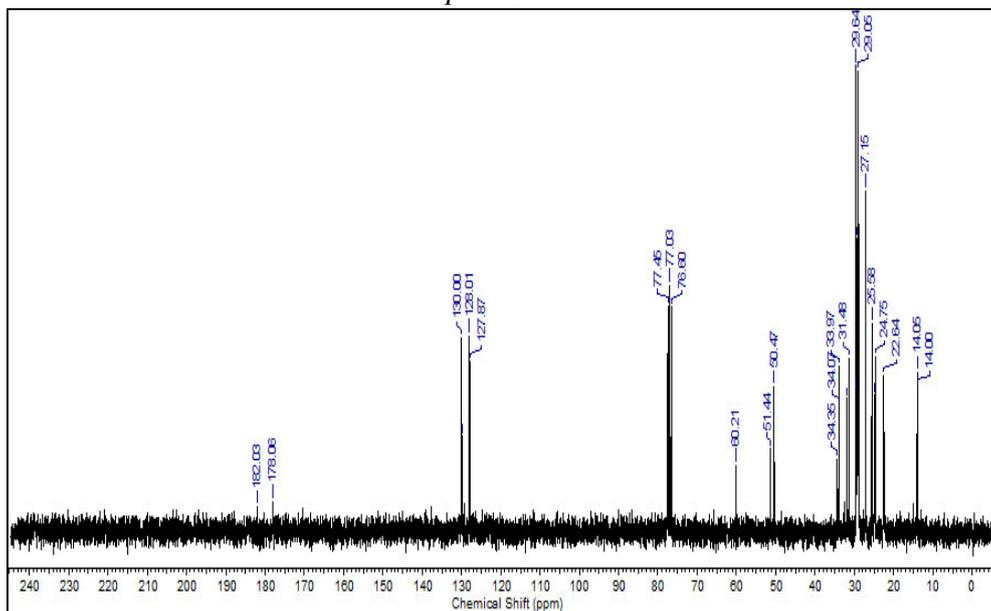
$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3.00 / 3 \times 2.5) = 80\%$$

Figura 32: Espectro RMN H^1 da reação de transesterificação do óleo da *JathopaMollisima*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Figura 33: Espectro RMN C^{13} da reação de transesterificação do óleo da *JathopaMollisima*.



Fonte: Arquivo pessoal, 2015.

Os dados obtidos no RMN ^{13}C do biodiesel metílico mostrados na Figura 33 comprova a formação dos ésteres pela presença dos sinais em 178,04 e 51,44 ppm os quais são referentes aos respectivos carbonos dos grupos $\text{C}=\text{O}$ e $\text{O}-\text{CH}_3$. Já o sinal em 50.47 corresponde ao grupo $(\text{O}-\text{CH}_3)$ o que confirma que ocorreu a transesterificação do óleo do pinhão bravo em biodiesel; os sinais em 33.97, 31.43, 29.64, 29.05, 27.15, 24.75 e 22.64 representam carbonos do tipo (CH_2) ; e por fim o sinal em 14,00 corresponde ao carbono (CH_3) (PAIVA *et al.*, 2012).

5.6 ANÁLISES FÍSICO-QUÍMICAS DO BODIESEL DO PINHÃO BRAVO OBTIDA PELA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.

Após a obtenção do biodiesel, foi calculado o rendimento obtido na reação de transesterificação que apresentou um valor de 80%. A Tabela 7 abaixo apresenta as análises físico-químicas do biodiesel do pinhão bravo na rota metílica.

Tabela 7: Análises físico-químicas do óleo do biodiesel.

Biodiesel do pinhão bravo	Resultados	ANP
Rendimento do biodiesel	80%	-
Índice de refração	1,45	-
Índice de acidez	0,19 mg KOH/g	0,5 KOH/g
Densidade g/cm^3	0,87 g/cm^3	0,87-0,90 g/cm^3
Índice de saponificação (mg KOH/g)	98 (mg KOH/g)	-

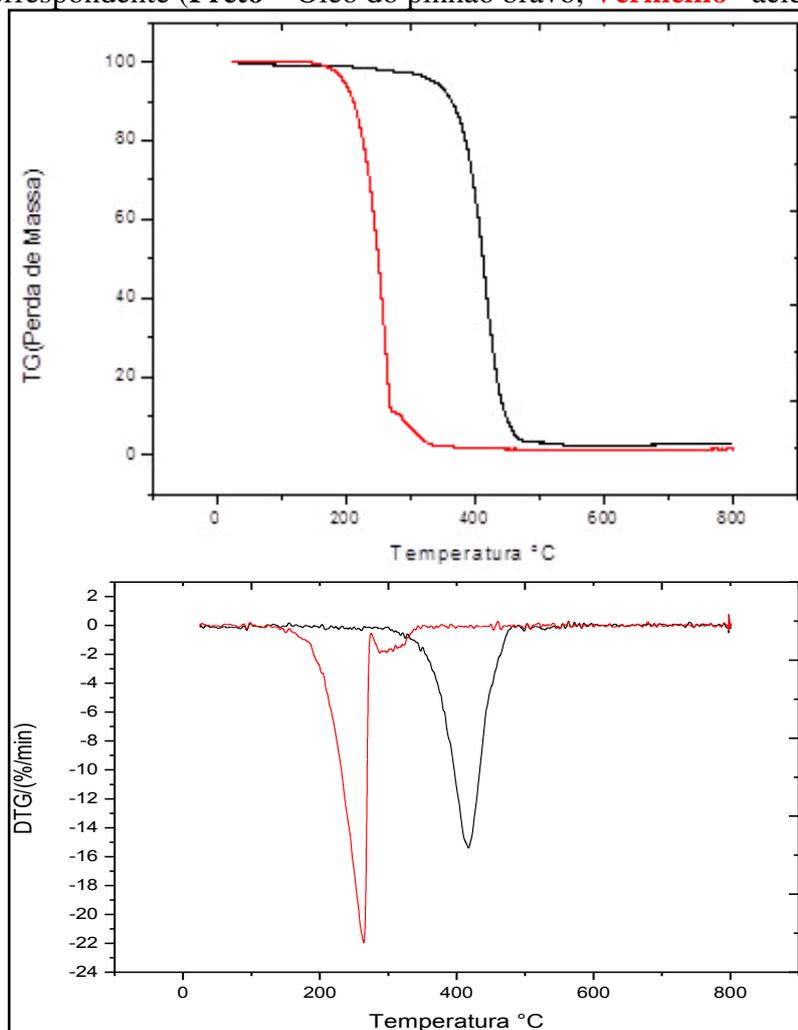
Com relação ao índice de saponificação, o mesmo varia com a natureza dos ácidos graxos constituintes da gordura, segundo Moretto &Fett (2009) apud Gondim (2009).

Os resultados obtidos para análise da densidade nos biodieseis mostraram que todos os valores estão no limite permitido pela Resolução ANP n° 45/2014, que é de 850 g/cm^3 a 900 g/cm^3 .

5.7 REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DOS ACIDOS GRAXOS DO PINHÃO BRAVO E SUAS ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG/DTG)

As análises termogravimétricas do óleo puro, ácido graxos e das esterificações com os catalisadores KIT-6 puro e LaKIT-6 e diferentes razões Si/La com proporção molar de 25 e 50 podem ser visualizadas nas figuras 34 foram submetidos a esse processo para determinar qual dentre os catalisadores de silício-lantânio obteve a melhor conversão óleo/biodiesel.

Figura 34: TG/DTG da Síntese do óleo das sementes do pinhão bravo e do seu ácido graxo correspondente (**Preto** – Óleo do pinhão bravo, **Vermelho**– ácido graxo).



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

As curvas TG/DTG apresentadas na figura 34 representam o comportamento térmico de duas amostras. Na amostra do óleo puro o processo de decomposição térmica segundo a curva TG/DTG, ocorreu em uma única etapa, entre 320 e 450°C. Já na curva do ácido graxo o processo de decomposição térmica ocorreu em duas etapas, à primeira entre 176 e 300° e a segunda perca ficou 300 e 350°C. Pode-se destacar que a temperatura inicial de perda de massa do ácido graxo é menor que a do óleo puro,

devido à presença de vários constituintes químicos tornando mais estável termicamente (tabela 8).

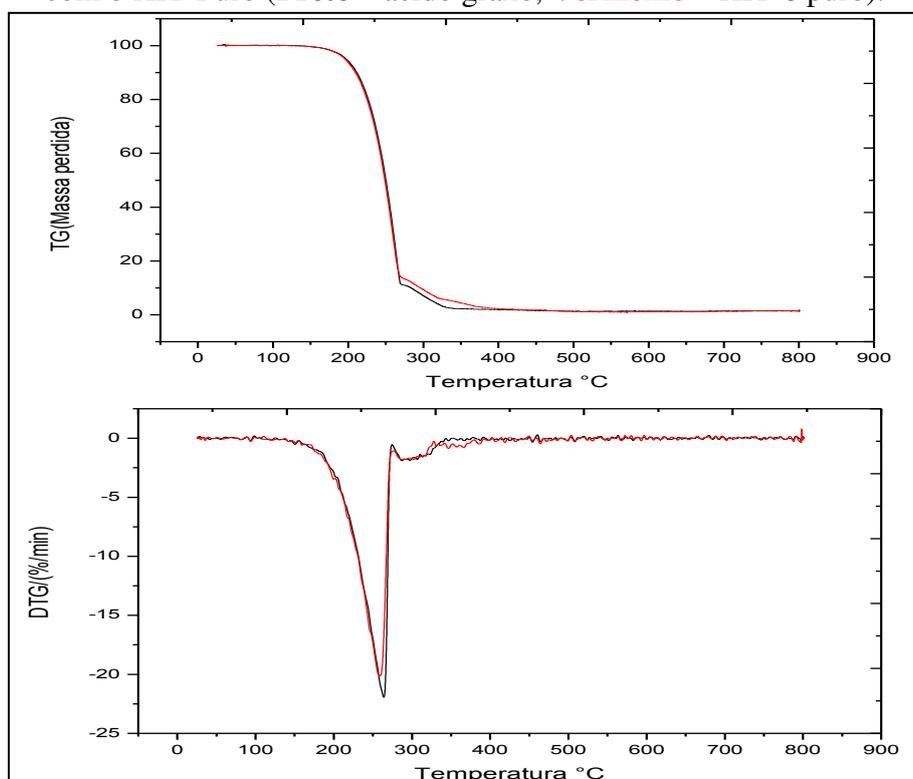
Tabela 8: Dados quantitativos das análises termogravimétricas dos óleos do pinhão bravo e do seu ácido graxo.

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	Perda 1	Resíduos%
Óleo do pinhão bravo	310 – 450	410	-	2
Ácido Graxo	176- 300	255	300 - 350	1

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Tmáx = temperatura do pico da DTG
Fonte: arquivo pessoal, 2015.

As figuras 35,36 e 37 a seguir mostram as análises TG/DTG das reações de esterificações realizadas utilizando os catalisadores sintetizados. As curvas observadas nas figuras apresentam duas faixas de temperatura onde ocorrem eventos distintos que são visualizados pelas perdas percentuais de massa das esterificações com diferentes razões silício-lantânio.

Figura 35: TG/DTG da reação de esterificação do óleo das sementes do pinhão bravo com o KIT-Puro (**Preto** – ácido graxo, **Vermelho** – KIT-6 puro).



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

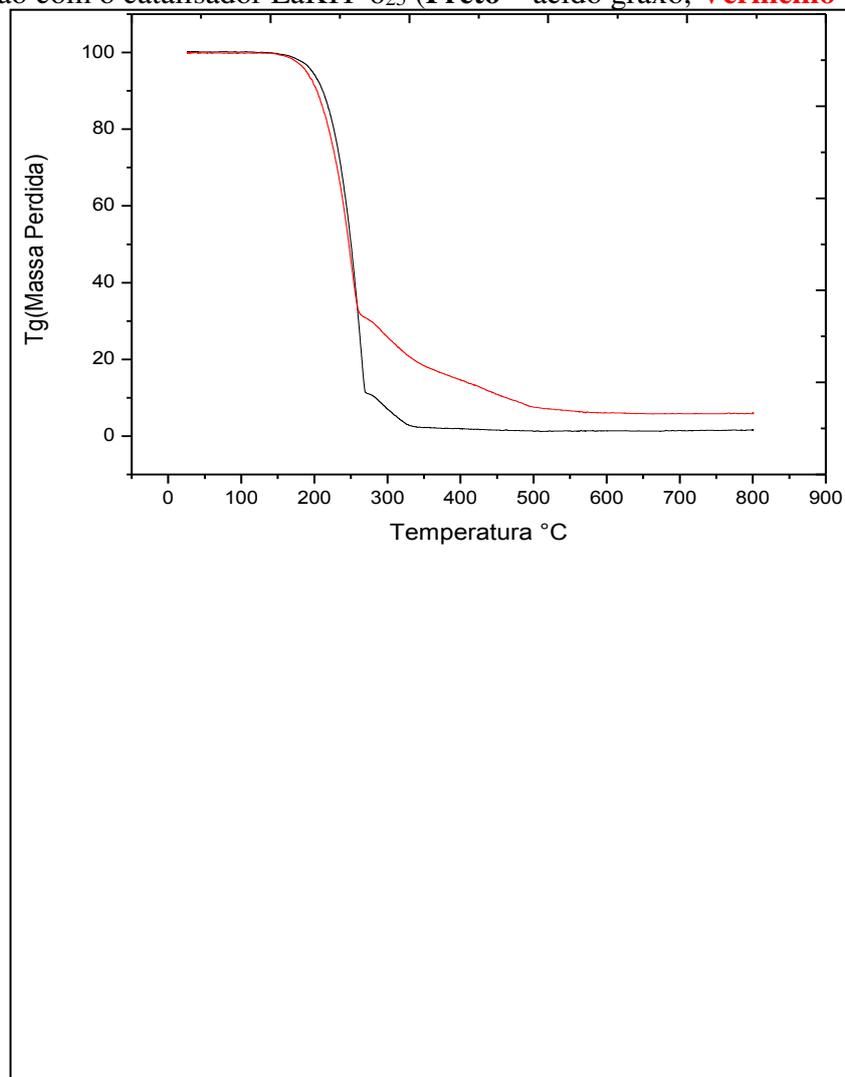
Pode-se notar que no figura 35 com utilização do catalizador KIT-6 puro não houve conversão do óleo a biodiesel, pois é notório observar que a curva termogravimétrica da reação de esterificação com KIT-6 puro sobrepõe ao do ácido graxo comprovando a ineficiência do catalizador puro, as análises apresentaram perfis semelhantes com perda de massa em duas etapas, as amostras analisadas apresentaram temperatura final de decomposição entre 320 e 485°C (Tabela 9), uma vez que a sílica que o elemento que constitui o catalizador não tem atividade catalítica, pois a estrutura não apresenta sítios ácidos livres na qual favorece a reação de esterificação.

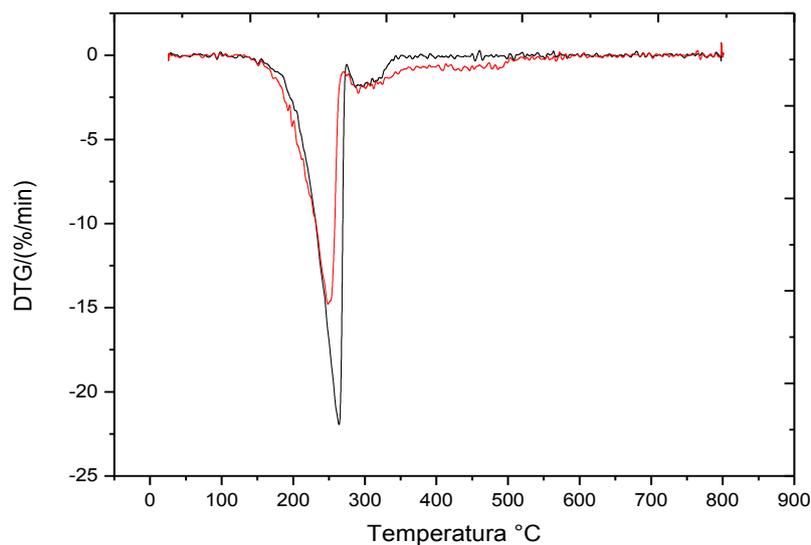
Tabela 9:Dados quantitativos do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador KIT-6 puro.

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	Perda 1	Resíduos%
Ácido Graxo	176- 300	255	300 – 350	1
KIT-6 _{puro}	176- 310	255	300 – 350	1

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Tmáx = temperatura do pico da DTG
Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Figura 36:TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-625 (**Preto** – ácido graxo, **Vermelho** – KIT-625).





Fonte: arquivo pessoal, 2015.

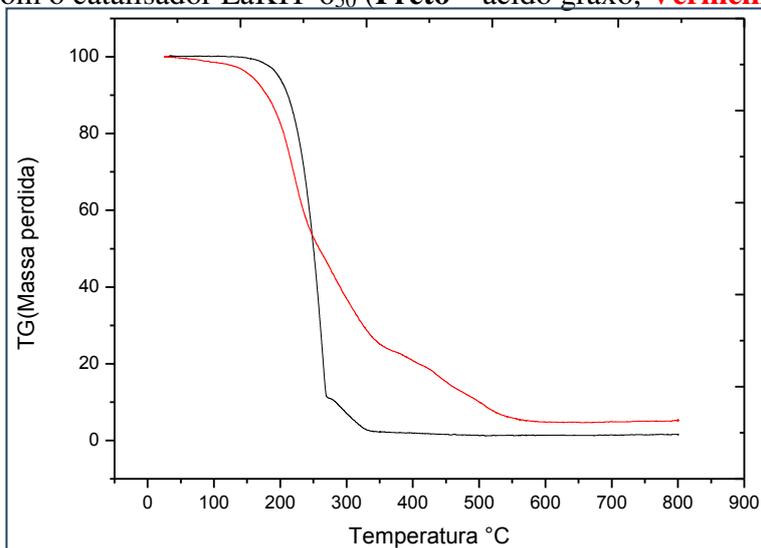
Tabela 10: Dados quantitativos do ácido graxo do óleo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6₂₅.

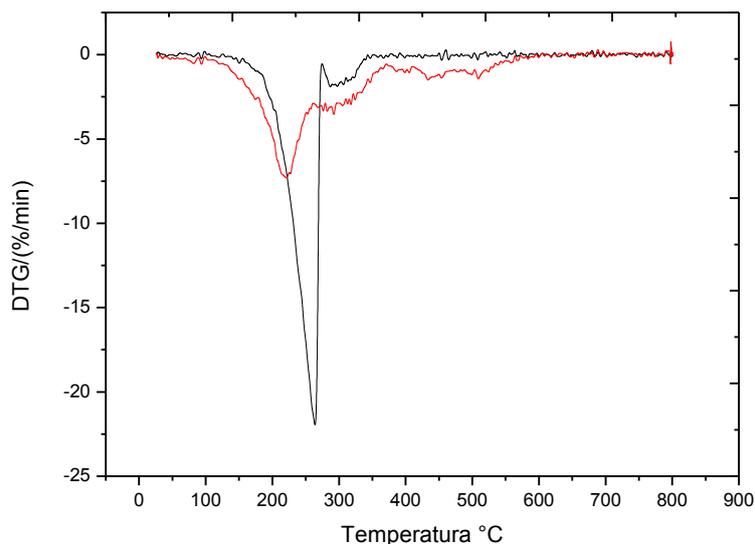
Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	Perda 2	Resíduos%
Ácido Graxo	176- 300	255	300 – 350	1
LaKIT-6 ₂₅	176- 310	250	300-380	8

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Tmáx = temperatura do pico da DTG

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Figura 37: Análise TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6₅₀ (**Preto** – ácido graxo, **Vermelho** – KIT-6₅₀).





Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Tabela 11: Dados quantitativos do ácido graxo do óleo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6₂₅.

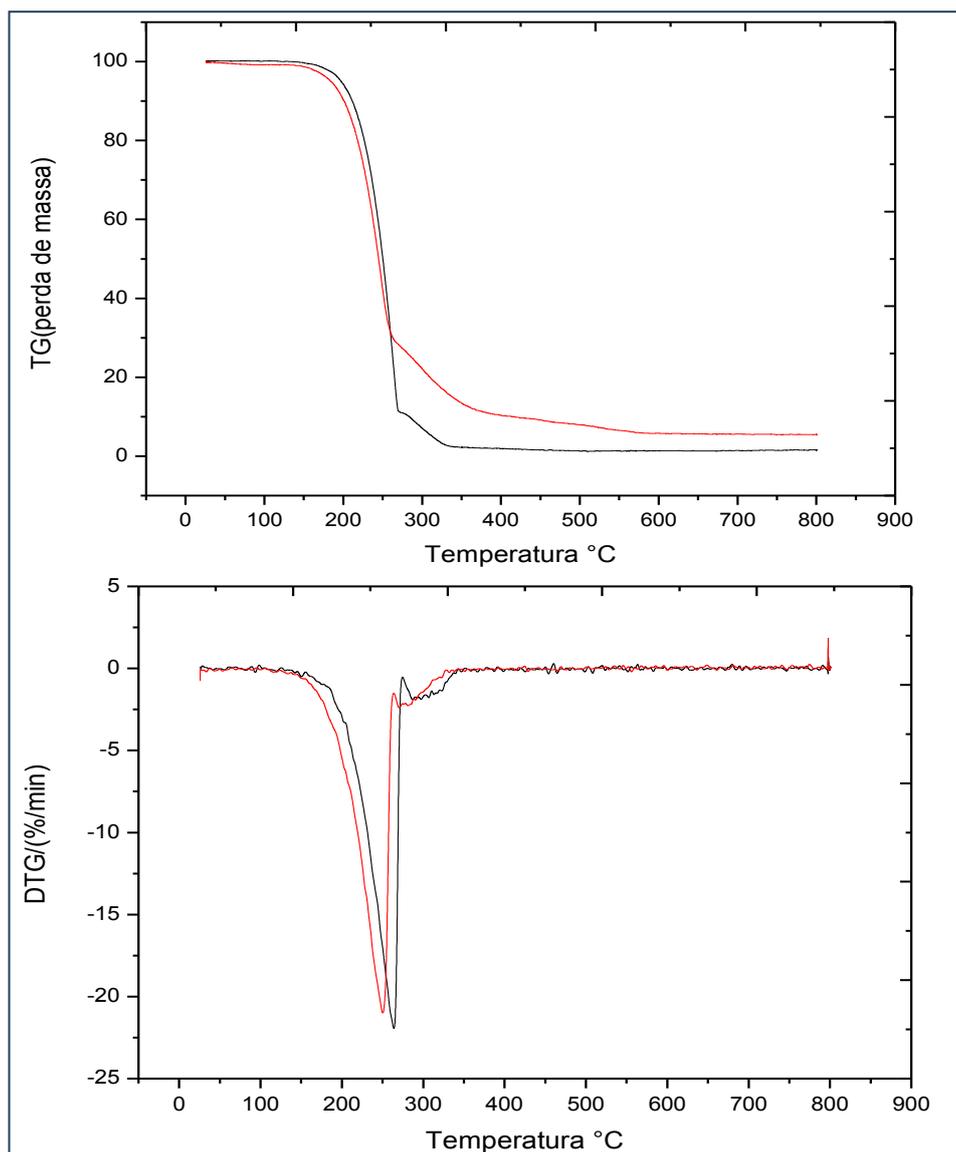
Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	T _{máx.} ($^{\circ}C$)	Perda 2	Perda 3	Resíduos
Ácido Graxo	176- 300	255	300 - 350	-	1
LaKIT-6 ₅₀	95- 250	220	250-350	350-590	5

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; T_{máx} = temperatura do pico da DTG

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Já em contrapartida pode-se observar que na esterificação com catalisador funcionalizado com metal houve uma diferença na perda de massa em relação ao ácido graxo (tabela 10), dentre os catalisadores o que obteve a melhor conversão foi o catalisador LaKIT-6₅₀ (tabela11) . Diante dos resultados obtidos foi efetuado uma nova esterificação utilizado o catalisador que obteve a melhor conversão (LaKIT-6₅₀), aumentado a concentração do catalisador na reação para 10% (LaKIT-6₅₀/10%). As curvas TG/DTG apresentadas na (Figura 38) representam o comportamento térmico desse catalisador em maior proporção. De acordo com a TG, houve a formação de um produto diferente da curva do ácido graxo do pinhão bravo.

Figura 38:Análise TG/DTG da amostra do ácido graxo do pinhão bravo e da reação de esterificação com o catalisador LaKIT-6₂₅ 10%.(Preto – ácido graxo, Vermelho – KIT-6₅₀/10%).



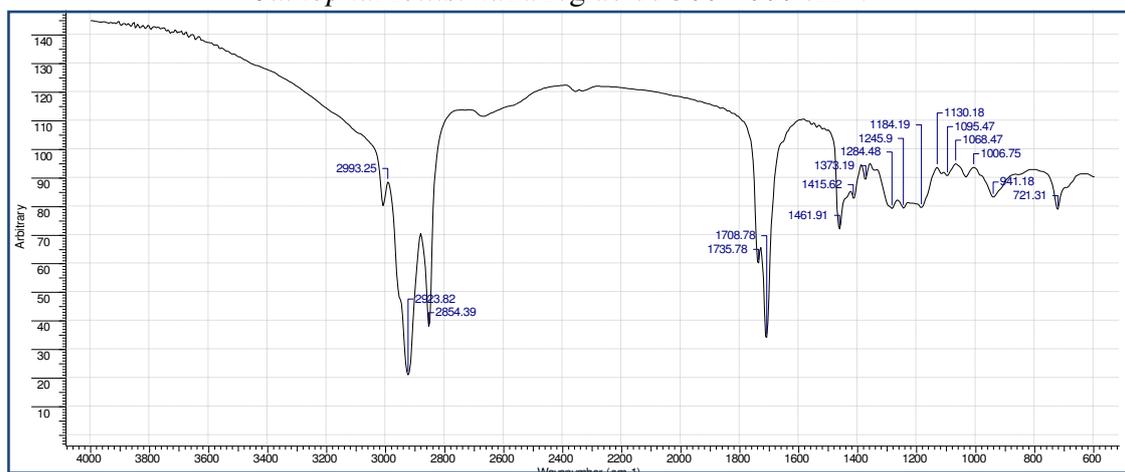
Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Nesta síntese pode-se observar que a conversão do ácido graxo do óleo do pinhão bravo foi bastante satisfatória. Desta forma a formação do biodiesel é observada pela diminuição da temperatura de volatilização com a transformação do ácido graxo em éster. É possível, também, quantificar diretamente a taxa de conversão para este biodiesel via leitura no termograma da % de massa perdida entre as temperaturas inicial e final deste material, que é de aproximadamente 76% (CASTRO, 2009; EVANGELISTA, 2011).

5.8 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL POR ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER (FTIR)

Os espectros abaixo mostram grupamentos característica do biodiesel. As bandas presentes nos espectros mostram funções características de ésteres. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 2923 e 2854 cm^{-1} , as quais representam os grupos CH_2 e CH_3 . A vibração na faixa de 2993 cm^{-1} representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp^2 . As bandas, em torno de 1735, 1245 e 1169 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença do éster (tabela 12). A presença da banda em 1.380 cm^{-1} e a banda na região de 1.245 cm^{-1} , sendo a última em maior intensidade é típica da presença de ésteres e um forte indicativo da sua formação (PAIVA et.al., 2012 e BARBOSA, 2007) confirmando que houve a esterificação do ácido graxo do pinhão bravo, o biodiesel indicado na TG.

Figura 39: Espectros de FTIR da reação da esterificação do ácido graxo do óleo da *JathophaMollisimana* região de 500-4000 cm^{-1} .



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Tabela 12: Principais Bandas da reação de esterificação do óleo da *JathophaMollisima* suas interpretações.

Ligação ou Função	Faixa de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Comentários
Alceno	3110-3000	=C-H	Estiramento de ligação C-H de carbono sp^2
Alcano	3000-2850	-C-H	Várias bandas devidas a estiramento simétrico e assimétrico de ligação C-H de grupos CH_3 , CH_2 e CH de alcanos e de grupos alquilas.
Éster	1750-1735	C=O	Valor típico para éster de cadeia aberta saturado.
C-O	1300-1000	C-O	Típica de Ésteres, álcoois, ácidos carboxílicos, éteres.
	1195, 1245	-C-O	Vibração de estiramento da

1460	CH ₂	ligação Deformação angular C-H
------	-----------------	-----------------------------------

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

5.9 ESPECTROSCOPIA DE RMN DE H¹ E C¹³ DO BIODIESEL OBTIDO A PARTIR DA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO COM LaKIT-6₅₀

A figura 40 mostra o espectro de RMN para o biodiesel obtido da esterificação do ácido graxo do óleo do pinhão bravo catalisado com LaKIT-6₅₀/10%. Pode-se perceber nela os picos 5,31, 2,28 e 1,99 como sendo os hidrogênios próximos das ligações duplas. O sinal na região de $\delta = 3,63$ ppm, corresponde ao metil éster (CH₃-O) localizado próximo ao carbono da carbonila. O pico de maior deslocamento químico ($\delta = 1,22$ ppm) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos (-CH₂-) e o sinal $\delta = 0,85$ corresponde ao grupo CH₃. A presença do pico na região de 3.63 é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu esterificação (PAIVA et.al, 2012).

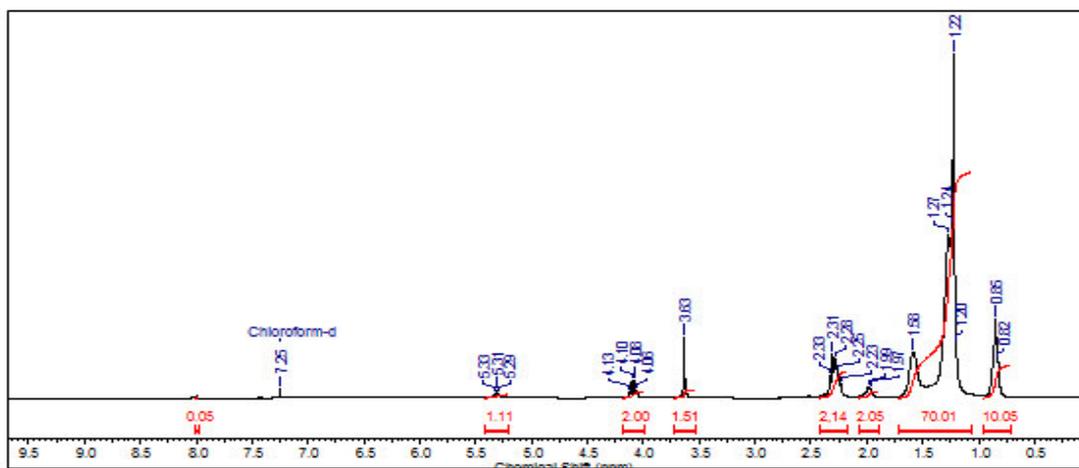
A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 45 % como mostrado na equação a partir dos dados da figura 40. O calculo realizados na equação foi desenvolvido por Gelbard (1995). Que relaciona os valores das áreas integradas dos espectros foram usados para obter a conversão.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (\text{AMet} / 3 \text{ACH}_2)$$

Onde CH₂ corresponde à área integradas do hidrogênio glicérideos característicos do óleo que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 1,5 / 3 \times 2,14) = 45\%$$

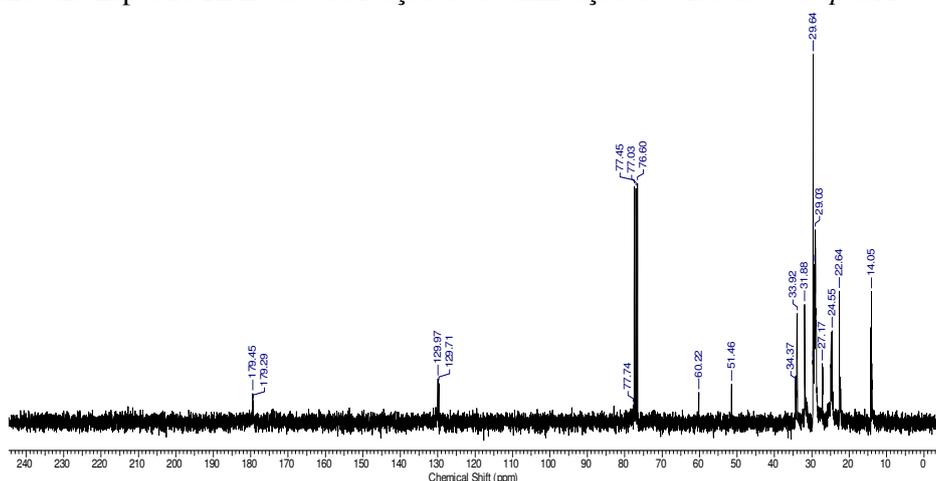
Figura 40: Espectro RMN H¹ da reação de esterificação do óleo da *JathophaMollisima*.



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

É possível confirmar, também, que o biodiesel foi convertido usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 41 podem-se identificar os agrupamentos de diferentes carbonos através dos sinais. Por exemplo, o sinal em $\delta = 179.45$ corresponde aos compostos $O-C=O$ característico de um éster; o sinal em $\delta = 129.68$ corresponde a compostos insaturados ($C=C$), já o sinal em 51.46 corresponde ao grupo ($O-CH_3$) o que confirma que ocorreu a esterificação do ácido graxo em biodiesel; os sinais em 33.92 , 31.88 , 29.64 , 29.03 , 27.17 , 24.55 e 22.64 representam carbonos do tipo (CH_2); e por fim o sinal em 14.05 corresponde ao carbono (CH_3) (PAIVA et al., 2012).

Figura 41: Espectro RMN C^{13} da reação de esterificação do óleo da *Jathropa Mollissima*.



Fonte: arquivo pessoal, 2015.

5.10 CARACTERIZAÇÃO DO KIT-6

5.10.1 ADSORÇÃO FÍSICA DE NITROGÊNIO – (MÉTODO DE B.E.T.)

As isotermas de adsorção/dessorção de nitrogênio, bem como, a distribuição dos diâmetros de poros obtidas para as amostras de KIT-6, LaKIT-6₂₅, LaKIT-6₅₀ estão apresentadas nas gráficos 2a 4 com a finalidade de determinar as propriedades texturais, tais como, área específica, área externa e de microporos, volume de microporos e volume de mesoporos.

Gráfico 2: Isotermas da amostra de KIT-6 Puro

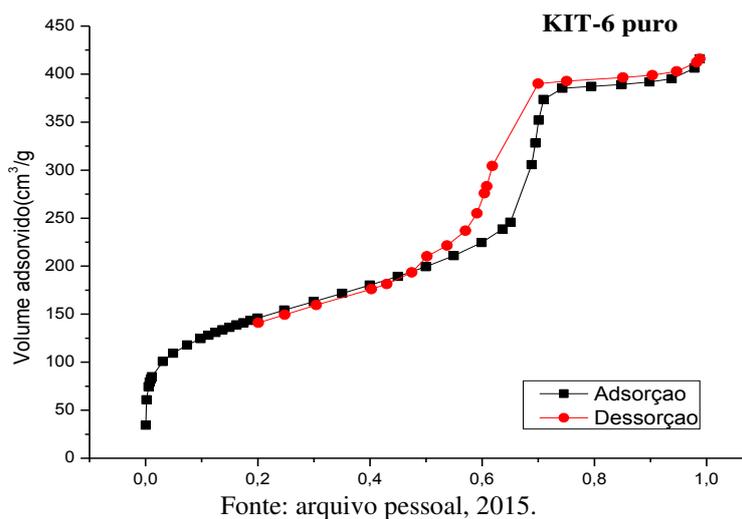


Gráfico 3: Isotermas da amostra de LaKIT-6₂₅

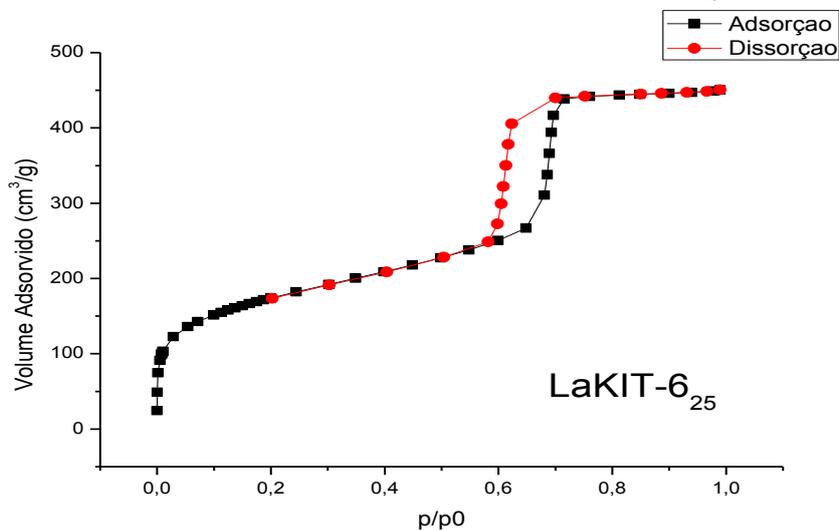
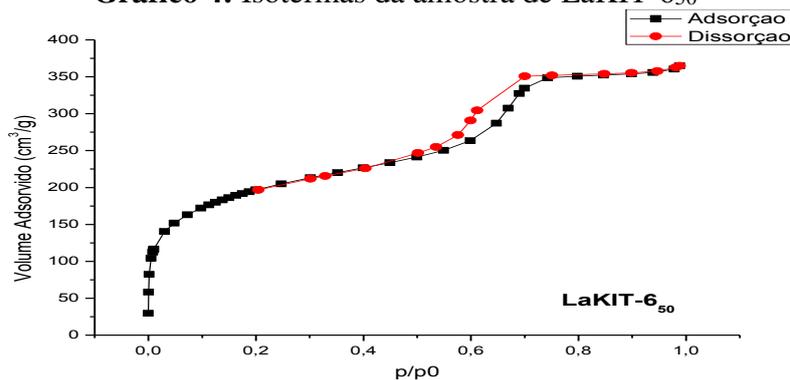


Gráfico 4: Isotermas da amostra de LaKIT-6₅₀

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Pelo resultado de adsorção de nitrogênio apresentados no gráfico 2, percebe-se isotermas características ao Tipo IV, que é típico para materiais mesoporosos, que apresentam também microporos, altamente organizados e com tamanho de poro uniforme, referentes a esse tipo de material com histerese do tipo I, caracterizada por dois ramos da isoterma quase verticais e paralelos durante uma extensa gama de valores da ordenada, representa materiais porosos constituídos por aglomerados rígidos de partículas cubicas de tamanho uniforme ordenadas regularmente.

Com a inserção direta do metal Lantânio no KIT-6, como se pode observado nos gráficos 3 e 4, nota-se alterações nas isotermas de adsorção e dessorção, mesmo assim as curvas da isotermas continua do tipo IV com histerese do tipo I, mantedo assim a estrutura mesoporosa ordenada. As propriedades texturais do KIT-6 e LaKIT-6 são mostradas na tabela 13.

Tabela 13: Propriedades Texturais do KIT-6 e LaKIT-6

	Área Específica (m ² g ⁻¹) ^a	Área Microporos (m ² g ⁻¹) ^b	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹) ^b	Volume de Mesoporos (cm ³ g ⁻¹) ^c
KIT-6	726.5	270.9	0.843	48.8
LaKIT-6 ₂₅	622.9	136.9	0.698	44.7
LaKIT-6 ₅₀	633.5	116.4	0.384	38.6

Métodos de análises: a – BET; b – *t*-plot; c – BJH.

Fonte: arquivo pessoal, 2015.

Todos catalisadores apresentaram diminuição na área superficial após a adição do lantânio na rede, o que tem maior quantidade de lantânio mostrou a maior diminuição na sua área.

6 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho, pode-se concluir que:

- Os ensaios de otimização da obtenção do óleo do pinhão bravo mostraram que no tempo de 7 horas foi o que apresentou a maior porcentagem de óleo;
- Os resultados da caracterização físico-química do óleo das sementes do pinhão bravo mostraram que os dados estão dentro das normas da ANP sendo assim, apropriado para o uso na obtenção de biodiesel, sem a necessidade de tratamento prévio;
- A caracterização físico-química das amostras de biodiesel mostra que estão dentro dos padrões estabelecidos;
- A ressonância magnética nuclear de Carbono confirmou a transesterificação mostrando o sinal típico na região de $\delta = 51.6$ ppm, correspondente ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$);
- A ressonância magnética nuclear de próton confirmou a transesterificação mostrando o sinal típico na região de $\delta = 3,62$ ppm, correspondente ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$), localizado próximo ao carbono da carboxila.
- Os espectros de FTIR confirmaram a transesterificação sendo vistos bandas características ésteres;
- A síntese hidrotérmica dos catalisadores mesoporosos do tipo KIT-6 com diferentes razões Si/La através da síntese hidrotérmica foi conduzida com sucesso;
- Com base nas análises de adsorção e dessorção de nitrogênio dos suportes foi observado que as isotermas de adsorção e dessorção apresentam-se com perfil do tipo IV, segundo a classificação de Brunauer, Emmet, Teller (1938), as quais são características de materiais mesoporosos;
- As curvas de TG e DTG, das amostras sintetizadas mostram a saída de água (primeira perda) a saída ou decomposição do direcionador orgânico (segunda perda), a terceira perda pode estar relacionada à perda residual do direcionador e a saída de água;
- Pela análise da TG e DTG foi confirmada a conversão óleo/biodiesel via catálise alcalina obteve um bom rendimento de 78%;

- Pela a análise da TG e DTG foi confirmado que catalisador dessa classe com o melhor desempenho na esterificação do óleo do pinhão bravo foram os catalisadores LaKIT-6₅₀ e LaKIT-6₅₀10%, que apresentaram cerca de 45% de conversão óleo/biodiesel com aumento da concentração do catalisador na reação obteve-se 75%.

SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS SOBRE O TEMA

- Fazer outras análises físico-químicas do óleo das sementes do pinhão bravo, bem como do seu biodiesel (ponto de fulgor, índice de iodo, dentre outros);
- Fazer a mistura do biodiesel obtido com o diesel usual e caracteriza-lo;
- Caracterizar o catalisador KIT-6 e LaKIT-6 por (TG,DTG,DRX,EDX,MEV);
- O processo da síntese seja analisado modificando as concentrações do catalisador e darazão etanol/metanol, assim como, o emprego de outros catalisadores;
- Fazer a síntese para obtenção do biodiesel usando micro-ondas;
- Estudar o comportamento de oxidação do biodiesel.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, C.; FARIAS, R. F. O uso de sílica gel organofuncionalizada como agente sequestrante para metais. **Química nova**. 2000.

ALBUQUERQUE, U. P.; ANDRADE, L. H. C. Conhecimento botânico tradicional e conservação em uma área de Caatinga no Estado de Pernambuco, nordeste do Brasil. **Acta Botânica Brasileira**. V. 16, p. 273-285, 2002.

ALISKE, M. A. **Medida de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel**. Dissertação do curso de engenharia e ciência dos materiais. Universidade Federal do Paraná, 2010.

ALVES, C. T. **Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metálica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de CO₂ supercrítico**. Dissertação de doutorado. Programa de pós-graduação em Engenharia Industrial. UFBA, 2012.

ANP - Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustível. **Resolução CNPE Nº 6, de 16.9.2009 – DOU 26.10.2009**. Disponível em: <[http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates\\$fn=document-frame.htm\\$3.0\\$g=\\$x=\\$nc=4231](http://nxt.anp.gov.br/NXT/gateway.dll/leg/folder_resolucoes/resolucoes_cnpe/2009/rcnpe%206%20-%202009.xml?f=templates$fn=document-frame.htm$3.0$g=$x=$nc=4231)>. Acesso no dia 05/12/2015, 2009.

ARANDA, D. A.; ANTUNES, O. A. **Patente Nº PI0500333-4**, 2005.

ARRUDA, F. P.; BELTRÃO, N. E. M.; ANDRADE, A. P.; PEREIRA, W. E.; SEVERINO, L. S. Cultivo de pinhão-manso (*Jatropha curcas* L.) como alternativa para o Semi-Árido nordestino. **Revista Brasileira de Oleaginosas e Fibrosas**. V. 8, p.789-799, 2004.

ASTM D6751. **Specification for biodiesel (B100)**. Disponível em: <http://www.biodiesel.org/pdf_files/fuelfactsheets/bdspec.pdf> acesso no dia 05/12/2015, 2008.

ATKINS, P. W.; JONES, L. **Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente**. 3.ed. Porto Alegre: Bookman, 2006.

BALBINO, J. M. **Desenvolvimento de Catalisador com Diciclohexilguanidina Ancorada em Sílica para a Produção de Biodiesel Via Metanólise**. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

BARBOSA, Luis Claudio de Almeida, **ESPECTROSCOPIA NO INFRAVERMELHO NA CARACTERIZAÇÃO DE COMPOSTOS ORGÂNICOS**, Editora UFV, Viçosa – MG, 2007

BRASIL. *Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento*. **BENEFÍCIOS AMBIENTAIS DA PRODUÇÃO E DO USO DO BIODIESEL**. Disponível em http://www.agricultura.gov.br/arq_editor/relatorio_biodiesel.pdf acessado no dia 25/03/2016.

BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; OLIVEIRA, Maria Isaura Pereira. **OLEAGINOSAS E SEUS ÓLEOS: VANTAGENS E DESVANTAGENS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL. Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Centro Nacional de Pesquisa de Algodão.** Documentos 201. Campina Grande-PB. 2008.

BENEVIDES, M. de S. L. **Estudo sobre a produção de biodiesel a partir das oleaginosas e análise de modelos cinéticos do processo de transesterificação via catálise homogênea.** Tese de bacharelado em ciência e tecnologia. Universidade Federal Rural do Semi-Árido. UFRSA. Angicos, 2011.

BOULAOUED, A.; FECHETE, I.; DONNIO, B.; BERNARD, M.; TUREK, P.; GARIN, F. Mo/KIT-6, Fe/KIT-6 and Mo-Fe/KIT-6 as new types of heterogeneous catalysts for the conversion of MCP. **Microporous and Mesoporous Materials.** V. 155, p. 131-142, 2012.

BRAGA, P. R. S.; COSTA, A. A.; FREITAS, E. F.; ROCHA, R. O.; MACEDO, J. L.; ARAÚJO, A. S.; DIAS, J. A.; DIAS, S. C. L. Intramolecular Cyclization of (+)-Citronellal Using Supported 12-Tungstophosphoric Acid on MCM-41. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** V. 358, p. 99-105, 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layers. **Journal of the American Chemical Society.** V. 60, n. 2, p. 309-319, 1938.

CANEVAROLO, S.V.J. **Técnica de caracterização de polímeros.** 1 ed. São Paulo: Artliber editora Ltda, 2007.

CALDEIRA, Vinícius Patrício da Silva, **AVALIAÇÃO DA SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITA ZSM-5 AUSENTE DE DIRECIONADOR ORGÂNICO ESTRUTURAL,** 2011, Dissertação de (Mestrado) pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal – RN

CARREÑO, N. L. V.; FAJARDO, H. V.; VALENTINI, A.; MACIEL, A. P.; PONTES, F. M.; PROBST, L. F. D.; LEITE, E. R.; LONGO, E. Selective synthesis of vinyl ketone over SnO₂ nanoparticle catalysts doped with rare earths. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** V. 207, p. 89, 2004.

CARVAJAL, R.; CHU, P.-J.; LUNSFORD J. H. The Role of Polyvalent Cations in Developing Strong Acidity: A Study of Lanthanum-Exchanged Zeolites. **Journal of the Catalysis.** V. 125, p. 123-131, 1990.

CASTRO, Bruno César Santos de. **Otimização das Condições da Reação de Transesterificação e Caracterização dos Rejeitos dos Óleos de Fritura e de Peixe para Obtenção de Biodiesel.** 2009. 120 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

CAVALCANTE, P. M. M.; CAVALCANTE, P. M. M.; SILVA, R. L. da; FREITAS, J. J. R. de; FREITAS, J. C. R. de; FILHO, J. R. de F. Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação. **Educación Química**. V. 26, n. 4, p. 319-329, 2015.

CHESNE, A. A.; NEIMARK, P. RAVIKOVITCH, K. SCHUMACHER. UNGUER, K. "Characterization of MCM-48 Materials," **Langmuir**, vol. 16, pp. 4648-4654, 2000.

CIOLA, R.; **Fundamentos da Catálise**. Editora Moderna, São Paulo, 1981.

CLARK, H. L. M. **Remoção de fenilalanina por adsorvente produzido a partir da torta prensada de grãos defeituosos de café**. Dissertação em ciência dos alimentos. Faculdade de Farmácia. UFMG. Belo Horizonte. P. 115, 2010.

CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Graxos (Biodiesel). **Química Nova**. V. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

CORREIA, C. **Avaliação do uso da espectroscopia no infravermelho para controle e garantia da qualidade da blenda biodiesel/diesel usando cartas de controle multivariadas**. Trabalho de conclusão do curso de química industrial. Universidade do Rio Grande do Sul, 2012.

D.O.U. de 14.01.2005. **Lei nº 11.097/2005**. Disponível em: <http://www.planalto.gov.br> acesso no dia 05/12/2015, 2005.

DALL'OGGIO, E. L.; SOUSA JR., P. T.; OLIVEIRA, P. T. J.; VASCONCELOS, L. G.; PARIZOTTO, A.; KUHNEN, C. A. Use of Heterogeneous Catalysts in Methylic Biodiesel Production Induced by Microwave Irradiation. **Química Nova**. V. 37, n. 3, p. 411-417, 2014.

DAS, B.; RAVIKANTH, B.; LAXMINARAYANA, K.; RAMARAO, B. RAJU, T.V. New macrocyclic diterpenoids from *jatropha multifida*. **Chem Pharm Bull**. N. 57, p. 318-320, 2009.

DEMIRBAS, A. **Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative For Diesel Engines**. Londres: Springer-Verlag. V. 1, 2008.

DIAS, C. S.; LOUZEIRO, H. C.; SILVA, F. C.; MACIEL, A. P. Obtenção e uso de microemulsões combustíveis de óleo de babaçu (*Orbignyaphalerata*) em motor do ciclo diesel. **RQI-Revista de Química Industrial**, 2014.

DIB, F. H. **Produção de biodiesel a partir de óleo residual reciclado e realização de testes comparativos com outros tipos de biodiesel e proporções de mistura em um moto-gerador**. Dissertação apresentada à Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira da Universidade Estadual Paulista. Ilha Solteira – SP, 2010.

DOMINGOS, A. K. **Otimização da etanolise de óleo de *Raphanus sativus* L. e avaliação de sua estabilidade à oxidação**. Dissertação de mestrado em química orgânica. Universidade Federal do Paraná, 2005.

ENCARNAÇÃO, A. P. G. **Geração de biodiesel pelos processos de transesterificação e hidroesterificação, uma avaliação econômica.** Dissertação demestrado do Programa de Pós-graduação em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos. Universidade Federal do Rio de Janeiro. UFRJ, 2007.

ESWARAMOORTHY, I.; SUNDARAMURTHY, V.; LINGAPPAN, N. Hydroisomerisation of C6-C7 n-alkanes Pt loaded zirconium containing Al-MCM-41 molecular sieves. **Microporous And Mesoporous Materials**. V. 71, p. 109-115, 2004.

EVANGELISTA, João Paulo da Costa. **Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do óleo de Farelo de arroz utilizando KI/Al₂O₃.** 2011. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2011.

FALAHATI, M.; MA'MANI, L.; SABOURY, A. A.; SHAFIEE, A.; FOROUMADI, A.; BADIIEI, A. R. Aminopropyl-functionalized cubic Ia3d mesoporous silica nanoparticle as an efficient support for immobilization of superoxide dismutase. **Biochimica et Biophysica Acta**. N. 1814, p. 1195–1202, 2011.

FASOLO, W. V. **Peneiras moleculares MCM-41 apresentando propriedades ácidas obtidas por várias técnicas.** Dissertação de mestrado em engenharia química. UFRRJ, 2006.

FENNEMA, O. R. **Química de los alimentos.** Zaragoza: Acríbia, 2^a.ed. p. 1258, 2000.

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** vol.28 no.1 São Paulo, 2005.

FERREIRA, O. R.; BRITO, S. S.; CHAGAS, F. C. S.; RAMOS, A. T.; HOSOMI, F. Y. M.; LIMA, F. G.; MAIORKA, P. C.; ARAÚJO, V. L.; NEIVA, J. N. M.; FIORAVANTE, M. C. S.; MARUO, V. M. **Poisoning of Sheep by Shell of Jatropha curcas Seeds.** In: Riet-Correa, F., Pfister, J., Schild A.L., Wierenga, T. (ed.), *Poisoning by Plants, Mycotoxins and Related Toxins*. CABI International. Wallingford, p. 472-476, 2011.

FIGUEIREDO, J.; RIBEIRO, F. **Catálise Heterogénea.** Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 2007.

FIRMINO, Paulo Tarso; ALVES, Segio Melo; BELTRÃO, Napoleão Esberard de Macêdo; SILVA, Ayice Chaves; ALVES, Hamilton Santos. Determinação dos componentes químicos das sementes de algodão colorido variedade brs rubi pelo método de cromatografia gasosa. **In: V Congresso Brasileiro de Algodão**, Campina Grande: EMBRAPA-CNPA. 2005.

FRANCIS, G.; EDINGER, R.; BECKER, K. A concept for simultaneous wasteland reclamation, fuel production, and sócio-economic development in degraded areas in Índia: need, potential and perspective of jatropha plantations. **Nature and Resources**. Paris, Fórum 29, p.12-24, 2005.

FREITAS, L.; SANTOS, J. C.; BARCZA, M. V.; CASTRO, H. F. de. Alternativa potencial para aproveitamento do glicerol gerado na produção de biodiesel: síntese enzimática de monolaurina por esterificação. **Química Nova**. V. 32, p. 2277-2281, 2009.

GARCILASSO, V.; LORA, B.; GRISOLI, R.; COELHO, S. Biocombustíveis líquidos para transporte: etanol, biodiesel e tecnologia de segunda geração. **O setor elétrico**. Edição 80, 2012.

GARCIA, Camila Martins. **Transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado, Universidade Estadual de Campinas Instituto de Química, Campinas-SP. 2006.

GOMES, T.; CAPONIO, F.; DELCURATOLO, D. Fate of Oxidized Triglycerides during Refining of Seed Oils. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**. V. 51, n.16, p.4647 – 4651, 2003.

GONDIM, A. C. **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão e do efeito da adição de antioxidantes (α -tocoferol e BHT)**. Dissertação de doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Programa de pós-graduação em Química. P. 247, 2009.

GUNSTONE, F. D. The chemistry of oils and fats. **Blackwell Publishing Ltd**. Boca Raton. USA, 2004.

HARRIS, D. C. **Análise Química Quantitativa**. 5ª ed. Rio de Janeiro: LTC – Livros Técnicos e Científicos S.A. P. 586-587, 2001.

HELLÍN, L. C.; CLAUSELL, M. P. R. Incidencia de la Fritura en la Composición de la Fracción Lipídica de diversos aperitivos de consumo generalizado en nuestro País, **Anal. Bromatol**. V. 36, n. 1, p.5 – 31, 1984.

HELWANI, Z.; OTHMAN, M. R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W. J. N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques. **A Review Fuel Processing Technology**, 2009.

HOLANDA, A. Biodiesel e inclusão social. **Câmara dos Deputados, Coordenação de Publicações**. Il. color. — (Série cadernos de altos estudos; n. 1), Brasília – DF, 2004.

HORST, M.; URBIN, S.; BURTON, R.; MACMILLAN, C. Using proton nuclear magnetic resonance as a rapid response research tool for methyl ester characterization in biodiesel. **Lipid Technology**. V.21, n. 2, p. 1-3, 2009.

JEREMY, B. R.; CHO, D-R.; BINEESH, K. V.; KIM, S-Y.; PARK, D-W. Direct synthesis of vanadium incorporated three-dimensional KIT-6: A systematic study in the oxidation of cyclohexane. **Microporous and Mesoporous Materials**. N. 115, p. 281-292, 2008.

KALBASI, R. J.; MOSADDEGH, N. Pd-poly(N-vinyl-2-pyrrolidone)/KIT-6 nanocomposite: Preparation, structural study, and catalytic activity. **C. R. Chimie.** V. 15, p. 988–995, 2012.

KARTHIKEYAN, G.; PANDURANGAN, A. Post synthesis alumination of KIT-6 materials with Ia3d symmetry and their catalytic efficiency towards multicomponent synthesis of 1H-pyrazolo [1,2-] phthalazine-5,10-dione carbonitriles and carboxylates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** V. 361– 362, p. 58– 67, 2012.

KEATTCH, C. J.; DOLLIMORE, D. **An Introduction to Thermogravimetry**, New York: Heyden, 1975.

KILBOURN, B. T. The role of the lanthanides in applied catalysis. **Journal of the Less-Common Metals.** V.126, p.101-106, 1998.

KIM, T.; KLEITZ, F.; PAUL, B.; RYOO, R. MCM-48-like Large Mesoporous Silicas with Tailored Pore Structure: Facile Synthesis Domain in a Ternary Triblock Copolymer-Butanol/Water System. **Journal of the American Chemical Society.** V. 127, p. 7601-7610, 2005.

KNOTHE, G. Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. **Revista A&G.** N. 2, 2001.

KÖRBITZ, W. Biodiesel production in Europe and North America, an encouraging prospect. **Renewable Energy.** V. 16, p. 1078-1083, 1999.

KUMARESAN, L.; MURUGESAN, V.; MURUGESAN, M.; PRABHU, A. Synthesis and characterization of aluminium incorporated mesoporous KIT-6: Efficient catalyst for acylation of phenol. **Applied Catalysis A: General.** V. 360, p. 59-65, 2009.

KUMARESAN, L.; PRABHU, A.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. Mesoporous Ti-KIT-6 molecular sieves: Their catalytic activity in the epoxidation of cyclohexene. **Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers.** V. 41, p. 670–675, 2010.

LAGO, R. C. A. Compilação dos trabalhos da Embrapa Agroindústria de alimentos na área de bioenergia nos anos 80. **Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento.** Rio de Janeiro-RJ, (EMBRAPA-CTAA. Comunicado Técnico, 94), 2006.

LEOFANTI, G.; PADOVAN, M.; TOZZOLA, G.; VENTURELLI, B. Surface area and pore texture of catalysts. **Catalysis Today,** 41, 207. 1998.

LIMA, P. C. R. O biodiesel e a inclusão social, Câmara dos Deputados – **Consultoria Legislativa.** Brasília – Brasil, 2004.

LIRA, L. de F. B. de. **Desenvolvimento de métodos analíticos para monitoramento de qualidade do biodiesel de suas misturas.** Tese de doutorado. Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Recife, 2010.

LOK, B. M.; MARCUS, B. K.; FLANIGEM, E. M. **Eur. Patente.** N. 121.232, 1987.

MARACAJÁ, P. B.; BATISTA, C. H. F.; SOUSA, A. H. de; VASCONCELOS, W. E. de. Levantamento florístico e fitossociológico do extrato arbustivo-arbóreo de dois ambientes na Vila Santa Catarina, Serra do Mel, RN. **Revista de Biologia e Ciências da Terra**. V. 3, n. 2, p. 1-13, 2003.

MATHEUS, F. **Geração de energia elétrica solar**. Disponível em <https://fomatheus.wordpress.com/author/fomatheus/page/2/> acessado em 07/01/16, 2015.

MARACAJÁ, P. B.; BATISTA, C. H. F.; SOUSA, A. H.; VASCONCELOS, W. E. Levantamento florístico e fitossociológico do estrato arbustivo-arbóreo de dois ambientes na vila Santa Catarina, Serra do Mel, RN. **Revista de Biologia e Ciência da Terra**, v.3, n.2, p.25-32, 2003.

MORETTO, E.; FETT, R.; GONZAGA, L.V.; KUSKOSKI, E. M. **Introdução à Ciência de Alimentos**. Florianópolis: UFSC, p. 255, 2002.

OLIVEIRA, D. S.; FONSECA, X. D. S.; FARIAS, P. N.; BEZERRA, V. S.; PINTO, C. H. C.; SOUZA, L. D.; SANTOS, A. G. D.; MATIAS, L. G. O. Obtenção do biodiesel através da transesterificação do óleo de moringa oleífera lam. **Holos**. V.1, p. 49-61, 2012.

PACHECO, F. **Energias Renováveis: Breves conceitos, economia em destaque. Conjuntura e Planejamento**. Salvador-BA, 2006.

PAPER, W. **Energias renováveis**. Disponível em: <http://www.instalacoeseltricas.com/download/energias%20renovaveis.pdf> acessado em 22/12/15, 2011.

PARENTE,E.J.S. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. Fortaleza:Unigráfica, 2003.

PAVIA, Donald. L. et. al, **INTRODUÇÃO À ESPECTROSCOPIA**, revisão técnica Paulo Sérgio, Tradução Pedro Barros, Editora Cengage Learning – São Paulo – SP, 2012

PEREIRA, A. F. C. **Determinação simultânea de acidez, índice de refração e viscosidade em óleos vegetais usando espectrometria NIR, calibração multivariada e seleção de variáveis**. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2007.

PEREIRA, F. A. R. **Síntese, caracterização e avaliação catalítica do aluminossilicatomesoestruturado AI-MCM-41 na transesterificação de óleos vegetais**. Dissertação de Mestrado em Química, Universidade Federal da Paraíba. João Pessoa, 2010.

PIGHINELLI, A. L. M. T. **Extração mecânica de óleos de amendoim e de girassol para produção de biodiesel via catálise básica**. Dissertação de mestrado em engenharia agrícola. Universidade Estadual de Campinas. São Paulo, 2007.

QUINTELLA, Solange Assunção. **Síntese, Caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nanoestruturada modificada com lantânio**. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Centro de Ciências Exatas e da Terra. Programa de Pós -Graduação em Química, 2009.

QIAN, L.; REN, Y.; LIU, T.; PAN, D.; WANG, H.; CHEN, G. Influence of KIT-6's pore structure on its surface properties evaluated by inverse gas chromatography. **Chemical Engineering Journal**. v. 213, p. 186–194, 2012.

QUESSADA, T. P.; GUEDES, C. L. B.; BORSATO, D.; GAZZONI, B. F.; GALÃO, O. F. Obtenção de biodiesel a partir de óleo de soja e milho utilizando catalisadores básicos e catalisador ácido. **Enciclopédia Biosfera**. Centro Científico Conhecer – Goiânia. V.6, n.11, p. 1-25, 2010.

RAMALHO, H. F.; SUARES, P. A. Z. A química dos óleos e gorduras e seus processos de extração e refino. **Revista Virtual de Química**. V. 5, n. 1, 2013.

RANGEL, E. S.; NASCIMENTO, M. T. Ocorrência de *C. procera*(Ait.) R. Br. (Apocynaceae) como espécie invasora de restinga. **Acta Botanica Brasilica**. V. 25, n. 3, p. 657-663, 2011.

RENDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B. Óleos e Gorduras: Aplicações e implicações. **Revista Analytica**. N. 27. 2007. Disponível em: http://www.revistaanalytica.com.br/ed_anteriores/27/art07.pdf. Acesso em: 02/12/2015, 2007.

REZENDE, S. M.; SOARES, B. G.; COUTINHO, F. M. B.; DOS REIS, S. C. M.; REID, M. G.; LACHTER, E. R.; NASCIMENTO, R. S. V. Aplicação de resinas 37 sulfônicas como catalisadores em reações de transesterificação de óleos vegetais. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**. V. 15, n. 3, p. 186-192, 2005.

SABOYA, R. M. A. **Produção de biodiesel empregando catalisadores nanoestruturados do tipo SBA-15 modificada com lantânio**. Dissertação de Mestrado. Programa de Pós-graduação em Engenharia Química. UFC. Fortaleza, 2012.

SANTOS, A. P. B. **Síntese caracterização e estudo cinético da degradação de quitosana impregnado em SBA-15**. Dissertação de mestrado em química. Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal-RN, 2012.

SERAFINI, L. A.; BARROS, N. M.; AZEVEDO, J. L. **Biotecnologia: avanços na agricultura e na agroindústria**. Caxias do Sul: EDUCS, 2002.

SILVA CERICATTO, Ariana; LIMA, Érica Priscilla Carvalho; BATISTA, Henrique Rogê. **A importância da soja para o agronegócio brasileiro: uma análise sob o enfoque da produção, emprego e exportação**. Disponível em: <http://www.apec.unesc.net/V_EEC/sessoes_tematicas/Economia%20rural%20e%20agricultura%20familiar/A%20IMPORT%C3%82NCIA%20DA%20SOJA%20PARA%20O%20AGRONEG%C3%93CIO%20BRASILEIRO.pdf> acesso no dia: 13/11/15. 2011.

SILVA, C. C. **Produção do Biodiesel a partir do Óleo de Soja Utilizando a Hidrotalcita como Catalisador**. Dissertação de mestrado. Escola de Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2008.

SILVA, C. F.; LEITE, S. F.; QUEIROZ, M. F.; ANDRADE, L. O.; FERREIRA, J. L.; SILVA, W. D. Crescimento inicial de pinhão bravo cultivados em condição protegida. **In: IV Congresso Brasileiro de Mamona e I Simpósio Internacional de Oleaginosas Energéticas**. João Pessoa-PB, p. 1283, 2010.

SILVA, C. I.; HRNCIR, M.; QUEIROZ, R. T.; FONSECA, V. L. I. **Guia de plantas visitadas por abelhas na caatinga**. 1.ed. Fortaleza-CE: Editora Fundação Brasil Cidadão, 2012.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; CROUCH, S. R. **Princípio de análise instrumental**. 6ed. Porto Alegre: Bookman, 2009.

SOUSA, L. V. de. **Estudo da viabilidade técnica da produção de biodiesel usando óleo da calotropisprocera**. Dissertação do mestrado em ciências naturais. Programa de Pós Graduação em Ciências Naturais. Universidade do Estado do Rio Grande do Norte. Mossoró-RN, 2015.

SOUZA, L. F. S. de. **Preparação e caracterização de catalisadores heterogêneos do tipo óxido de magnésio obtido pelo método de moagem mecânica de alta energia para a produção de biodiesel etílico**. Florianópolis. UFCS, 2010.

SRIVASTAVA, Anjana; PRASAD, Ram. Triglycerides-based diesel fuels, **Renewable and Sustainable Energy Reviews**. Volume 4, Issue 2, pages 111–133. 2000.

STEFFENS, A. H. **Estudo da composição química dos óleos essenciais obtidos por destilação por arraste a vapor em escala laboratorial e industrial**. Dissertação do programa de pós-graduação em engenharia e tecnologia de materiais. Universidade Católica do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2010.

SUAREZ, P. A. Z.; MENEGHETTI, S. M. P. 70º Aniversário do biodiesel em 2007: Evolução histórica e situação atual no Brasil. **Química Nova**, 2007.

TAPANES, N. L. C.; ARANDA, D. A. G.; PEREZ, R. S.; CRUZ, Y. R. Biodiesel no Brasil: Matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae et Technicae**. V. 1, n. 1, 2013.

TARGINO, K. C. F. **Produção e análise físico-química do biodiesel obtido a partir do óleo das sementes do pinhão bravo (*Jatropha mollissima* Muell. arg.)**. Monografia de graduação do curso Licenciatura em Química. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte. IFRN, Apodi-RN, 2013.

TAPANES, N. D. L. C. O. *et al.* Biodiesel no Brasil: matérias primas e tecnologias de produção. **Acta Scientiae & Technicae**, Rio de Janeiro, v. 1, n. 1, p. 119-125, fev. 2013.

TEIXEIRA, E. C.; FELTES, S.; SANTANA, E. R. R. Estudo das emissões de fontes móveis na região metropolitana de Porto Alegre, Rio Grande do Sul. **Química Nova**. São Paulo. V. 31, n. 2, 2010.

VOLLHARDT, K. P. C.; SCHORE, N. E. **Química orgânica: estrutura e função**. Porto Alegre: Bookman, 2004.

VULTOS, D. A. A. N. **Desenvolvimento sustentável: A utilização do biodiesel no Conselho do Seixal**. Dissertação de mestrado em ecologia humana e problemas sociais contemporâneos. Universidade Nova Lisboa, 2012.

WAHLEN, J.; VOS, D. E. D.; JACOBS, P. A.; NARDELLO V.; AUBRY, J. M.; ALSTERS, P. L. Lanthanum-doped zinc hydroxycarbonates for the catalytic disproportionation of hydrogen peroxide into singlet oxygen. **Journal of Catalysis**. V. 249, n. 1, p. 15–23, 2007.

WAN Y.; SHI Y.; ZHAO D. Designed synthesis of mesoporous solids via nonionic surfactant templating approach. **Chemical Communications**. P.897-926, 2007.

WANG, W. Q.; WANG, J. G.; SUN, P. C.; DING, D. T.; CHEN, T. H. Effect of alcohol on morphology and mesostructure control of anionic-surfactant templated mesoporous silica (AMS). **Journal of Colloid and Interface Science**. V. 331, p. 156–162, 2009.

WATT, J. M.; BREYER-BRANDWIJK, M. G. **The medicinal and poisonous plants of southern and eastern Africa**. Livingstone, Ltd. 2nd ed. Edinburgh and London, 1962.

WEBSTER, G. L. Classification of the Euphorbiaceae. **Annals of the Missouri Botanical Garden**. N. 81, p. 3-143, 1994.

ZANETTE, A. F. **Estudo da transesterificação do óleo de pinhão manso empregando catalisadores heterogêneos**. Programa de pós-graduação em engenharia química. UNIOESTE, 2010.

ZHAO, D.; FENG, J.; HUO, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. **Science**. V. 279, p. 548-552, 1998.

ZHOU, Y.; BAO, R.; YUE, B.; GU, M.; PEI, P.; HE, H. Synthesis, characterization and catalytic application of SBA-15 immobilized rare earth metal sandwiched polyoxometalates. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical**. V. 270, p.50–55, 2007.