



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



MÁRCIO CLEIVO DE MORAIS SOUZA

**APERFEIÇOAMENTO DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO:
EFEITO DA COMPOSIÇÃO, CATALISADOR E FORMA DE AQUECIMENTO**

Mossoró – RN

2016

MÁRCIO CLEIVO DE MORAIS SOUZA

**APERFEIÇOAMENTO DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO:
EFEITO DA COMPOSIÇÃO, CATALISADOR E FORMA DE AQUECIMENTO**

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 Di Souza
Co-orientador: Prof. Dr. Vinicius Patrício da Silva Caldeira

MOSSORÓ – RN
2016

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

S719a Souza, Márcio Cleivo de Moraes
Aperfeiçoamento da esterificação do ácido oleico e esteárico:
efeito da composição, catalisador e forma de aquecimento. / Márcio
Cleivo de Moraes Souza.- Mossoró - RN, 2016.

133 p.

Orientador(a): Prof. .Dr. Luiz Di Souza

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

1. Biodiesel. 2. Zeólitas. 3. Micro-ondas. 4. Catalisadores -
Esterificação I. Souza, Luiz Di. II. Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte. III.Título.

UERN/BC

CDD 665

MÁRCIO CLEIVO DE MORAIS SOUZA

**APERFEIÇOAMENTO DA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO E ESTEÁRICO:
EFEITO DA COMPOSIÇÃO, CATALISADOR E FORMA DE AQUECIMENTO**

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 Di Souza/Presidente

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias/Membro Interno

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN

Prof. Dr. Daniel Freitas Freire Martins
Universidade Federal Rural do Semi-árido - UFERSA

Prof. Dr. Vinicius Patrício da Silva Caldeira

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

Profª Drª Anne Gabriella Dias Santos Caldeira
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

AGRADECIMENTOS

Primeiramente e sem sombra de dúvidas a Deus, pois a fé que tenho nele me mantém firme e sabedor de que tudo posso.

A minha família, meu pai Luiz, minha mãe Silvanira, meus avós Antônio e Rita, minha filha Maria Eduarda e outro anjo que o senhor está preparando dentro do ventre da minha esposa e a Andréia Rosário que mais que esposa é minha parceira em todos os sentidos, por eles eu busco a cada dia ser melhor.

Aos parentes e amigos que me auxiliaram em diversos momentos da minha vida, Lenira, Moézia, Mayara, Allison, Kaio Cesar, Marlúcia, Claylton, Luiz Segundo, Pedro Bandeira, as minhas tias Silvanir, Silvanusa aos meus tios Júnior, Cesar e Sueldo (*in memória*).

A professora Dra. Janete Jane Fernandes Alves, por ter sido fundamental no meu ingresso no mestrado de Ciências Naturais.

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Di Souza, fonte inesgotável de conhecimento e que não apenas me orientou mas também me incentivou na carreira acadêmica e me instigou a aprofundar nos conhecimentos e a quem atribuo mais de 60% dos conhecimentos de química que tenho.

Aos Professores Drs. Vinicius Patrício da Silva Caldeira (Co-orientador), Anne Gabriella Dias Santos, Luiz Gonzaga de Oliveira Matias e Jaécio Carlos Diniz por me auxiliar na execução deste trabalho.

Aos colegas de mestrado, Kelison, Adriano, Crislânia, Lindemberg e Hilquias pelo companheirismo ao longo desta jornada.

RESUMO

A sociedade atual está cada vez mais dependente dos combustíveis fósseis derivados do petróleo, a alta demanda de energia no mundo industrializado e do setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados pelo uso de combustíveis inadequados, têm resultado em uma crescente necessidade de desenvolver fontes de energias renováveis e ambientalmente amigáveis. Uma alternativa seria sintetizar combustíveis alternativos, menos poluentes e renováveis como o biodiesel. Porém as reações de transesterificação tradicionais para obtenção do biodiesel ainda são lentas, e produzem efluentes poluidores ao meio ambiente, sendo necessário desenvolver técnicas, reagentes e equipamentos que as tornem mais rápidas e ecologicamente corretas. Diante desta problemática, este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de catalisadores, o tipo de aquecimento nas reações de esterificação dos ácidos oleico e esteárico para a produção de biodiesel. A utilização desses ácidos graxos visa evitar os problemas de diferentes composições dos reagentes e produtos obtidos nas reações com óleos e também entender o efeito da estrutura na cinética das reações. Os resultados obtidos com estes ácidos foram testados no óleo de moringa. A metodologia utilizada na produção do biodiesel foi a esterificação, usando um catalisador homogêneo (H_2SO_4) e heterogêneos zeólita pura (ZSM-5) e modificada (HZSM-5), bem como diferentes técnicas de fornecimento de energia (aquecimento tradicional, aparelho de ultrassom e um aparelho micro-ondas). Durante os experimentos foram otimizados as melhores condições de síntese: razão molar 1:24, catalisador 2% e temperatura 70°C. As avaliações foram feitas com base no rendimento da reação e na conversão do biodiesel obtido. De acordo com as análises espectroscópicas (FTIR e RMN de próton e carbono) e térmicas (TG e DTG), tanto na síntese do biodiesel utilizando o ácido oleico (rendimento de 50±2%) quanto na do ácido esteárico (rendimento de 22±2%) os melhores resultados foram obtidos utilizando o catalisador H_2SO_4 e o aparelho de micro-ondas em um tempo de 6 minutos. Estes resultados indicam que o micro-ondas é muito eficiente e que aparelhos industriais devem ser desenvolvidos para serem usados na reação de obtenção de biodiesel. Os catalisadores ZSM-5 e HZSM-5 não foram capazes de catalisar este tipo de reação nas condições usadas.

Palavras Chaves: Biodiesel, zeólitas, micro-ondas, catalisadores, esterificação

ABSTRACT

Today's society is increasingly dependent on fossil fuels derived from oil, high demand for energy in the industrialized world and the domestic sector as well as the pollution problems caused by using inadequate fuel, have resulted in a growing need to develop sources renewable and environmentally friendly energy. An alternative would be to synthesize alternative fuels, cleaner and renewable such as biodiesel. But the traditional transesterification reactions for obtaining biodiesel is still slow, and produce effluents polluting the environment, and the development of technologies, reagents and equipment that make them faster and more environmentally friendly. Faced with this problem, this study aims to evaluate the performance of catalysts, the type of heating in the esterification of oleic and stearic acids for the production of biodiesel. The use of these fatty acids is to avoid the problems of different compositions of the reactants and products obtained in reactions with oils and also understand the effect of the structure on the kinetics of reactions. The results obtained with these acids were tested in moringa oil. The methodology used in the production of biodiesel was the esterification using a homogeneous catalyst (H_2SO_4) and heterogeneous pure zeolite (ZSM-5) and modified (HZSM-5) as well as different power supply techniques (traditional heating, ultrasound device and microwave oven). During the experiments were optimized the best synthesis conditions: molar ratio 1:24, catalyst 2% and 70°C temperature. Evaluations were made based on the yield of the reaction and the conversion of the obtained biodiesel. According to the spectroscopic analysis (FTIR and NMR proton and carbon) and thermal (TG and DTG), both biodiesel synthesis using oleic acid (yield $50 \pm 2\%$) and the stearic acid (yield $22 \pm 2\%$) the best results were obtained using H_2SO_4 catalyst and the microwave apparatus at a time of 6 minutes. These results indicate that the microwave is very efficient and industrial apparatus should be designed to be used in the reaction for obtaining biodiesel. The ZSM-5 and HZSM-5 catalysts were not able to catalyze this reaction in the conditions used.

Key Words: Biodiesel, zeolites, microwave, catalysts, esterification

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas moleculares dos ácidos graxos esteárico (saturado) e oleico e elaidico (insaturados).....	32
Figura 2: Planta Moringa Oleífera.....	36
Figura 3: Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b)	43
Figura 4: Unidade estrutural básica das zeólitas.....	45
Figura 5: Cátions Na ⁺ compensando a carga da zeólita.....	45
Figura 6: Representação estrutural da Zeólita ZSM-5	47
Figura 7: Princípio básico de uma peneira molecular	48
Figura 8: Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas.....	50
Figura 9: Sistema de refluxo utilizado na troca iônica, onde: (a) representa o condensador com entrada e saída de água para a refrigeração, (b) balão onde encontra-se a zeólita na solução de NH ₄ Cl, (c) agitador magnético com aquecimento.....	56
Figura 10: Fluxograma dos procedimentos de síntese da ZSM-5 e de troca iônica para obtenção da HZSM-5	57
Figura 11: Fotografia Extração do Óleo de Moringa	58
Figura 12: Fotografia Rota Vapor utilizado na eliminação do solvente de extração do óleo de moringa.....	58
Figura 13: Fotografia Banho de óleo sob refluxo com agitação magnética.....	59
Figura 14: Fotografia Aparelho de Micro-ondas do tipo START SYNTH utilizados na Síntese do Biodiesel.....	61

Figura 15: Aparelho de ultrassom do tipo ULTRASONIC CLEANER utilizados na Síntese do Biodiesel.....	61
Figura 16: Fotografia Analisador térmico usado nas análises térmicas.....	63
Figura 17: Difratoograma de Raio-X da zeólita ZSM-5	64
Figura 18: Isotermas de N ₂ das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5	65
Figura 19: Termogramas (TG e DTG) da esterificação do Ácido Oleico em Biodiesel. Preto = ácido oleico, vermelho = biodiesel catalisado com H ₂ SO ₄ 2 %, razão molar óleo/Álcool 1:24, tempo de 2 horas.....	67
Figura 20: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com 2 % de H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 2 horas.....	69
Figura 21: Espectro RMN H ¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 2 horas.....	71
Figura 22: Espectro RMN C ¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 2 horas.....	72
Figura 23: Rendimento da esterificação do Ácido Oleico em função da porcentagem de H ₂ SO ₄ , numa razão molar óleo/álcool de 1:24 e um tempo de 2 horas.....	72
Figura 24: Curvas de TG/DTG típicas dos biodieseis via síntese tradicional durante 2 h obtidos com as diferentes porcentagens de catalisadores. (Preto = ácido oleico, vermelho = biodiesel catalisado com 0,5 % de H ₂ SO ₄ , Azul = biodiesel catalisado com 1% de H ₂ SO ₄ , Verde = biodiesel catalisado com 2 % de H ₂ SO ₄ , Rosa = biodiesel catalisado com 3 % de H ₂ SO ₄ e Amarelo = biodiesel catalisado com 4% de H ₂ SO ₄).....	73
Figura 25: TG/DTG do Biodiesel de ácido oleico sintetizado no Micro-ondas com razão óleo/álcool (1:24) e 2% de H ₂ SO ₄ com diferentes Tempos de reação (Preto – Ácido Oleico,	

Vermelho = biodiesel obtido com 1min, Azul = biodiesel obtido com 2min, Verde = biodiesel obtido com 4min, Amarelo = biodiesel obtido com 6min).....75

Figura 26: Rendimento da reação em função do tempo de reação no micro-ondas. Condições de síntese: razão óleo/álcool (1:24) e 2% de ácido sulfúrico.....76

Figura 27: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com 2 % de H₂SO₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potencia de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 6 minutos.....77

Figura 28: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H₂SO₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potencia de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 6 minutos.....78

Figura 29: Espectro RMN C¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H₂SO₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potencia de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e um tempo de 6 minutos.....79

Figura 30: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do ácido oleico utilizando o ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e catalisador 2% H₂SO₄ (Preto – Ácido Oleico, Vermelho – Biodiesel).....80

Figura 31: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e catalisador 2% H₂SO₄.....81

Figura 32: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e catalisador 2% H₂SO₄.....82

Figura 33: Espectro RMN C¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e catalisador 2% H₂SO₄.....83

Figura 34: TG e DTG do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando como catalisador a zeólita ZSM-5 no método tradicional, numa razão molar óleo/álcool 1:24, 2 horas de reação

com diferentes porcentagens de catalisador (Ácido Oleico Preto, Vermelho 0,5%, Azul 1%, Verde 2% e Amarelo 3%).....84

Figura 35: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5, numa razão molar óleo álcool (1:24) a 70 °C, em um tempo de 2 horas utilizando o método tradicional.....86

Figura 36: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 numa razão molar óleo álcool (1:24) a 70 °C, em um tempo de 2 horas utilizando o método tradicional.....88

Figura 37: Espectro RMN C¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado zeólita ZSM-5 numa razão molar óleo álcool (1:24) a 70 °C, em um tempo de 2 horas utilizando o método tradicional.....89

Figura 38: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita ZSM-5 no Micro-ondas – 6 minutos com diferentes Porcentagens de catalisador (Ácido Oleico Preto, Vermelho 0,5%, Azul 1%, Verde 2% e Amarelo 3%).....90

Figura 39: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5, utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), a uma temperatura de 70°C, sob agitação de 70% e uma potencia de 500W.....91

Figura 40: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas utilizando, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), a uma temperatura de 70°C, sob agitação de 70% e uma potencia de 500W.....92

Figura 41: Espectro RMN C¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), a uma temperatura de 70°C, sob agitação de 70% e uma potencia de 500W.....92

Figura 42: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Método Tradicional – 2 Horas, 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24) (Preto – Ácido Oleico, Vermelho – Biodiesel).....95

Figura 43: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e um tempo de 2 horas.....	95
Figura 44: Espectro RMN H ¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e um tempo de 2 horas.....	96
Figura 45: Espectro RMN C ¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e um tempo de 2 horas.....	97
Figura 46: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Micro-ondas – 6 minutos, sob agitação de 70% em uma potencia de 500W a uma temperatura de 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24) (Preto – Ácido Oleico, Vermelho – Biodiesel).....	98
Figura 47: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o micro-ondas como fonte de aquecimento, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potencia de 500W.....	99
Figura 48: Espectro RMN H ¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potencia de 500W.....	100
Figura 49: Espectro RMN C ¹³ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potencia de 500W.....	101
Figura 50: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Ultrassom – 2 horas, a temperatura ambiente e uma razão molar óleo/álcool de (1:24) (Preto – Ácido Oleico, Vermelho – Biodiesel).....	102

Figura 51: TG/DTG Biodiesel de ácido esteárico sintetizado com o método tradicional em um tempo 2 horas, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador H ₂ SO ₄ (Preto – Ácido esteárico, Vermelho – Biodiesel).....	105
Figura 52: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).....	106
Figura 53: Espectro RMN H ¹ do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).....	108
Figura 54: Espectro RMN C ¹³ do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).....	108
Figura 55: TG/DTG Biodiesel sintetizado utilizando o micro-ondas durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador H ₂ SO ₄ , potencia de 500W, a 70°C e agitação de 70% (Preto – Ácido esteárico, Vermelho – Biodiesel).....	109
Figura 56: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potencia de 500W, a 70° C e agitação de 70%.....	110
Figura 57: Espectro RMN H ¹ do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potencia de 500W, a 70°C e agitação de 70%.....	111
Figura 58: Espectro RMN C ¹³ do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potencia de 500W, a 70°C e agitação de 70%.....	112
Figura 59: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), um tempo de 2 horas e catalisador H ₂ SO ₄ (Preto – Ácido Esteárico, Vermelho – Biodiesel).....	113

Figura 60: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 25°C e um tempo de 2 horas.....	114
Figura 61: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 25°C e um tempo de 2 horas.....	115
Figura 62: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 25°C e um tempo de 2 horas.....	116
Figura 63: TG/DTG Biodiesel sintetizado utilizando o método tradicional em um tempo de 2 horas, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador HZSM-5, (Preto – Ácido esteárico, Vermelho – Biodiesel).....	117
Figura 64: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com HZSM-5 utilizando o método tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), um tempo de 2 horas a 70°C.....	118
Figura 65: Biodiesel obtido a partir da esterificação do óleo hidrolisado de moringa.....	121
Figura 66: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do óleo de moringa utilizando o aparelho de micro-ondas, a uma temperatura de 70°C, razão molar óleo/álcool (1:24), catalisado pela zeólita HZSM-5, a uma potencia de 500W e agitação de 70% (Preto – óleo de moringa puro, Vermelho – óleo de moringa hidrolisado, Azul – Biodiesel do óleo de moringa).....	122
Figura 67: Espectro de RMN H^1 do biodiesel obtido do óleo de moringa catalisado com a zeólita HZSM-5, utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar de (1:24), sob agitação de 70%, durante um tempo de 6 minutos, potencia de 500W e 70°C de Temperatura.....	123

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Matérias primas para obtenção de biodiesel	27
Tabela 2: Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial.....	30
Tabela 3: Número de átomos de carbono, estrutura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos comuns.....	31
Tabela 4: Nome oficial, número CAS, fórmula molecular e propriedades Físico-Químicas do ácido oleico.....	33
Tabela 5: Nome oficial, Número CAS, Fórmula molecular e propriedades físico-químicas do ácido esteárico.....	34
Tabela 6: Porcentagem de ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais.....	35
Tabela 7: Propriedades do Óleo de Moringa.....	37
Tabela 8: Composição do Óleo de Moringa.....	37
Tabela 9: Especificações do Biodiesel.....	38
Tabela 10: Classificação de algumas zeólitas em relação aos seus microporos.....	46
Tabela 11: Dados das Propriedades Texturais das Zeólitas ZSM-5 e HZSM-5	66
Tabela 12: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador H_2SO_4	68
Tabela 13: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido oleico catalisado com H_2SO_4 e suas interpretações.....	70
Tabela 14: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador ZSM-5.....	84
Tabela 15: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 e suas interpretações.....	87
Tabela 16: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5.....	94
Tabela 17: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5 utilizando o ultrassom.....	103
Tabela 18: Taxa de conversão do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando as análises de TG e RMN e Rendimento (m/m).....	103
Tabela 19: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido esteárico e biodiesel sintetizado com o catalisador H_2SO_4	105

Tabela 20: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido esteárico e suas interpretações.....	107
Tabela 21: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido esteárico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5.....	118
Tabela 22: Taxa de conversão do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando as análises de TG e RMN e Rendimento (m/m).....	120

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1: Equação de Transesterificação.....	39
Equação 2: Equação de Esterificação.....	39
Equação 3: Reação de Síntese do 4-metil tiazol.....	44
Equação 4: Reação de troca iônica do cátion Na^+ por NH_4^+ na zeólita ZSM-5.....	55
Equação 5: Calcinação da zeólita e decomposição do íon NH_4^+	56
Equação 6: Equação de Rendimento de Massa.....	62
Equação 7: Equação Desenvolvida por Gelbard.....	71
Equação 8: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com H_2SO_4 ...	71
Equação 9: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas.....	78
Equação 10: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom.....	82
Equação 11: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas.....	91
Equação 12: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o método tradicional.....	108
Equação 13: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas.....	111
Equação 14: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom.....	115
Equação 15: Taxa de Conversão de biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o método tradicional.....	119

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

ANP	Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis;
AGL	Ácidos Graxos Livres;
C₁₆	Representação do Ácido Palmítico;
C₁₈	Representação do Ácido Oleico e Ácido linoleico;
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial;
FCC	Fábrica Carioca de Catalisadores;
FTIR	<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy</i> – Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier;
HZSM-5	Tipo de Zeólita Modificada;
LACAM	Laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais;
Mb	Massa do Biodiesel;
Mo	Massa do óleo;
RMN	Ressonância Magnética Nuclear;
SAR	Relação Sílica/Alumina;
TG	Termogravimetria;
DTG	Derivada da Termogravimetria;
TO₄	Estrutura cristalina formada por um esqueleto tridimensional de tetraedros;
TPABr	Brometo de tetrapropilamônio;
ZSM-5	Tipo de Zeólita Pura;
RMN C¹³	Ressonância Magnética de Carbono;
RMN H¹	Ressonância Magnética de Próton;
MM	Massa Molar.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	22
2. OBJETIVOS	24
2.1 GERAL	24
2.2 ESPECÍFICOS	24
3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	25
3.1 BIODIESEL	25
3.1.1 Matérias Primas	26
3.1.2 Vantagens e Desvantagens do biodiesel	27
3.2 PROPRIEDADES DOS ÁCIDOS GRAXOS	31
3.2.1 Características do Ácido Oleico	33
3.2.2 Características do Ácido Estéarico	33
3.3 FONTES DE OBTENÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS	34
3.4 ÓLEO DE MORINGA	35
3.4.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Moringa	36
3.4.2 Especificações e caracterizações do Biodiesel	37
3.5 TIPOS DE REAÇÕES DE OBTENÇÃO DO BIODIESEL	38
3.5.1 Transesterificação tradicional	38
3.5.2 Esterificação	39
3.6 FATORES QUE INFLUENCIAM AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO	40
3.6.1 Tipos de fornecimento de energia	40
3.6.1.1 Aquecimento Convencional	40
3.6.1.2 Micro-ondas	40
3.6.1.3 Ultrassom	41
3.6.2 Catalisadores	42
3.6.3 Peneiras Moleculares	42
3.6.3.1 Zeólitas	44
3.6.3.2 Troca Iônica	49
3.6.4 Tipo de Álcool	50
3.6.5 Razão Molar (Óleo/álcool)	51
3.7 TÉCNICAS UTILIZADAS NA CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL	51
3.7.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)	51
3.7.2 Espectrômetria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (<i>Fourier Transformer Infrared Spectroscopy FTIR</i>)	52
3.7.3 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)	52
4. METODOLOGIA	53
4.1- MATERIAIS, REAGENTES E EQUIPAMENTOS	53
4.2 SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5	53
4.2.1 Obtenção do gel para síntese do ZSM-5	53
4.2.2 Cristalização	54

4.2.3	Lavagem	54
4.2.4	Calcinação	54
4.3	TROCA IÔNICA	55
4.4	EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA	58
4.5	HIDRÓLISE DO ÓLEO DE MORINGA	59
4.6	SÍNTESE DO BIODIESEL.....	60
4.7	ANÁLISE TÉRMICA	62
4.8	ESPECTROSCOPIA DO INFRAVERMELHO POR TRANSFORMADA DE FOURIER	63
4.9	ESPECTROSCOPIA POR RESSONÂNCIA MAGNÉTICA RMN H ¹ E C ¹³	63
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
5.1	CARACTERIZAÇÃO DA ZEÓLITA ZSM-5	64
5.1.1	Difratometria de Raio-X.....	64
5.1.2	Adsorção de Dessorção de Nitrogênio	65
5.2	ESCOLHA DAS MELHORES CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS PARA A REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO.....	66
5.2.1	Análises Termogravimétrica TG/DTG.....	67
5.2.2	Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	69
5.2.3	Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado por H ₂ SO ₄ por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	70
5.3	ESCOLHA DO PERCENTUAL DE CATALISADOR USADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO.	72
5.3.1	Análises Termogravimétricas TG/DTG	73
5.4	REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO O MICRO-ONDAS.....	74
5.4.1	Análises Termogravimétricas TG/DTG	75
5.4.2	Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	77
5.4.3	Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado por H ₂ SO ₄ utilizando o micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	78
5.5.1	Caracterização usando a Análise Termogravimétrica TG/DTG	80
5.5.2	Caracterização do biodiesel obtido com ultrassom por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	81
5.5.3	Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de ultrassom por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	82
5.6	SÍNTESE DO BIODIESEL UTILIZANDO A ZEÓLITA ZSM-5 COMO CATALISADOR	83
5.6.1	Análises do material obtido usando a síntese tradicional.....	83
5.6.1.1	Análises Termogravimétricas TG/DTG	83
5.6.1.2	Caracterização do biodiesel obtido com método tradicional por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).....	85

5.6.1.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita ZSM-5 utilizando o método tradicional por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	88
5.6.2.1 Análises Termogravimétrica TG/DTG do material	89
5.6.2.2 Caracterização do biodiesel obtido com o micro-ondas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	91
5.6.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	91
5.7 SÍNTESE DO BODIESEL UTILIZANDO A ZEÓLITA HZSM-5 COMO CATALISADOR	93
5.7.1 Síntese do biodiesel utilizando o Método Tradicional	93
5.7.1.1 Caracterização usando Análises Termogravimétrica (TG/DTG)	93
5.7.1.2 Caracterização usando a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	95
5.7.1.3 Caracterização usando Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	96
5.7.2. Síntese do biodiesel utilizando o aparelho de Micro-ondas.....	98
5.7.2.1 Caracterização usando TG/DTG	98
5.7.2.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	99
5.7.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	100
5.7.3. Síntese do biodiesel utilizando o aparelho de Ultrassom	101
5.7.3.1 Caracterização usando TG/DTG	102
5.8 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NAS SÍNTESES DOS BODIESEIS A PARTIR DO ÁCIDO OLEICO	103
5.9 SÍNTESE DO BODIESEL A PARTIR DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO O H₂SO₄ COMO CATALISADOR	104
5.9.1 Utilizando o Método Tradicional.....	104
5.9.1.1 Caracterização do biodiesel usando análises térmicas TG/DTG	104
5.9.1.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)	106
5.9.1.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o método tradicional por espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	107
5.9.2 Síntese do biodiesel de ácido esteárico usando aparelho de Micro-ondas	109
5.9.2.1 Caracterização usando a TG/DTG	109
5.9.2.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	110
5.9.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	111

5.9.3 Síntese do Biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o ultrassom.....	112
5.9.3.1 Análise de TG/DTG do biodiesel obtido do ácido esteárico usando o ultrassom.	112
5.9.3.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).	114
5.9.3.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H ₂ SO ₄ utilizando o aparelho de ultrassom por Espectroscopia de RMN de H ¹ e C ¹³	115
5.10 SÍNTESE DO BIODIESEL A PARTIR DO ÁCIDO ESTEÁRICO UTILIZANDO A ZEÓLITA HZSM-5 COMO CATALISADOR	116
5.10.1 Caracterização do biodiesel obtido a partir do método tradicional usando análises térmicas TG/DTG	117
5.10.2 Caracterização do biodiesel obtido a partir do método tradicional usando análises de RMN H ¹	118
5.10.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando os aparelhos de micro-ondas e ultrassom	119
5.11 AVALIAÇÃO DOS CATALISADORES NAS SÍNTESES DOS BODIESEIS A PARTIR DO ÁCIDO ESTEÁRICO	119
5.12 SÍNTESE DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MORINGA UTILIZANDO O APARELHO DE MICRO-ONDAS, CATALISADO COM A ZEÓLITA HZSM-5.....	120
5.12.1 Análise de TG/DTG do Biodiesel obtido do óleo de moringa.....	122
5.12.2 Caracterização do biodiesel obtido a partir do óleo de moringa usando análises de RMN H ¹	123
6 CONCLUSÕES	124
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	125

1. INTRODUÇÃO

A sociedade atual está cada vez mais dependente dos combustíveis fósseis derivados do petróleo, o que é um grave problema, tendo em vista que o mesmo é um dos maiores responsáveis pelo crescimento da poluição atmosférica, pelo aumento da temperatura média da terra (efeito estufa) e pela poluição dos mares e oceanos, dentre outros problemas ambientais como a destruição da fauna e flora. No entanto os combustíveis fósseis são de vital importância no setor econômico de um país em desenvolvimento. Assim, a alta demanda de energia no mundo industrializado e no setor doméstico, bem como os problemas de poluição causados pelo vasto uso desses combustíveis, têm resultado em uma crescente necessidade de desenvolver fontes de energias alternativas renováveis, sem limites de duração e de menor impacto ambiental que os meios tradicionais existentes, estimulando interesses na busca de fontes alternativas para combustíveis à base de petróleo (RINALDI, 2007).

Para Gomes, *et. al* (2008) uma alternativa para minimizar estes efeitos causados pelos combustíveis fósseis não renováveis é sintetizar um combustível alternativo, menos poluente e renovável, o biodiesel. Este é obtido de óleos provenientes de gordura animal ou vegetal, virgem ou reciclada de resíduos através de reações químicas (transesterificação, esterificação e hidroesterificação).

Os óleos vegetais representam um dos principais produtos extraídos de plantas, sendo que aproximadamente 2/3 são usados em produtos alimentícios, fazendo assim parte integrante da dieta humana. Os óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (apolar), de origem animal ou vegetal, sendo que quando estão sob a forma sólida são chamados de gorduras e quando líquidos são chamados de óleos. Vários ácidos graxos são conhecidos e cerca de 40 são amplamente encontrados. O ácido palmítico (C_{16}) e o ácido esteárico (C_{18}) são as gorduras animais saturadas mais abundantes; os ácidos oleico e linoleico (ambos C_{18}) são os ácidos graxos insaturados mais abundantes. O ácido oleico é monossaturado, pois o mesmo possui apenas uma dupla ligação entre carbonos em sua estrutura, já o ácido linoleico é considerado araquidônico, ou seja, são ácidos graxos poli-insaturados, possuindo mais de uma ligação dupla entre carbonos (McMURRY, 2011).

Este trabalho irá deter-se apenas nos ácidos graxos (oleico e esteárico), que são substâncias que podem ser esterificadas para produzir biodiesel e por serem ácidos graxos comerciais se adequam melhor a estudos teóricos de aperfeiçoamento de métodos que serão

posteriormente aplicados nos óleos usados na produção de biodiesel, que são misturas complexas de vários ácidos graxos e de outros compostos em menor quantidade de acordo com a fonte da qual são extraídos.

Para a realização desta reação utilizou-se catalisadores heterogêneos, a zeólita pura (ZSM-5) e a zeólitas modificadas (HZSM-5) e catalisadores homogêneos tradicionais ácidos (H_2SO_4) para fazer um estudo comparativo destes catalisadores sobre a velocidade de reação de ácidos graxos comerciais (esteárico e oleico), tendo em vista que catalisadores heterogêneos podem ser utilizados também nas reações de transesterificação para produção de biodiesel e são eficientes porque a aproximação forçada entre as moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação, que possibilita o fenômeno da catálise (SILVESTRE, 2012).

Em relação às fontes de aquecimento da reação serão três tipos, o aquecimento tradicional, que consiste em um aquecimento fornecido por uma chapa aquecedora, onde a transferência de calor ocorre por condução, por ultrassom, onde o aquecimento é feito por ondas mecânicas que apresentam frequências mais elevadas que as audíveis para o ser humano havendo a formação de bolhas, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos aos reagentes da reação e por micro-ondas, onde o aquecimento é induzido pela irradiação das micro-ondas e transformada em calor diretamente dentro do material ou solução, por meio da interação das moléculas e átomos.

2. OBJETIVOS

2.1 Geral

Avaliar comparativamente o desempenho de catalisadores homogêneos (H_2SO_4), zeolíticos (ZSM-5 e HZSM-5) nas reações de esterificação usual, por ultrassom e com aquecimento por micro-ondas de ácidos graxos com 18 átomos de carbonos e diferentes estruturas moleculares (saturado e insaturado), relacionando essas características com o rendimento e a conversão de cada reação e com a reação de um óleo (óleo de Moringa) onde estes ácidos são os ácidos graxos majoritários.

2.2 Específicos

- Realizar a síntese dos catalisadores heterogêneos;
- Realizar a caracterização física e química dos catalisadores sintetizados;
- Realizar a síntese dos biodieseis utilizando o método tradicional, com ultrassom e com micro-ondas dos 2 ácidos graxos (oleico e esteárico);
- Avaliar as sínteses e otimizar as mesmas;
- Avaliar comparativamente a viabilidade dos métodos utilizados por meio das variáveis: tempo de reação, rendimento e conversão do biodiesel obtido;
- Fazer as caracterizações via análise térmica (TG/DTG) e espectroscópicas (FTIR, RMN H e RMN C) dos biodieseis otimizados;
- Realizar a síntese dos biodieseis utilizando o óleo de moringa de acordo com o método otimizado.

3. FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Biodiesel

Com o grande aumento da demanda de energia, os combustíveis fósseis (gasolina, querosene, óleo diesel, etc.) estão ficando cada vez mais limitados, e com isso a necessidade de se ter combustíveis alternativos é cada vez mais urgentes. A biomassa é uma matéria prima que pode ser usada para a extração de compostos orgânicos de baixo peso molecular, que podem ser utilizados ou propostos para serem usados como combustíveis de veículos. Um potencial substituto do óleo diesel é o biodiesel, que consiste em ésteres metílicos de ácidos graxos produzidos, por exemplo, pela transesterificação de triglicerídeos de óleos vegetais com metanol na presença de um catalisador (SAKA, 2000; HSIAO, 2011).

Segundo Gomes *et. al.* (2008) o que tem sido denominado de biodiesel é um combustível obtido de fonte renovável, biodegradável e ambientalmente correto, sucedâneo ao óleo diesel, constituído de uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos, obtidos da reação de transesterificação de qualquer triglicerídeo com um álcool de cadeia curta, principalmente metanol ou etanol.

Devido à grande semelhança do biodiesel com o diesel, este combustível alternativo tem a chance de atender às exigências do motor a diesel, sem a necessidade de grandes alterações. Essencialmente, não será necessária nenhuma modificação nos motores, para que se possa substituir o diesel pelo biodiesel como combustível, pois esta substituição pode manter o mesmo desempenho no motor. Além disso, o biodiesel é melhor do que o combustível diesel em termos de teor de enxofre, teor de cinzas, teor de aromáticos e é biodegradável (SAKA, 2000; PRADO, 2011).

Ele é obtido a partir de reações de transesterificação, esterificação ou ainda hidroesterificação de um óleo vegetal ou animal, que reage com um monoálcool (metanol ou etanol) na presença de um catalizador. Para Ferrari *et. al.* (2005) O biodiesel pode ser definido como sendo um mono-alquil éster de ácidos graxos derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais e gorduras animais, obtido através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos.

A mistura de biodiesel ao diesel fóssil teve início em dezembro de 2004, em caráter autorizativo. Em janeiro de 2008, entrou em vigor a mistura legalmente obrigatória de 2% (B2), em todo o território nacional. Com o perceptível amadurecimento do mercado brasileiro, esse percentual foi ampliado pelo Conselho Nacional de Política Energética (CNPE) sucessivamente até atingir 5% (B5) em janeiro de 2010, antecipando em três anos a meta estabelecida pela Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005. Em 2014 o governo alterou o valor da porcentagem para 6 % (B6) em julho e 7% (B7) em novembro (MME, 2015).

3.1.1 Matérias Primas

A matéria prima para obtenção do biodiesel são de 2 fontes, óleos e gorduras de origem vegetal ou animal, estes podem ser virgens ou reciclados (óleos e gorduras residuais e matérias graxas extraídas de esgoto dentre outras) (TAPANES, 2008 e ENCARNAÇÃO, 2008).

Existem diferentes espécies de oleaginosas no Brasil que podem ser usadas para produzir o biodiesel. Matérias-primas de origem animal, como o sebo bovino e gordura suína, ovina e de aves e mesmo gorduras residuais recicladas (esgoto, óleos residuais, etc.) também, podem ser utilizadas na fabricação do biodiesel. Esse biocombustível substitui total ou parcialmente o diesel de petróleo, em motores de caminhões, tratores, camionetas, automóveis e também em motores de máquinas que geram energia (MME, 2015).

Todos os óleos vegetais, enquadrados na categoria de óleos fixos ou triglicéridicos, podem ser transformados em biodiesel. Dessa forma, poderiam constituir-se em matéria-prima para a produção de biodiesel, os óleos das seguintes espécies vegetais: 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 (TAPANES, 2008).

Os óleos e gorduras animais são sebo bovino, óleos de peixes, óleo de mocotó, banha de porco, gordura de galinha, entre outras matérias graxas de origem animal, que são obtidas em curtumes, frigoríficos e abatedouros de animais de médio e grande porte (ENCARNAÇÃO, 2008).

Os óleos residuais de fritura são resultado do processamento de alimentos em lanchonetes, cozinhas industriais, comerciais e domésticas e indústrias que processam frituras de produtos alimentícios. Com o crescimento do consumo de frituras da população esta fonte de matéria prima para produção de biodiesel tem se tornado cada vez mais viável (ENCARNAÇÃO, 2008 e CASTELLANELLI, 2008).

Para Neto *et. al*, (2000), o óleo, depois de usado, torna-se um resíduo indesejado, pois é bem estabelecido que o aquecimento descontrolado de gorduras pode acarretar a formação de compostos com propriedades antinutricionais, entre eles, inibidores enzimáticos, destruidores de vitaminas, produtos de oxidação de lipídios, irritantes gastrointestinais e agentes mutagênicos ou carcinogênicos. No entanto a sua reciclagem como biocombustível alternativo não só retiraria do meio ambiente um poluente, como permitiria a geração de uma fonte alternativa de energia. Assim, duas necessidades básicas seriam atendidas de uma só vez. Na tabela 1 é mostrado algumas fontes de obtenção de matéria prima para produção do biodiesel.

Tabela 1. Matérias primas para obtenção de biodiesel

Categoria	Origem	Obtenção
Óleos e gorduras de origem Animal	Matadouros, frigoríficos e Curtumes	Extração com água e vapor
Óleos e gorduras de origem Vegetal	Agricultura temporária e Permanente	Extração mecânica, por solvente ou mista
Óleos residuais de frituras	Cocções comerciais e Industriais	Acumulações e coletas
Matérias graxas de esgotos	Águas residuais de cidades e Industriais	Processo em fase de pesquisa

Fonte: (ENCARNAÇÃO, 2008)

3.1.2 Vantagens e Desvantagens do biodiesel

O biodiesel vem tornando-se um combustível alternativo para motores a diesel cada vez mais importante, devido, principalmente, à diminuição das reservas de petróleo e as consequências ambientais da poluição causada pelos gases de escape dos motores movidos a petróleo. O biodiesel, que é produzido a partir de fontes renováveis, consiste na simples

conversão de um ácido graxo em um éster alquílico. Considerado um dos combustíveis do futuro com grande potencial, o biodiesel tem de competir e vencer, economicamente, o diesel de petróleo, o que ainda não foi conseguido em função do alto custo da matéria prima e dos custos de produção.

Uma forma de reduzir os custos da produção de biodiesel é a utilização de matéria-prima contendo ácidos graxos mais baratos, tais como óleos não comestíveis, gorduras animais, óleo de comida e resíduos (BERCHMANS e HIRATA, 2008) e o desenvolvimento de formas mais eficientes e baratas de produção.

Para Santos e Pinto (2009), esse biocombustível, quando comparado ao diesel, oferece vantagens para o meio ambiente como a redução de emissões de dióxido de carbono (CO₂, o principal responsável pelo efeito estufa) e de materiais particulados. Essas vantagens são traduzidas em menos custos com a saúde pública, visto o grande consumo de óleo diesel nos transportes rodoviários e automotivos nas grandes cidades.

Segundo Lôbo e Ferreira (2009), o biodiesel apresenta vantagens sobre o diesel de petróleo, pois não é tóxico e é proveniente de fontes renováveis, além da melhor qualidade das emissões durante o processo de combustão. Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia cerca de 10% menor que o diesel de petróleo, seu desempenho no motor é praticamente o mesmo no que diz respeito à potência e ao torque. Este combustível ainda apresenta maior viscosidade, o que proporciona maior lubrificidade que o diesel mineral, logo, tem-se observado uma redução no desgaste das partes móveis do motor.

Para Castellaneli (2008), a principal vantagem do biodiesel é com relação ao aspecto ambiental, o uso deste combustível reduz, significativamente, as emissões de poluentes, quando comparado ao óleo diesel, podendo atingir 98% de redução de enxofre, 30% de aromáticos, 50% de material particulado e, no mínimo, 78% de gases do efeito estufa.

De acordo com Tapane (2008), a principal vantagem do biodiesel, é possuir maior ponto de fulgor (temperatura mínima na qual a mistura combustível-ar torna-se inflamável) que o diesel derivado do petróleo, o que significa que o biodiesel não é inflamável nas condições normais de transporte, manuseio e armazenamento, proporcionando maior segurança em sua utilização. Outra vantagem é com relação a composição química homogênea e a presença de oxigênio (teor médio em torno de 11%) no biodiesel que

contribuem para uma combustão mais completa e eficiente em relação ao diesel mineral, implicando assim numa diminuição nos principais resíduos – material particulado (66%), hidrocarbonetos (45%) e monóxido de carbono, CO (47%). O biodiesel possui um alto número de cetano (em torno ou maior do que 56, ou seja, 20% maior do que o diesel mineral), com conseqüente aumento no poder de auto-ignição e de combustão, aspecto que se reflete de modo especial na partida “à frio”, no ruído do motor e no gradiente de pressão nos motores diesel.

Produzir biodiesel no Brasil torna-se ainda mais vantajoso ambientalmente, pois, ao contrário dos países europeus que fazem o uso de metanol para reagir com o óleo vegetal, o país utilizaria o etanol, que é menos tóxico e de fonte renovável. Isto é possível, pois o Brasil já é um grande produtor de etanol, tendo a tecnologia necessária desenvolvida e um mercado consolidado. Desta forma a produção de biodiesel no território brasileiro se tornaria referência mundial no quesito ambiental (VIANNA, 2006).

O cultivo de matérias-primas e a produção industrial de biodiesel, ou seja, a cadeia produtiva do biodiesel tem grande potencial de geração de empregos, promovendo, dessa forma, a inclusão social, especialmente quando se considera o amplo potencial produtivo da agricultura familiar. No Semiárido brasileiro e na região Norte, a inclusão social é ainda mais premente (SITE MME, 2015).

A tabela 2 mostra algumas das principais vantagens do biodiesel em comparação ao diesel de petróleo.

Tabela 2. Propriedades complementares atribuídas ao biodiesel em comparação ao óleo diesel comercial

Características	Propriedades Complementares
Químicas	Livre de enxofre e compostos aromáticos, alto número de cetanos, ponto de combustão apropriado, excelente lubricidade, não tóxico, nível de toxicidade compatível ao sal ordinário, com diluição tão rápida quanto a do açúcar (<i>Departamento de Agricultura dos Estados Unidos</i>) e biodegradável.
Ambientais	O gás carbônico liberado é absorvido pelas oleaginosas durante o crescimento, o que equilibra o balanço negativo gerado pela emissão na atmosfera. Reduz sensivelmente as emissões de (a) partículas de carbono (fumaça), (b) monóxido de carbono, (c) óxidos sulfúricos e (d) hidrocarbonetos policíclicos aromáticos.
Competividade	Complementa todas as novas tecnologias do diesel com desempenho similar e sem a exigência da instalação de uma infraestrutura ou política de treinamento
Econômicas	Permite a valorização de sub-produtos de atividades agroindustriais, aumento na arrecadação regional de ICMS, aumento da fixação do homem no campo e de investimentos complementares em atividades rurais
Regionalização	Pequenas e médias plantas para produção de biodiesel podem ser implantadas em diferentes regiões do país, aproveitando a matéria prima disponível em cada local.

FONTE: (NETO, 2000; VEIGA, 2009)

O biodiesel apresenta como características desvantajosas frente ao diesel mineral, a menor estabilidade oxidativa, decorrente das ligações insaturadas existentes nas cadeias carbônicas provenientes dos ácidos graxos, fato que pode comprometer a armazenagem e utilização do biodiesel, porém pode ser superada pela utilização de aditivos que melhorem a conservação do éster (TAPANES, 2008).

b- maior emissão de gases nitrogenados (NO_x), um dos responsáveis por provocar o fenômeno de chuva ácida e da destruição da camada de ozônio na estratosfera (RAMOS, 2003; TAPANES, 2008).

Atualmente há estudos em andamento visando reduzir a formação do NO_x mediante o emprego de catalisadores adequados e a identificação da fonte ou propriedade que pode ser modificada para minimizar as emissões e a mudança do tempo de ignição do combustível,

com a finalidade de alterar as condições de pressão e temperatura de modo a proporcionar menor formação de óxido de nitrogênio (TAPANES, 2008).

3.2 Propriedades dos Ácidos Graxos

A hidrólise de uma gordura ou óleo com NaOH aquoso ou outro catalisador apropriado produz, geralmente, um glicerol e três ácidos graxos. Os ácidos graxos, geralmente, não possuem ramificações e contêm um número par de átomos de carbono entre 12 e 20. Se houver ligações duplas, possuem basicamente, mas não totalmente, geometria Z ou cis.

A tabela 3 relaciona os ácidos graxos saturados e insaturados nos óleos vegetais mais comuns, bem como os seus pontos de fusão e suas fórmulas estruturais e a figura 1 ilustra as estruturas de um ácido graxo saturado e dois ácidos graxos insaturados com os hidrogênios em posições cis e trans.

Tabela 3. Número de átomos de carbono, estrutura e ponto de fusão de alguns ácidos graxos comuns.

Nome	Número de Carbonos	Ponto de Fusão (°C)	Estrutura
Saturados (sem duplas ligações)			
Láurico	12	43,2	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{CO}_2\text{H}$
Mirístico	14	53,9	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{CO}_2\text{H}$
Palmítico	16	63,1	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{CO}_2\text{H}$
Estearico	18	68,8	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{CO}_2\text{H}$
Araquídico	20	76,5	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{CO}_2\text{H}$
Insaturados (com duplas ligações)			
Palmitoleico	16	1	(Z) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_5\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Oleico	18	13,4	(Z) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{CH}=\text{CH}(\text{CH}_2)_7\text{CO}_2\text{H}$
Linoleico	18	5	(Z,Z) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_2(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
Linolênico	18	-5	(todos os Z) $\text{CH}_3\text{CH}_2(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_3(\text{CH}_2)_6\text{CO}_2\text{H}$
Araquidônico	20	-49,5	(todos os Z) $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4(\text{CH}=\text{CHCH}_2)_4(\text{CH}_2)_2\text{CO}_2\text{H}$

Fonte : McMURRY, 2011

De acordo com a tabela 3, é possível verificar que os ácidos graxos insaturados, geralmente, possuem pontos de fusão mais baixos do que seus similares saturados, isso ocorre por que os ácidos saturados possuem formas uniformes que permitem que se agrupem eficientemente em uma rede cristalina. Entretanto nos óleos vegetais insaturados as ligações C=C produzem dobras e rugas nas cadeias dos hidrocarbonetos tornando a formação da rede cristalina mais difícil. Portanto, quanto mais ligações duplas houver na estrutura do ácido graxo, mais difícil será a cristalização das moléculas e mais baixo será o ponto de fusão do óleo (McMURRY, 2011).

Várias outras propriedades são afetadas por este fenômeno, as quais certamente interferem nas propriedades e reações desses compostos e de seus derivados como o biodiesel, sendo por isso escolhida para ser um dos objetos desse estudo.

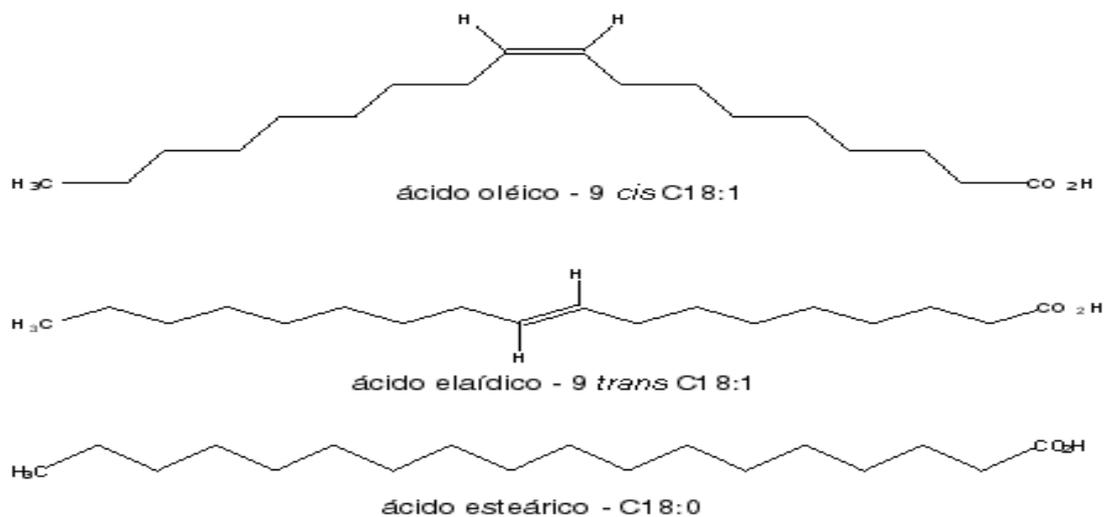


Figura 1. Estruturas moleculares dos ácidos graxos esteárico (saturado) e oleico e eláidico (insaturados)

Os ácidos graxos que serão utilizados para a produção do biodiesel neste trabalho são os ácidos graxos com 18 átomos de carbono sendo um saturado (sem dupla ligação na estrutura), que é o ácido esteárico e o outro o ácido oleico, que possui uma dupla ligação. O ácido oleico é um ácido graxo insaturado de 18 carbonos com apenas uma ligação dupla na posição 9 com uma configuração “cis ou z”, ou seja, é um ácido cis-9-octadecenóico (FRANCO, 2007).

3.2.1 Características do Ácido Oleico

O ácido oleico é um ácido graxo insaturado de cadeia longa possuindo 18 carbonos na sua estrutura. Ele é obtido a partir da hidrólise de gorduras animais e de certos óleos vegetais. Suas principais propriedades são descritas na tabela 4.

Tabela 4: Nome oficial, número CAS, fórmula molecular e propriedades Físico-Químicas do ácido oleico

ÁCIDO OLEICO	
Nome (IUPAC)	Ácido (9Z) – 9-octadecenóico
Número de CAS	112-80-1
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{34}O_2$
Massa Molar	282,4614 g/mol
Aparência	Amarelo descorado ou amarelo acastanhado; Líquido oleoso com odor semelhante à toucinho.
Densidade	0,895 g/ml
Acidez	196 – 204 mg KOH/g
Ponto de Fusão	13–14°C (286 - 287 K)
Ponto de Ebulição	360°C (633 K)
Solubilidade em Água	Insolúvel em água

Fonte: (ÁCIDO OLÉICO, 2008).

3.2.2 Características do Ácido Esteárico

O ácido esteárico ocorre na natureza como um glicerídeo em sebo e outras gorduras animais e também, em alguns óleos vegetais. É preparado sinteticamente por hidrogenação dos ácidos graxos provenientes de óleos e gorduras, animal ou vegetal, recebendo o nome de estearina. Este ácido graxo na temperatura ambiente apresenta como características: sólido, de cor branca ou fracamente amarelada, de aspecto lustroso, de odor e sabor fracos, semelhantes ao do sebo.

O ácido esteárico pode ser empregado em diversas áreas, atuando como lubrificante e desmoldante nas indústria de plástico e cerâmica. Pode ser utilizado, também, como auxiliar

de vulcanização de borrachas e como matéria-prima na indústria de transformação para fabricação de velas e sabões. Tratado pelas bases metálicas forma facilmente os estearatos, dos quais os alcalinos são solúveis na água fervente e no álcool aquecido, a tabela 5 mostra algumas propriedades físico-químicas do ácido esteárico.

Tabela 5: Nome oficial, Número CAS, Fórmula molecular e propriedades físico-químicas do ácido esteárico

ÁCIDO ESTEÁRICO	
Nome (IUPAC)	Ácido Octadecanóico
Número de CAS	57-11-4
Fórmula Molecular	$C_{18}H_{36}O_2$
Massa Molar	284,4614 g/mol
Aparência	Sólido branco/ cristalino.
Densidade	0,847 g/ml
Acidez	198 – 205 mg KOH/g
Ponto de Fusão	60–65°C (333 - 338K)
Ponto de Ebulição	376°C (649 K)
Solubilidade em Água	Insolúvel em água fria

Fonte: Próprio Autor

3.3 Fontes de Obtenção dos Ácidos Graxos

Estes ácidos graxos se encontram na maioria dos óleos comumente usados como alimentos como é mostrado na tabela 6. O ácido oleico, por ex. é obtido à partir da hidrólise de gordura animais e de certos óleos vegetais. No óleo de oliva (Azeite) a sua concentração chega a ser acima de 70%. Também está presente em alta concentração no óleo de semente de uva, óleo de Canola, óleo de Girassol, óleo de Soja e em animais marinhos como o tubarão e o bacalhau. Já os ácidos linoleicos e linolênicos podem ser encontrados em boas quantidades nos óleos de soja, canola, linhaça e em menores quantidades nos óleos de açafrão e girassol, por exemplo. (MENDES, 2012).

O ácido esteárico pode ser obtido da hidrólise de gordura animal e também de óleos vegetais. As suas principais fontes são, o sebo bovino, com aproximadamente 14 – 29%, o

óleo de dendê com 4,0 – 6,3%, óleo de amendoim com 3,0 – 6,0% e o óleo de soja com 2,4 – 6,0% em massa. As demais fontes apresentam quantidades inferiores a 6,0% (RINALDI, 2007; VEIGA, 2009).

Tabela 6: Porcentagem de ácidos graxos presentes em diferentes óleos vegetais

OLEO	Ácidos Graxos					Saturados (%)	Insaturados. (%)	
	C12:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3		Mono	Poli
Alçafrão		< 6	72,8	19,2	0,8	7,0	73,1	20,0
Algodão		< 6	13,7	56,5	0,1	26,8	14,4	56,6
Amendoim		3-6	40,7	33,9	0,1	21,3	17,1	34,0
Canola		< 6	60,3	20,1	9,5	6,3	62,8	29,6
Gergelim		< 6	41,6	42,3	0,3	15,1	42,0	42,6
Moringa		4,0	78	1,0	1,0			
Linhaça		< 6	19,9	15,9	52,7	9,5	19,9	68,6
Oliva		< 6	64,0	15,9	0,1	18,0	66,0	16,0
Palma	47,7	4-6,3	17,1	2,9	0,1	76,5	17,1	3,0
Girassol		< 6	23,1	65,1	0,2	11,6	23,1	65,3
Soja		2,4-6	24,8	52,4	7,7	15,2	24,8	60,1
Gorduras								
S.< bovino		14- 29						

C12:0 (Láurico), Linolênico (C18:3), Oléico(C18:1), Erúxico (C22:1), Linoléico(C18:2) esteárico (C18:0)

Fonte: American Oil Chemist's Society, (1992) *apud* Oliveira (2004).

3.4 Óleo de Moringa

A Moringa oleífera (Figura 2), planta da família *Moringaceae*, é nativa da Índia, Paquistão, Bangladesh e Afeganistão e foi introduzida no Brasil por volta de 1950. É cultivada na África, Ásia, América Latina e em quase todos os países de clima tropical. No Brasil, é encontrada, em maior número, na região Nordeste, principalmente nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará. Esta planta tem um grande potencial para a produção de biocombustível no semiárido nordestino, pois é uma árvore que não apresenta dificuldades quaisquer que sejam os métodos escolhidos para a sua propagação, podendo ser pelo plantio direto, produção de mudas a partir de sementes ou de estacas. Atualmente a maioria dos

estudos com as semente de moringa visam o tratamento de efluentes, principalmente na remoção de metais, óleos e graxas, microorganismos e turbidez da água (SILVA *et. al*, 2013; PEREIRA, 2011 e PINTO *et. al*, 2012).



Figura 2: Fotografia de um espécime da planta Moringa Oleífera de onde se extrai o óleo usado neste trabalho.
Fonte: Google Imagens

3.4.1 Propriedades Físico-Químicas do Óleo de Moringa

Para Pinto *et. al*, (2012), a semente de moringa produz um óleo de alta qualidade, chegando a produzir entre 35 a 40 % de óleo. Este óleo é amarelo claro, podendo ser usado como matéria-prima alternativa para a produção de biodiesel no nordeste. Segundo Santana *et. al* (2010), O elevado percentual de ácido oleico (78%) indica que esse óleo é adequado para a obtenção de um biodiesel com um baixo teor de insaturações, o que tem reflexo direto e muito positivo em sua estabilidade à oxidação, facilitando assim o transporte e armazenamento. As tabelas 07 e 08 a seguir mostram algumas características físicas e químicas do óleo de moringa, bem como, a sua composição.

Tabela 7: Propriedades do Óleo de Moringa

Análise	Unidade	Resultado
Índice de Acidez	mgKOH/Kg	6,22
Índice de Iodo	g/100g	74,45
Teor de Água	mg/Kg	1671
Viscosidade cinemática	mm ² /s	40,95
Massa Específica	Kg/cm ³	909,7
Estabilidade à oxidação a 110°C	H	>45
Índice de Saponificação	mgKOH/Kg	181,58

Fonte: SANTANA *et. al*, (2010)

Tabela 8: Composição do Óleo de Moringa

Ácido Graxo	Composição (%)
Palmítico	7,0
Palmitoleico	2,0
Esteárico	4,0
Oleico	78,0
Linoleico	1,0
Araquídico	4,0
Behênico	4,0

Fonte: SANTANA *et. al*, (2010)

3.4.2 Especificações e caracterizações do Biodiesel

A Lei nº 11.097, de 13 de janeiro de 2005 define o biodiesel como um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil (ANP, 2015).

A Lei 12.490, de 16 de setembro de 2011 que, acrescenta e dá nova redação a dispositivos previstos na Lei nº 9.478/1997, além de ampliar a competência da ANP para toda a Indústria de Biocombustíveis, definida como o conjunto de atividades econômicas relacionadas com produção, importação, exportação, transferência, transporte, armazenagem,

comercialização, distribuição, avaliação de conformidade e certificação da qualidade de biocombustíveis.

Estas leis estabelecem padrões específicos de qualidade para o combustível, os quais são mostrados na tabela 9.

Tabela 9: Especificações do Biodiesel.

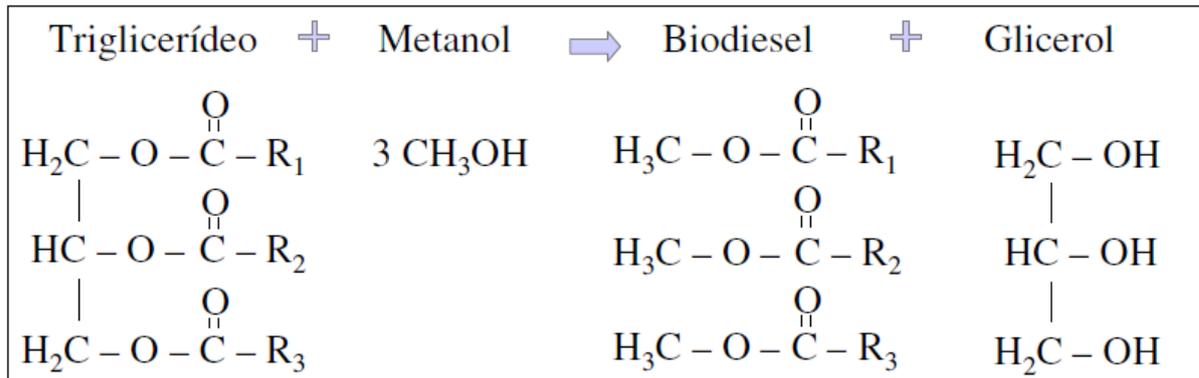
CARACTERÍSTICAS	UNIDADE	LIMITE
Massa Específica	Kg/m ³	850 – 900
Viscosidade Cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0 – 6,0
Teor de Água max	mg/Kg	200,0
Ponto de Fugor min	°C	100
Contaminação Total	mg/Kg	24
Teor de Éster, mim	% massa	96,5
Enxofre Total, max	mg/Kg	10
Índice de Acidez, máx	mg de KOH/g	0,50
Cálcio + Magnésio, máx	mg/Kg	5
Sódio + Potássio, máx	mg/Kg	5
Fósforo, Máx	mg/Kg	10

Fonte: Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP, 2015.

3.5 Tipos de Reações de Obtenção do Biodiesel

3.5.1 Transesterificação tradicional

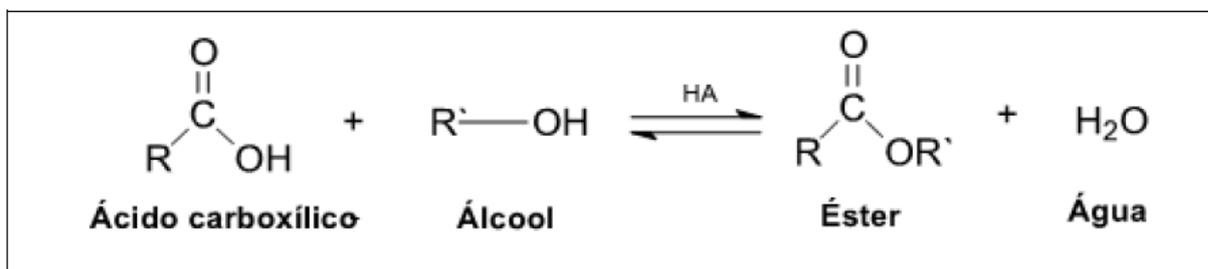
A reação de obtenção do biodiesel tradicional consiste, numa reação orgânica na qual um triglicerídeo é transformado em éster, através da troca dos grupos hidroxilas, dos triglicerídeos com um mono-álcool de cadeia curta, tipicamente metanol ou etanol, produzindo uma mistura de ésteres de ácidos graxos e glicerina (RINALDI, 2007) conforme mostrado na equação de transesterificação (equação 1).



Equação 1: Equação de Transesterificação – Adaptado de ENCARNAÇÃO, 2008

3.5.2 Esterificação

A reação de esterificação consiste numa combinação entre um ácido graxo reagindo com um monoálcool de cadeia curta, podendo ser o metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, produzindo uma molécula do biodiesel (éster) e uma molécula de água. Como mostrado na equação 2:



Equação 2: Equação de Esterificação – Adaptado de PRADO, 2011

Para se produzir biodiesel, o óleo vegetal selecionado deve ser misturado com um álcool (metanol ou etanol, propanol, butanol ou álcool amílico) como mencionado anteriormente. No entanto, os álcoois mais utilizados são o metanol e o etanol. O metanol é o mais utilizado neste tipo de reação, pois o mesmo apresenta pequenas quantidades de água, o que facilita a produção do biodiesel (éster), tendo em vista que com a presença de água o equilíbrio é deslocado no sentido inverso (de formação da reação de hidrólise, produzindo novamente os ácidos graxos) e diminuindo o rendimento da reação de obtenção do biodiesel (ENCARNAÇÃO, 2008).

3.6 Fatores que influenciam as reações de esterificação

3.6.1 Tipos de fornecimento de energia

3.6.1.1 Aquecimento Convencional

Este tipo de aquecimento pode ocorrer tanto em um forno de cozinha convencional, em uma chapa aquecedora (seja a gás ou elétrico), em mantas aquecedoras ou em banhos (termostatizados com solventes ou Maria) com temperaturas fixas fornecidas por meios físicoquímicos como chama ou resistência elétrica onde o aquecimento ocorre por condução, irradiação e convecção (SANSEVERINO, 2002).

3.6.1.2 Micro-ondas

Micro-ondas é uma modalidade de radiação eletromagnética, situada no intervalo de frequências compreendido entre 300 MHz e 300 GHz, com comprimentos de ondas que se estendem entre 1 m e 1 mm, respectivamente. A energia de micro-ondas é uma fonte ímpar de energia porque produz calor dentro dos materiais processados. A mudança do campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, faz com que estas moléculas ou íons tenham uma rotação rápida e o calor é rápida e homogeneamente gerado, devido ao atrito molecular. A irradiação de micro-ondas acelera a reação química, elevando o rendimento dos produtos, diminuindo o tempo de reação (AZCAN 2007) e usualmente melhorando a qualidade do produto comparado ao obtido com técnicas convencionais de processamento (HAMAMOTO, 2011).

O mecanismo de aquecimento induzido pela irradiação das micro-ondas é diferente do convencional, pois a energia de micro-ondas é transformada em calor diretamente dentro do material ou solução, por meio da interação das moléculas e átomos com o campo eletromagnético, o que permite o aquecimento do material, gerando a formação de gradientes de temperaturas e fluxos de calor invertidos, enquanto no aquecimento convencional, primeiramente a superfície do material é aquecida e em seguida, por meio do processo de

convecção e condução o calor é transferido para o interior do material a ser aquecido (PRADO, 2011; REIS *et. al*, 2015).

3.6.1.3 Ultrassom

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas que apresentam frequências mais elevadas que as audíveis para o ser humano, ou seja, valores superiores a 16 KHz, e se propagam através da matéria com uma velocidade que pode variar desde centenas de metros por segundo no ar, até milhares de metros por segundo em sólidos. Na água e em soluções aquosas diluídas, sua velocidade é da ordem de 1500 m/s (BRITO, 2011). A cavitação é um termo associado à formação de bolhas ou cavidades, cujo colapso implosivo vem acompanhado de enorme turbulência, calor e pressão que seriam transmitidos aos reagentes da reação.

Durante a realização da reação em um ultrassom ocorre maior agitação das partículas, fazendo com que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo aparelho, aumentem a miscibilidade entre os reagentes e forneçam a energia necessária para a reação. Como consequência o tempo da reação e a quantidade de reagentes são reduzidos, aumentando assim o rendimento e a seletividade da reação (ZANATTA E ROSA, 2014).

As ondas ultrassônicas podem ser geradas com alta e baixa potência sendo que o ultrassom de alta potência provoca modificações físicas e químicas na amostra devido ao processo de cavitação. O ultrassom de baixa potência é utilizado em testes não destrutivos. O uso do ultrassom está relacionado às ondas de choque, que resultam da aplicação de campo acústico sobre o meio material, o que aumenta a interação entre as fases promovendo uma transferência de massa no sistema mais efetiva e rápida. Estudos realizados com ultrassom em sistemas homogêneos e heterogêneos apontaram que os efeitos das ondas mecânicas devem ser considerados não apenas como um sistema de agitação (BRITO, 2011).

Existem duas teorias que procuram explicar a quantidade de energia associada ao uso do ultrassom. A mais conhecida é a teoria do “ponto quente”, que confere à implosão de bolhas de cavitação ao aumento de temperatura devido à liberação de grande quantidade de energia. A segunda teoria aceita postula que a liberação de energia é proveniente, tanto da implosão, quanto da fragmentação das bolhas de cavitação, com consequente formação de

fortes campos elétricos devido ao segundo fenômeno. Ambas as teorias se baseiam na criação de bolhas de cavidades, que quando em condições extremas implodem liberando grande quantidade de energia. Dessa forma, é importante entender como ocorre a formação, crescimento e colapso dessas bolhas (BRITO, 2011).

3.6.2 Catalisadores

No processo de síntese de biodiesel é possível utilizar tanto catalisadores ácidos quanto básicos, homogêneos ou heterogêneos. A escolha do tipo do catalisador que deverá ser usado depende do teor de ácidos graxos livres (AGL) no óleo bruto. Quanto maior for este valor utiliza-se um catalisador ácido, se o valor do teor de ácidos graxos livres for pequeno, utiliza-se um catalisador básico (VEIGA, 2009).

Os sistemas catalíticos tradicionais fazem uso de catalisadores homogêneos e apresentam alguns problemas. O sistema ácido (H_2SO_4 , por exemplo) está associado com a corrosão dos equipamentos, enquanto que o básico (NaOH, KOH), com emulsificação, saponificação, dificuldades de separação e reações laterais como a hidrólise, decomposição e polimerização, o que leva a uma redução do rendimento em biodiesel (VEIGA, 2009).

Catalisadores heterogêneos ácidos que promovam simultaneamente as reações de transesterificação de triglicerídeos e de esterificação dos ácidos graxos livres são substitutos promissores dos catalisadores homogêneos básicos. Na esterificação de ácidos graxos catalisada por sólidos ácidos podem ser citados o uso de zeólitas e de catalisadores à base de zircônia, entre outros. Entretanto, esses catalisadores apresentam baixa densidade de sítios ácidos efetivos e não atingem um desempenho adequado em reações catalisadas por ácidos. Catalisadores poliméricos, como resinas de troca iônica, têm sido citados como catalisadores promissores em reações de esterificação (REIS *et al*, 2015).

3.6.3 Peneiras Moleculares

Peneiras moleculares são sólidos porosos, capazes de separar moléculas de acordo com suas dimensões, ou seja, são capazes de adsorver seletivamente moléculas cujo tamanho permite sua entrada dentro dos canais, como ilustrado na Figura 3. Dentre as peneiras

moleculares, os materiais mais conhecidos e estudados são, sem dúvida, as zeólitas (LUNA e SCHUCHARDT, 2001, IGNACHEWSKI, 2008)

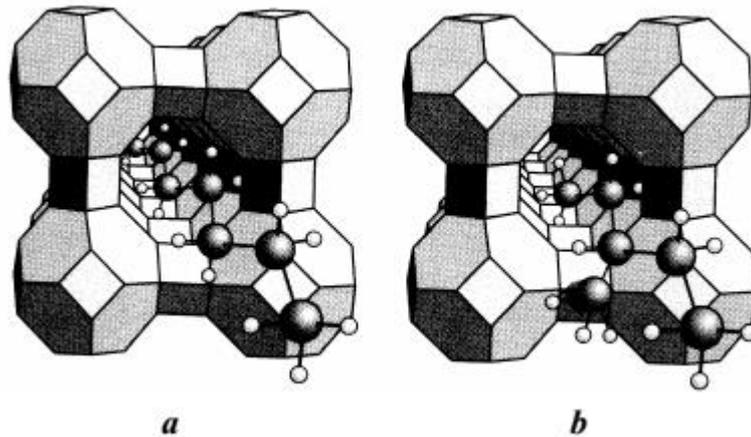
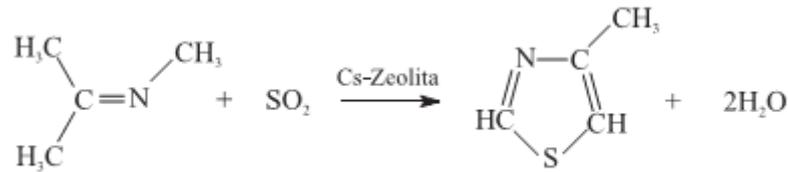


Figura 3: Em (a), moléculas lineares são adsorvidas pela zeólita A, mas o volume excessivo da molécula ramificada impede a penetração nos poros em (b).
Fonte: (LUNA e SCHUCHARDT, 2001)

Para Martins e Cardoso (2006) as peneiras moleculares (PMs) apresentam uma vasta aplicação como catalisador em processos químicos industriais. Grande parte do investimento que tem sido empregado nas PMs ácidas é estimulado pelo fato de que as reações químicas envolvidas nos processos petroquímicos (craqueamento e isomerização) são tipicamente catalisadas por ácidos.

O uso destas peneiras moleculares tem se tornado bastantes úteis, no que diz respeito a uma diminuição das quantidades de energias envolvidas nas sínteses dos materiais, como por exemplo, a síntese do tiabendazol (fungicida), apresentava uma rota industrial de obtenção do 4-metil tiazol (equação 3) em 5 etapas, além do emprego de produtos químicos muito agressivos, tais como os gases cloro e amônia. O menor número de etapas no novo processo industrial, a estabilidade térmica e capacidade de regeneração dessa PM microporosa permitiu seu emprego na rota atual (MARTINS e CARDOSO, 2006)



Equação 3: Reação de Síntese do 4-metil tiazol
Fonte: (MARTINS e CARDOSO, 2006)

3.6.3.1 Zeólitas

As zeólitas são catalisadores heterogêneos que podem ser utilizadas, também, nas reações de transesterificação do biodiesel. Estas substâncias são eficientes porque a aproximação forçada entre moléculas reagentes sob a influência dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades provoca o abaixamento da energia de ativação, que possibilita obtermos este fenômeno da catálise (SILVESTRE, 2012).

Para (VIEIRA et. al., 2014) as zeólitas são aluminossilicatos cristalinos microporosos constituídos por um arranjo tridimensional de tetraedros TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-) ligados entre si para formar subunidades e, finalmente, enormes redes poliméricas compostas por blocos idênticos, a que se dá o nome de células unitárias. A fórmula de uma célula unitária pode ser escrita como $M^{n+}_{s/n}(\text{SiO}_2)_y(\text{AlO}_2^-)_x$, na qual n é a valência do cátion de compensação, x + y o número de tetraedros por célula unitária e y/x a razão atômica Si/Al. A denominação zeólita também requer a presença de, pelo menos, um átomo de Al por cela unitária.

Segundo Ghesti, et. al, (2012) e Grecco, et. al, (2013), as zeólitas apresentam propriedades únicas que as tornam úteis em diversas aplicações industriais, especialmente em catálise, tais como: alta área superficial, propriedades de adsorção elevada, propriedades de troca iônica, centros ativos dentro do sistema de canais e cavidades, diferentes tipos de seletividade, facilidade na separação de reagentes e produtos, possibilidade de modelar as propriedades eletrônicas dos sítios ativos, possibilidade de pré-ativar as moléculas dentro dos poros, pela existência de campos elétricos elevados e do confinamento molecular e propriedades ácidas e básicas.

A alta área superficial desses materiais e suas propriedades de troca iônica permitem que sua rede cristalina seja usada para gerar centros ativos na estrutura zeolítica. As zeólitas

são materiais sólidos que apresentam uma acidez elevada, sendo também conhecida como sólidos superácidos, esta acidez se encontram no interior de suas cavidades, facilitando assim, o seu manuseio quando comparada com o ácido sulfúrico, um líquido altamente corrosivo (VIEIRA, 2011).

Segundo Peguin (2002), a unidade estrutural das zeólitas possui configuração tetraédrica formada por quatro átomos de oxigênio ao redor de um átomo central, geralmente Si e Al como mostrado na (Figura 4).

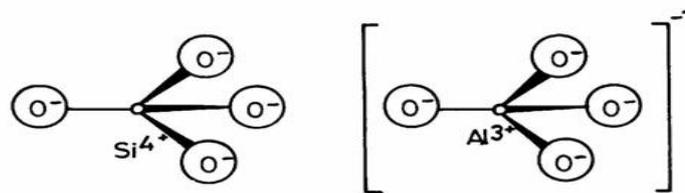


Figura 4. Unidade estrutural básica das zeólitas.

Sendo o alumínio trivalente, os tetraedros AlO_4 induzem cargas negativas na estrutura as quais são neutralizadas por cátions de compensação mostrado na (Figura 5). Estes cátions juntamente com as moléculas de água, outros adsorbatos e sais, estão localizados nos canais e cavidades desta estrutura (PEGUIM, 2002).

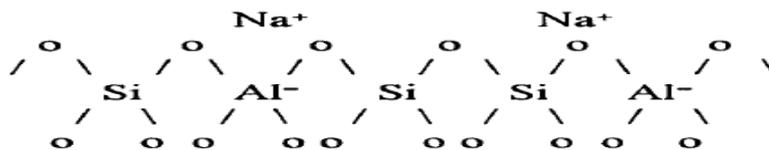


Figura 5: Cátions Na^+ compensando a carga da zeólita.

Segundo Castelló (2013), as zeólitas são classificadas como catalisadores ácidos, afirmando que estes materiais podem aceitar com relativa capacidade a introdução de outros sítios ativos, metálicos ou óxidos metálicos. Essa propriedade é característica desta classe de catalisadores e possibilitaria seu uso em um número grande de processos, o que já vem acontecendo há alguns anos, seja no craqueamento catalítico de frações de petróleo, seja na hidrogenólise de compostos orgânicos, seja na isomerização de frações de gasolina e gasóleo.

O arranjo dos canais e cavidades das zeólitas formados a partir, do número de tetraedros ou número de átomos de oxigênio na abertura dos poros e diâmetro de poros, podem classificar as zeólitas segundo o tamanho de seus microporos, como mostra a Tabela 10.

Tabela 10: Classificação de algumas zeólitas em relação aos seus microporos.

Tamanho do Microporo	Nº de Tetraedros ^a	Dp ^b (Å)	Nome Comum	Símbolo Estrutural	Dimensionalidade ^c	Maior Molécula Adsorvível
Extragrande		13,2 x 40	Cloverita	CLO	3	-
	>12	12,1	VPI-5	VFI	1	Triisopropilbenzeno
		7,9 x 8,7	AIPO-8	AET	1	-
Grande		~6 x ~7	Zeólita β	BEA	3	-
	12	7,4	Zeólita X, Y	FAU	3	Tributilamina
		7,3	AIPO-5	AFI	1	Neopentano
Médio		5,5 x 6,2	ZSM-12	MTW	1	-
	10	3,9 x 6,3	AIPO-11	AEL	1	Cicloexano
		5,3 x 5,6	ZSM-5	MFI	3	Cicloexano
Pequeno	8	4,1	Zeólita A	LTA	3	n-Hexano

^a Número de tetraedros ou número de átomos de oxigênio na abertura dos poros. ^b Diâmetro de poros.

^c Dimensionalidade dos canais: Geometria do sistema de canais.

Fonte: CALDEIRA (2011)

Para Caldeira (2011), uma das metodologias mais utilizadas na obtenção das zeólitas é a síntese hidrotérmica de um gel aquoso alcalino de alumínio-silicato, onde o gel de síntese é colocado em uma autoclave para que ocorra a cristalização do material por um processo denominado de nucleação controlada, submetido a temperaturas de 80 a 300°C, sob uma pressão autógena da autoclave e tempo pertinente a cada tipo de zeólita.

A zeólita ZSM-5 pertence a uma família de zeólitas designadas com as iniciais de sua inventora ZSM (“Zeolite Socony Mobil”), também conhecida como pentasil. Estas zeólitas se caracterizam por apresentarem um alto grau percentual de silício (relação Si/Al compreendida entre 15 e infinito). A estrutura apresenta dois sistemas de canais que se entrecruzam, um que

é retilíneo o outro sinusoidal, aos quais se ingressa por aberturas formadas por dez membros (10MR) de diâmetro de cerca de 6 Å, como mostrado na figura 6 (MIGNONI, 2007)

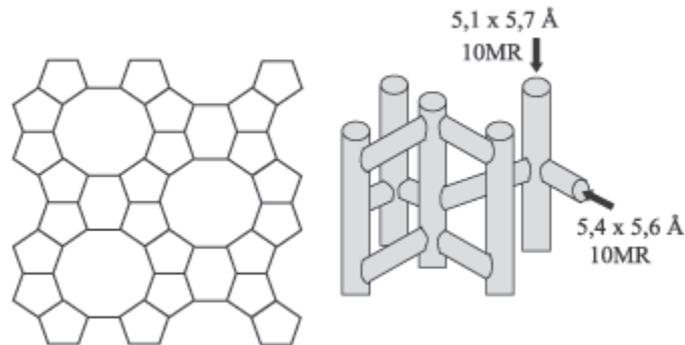


Figura 6. Representação estrutural da Zeólita ZSM-5
Fonte: (MIGNONI, 2007)

Segundo Silva (2004), a zeólita ZSM-5 possui uma estrutura com poros tridimensionais formadas pela intersecção de canais retos com canais em zig-zag ambos contendo anéis de 10 tetraedros TO_4 . As aberturas destes canais são elípticas, possuindo dimensões de $5,4 \times 5,6 \text{ \AA}$ na direção cristalográfica e de $5,1 \times 5,7 \text{ \AA}$ na direção perpendicular a essa. A intersecção dos canais formam cavidades no interior da zeólita com diâmetro de aproximadamente 9 \AA .

A rede cristalina da zeólita ZSM-5 é formada por canais paralelos e retos que correspondem a um anel de 10 membros e por canais sinusoidais, também com abertura de um anel de 10 membros que se estendem numa direção perpendicular ao primeiro, intercalando-se e formando um sistema poroso tridimensional (VIEIRA, 2011). Estas zeólitas apresentam a seguinte fórmula empírica por célula unitária $Na_n Al_n Si_{96-n} O_{192} \cdot 16H_2O$.

Para Peguin (2002), as principais características das zeólitas são o tamanho dos poros, a alta resistência térmica e hidrotérmica e a forte acidez quando prótons estão compensando a carga negativa da estrutura. Os sítios ativos estão localizados na superfície externa dos cristalitos e principalmente nos microporos. A superfície gerada pelos canais porosos é muito maior do que a superfície externa. A razão entre a superfície interna e externa afeta a atividade e a seletividade da zeólita quando a mesma é usada como catalisador.

Castelló (2013), classifica as zeólitas como catalisadores ácidos, e afirma que estes aluminossilicatos podem aceitar com relativa capacidade a introdução de outros sítios ativos,

metálicos ou óxidos metálicos, encapsulando-os. Essa propriedade confere a esta classe de catalisadores a possibilidade de atuar em um grande número de processos, o que já vem acontecendo há alguns anos, seja no craqueamento catalítico de frações de petróleo, seja na hidrogenólise de compostos orgânicos, seja na isomerização de frações de gasolina e gasóleo dentre outros. A zeólita ZSM-5 é bastante empregada na indústria de petróleo, pois sua alta relação sílica/alumina (SAR) é capaz de catalisar reações que levam aos desejados produtos das linhas de gasolina e diesel.

As principais propriedades catalíticas desta zeólita estão relacionadas com a sua estrutura característica. Com um tamanho médio dos poros, a ZSM-5 possui propriedades de adsorção e difusão diferenciadas, não permitindo a difusão de moléculas muito volumosas tais como naftalênicos e até mesmo compostos benzênicos muito ramificados para o interior do sistema poroso. Ela é capaz de adsorver moléculas como 1,2,4-trimetilbenzeno, mas exclui moléculas com um diâmetro de 1Å , como 1,3,5-trimetilbenzeno (CARMO, 2013)

Como mencionado, a natureza microporosa das zeólitas ($< 2\text{ nm}$ de diâmetro) permite adsorção seletiva de moléculas e íons iguais ou menores em tamanho que a abertura dos poros, Figura 6. Cada tipo de zeólito possui uma estrutura cristalina bem definida, com poros de tamanhos específicos. A Tabela 10 mostrada anteriormente exemplifica tamanhos de poros característicos para algumas zeólitas, assim como o número de tetraedros que constituem as aberturas dos poros (BRAGA, et. al, 2007).

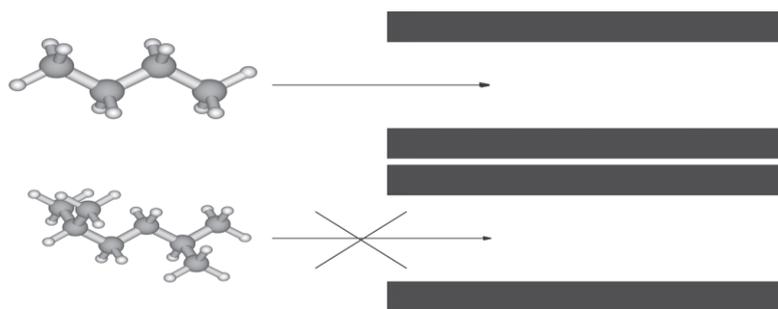


Figura 7. Princípio básico de uma peneira molecular
Fonte: (BRAGA, et. al, 2007)

Segundo Castelló (2013), no Brasil, a produção de zeólitas se resume às necessidades da indústria petroquímica, o que vem sendo suprida pela FCC (Fábrica Carioca de Catalisadores). Na indústria de petróleo, em que as ligações a serem quebradas são, na maior

parte, as mesmas, o uso de zeólitas tornou-se economicamente proveitoso desde que se instalou nas refinarias, nos anos 40.

3.6.3.2 Troca Iônica

Trocadores iônicos são substâncias sólidas capazes de trocar íons (positivos ou negativos) a partir de uma solução iônica e liberar uma quantidade equivalente de outros íons na solução. Esta habilidade de troca de íons está relacionada à estrutura dos materiais. O trocador de íons consiste de um material que apresenta um excesso de íons que encontram-se em locais específicos na estrutura do sólido. A carga matriz é compensada pelos contraíons, que podem se mover no espaço livre da matriz e serem substituídos por outro íon de mesma carga (SANTOS, 2014).

As zeólitas possuem a propriedade de gerar grupos hidroxila ligados em ponte (sítios ácidos de Brønsted) mostrados na Figura 8 pela substituição dos cátions alcalinos e alcalinos terrosos por prótons, que se ligam fracamente aos átomos de oxigênio (ligados aos átomos de silício e alumínio). Por outro lado, o aquecimento desses sólidos leva à formação de sítios ácidos de Lewis, como consequência da saída desses grupos na forma de água (Figura 8) (GRECCO, *et. al*, 2013).

A troca iônica da zeólita ZSM-5 com o íon amônio NH_4^+ tem por objetivo substituir o Na^+ presente na estrutura da ZSM-5, como cátion de compensação, pelo H^+ . Para Zandonai *et. al*, (2014), após a troca com o íon amônio, um processo de desamonização é capaz de deixar a zeólita em seu estado protônico, onde a calcinação libera NH_3 da zeólita, ficando com o próton em sua estrutura, conforme mostrado na figura 8.

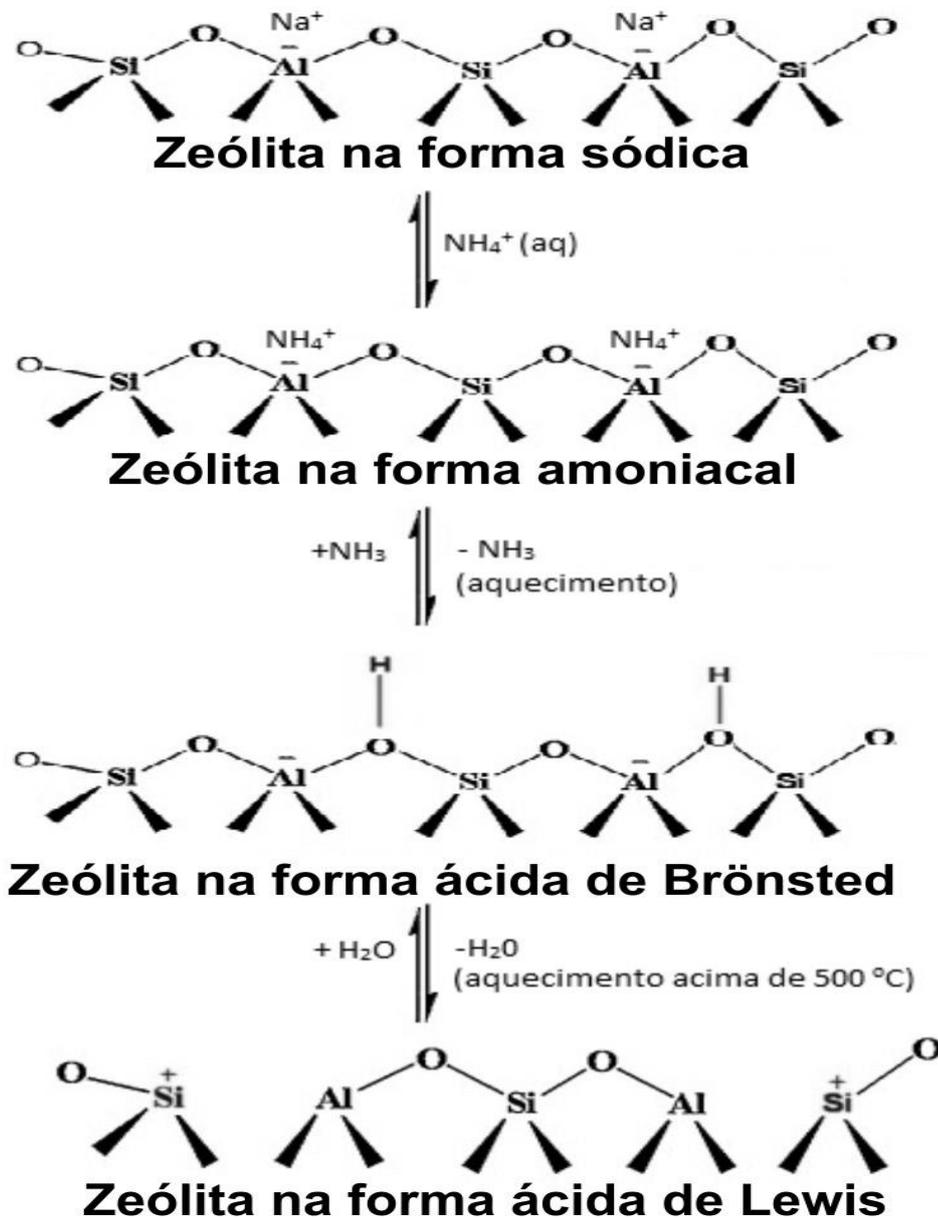


Figura 8. Reações químicas envolvidas na geração de sítios ácidos de Brønsted e de Lewis em zeólitas
 Fonte: (GRECCO, *et. al.*, 2013)

3.6.4 Tipo de Álcool

A reação de transesterificação é um processo reversível em que o equilíbrio depende da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação diminui na seguinte ordem: CH₃OH > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário. Assim, esterificações com alcoóis terciários são as mais lentas. O álcool mais utilizado na produção do biodiesel é o metanol, visto que, o etanol quando utilizado apresenta alguns problemas durante a síntese, tais como, a água comprometeria a velocidade e o rendimento da reação de

transesterificação, visto que esta tem caráter reversível, A presença de água reduz o percentual de conversão, quando empregado transesterificação alcalina e dificulta a separação de fases (FILHO, 2010).

3.6.5 Razão Molar (Óleo/álcool)

Segundo Venkatesh Kamath *et. al.* (2011), os principais fatores que afetam a esterificação e transesterificação são, temperatura, razão de óleo/álcool, tempo de reação e a concentração de catalisador. No método convencional de síntese do biodiesel, o tempo de reação e temperatura são de 30 min a 2 h e 55-65 ° C respectivamente, a razão molar teórica de óleo e metanol é 1:3, porem quando utiliza-se uma razão molar óleo/álcool mais elevada, o equilíbrio é deslocado no sentido direto da reação, (formação do biodiesel) para a sua conclusão a razão molar de óleo metanol ideal varia de 1:6 - 1:9.

3.7 Técnicas Utilizadas na Caracterização do Biodiesel

3.7.1 Análise Termogravimétrica (TG) e Termogravimetria Derivada (DTG)

A análise termogravimétrica revela dados importantes sobre a estabilidade térmica das estruturas. Esta técnica fornece as temperaturas de decomposição da amostra, além da porcentagem de perda de massa em cada pico. As análise de (TG) monitora as perdas de massa que ocorrem na amostra em função da temperatura. A termobalança consiste na combinação de uma microbalança eletrônica adequada com um forno e um programador linear, permitindo a pesagem contínua de uma amostra em função da temperatura, a medida que a amostra é aquecida, resfriada ou mantida constante (SALBEGO, 2014; SANTOS, 2010).

A derivada do termograma resultante da análise de TG revela o pico máximo de decomposição do composto analisado, ou seja, é a derivada da variação de massa em relação ao tempo ou temperatura. Esta análise nos permite verificar com clareza a temperatura inicial (Ti), temperatura final (Tf) e a temperatura máxima (Tmax) que o composto possui (SALBEGO, 2014; SANTOS, 2010).

3.7.2 Espectrômetria de Infravermelho com Transformadas de Fourier (*Fourier Transformer Infrared Spectroscopy FTIR*)

O infravermelho é uma técnica que tem como objetivo determinar os principais grupos funcionais presentes nos compostos orgânicos. O traçado do caminho óptico produz um interferograma, que é um sinal complexo, mas seu padrão em forma de ondas contém todas as frequências que formam o espectro infravermelho. O interferograma é essencialmente um gráfico de intensidade versus tempo. Entretanto é preferível um espectro que seja um gráfico de intensidade versus frequência (PAVIA, 2012).

Uma operação matemática conhecida como transformada de Fourier (FT) pode separar as frequências das absorções individuais contidas no interferograma, produzindo um espectro idêntico ao obtido com um espectrômetro dispersivo. Este tipo de instrumento é conhecido como espectrômetro de infravermelho de transformada de Fourier (FTIR). A vantagem de um FTIR é que ele produz um interferograma em menos de um segundo (PAVIA, 2012).

3.7.3 Análise de Ressonância Magnética Nuclear (RMN)

A ressonância magnética nuclear é um método ainda mais importante para um químico orgânico do que a espectroscopia no infravermelho. Vários núcleos podem ser estudados pelas técnicas de RMN, mas os mais comumente disponíveis são o hidrogênio e o carbono. O RMN oferece informações sobre o número de átomos magneticamente distintos do isótopo estudado. Quando se estudam núcleos de hidrogênios (prótons), é possível determinar o número de cada um dos diferentes tipos de prótons não equivalentes, assim como obter informações a respeito da natureza do ambiente imediato de cada tipo. Podem-se determinar informações semelhantes a respeito dos núcleos de carbonos. A combinação de dados de IV e RMN é, muitas vezes, suficiente para determinar completamente a estrutura de uma molécula desconhecida (PAVIA, 2012).

4. METODOLOGIA

4.1- Materiais, reagentes e equipamentos

Os materiais utilizados foram vidrarias comuns de laboratório como balão de fundo chato, funil de decantação, becker, pipeta volumétrica, espátulas, condensador etc.... Os reagentes utilizados foram, ácido oleico (VETEC), ácido esteárico (VETEC), ácido sulfúrico (VETEC), hidróxido de sódio (98%, Merck), hexano (VETEC), sílica gel amorfa (Acros Organics, 0,035-0,070mm), sulfato de alumínio hexadecahidratado (Reagen), brometo de tetrapropilamônio TPABr (Sigma-Aldrich), .Os aparelhos foram o micro-ondas do tipo START SYNTH, ultrassom do tipo ULTRASONIC CLEANER, aquecedor com agitação magnética, estufa da marca (Quimis), equipamento de TG/DTG modelo NETZSCH Leading Thermal Analysis (STA 449 F3 Jupiter), para a análise de DRX utilizou-se o equipamento Miniflex II Desktop X-ray DIFFRACTOMETER e para adsorção de N₂ utilizou-se o equipamento Micromeritics ASAP 2020 Surface Area and Porosity Analyzer. As análises de, FTIR, RMN de H e C que foram realizadas no Instituto de Química da UFMS (Universidade Federal de Mato Grosso do Sul), os equipamentos utilizados foram o espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, com transformada de Fourier e o espectrometro Bruker Avance DPX-300.

4.2 Síntese da Zeólita ZSM-5

A síntese foi realizada em quatro etapas experimentais: obtenção do gel para síntese do ZSM-5, cristalização do gel, lavagem do material e sua calcinação. Os materiais precursores foram combinados a fim de se obter uma composição química molar para o gel de síntese na seguinte proporção estequiométrica: 10,6 TPABr : 14,3 Na₂O : 2,0 Al₂O₃ : 100 SiO₂ : 2000 H₂O, sendo a razão molar SiO₂/Al₂O₃ do gel igual a 50.

4.2.1 Obtenção do gel para síntese do ZSM-5

Inicialmente dissolveu-se o NaOH em metade da água requerida para a síntese, em seguida adicionou-se a sílica gel seguida de forte agitação por 1 hora (SOLUÇÃO A). Em um outro becker dissolveu-se o brometo de tetrapropilamônio no restante da água e adicionou-se

o sulfato de alumínio hexadecahidrato, seguido de agitação por 1 hora (SOLUÇÃO B). Mistura-se as soluções A e B mantendo-se a mistura sob agitação por mais 2 horas.

4.2.2 Cristalização

O gel foi Transferido para um recipiente de teflon revestido com uma autoclave de aço inoxidável e aquecido a 150°C por 168 horas (7 dias), na estufa da marca Quimis.

4.2.3 Lavagem

Retirou-se o recipiente da estufa e esfriou-se a temperatura ambiente. Em seguida transferiu-se o mesmo para um becker contendo 100 mL de água destilada submeteu-se a banho de ultrassom por 25 minutos. Filtrou-se o conteúdo a vácuo, lavou-se diversas vezes com água destilada até o pH ficar neutro e secou-se o material em estufa a 100°C por 12 horas.

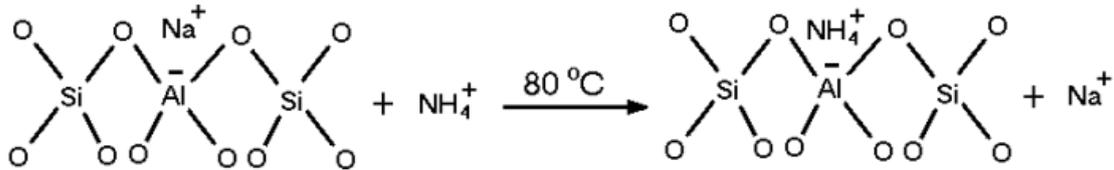
4.2.4 Calcinação

Para realização da calcinação da zeólita ZSM-5, inicia-se o aquecimento numa mufla na temperatura ambiente até 500°C numa rampa de aquecimento de 10 °C min⁻¹, sob atmosfera de N₂ com vazão de 100 mL min⁻¹. Após a temperatura atingir 500°C manteve-se o sistema nestas condições por 2 horas. 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 (CALDIERA, 2011).

Este procedimento de calcinação visa a remoção do direcionador estrutural orgânico de maneira mais branda, evitando que este seja queimado rapidamente pelo oxigênio liberando grandes quantidades de calor dentro dos poros da zeólita causando danos à estrutura cristalina.

4.3 Troca Iônica

Após a calcinação a zeólita foi submetida a um processo de troca iônica, onde os cátions sódio compensando as cargas da estrutura das zeólitas são substituídos pelos os íons amônio provenientes de uma solução de cloreto de amônio (SILVA, 2004), conforme a reação indicada na equação 4.



Equação 4. Reação de troca iônica do cátion Na^+ por NH_4^+ na zeólita ZSM-5
Fonte: (SILVA, 2004)

As diversas etapas envolvidas no procedimento de troca iônica são descritas abaixo:

- Transferiu-se a amostra da zeólita (cerca de 5g) previamente calcinada para um balão de fundo chato de 250mL.
- Adicionou-se 250mL de solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de cloreto de amônio a 80°C e manteve-se o sistema sob forte agitação por 2 horas utilizando um condensador para evitar perdas de água da solução (sistema de refluxo, ver Figura 9).
- Filtrou-se a vácuo, lavando-se o sólido com cerca de 1 litro de água destilada a 80°C para remover os íons amônio (NH_4^+) não trocados e os íons cloreto (Cl^-).
- Repetiu-se os itens a, b e c mais duas vezes, totalizando três processos sucessivos de troca iônica.

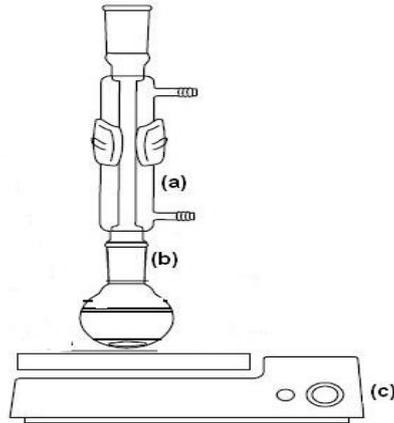
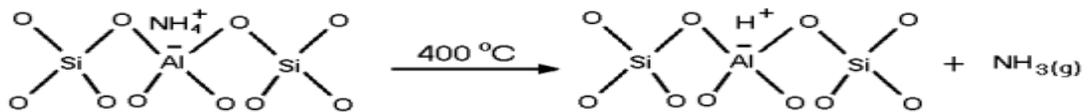


Figura 9: Sistema de refluxo utilizado na troca iônica, onde: (a) representa o condensador com entrada e saída de água para a refrigeração, (b) balão onde encontra-se a zeólita na solução de NH_4Cl , (c) agitador magnético com aquecimento.

As amostras trocadas com o íon amônio foram secas em estufas a $100\text{ }^\circ\text{C}$ por 12 horas. Em seguida foram submetidas ao seguinte tratamento térmico: aquecimento na mufla da temperatura ambiente até $400\text{ }^\circ\text{C}$ a uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$, em atmosfera inerte de nitrogênio com vazão de 100 mL min^{-1} . Após atingir $400\text{ }^\circ\text{C}$, o sistema foi mantido nestas condições por 2 horas. Durante esta etapa de calcinação ocorre a decomposição dos íons NH_4^+ que estão compensando as cargas dentro da estrutura da zeólita liberando NH_3 e um H^+ , conforme esquema indicado na equação 5. Este próton originado da decomposição do íon amônio se liga aos oxigênios próximos ao alumínio estrutural gerando um sítio ácido de Brønsted, tornando a superfície da zeólita ácida. A zeólita na forma ácida é representada por HZSM-5 (SILVA, 2004; CALDEIRA, 2011).



Equação 5. Calcinação da zeólita e decomposição do íon NH_4^+
Fonte: (SILVA, 2004)

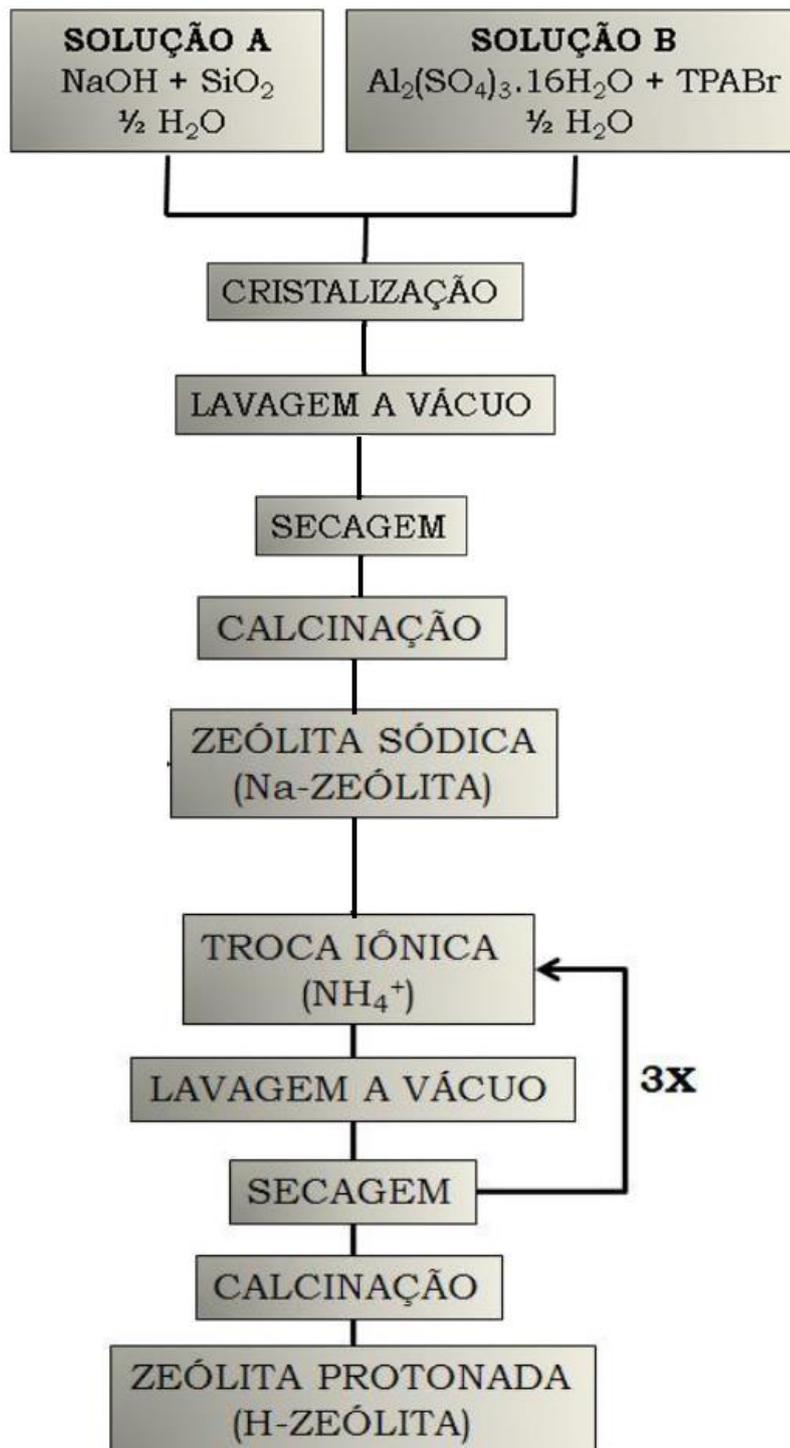


Figura 10. Fluxograma dos procedimentos de síntese da ZSM-5 e de troca iônica para obtenção da HZSM-5
 Fonte: adaptado de (CALDEIRA, 2011)

4.4 Extração do Óleo de Moringa

A extração foi realizada com o método Soxhlet utilizando como solvente o hexano comercial durante 5 horas (Figura 11). O óleo foi separado do solvente com um evaporador rotativo (figura 12) a pressão reduzida e purificado por secagem em estufa na temperatura de 70°C por 24 horas. O óleo bruto foi caracterizado por análises termogravimétricas, TG/DTG e RMN



Figura 11: Fotografia do sistema extrator tipo Soxhlet usado na extração do Óleo de Moringa
Fonte: Próprio Autor



Figura 12: Fotografia do Rota Vapor utilizado na eliminação do solvente de extração do óleo de Moringa
Fonte: Próprio Autor

4.5 Hidrólise do Óleo de Moringa

A hidrólise do óleo de moringa consiste em transformar os triglicerídeos em ácidos graxos. Este procedimento foi feito com as seguintes etapas:

1. Pesou-se 25g do óleo de moringa e transferiu-se para um balão de fundo redondo de 500 mL;
2. Adicionou-se 250 mL de uma solução etanólica de KOH 1mol.L^{-1} ; (obs.: dissolveu-se o KOH no etanol absoluto e depois adicionou-se ao balão em que estava o óleo);
3. Em seguida manteve-se a mistura sob refluxo em banho de óleo (temperatura de 90°C) sob agitação durante 1 hora, como mostrado na figura 13;



Figura 13: Fotografia do banho de óleo sob refluxo com agitação magnética usada na hidrólise do óleo.
Fonte: Próprio Autor

4. Resfriou-se a mistura à temperatura ambiente;
5. Adicionou-se 30 mL de água e extraiu-se com éter de petróleo (3x30 mL), (obs.: Esta extração foi feita para remover os ésteres que não reagiram);
6. Adicionou-se a fase aquosa HCl 6mol.L^{-1} , até atingir-se pH próximo de 2 e em seguida extraiu-se com éter etílico;
7. Secou-se a fase etérea com sulfato de sódio anidro e em seguida evaporou-se em rota vapor o solvente, obtendo-se os ácidos graxos.

4.6 Síntese do Biodiesel

O biodiesel foi obtido a partir dos ácidos graxos esteárico, oleico e do óleo de moringa hidrolisado via reação de esterificação catalisada com catalisadores tradicionais e com catalisadores zeolíticos puros ou modificados. Os catalisadores utilizados foram o KOH, o H₂SO₄ e as zeólitas ZSM5 e HZSM-5. Os equipamentos usados para fornecer a energia de reação foram aquecedor elétrico com agitação magnética tradicional, micro-ondas e ultrassom e as condições de reação para os três métodos seguiram a mesma sequência de procedimento descrito abaixo:

- Colocou-se o óleo em um balão de reação mantendo-o em constante agitação.
- Em um recipiente a parte misturou-se o metanol com o catalisador (hidróxido de potássio ou ácido sulfúrico) agitando constantemente até a total dissolução.
- Quando o catalisador é a zeólita ZSM-5 ou HZSM-5, mistura-se apenas a zeólita no metanol formando uma mistura heterogênea.
- Adicionou-se a mistura ao balão de reação onde se encontra o ácido graxo, mantendo a agitação constante por “x” horas na temperatura pré-determinada.
- Ao término da reação resfriou-se e transferiu-se a mistura para um funil de decantação para a separação das duas fases, mantendo o funil em repouso durante 24 horas. A fase mais densa é a glicerina e a menos densa é o biodiesel.
- Separou-se a glicerina abrindo lentamente a torneira do funil de decantação.
- Lavou-se o biodiesel com água morna em abundância por várias vezes. O controle deste processo é realizado por meio de medidas do pH da água residual. Quando o pH torna-se ácido (viragem na cor do indicador de rosa para incolor) o processo é finalizado.
- Secou-se o biodiesel em uma estufa a 100°C para eliminar a umidade residual.

Para a síntese do biodiesel utilizando o método tradicional, as condições experimentais foram, razão molar óleo/álcool foi de 1:3, 1:6, 1:12 e 1:24. A porcentagem dos catalisadores foram 0,5, 1, 2, 3 e 4 %. A reação foi realizada nos tempos de 2, 4, 6 e 8 h, sendo a temperatura mantida constante a 70°C, tanto para o ácido oleico quanto para o esteárico.

Para o método com micro-ondas, foram utilizadas as mesmas condições, exceto o potencial do micro-ondas que foi de 500 W, a agitação de 70% e os tempos de reação que

foram de 1, 2, 4 e 6 minutos. O aparelho de micro-ondas utilizado foi o START SYNTH, mostrado na figura 14.

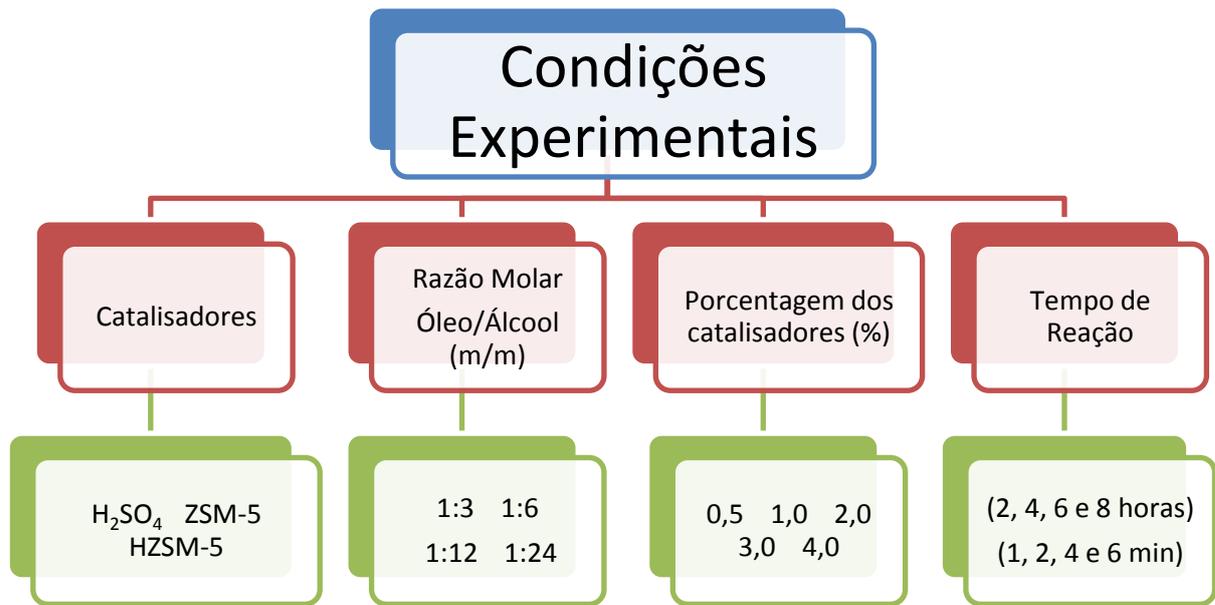


Figura 14: Fotografia do aparelho de Micro-ondas do tipo START SYNTH utilizados na Síntese do Biodiesel
Fonte: Google Imagens

Para o método com ultrassom, as condições foram as seguintes, razão molar óleo/álcool 1:24, o catalisador foi H_2SO_4 2%, a uma temperatura de $25^\circ C$ e os tempos de reação foi de 1 e 2 horas. Os reagentes foram transferidos para um balão de fundo chato e colocados sob a ação de um banho de ultrassom, conforme mostra a figura 15.



Figura 15: Fotografia da montagem do sistema usando o aparelho de ultrassom ULTRASONIC CLEANER utilizado na síntese do biodiesel
Fonte: Próprio Autor



Os combustíveis obtidos, os ácidos oleico e esteárico e o óleo de moringa foram caracterizados por análises térmicas, FTIR e RMN de H¹ e C¹³. O rendimento da reação foi calculado gravimetricamente com a equação 6.

$$M_b - M_o/M_o * 100 \quad (\text{Equação 6})$$

Onde M_b e M_o são as massas de ácidos oleico (M_o) usadas e de biodieseis (M_b) obtidas.

As conversões em ésteres foram feitas com as técnicas de RMN de próton e TG de acordo com a metodologia prevista na literatura.

4.7 Análise Térmica

As medidas de análises térmicas foram realizadas com o objetivo de caracterizar e verificar se os ácidos graxos foram convertidos em ésteres metílicos, ou seja, verificar a ocorrência da reação de esterificação e determinação do grau de conversão obtido.

As curvas térmicas foram obtidas por meio de um analisador térmico, marca STA 449F3-Júpiter (Figura 16), com variação de temperatura de 30 a 600 °C e razão de

aquecimento de 10 °C/mim, sob atmosfera inerte de nitrogênio, as amostra foram pesadas em cadinho de alumina com, aproximadamente, 6mg da amostra (SOUSA, 2015).



Figura 16: Fotografia do Analisador térmico usado nas análises
Fonte: Próprio Autor.

4.8 Espectroscopia do Infravermelho por Transformada de Fourier

Os espectros de absorção de infravermelho foram registrados em espectrômetro Bomem-Michelson série MB-100, varredura entre 4000 a 500, com transformada de Fourier, em filme de CHCl_3 para líquidos.

4.9 Espectroscopia por Ressonância Magnética RMN H^1 e 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.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 Caracterização da zeólita ZSM-5

5.1.1 Difratomia de Raio-X

As análises de difratometria de raios-X foram executadas nas zeólitas ZSM-5 sintetizadas, numa faixa de 3 a 50 graus 2θ . No caso das zeólitas ZSM-5 sintetizadas, a avaliação por DRX foi executada somente na forma sódica após calcinação (Na-Zeólita). A figura 17 apresenta o difratogramas típicos obtidos para a zeólita ZSM-5.

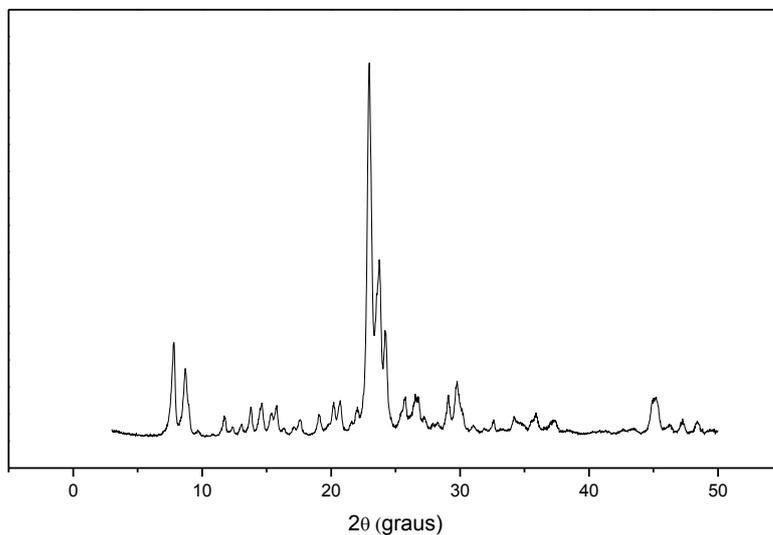


Figura 17: Difratograma de Raio-X típico obtido para a zeólita ZSM-5

A partir dos difratogramas de raios-X pode-se observar que a zeólita ZSM-5 tem estrutura cristalina tipo MFI com os cinco picos característicos referentes aos índices de Miller [(1 0 1), (2 0 0), (5 0 1), (1 5 1), (1 3 3)], os quais apresentam elevada intensidade semelhante ao padrão proposto pela IZA; o difratograma obtido para esta zeólita comprova que a mesma foi obtida com êxito e os resultados obtidos são similares aos publicados na literatura (Silva, 2004, Alves et. al 2012, Carmo, 2013 e Caldeira, 2011).

5.1.2 Adsorção e Dessorção de Nitrogênio

A análise de adsorção e dessorção de nitrogênio (N_2) a 77K foi executada nas zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 com a finalidade de determinar as propriedades texturais, tais como, área específica, área externa e de microporos, volume de microporos e volume de mesoporos. A figura 18 mostra as isotermas de adsorção e dessorção para estas zeólitas.

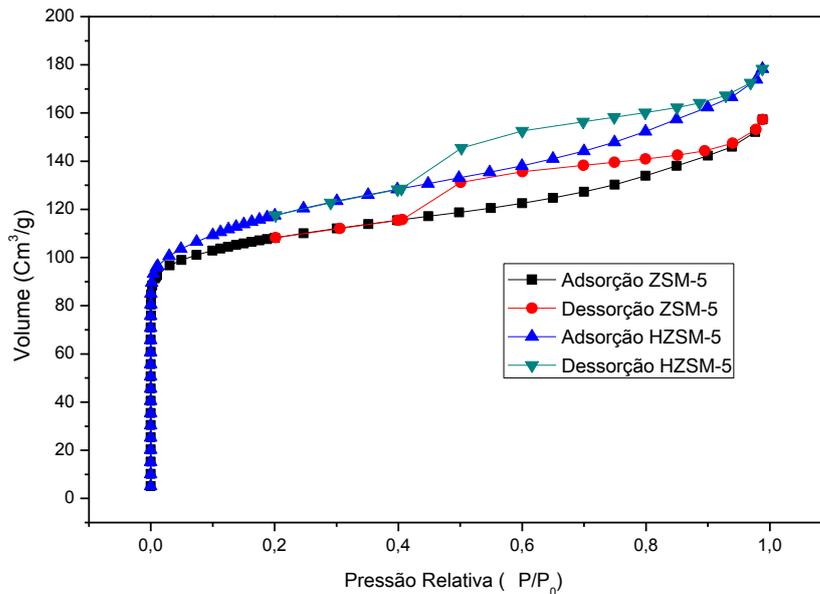


Figura 18: Isotermas de N_2 das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5

De acordo com a classificação da *Internacional Union of Pure and Applied Chemistry - IUPAC* para materiais sólidos porosos, as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 presentes neste trabalho foram classificadas como isotermas do tipo I, característico de adsorventes microporosos. As propriedades texturais das zeólitas ZSM-5 e HZSM-5 são mostradas na tabela 11.

Tabela 11: Propriedades Texturais das Zeólitas ZSM-5 e HZSM-5

Zeólitas	Área Específica (m ² g ⁻¹) ^a	Área Microporos (m ² g ⁻¹) ^b	Área Externa (m ² g ⁻¹) ^b	Volume de Microporos (cm ³ g ⁻¹) ^b	Volume de Mesoporos (cm ³ g ⁻¹) ^c
ZSM-5	369,8	257,2	112,6	0,118	0,104
HZSM-5	405,5	231,7	173,7	0,105	0,131

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

A zeólita ZSM-5 apresenta uma área de microporos maior do que a HZSM-5, isso se deve ao fato de uma troca iônica ter ocorrido no processo de síntese e conseqüentemente haver uma maior acessibilidade aos poros.

5.2 Escolha das melhores condições experimentais para a reação de esterificação do ácido oleico.

Inicialmente utilizou-se o método tradicional para obtenção do biodiesel a partir do ácido oleico utilizando-se diferentes variáveis com o intuito de aperfeiçoar as melhores condições experimentais, tais como, razão óleo/álcool 1:3, 1:6, 1:12 e 1:24, de 0,5 até 2 % de catalisador H₂SO₄, nos diferentes tempos de reação, 2, 4, 6 e 8 horas.

Para determinar a melhor razão molar óleo/álcool, realizou-se 4 síntese de biodiesel mantendo-se constante as variáveis de tempo, quantidade de catalisador e temperatura, variando-se apenas as quantidades de óleo álcool, em seguida calculou-se os rendimentos das reações, e a síntese que obtivesse o melhor rendimento era escolhida para a realizações das demais etapas de reações. Seguindo este raciocínio definiu-se as demais condições de síntese, obtendo assim os melhores resultados: razão molar de 1:24, 2% de catalisador H₂SO₄, e um tempo de 2 horas mantidos a uma temperatura constante de 70°C.

5.2.1 Análises Termogravimétrica TG/DTG

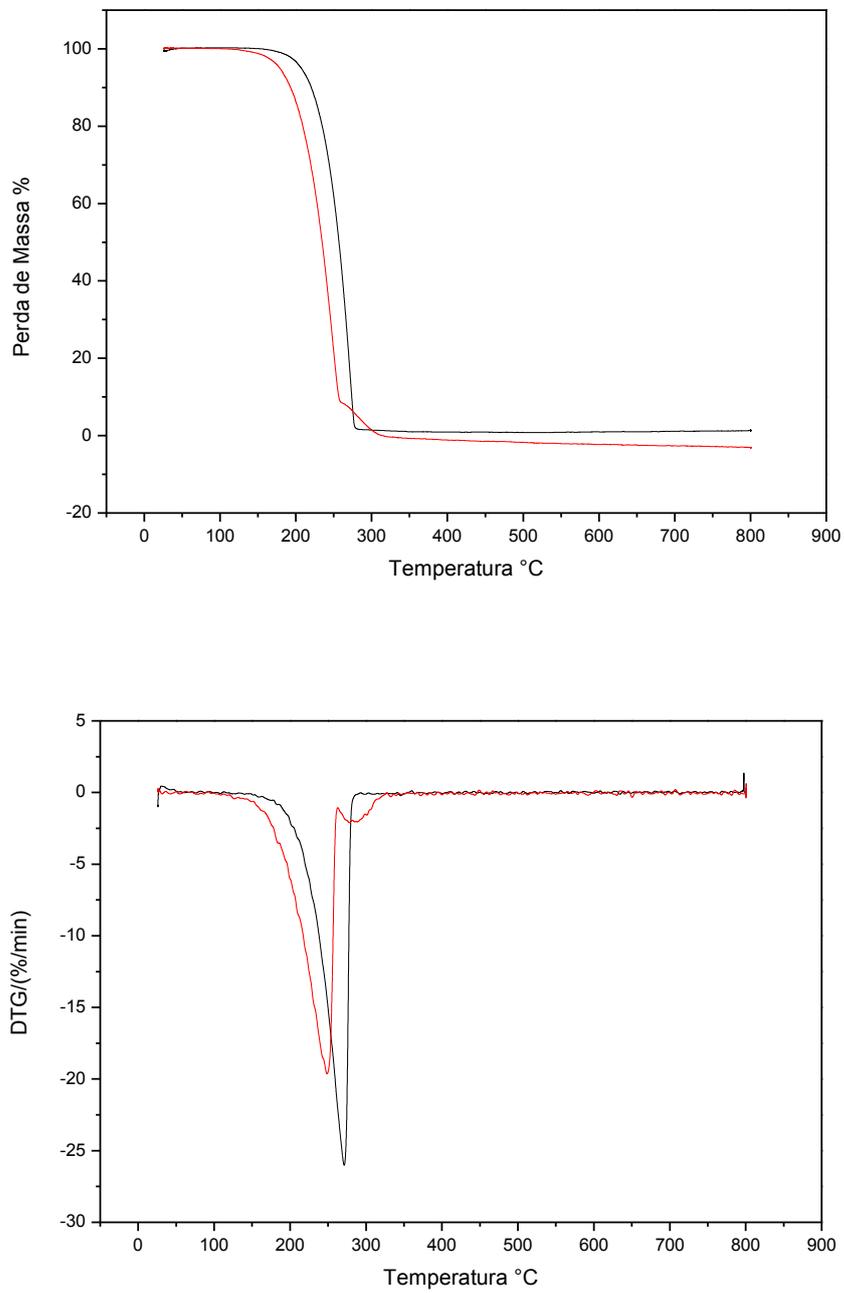


Figura 19: Termogramas (TG e DTG) da esterificação do Ácido Oleico em Biodiesel. **Preto** = ácido oleico, **vermelho** = biodiesel catalisado com H_2SO_4 2 %, razão molar óleo/Álcool 1:24, tempo de 2 horas.

Tabela 12: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador H_2SO_4 .

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x.}(^{\circ}C)$	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)
Ácido Oleico	185 – 302	266	98	0	2
Biodiesel	141- 259	241	92	8	0

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Δm_1 = Perda de massa do biodiesel; Δm_2 = Perda de massa de substância/s não identificada/s; Δm_3 = Perda de massa do resíduo; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura do pico da DTG

No ácido oleico esta perda de massa é atribuída à decomposição e/ou volatilização de seu componente principal, o ácido oleico, a valor de 98% demonstra o seu alto grau de pureza, o restante são impurezas não identificadas. Já o biodiesel apresenta também uma perda de massa equivalente à formação dos ésteres metílicos, algo em torno de 92% e 8% de substâncias de maior peso molecular não identificada por análise térmica, Tendo em vista que a sua faixa de temperatura é inferior à do ácido oleico, esta diminuição de temperatura é atribuída a reação de esterificação e ao fato do éster formado apresentar forças intermoleculares menores que as presentes nos ácidos carboxílicos. 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 92% (CASTRO, 2009; EVANGELISTA, 2011).

A ausência de resíduos no biodiesel é indicativo 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.

5.2.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com o H_2SO_4 , realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} , cujo espectro é mostrado na figura 20.

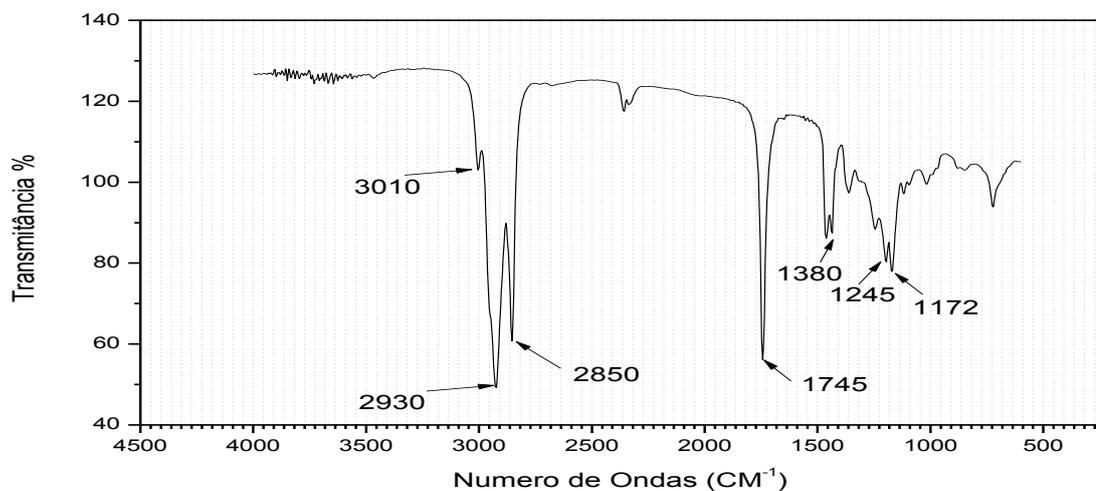


Figura 20: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com 2 % de H_2SO_4 utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e tempo de 2 horas.

Os espectros indicam as vibrações dos grupamentos presentes no biodiesel, assim pode-se definir qual é a estrutura dos principais grupamentos químicos presentes. As bandas presentes nos espectros mostram funções características de ésteres de longas cadeias. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 2930 e 2850 cm^{-1} , as quais representam os grupos CH_2 e CH_3 . A vibração na faixa de 3010 cm^{-1} representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp^2 . As bandas, em torno de 1745, 1245 e 1172 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença do éster. 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 típico da presença de ésteres e um forte indicativo da sua formação, conforme mostra a tabela 13, (PAIVA *et.al* 2012 e BARBOSA, 2007) confirmando que houve a esterificação do ácido oleico indicada na TG.

Tabela 13: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido oleico catalisado com H₂SO₄ e 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	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.
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 ligação
	1460	CH ₂	Deformação angular C-H

Fonte: PAIVA *et.al* 2012 e BARBOSA, 2007)

5.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado por H₂SO₄ por Espectroscopia de RMN de H¹ e C¹³.

A figura 21 mostra o espectro de RMN de próton para o biodiesel obtido da esterificação do ácido oleico catalisado com H₂SO₄. Pode-se perceber nela os picos 5,31, 2,27 e 1,98 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 ($\delta = 1,27$ 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 a transesterificação (PAIVA *et.al* 2012). Cálculos usando a equação 7 desenvolvida por Gelbard (1995), com os valores das áreas integradas dos espectros foram usados para obter a conversão.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \text{ AMet} / 3 \text{ ACH}_2) \quad (\text{Equação 7})$$

Onde: O CH₂ corresponde à área integrada dos hidrogênios glicéricos característicos do óleo que serão convertidos em hidrogênios metílicos (Me).

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de aproximadamente 95 % como mostrado na equação 8 a partir de dados da figura 21. Este resultado é muito próximo do obtido por TG indicando e confirmando a esterificação e a conversão obtida pelos dois métodos.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3 / 3 \times 2,10) = 95 \% \quad (\text{Equação 8})$$

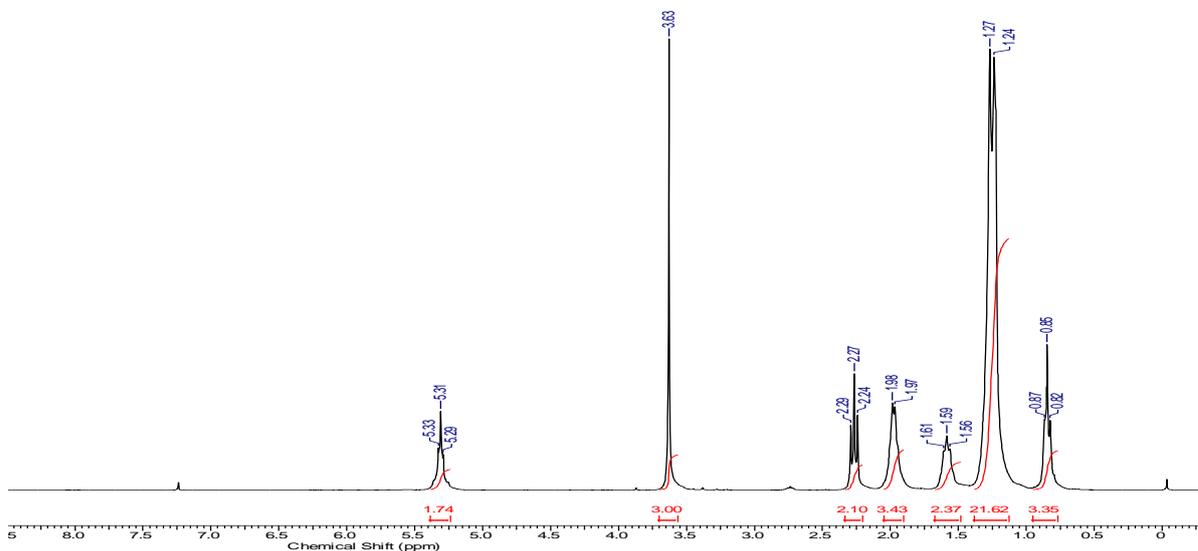


Figura 21: Espectro RMN ¹H do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H₂SO₄ utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24) temperatura de 70°C e tempo de reação de 2 horas.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel foi convertido usando a técnica de RMN de C¹³. Na figura 22 é possível identificar os agrupamentos de diferentes carbonos através dos sinais. Por exemplo, o sinal em $\delta = 173.63$ 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 50.95 corresponde ao grupo (O-CH₃) o que confirma que ocorreu a esterificação do ácido graxo em biodiesel; os sinais em 33.78, 31.82, 29.58, 29.23, 29.04, 27.05, 24.78 e 22.55 representam carbonos do tipo (CH₂); e por fim o sinal em 13.83 corresponde ao carbono (CH₃) (PAIVA *et.al* 2012).

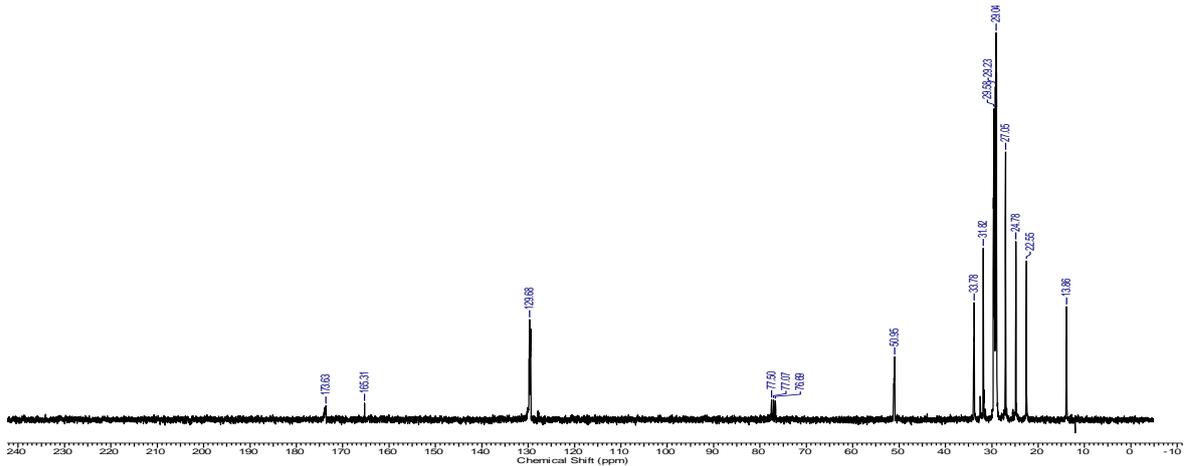


Figura 22: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H_2SO_4 utilizando o método tradicional, razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de $70^\circ C$ e tempo de reação de 2 horas.

5.3 Escolha do percentual de catalisador usado na reação de esterificação do ácido oleico.

Considerando estes resultados e visando a otimização do método realizou-se a síntese do biodiesel a partir do ácido oleico na razão óleo/álcool 1:24, já que o alto valor de álcool tenderia a deslocar a reação no sentido da formação dos produtos. Assim, mantendo-se a razão óleo/álcool 1:24, temperatura constante de $70^\circ C$, e tempo de reação de 2 horas, variaram-se a porcentagem de catalisador para 0,5, 1, 2, 3 e 4%. Não se obteve grandes alterações no rendimento da reação como mostra a figura 23.

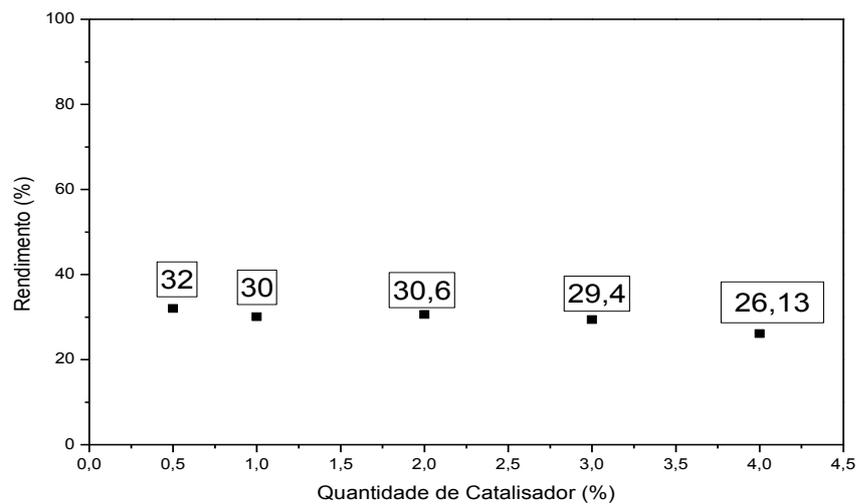


Figura 23: Rendimento da esterificação do Ácido Oleico em função da % de H_2SO_4 , numa razão molar óleo/álcool de 1:24, temperatura de $70^\circ C$ e um tempo de 2 horas

Observa-se que o rendimento médio é de 30 ± 2 %, com este não sendo, praticamente, influenciado pela quantidade de catalisador usado.

5.3.1 Análises Termogravimétricas TG/DTG

A figura 24 exemplifica os resultados obtidos de TG/DTG para todas essas sínteses.

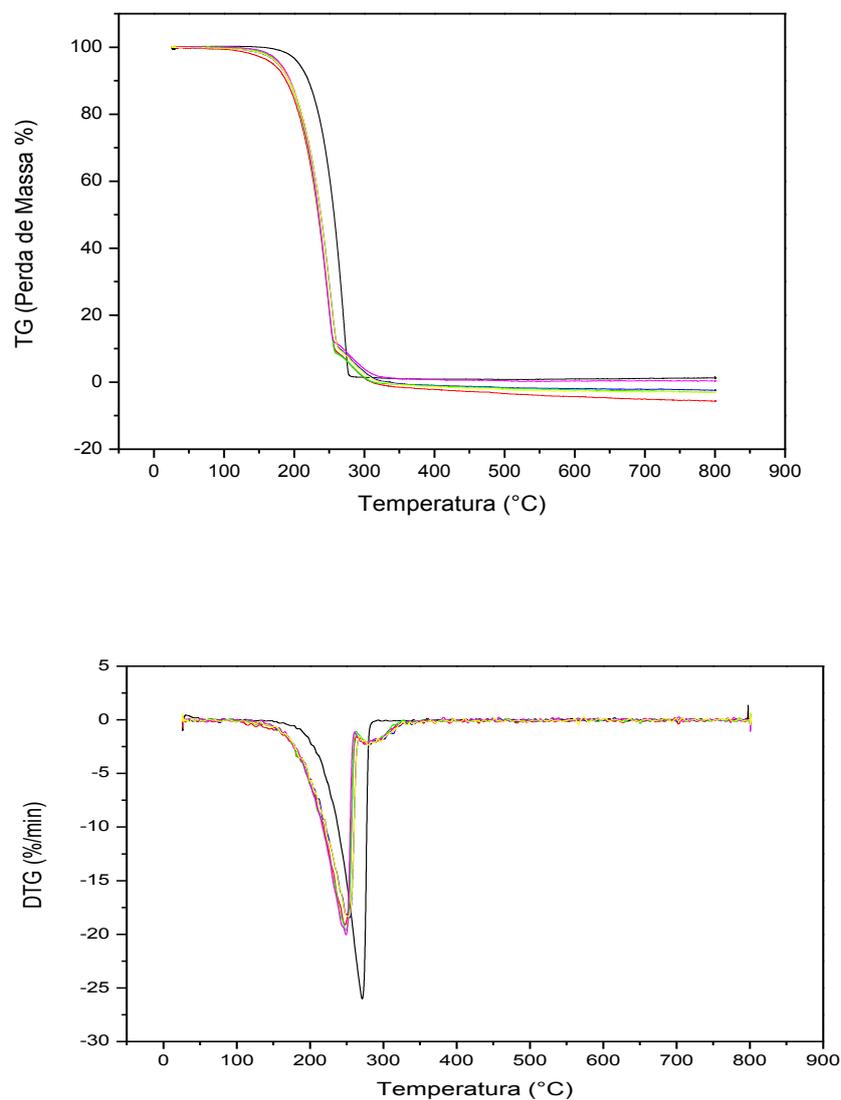


Figura 24: Curvas de TG/DTG típicas dos biodieseis via síntese tradicional durante 2 h obtidos com as percentagens de catalisadores. (Preto = ácido oleico, vermelho = biodiesel catalisado com 0,5 % de H_2SO_4 , Azul = biodiesel catalisado com 1% de H_2SO_4 , Verde = biodiesel catalisado com 2 % de H_2SO_4 , Rosa = biodiesel catalisado com 3 % de H_2SO_4 e Amarelo = biodiesel catalisado com 4% de H_2SO_4).

O resultado de rendimento obtido nesta síntese é semelhante ao que foi obtido por Serra (2007) em seu trabalho de produção de biodiesel a partir do óleo de moringa bruto, que foi de aproximadamente 25% (tendo em vista que o óleo de moringa bruto apresenta 78% de ácido oleico %), reação esta que foi realizada por transesterificação, em presença de metanol como agente de alcóolise, num reator de vidro com agitação magnética, proporção molar óleo/MeOH/catalisador 1/6/0,2 em tempos de reação pré-determinados, na temperatura de refluxo do álcool, utilizando H_2SO_4 como catalisador. O rendimento um pouco maior obtido neste trabalho deve-se, provavelmente, as condições reacionais que são diferentes e ao uso do ácido graxo “puro” o que facilita a síntese e aumenta o rendimento. Os resultados de TG para esta síntese foram semelhantes aos do item 5.2.1 e tabela 12.

Em todos os casos se nota a presença de uma pequena % de compostos de maior peso molecular (aproximadamente 10 %), provavelmente devido à dimerização ou ciclização das cadeias carbônicas presentes na estrutura do material. Evangelista (2015), em seu trabalho considerou que estes compostos de maior massa molar podem, também, ser resíduos de ácidos graxos presentes na composição do ácido oleico. Em conformidade com as curvas de DTG dos biodieseis, esses eventos se aproximam do perfil mostrado na decomposição térmica do ácido oleico, indicando a presença desses ácidos graxos que não reagiram.

5.4 Reação de esterificação do ácido oleico utilizando o micro-ondas.

Visando a otimização do tempo, a reação de síntese foi repetida no aparelho de micro-ondas usando a razão óleo/álcool (1:24), 2% de ácido sulfúrico e os tempos de reação, 1, 2, 4 e 6 minutos. A razão molar e a % de catalisador foram definidas em função do aumento do mesmo não ter resultado em ganho de rendimento e ou conversão significativas na síntese tradicional.

Os resultados dos rendimentos obtidos são mostrados na figura 25.

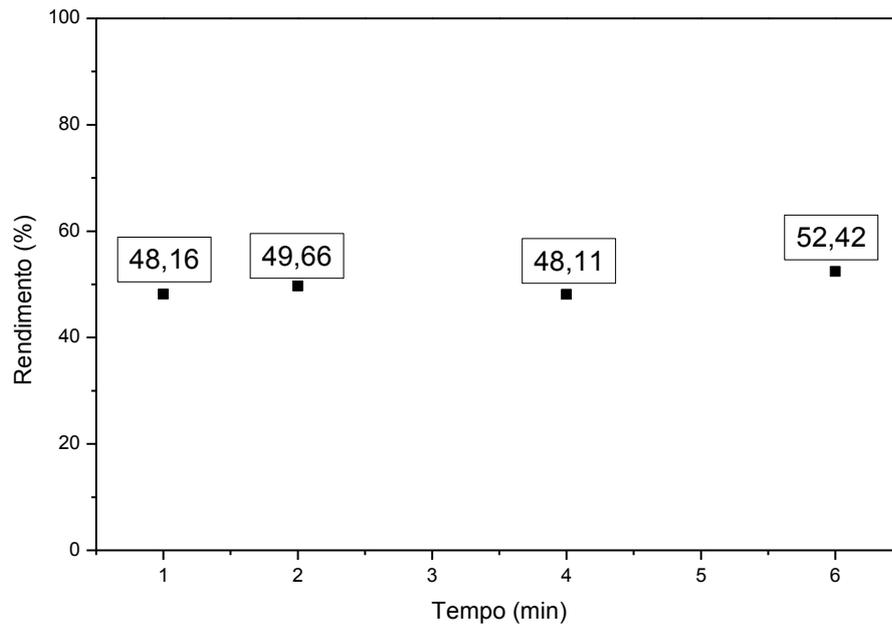


Figura 25: Rendimento da reação em função do tempo de reação no micro-ondas. Condições de síntese: razão óleo/álcool (1:24), temperatura de 70 C e 2% de ácido sulfúrico.

5.4.1 Análises Termogravimétricas TG/DTG

A figura 26 representa os resultados de TG/DTG das sínteses do biodiesel a partir do ácido oleico nessas condições. É possível calcular a partir desses dados que a conversão do ácido oleico em biodiesel é de aproximadamente 92%.

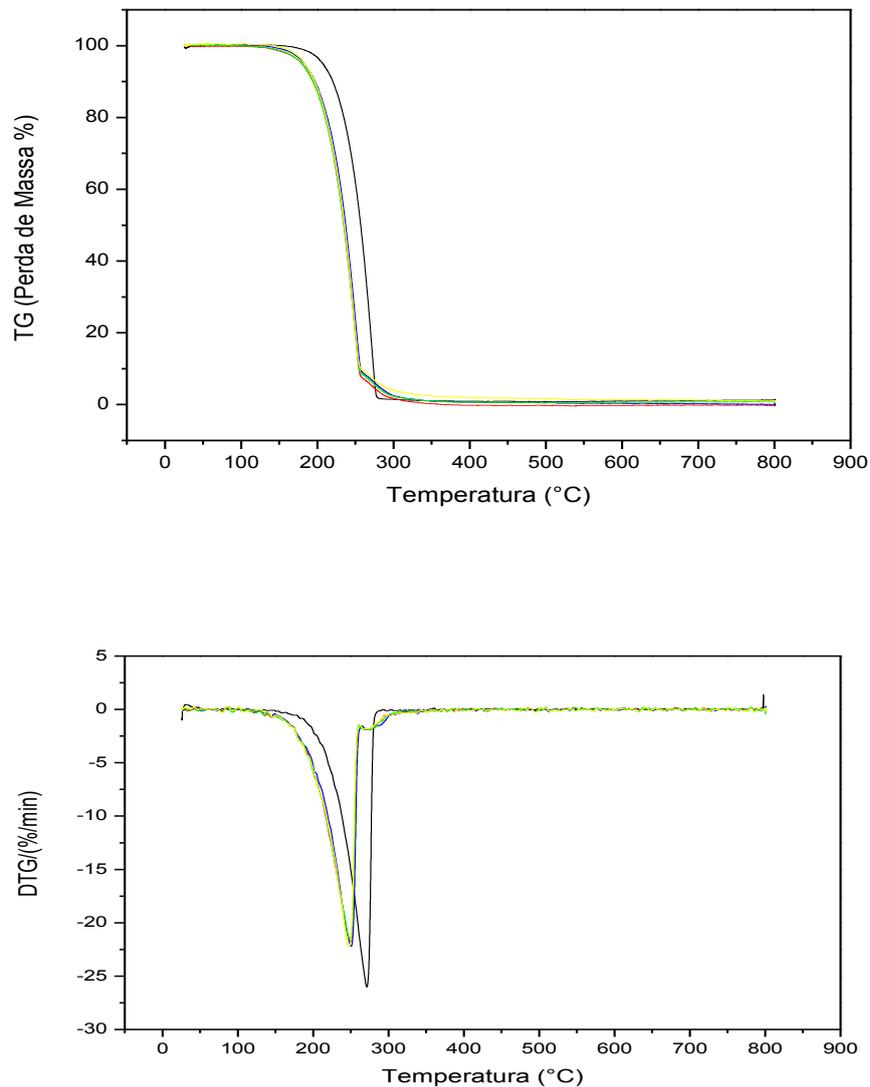


Figura 26: TG/DTG Biodiesel de ácido oleico sintetizado no Micro-ondas com razão óleo/álcool (1:24), temperatura de 70C e 2% de H_2SO_4 com \neq s Tempos de reação (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** = biodiesel obtido com 1min, **Azul** = biodiesel obtido com 2min, **Verde** = biodiesel obtido com 4min, **Amarelo** = biodiesel obtido com 6min).

Nestas condições experimentais é possível observar que o rendimento foi de $50 \pm 2 \%$, valor aproximadamente 67 % maior que o obtido com a síntese pelo método convencional que foi próximo de 30%. Pode-se ainda perceber uma ligeira tendência de aumento para os tempos de 2 a 6 minutos, indicando a necessidade de se testar tempos de reação maiores. O ganho de tempo é enorme em comparação com os 120 minutos da reação tradicional, ou seja, em média a reação no micro-ondas é 20 vezes mais rápida que no método tradicional. Estes

resultados se devem ao fato do aquecimento a partir de micro-ondas proporcionar a aceleração das reações químicas, por que a exposição às micro-ondas resulta de interações de onda-matéria conduzindo a efeitos térmicos (que pode ser facilmente estimado pelos efeitos de temperatura) e efeitos específicos (não puramente térmicos), além da homogeneidade de aquecimento em todo o material ao mesmo tempo, eliminando os problemas de condução de calor que ocorrem na método tradicional (PIETRE, 2006; ESPINDOLA, 2014).

Estes resultados indicam que o uso do micro-ondas aumenta, enormemente, a eficiência da síntese do biodiesel (67 %) a partir do ácido oleico, podendo ser uma forma muito eficiente de diminuir o custo de sua produção e assim, torna-lo mais competitivo no mercado.

5.4.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o micro-ondas como fonte de aquecimento, realizou-se a análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

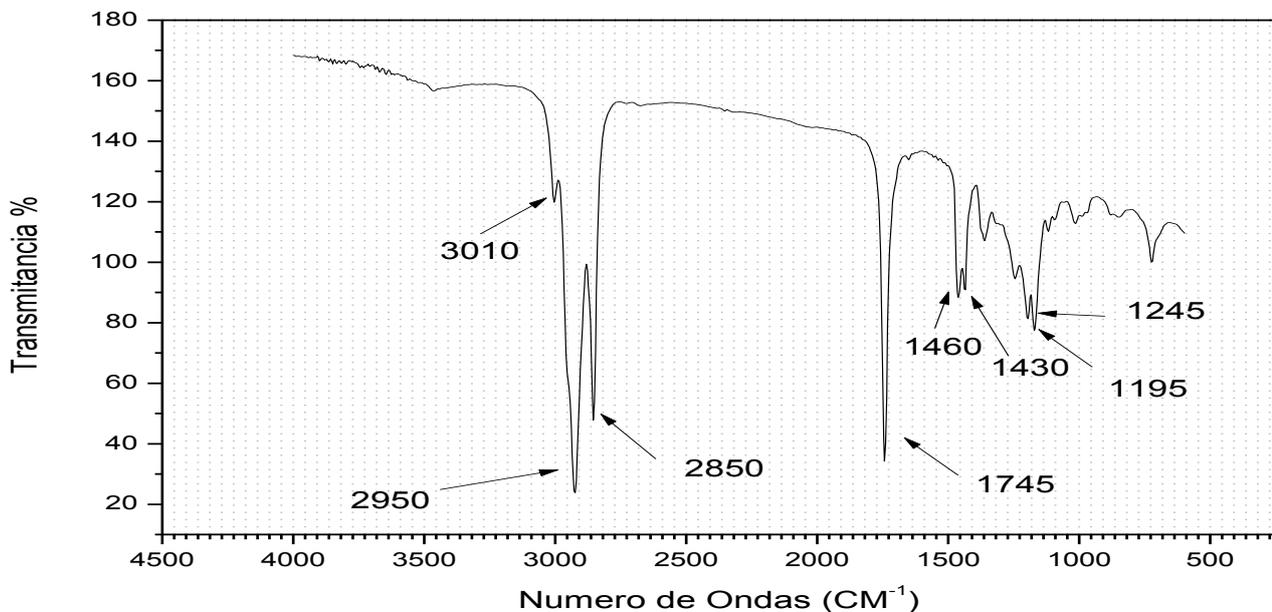


Figura 27: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com 2 % de H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potencia de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e tempo de 6 minutos.

Os espectros indicam a presença das mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional (item 5.2.2 e tabela 13) comprovando a esterificação do material.

5.4.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado por H₂SO₄ utilizando o micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H¹ e C¹³.

Os espectros de RMN do biodiesel de ácido oleico indicam os mesmos picos descritos anteriormente para a síntese tradicional (item 5.2.3) confirmando que houve a esterificação. Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas do espectro da figura 28 foi possível calcular a taxa de conversão, sendo que a substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de aproximadamente 94 % como mostrado na equação 9.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3 / 3 \times 2,14) = 93,45 \% \quad (\text{Equação 9})$$

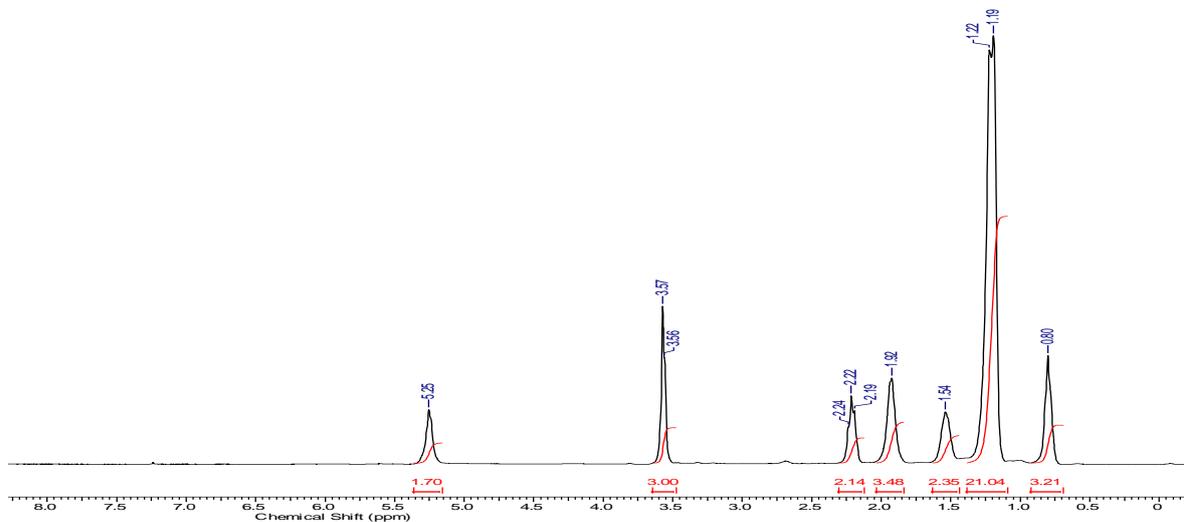


Figura 28: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H₂SO₄ utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potência de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a 70°C e tempo de 6 minutos.

O espectro de RMN C¹³, figura 29 é semelhante a do que foi obtido com o método tradicional, e apresenta os mesmos picos, confirmando, novamente, a esterificação.

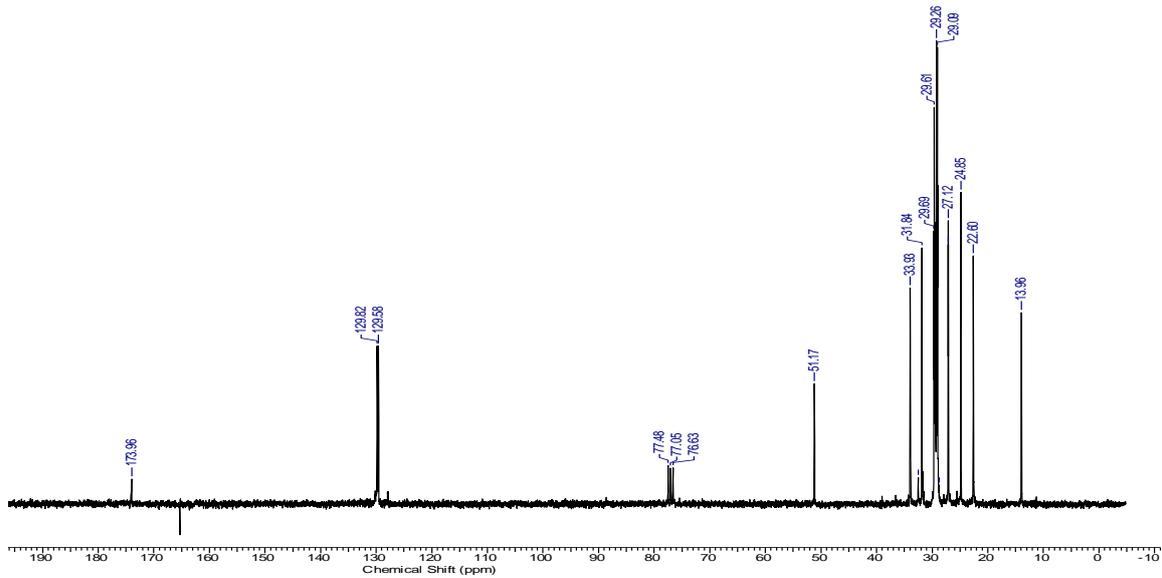


Figura 29: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com 2 % de H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas, sob agitação de 70%, uma potência de 500W, razão molar óleo/álcool (1:24) a $70^\circ C$ e tempo de 6 minutos.

5.5 Síntese do Biodiesel a partir do ácido oleico utilizando o ultrassom

Realizou-se, também, a síntese de biodiesel a partir do ácido oleico utilizando como fonte de aquecimento o ultrassom, as condições experimentais para os dois procedimentos foram as seguintes; razão molar óleo/álcool 1:24, 2% do catalisador H_2SO_4 , temperatura ambiente ($25^\circ C$) e o tempo reacional de 1 e 2h.

5.5.1 Caracterização usando a Análise Termogravimétrica TG/DTG

Os resultados para o tempo de 2 horas são mostrados na figura 30.

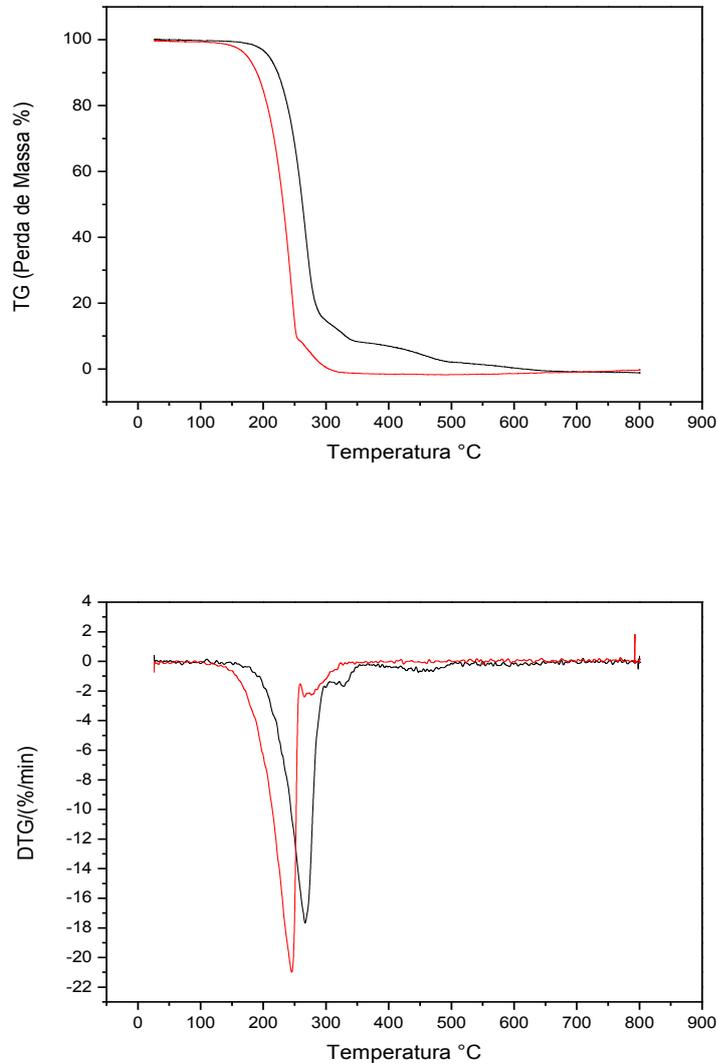


Figura 30: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do ácido oleico utilizando o ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e 2% H₂SO₄ (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel).

Nesta síntese pode-se observar que a conversão do ácido oleico em biodiesel foi de aproximadamente 90%, porem os rendimentos foram de 25 % (1 h de reação) e 33% (2 h de reação), este resultado é superior ao obtido com o método tradicional no mesmo tempo. Isso acontece por que as cavitações (formação, aumento e implosão de bolhas no meio reacional) geradas pelo ultrassom, aumentam a miscibilidade entre os reagentes, fornecem energia

necessária para a reação, reduzem o tempo de reação e aumentam o rendimento e a seletividade da reação (ZANATTA, 2014)

5.5.2 Caracterização do biodiesel obtido com ultrassom por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

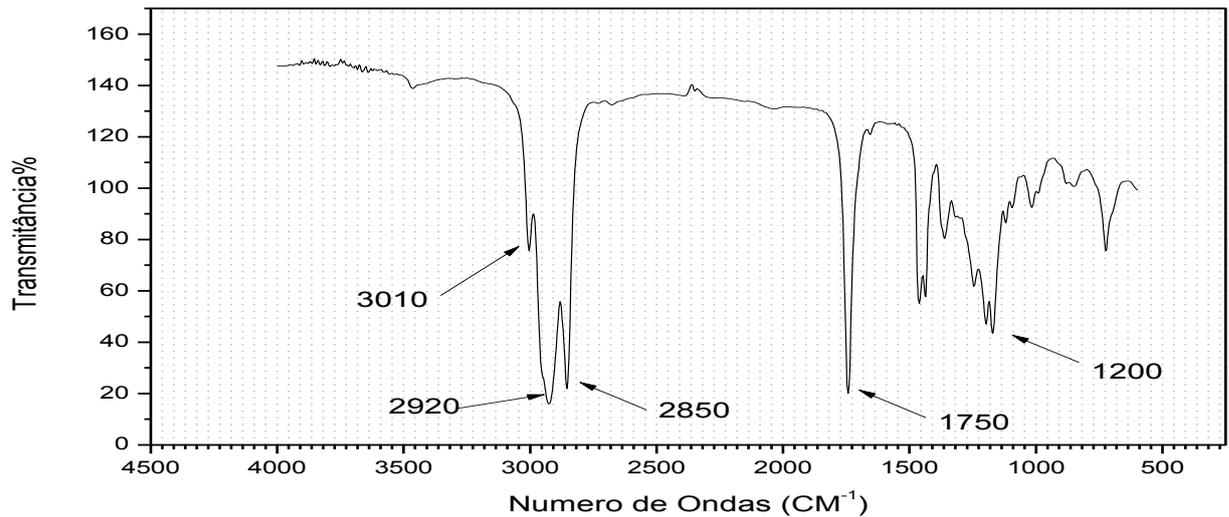


Figura 31: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e catalisador 2% H_2SO_4 .

Os espectros indicam as vibrações dos grupamentos nas regiões características de ésteres como mostrado e discutido anteriormente, no item 5.4.2.

5.5.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com H₂SO₄ utilizando o aparelho de ultrassom por Espectroscopia de RMN de H¹ e C¹³.

Para o biodiesel obtido da esterificação do ácido oleico catalisado com H₂SO₄ utilizando o aparelho de ultrassom, pode-se perceber na figura 32 o sinal na região de $\delta = 3.61$ ppm, que corresponde ao metil éster (CH₃-O) localizado próximo ao carbono da carbonila. A presença do pico na região de 3.61 é típica da formação de biodiesel em reações com metanol e indica que ocorreu a esterificação. Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros é possível calcular a taxa de conversão.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 94 % como mostrado na equação 10 a partir dos dados da figura 32.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3.00 / 3 \times 2.14) = 93\% \quad (\text{Equação 10})$$

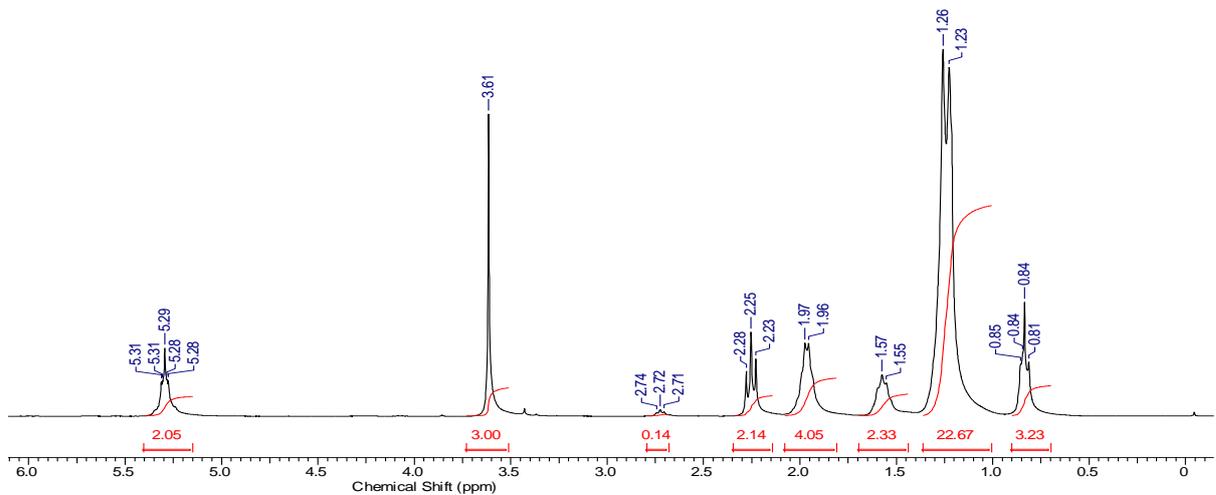


Figura 32: Espectro RMN H¹ do biodiesel obtido do ácido utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e 2% H₂SO₄.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel foi convertido usando a técnica de RMN de C¹³. Na figura 33 é possível identificar o sinal $\delta = 51.33$ correspondente ao grupo (C-O) característico do éster obtido.

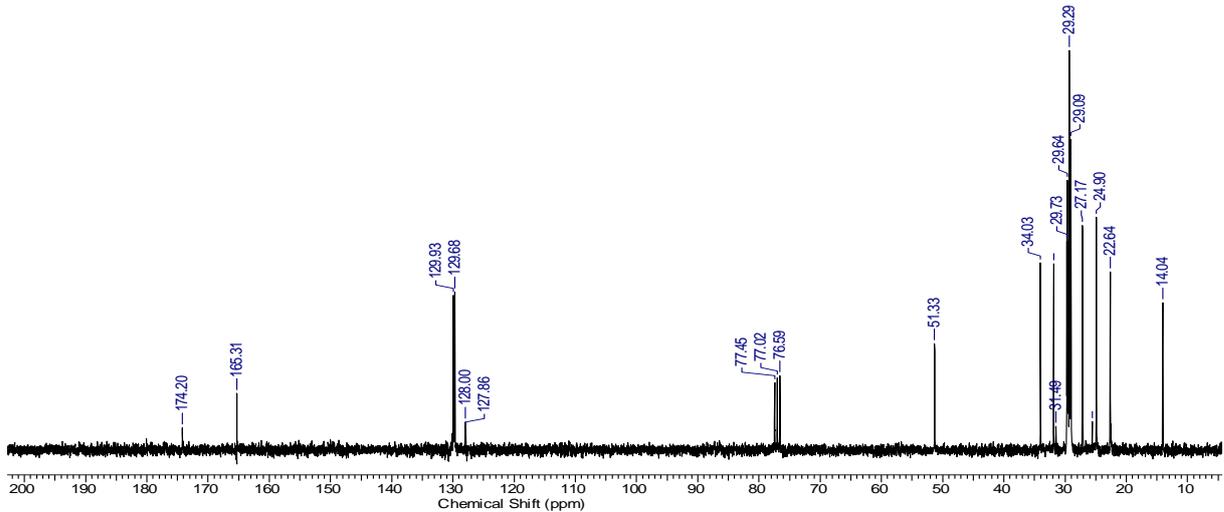


Figura 33: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico utilizando o aparelho de ultrassom, a uma temperatura de $25^{\circ}C$, razão molar óleo/álcool (1:24), 2 horas de reação e 2% H_2SO_4 .

5.6 Síntese do Biodiesel Utilizando a Zeólita ZSM-5 como Catalisador

Visando tornar o processo mais sustentável a síntese foi feita utilizando um catalisador heterogêneo (SILVESTRE, 2012; CORDEIRO, 2011) e os métodos tradicionais e com micro-ondas, nas seguintes condições experimentais otimizadas anteriormente, (razão molar óleo/álcool (1:24), a temperatura constante a $70^{\circ}C$) e como catalisador a zeólita ZSM-5. Variou-se a concentração do catalisador (zeólita ZSM-5) usando-se 0,5, 1, 2, 3 e 4 % em relação ao peso do ácido graxo, sendo o tempo de reação de 2 horas no método tradicional e de 6 minutos no aparelho de micro-ondas.

5.6.1 Análises do material obtido usando a síntese tradicional.

5.6.1.1 Análises Termogravimétricas TG/DTG

Nestas condições experimentais foi possível observar que utilizando a zeólita ZSM-5, como catalisador, não houve conversão do ácido oleico em biodiesel como mostra a TG/DTG na figura 34.

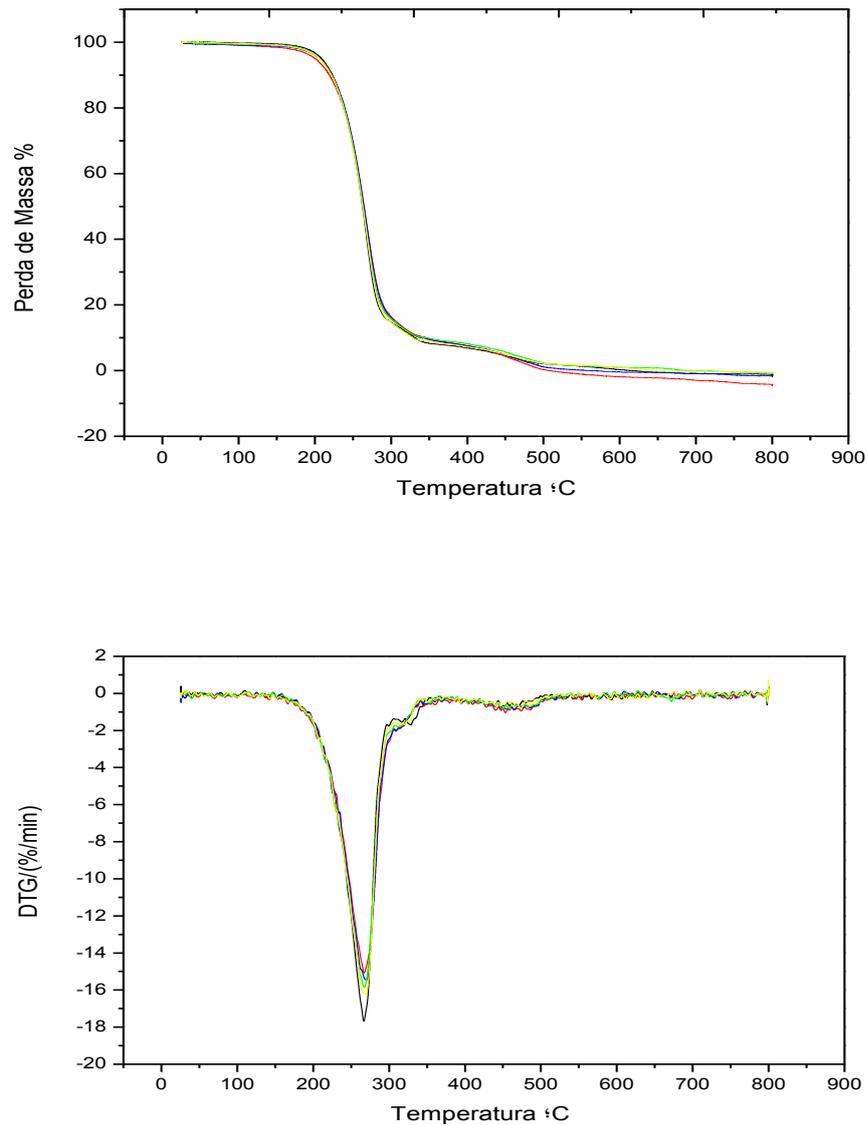


Figura 34: TG e DTG do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando como catalisador a zeólita ZSM-5 no método tradicional, numa razão molar óleo/álcool 1:24, 2 horas de reação com diferentes porcentagens de catalisador (Ácido Oleico Preto, Vermelho 0,5%, Azul 1%, Verde 2% e Amarelo 3%).

Tabela 14: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador ZSM-5

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	Δm_1 (%)	Δm_2 (%)	Δm_3 (%)	Resíduos
Ácido Oleico	185 – 302	266	98	0	0	2
Biodiesel	176- 296	266	86	7	5	2

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Δm_1 = Perda de massa; Δm_2 = perda de massa de substância não identificada; Δm_3 = perda de massa de substância não identificada; Tmáx = temperatura do pico da DTG

Ao contrário da esterificação observa-se que ocorreu 100 % de aumento na quantidade de material de maior peso molecular (de mais ou menos 10 para mais ou menos 20%), indicando que este catalisador aumenta a reação de dimerização/ciclização do ácido oleico. Uma outra, possível, justificativa para a não conversão do ácido oleico em biodiesel é que a zeólita ZSM-5 não apresenta acidez elevada, tendo em vista que para esta reação é necessário uma catálise ácida.

As curvas de TG do ácido oleico e do biodiesel apresenta um estágio de decomposição, com uma temperatura em torno de 266 °C, com perdas de massa de 98 e 86%, respectivamente, indicando assim que na verdade não houve conversão, sendo essa perda de massa apenas da substância ácido oleico, as demais perdas de massa são referente a outras substâncias não identificadas que apresentam massas molares maiores. Este aumento de massa molar se deve a um possível fenômeno de dimerização ou ciclização, que resultam no aumento da cadeia carbônica e conseqüentemente, no aumento da MM aumentando a temperatura de volatilização.

5.6.1.2 Caracterização do biodiesel obtido com método tradicional por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a não formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 utilizando o método tradicional, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

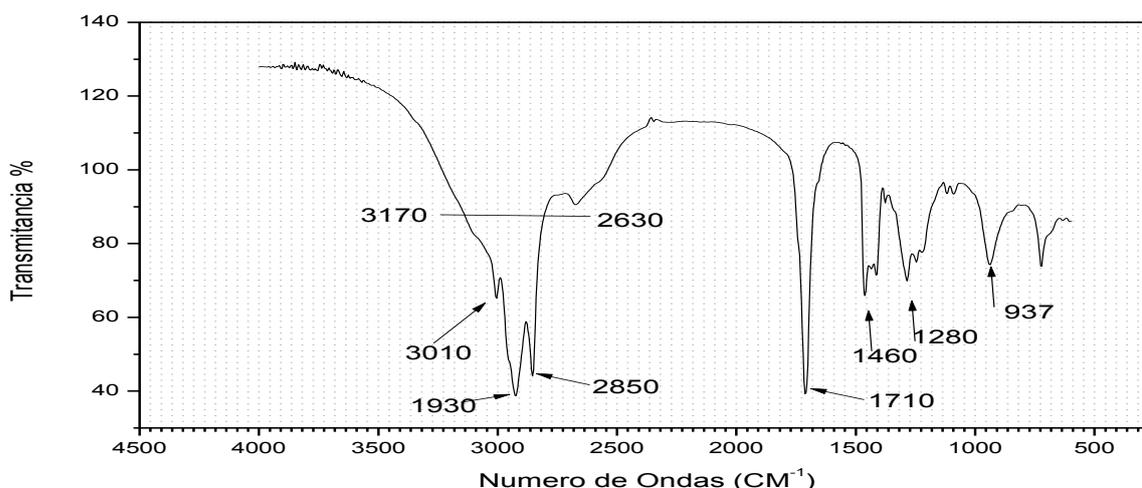


Figura 35: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5, numa razão molar óleo álcool (1:24) temperatura de 70 °C, e tempo de 2 horas utilizando o método tradicional.

Os espectros indicam as vibrações dos grupamentos presentes no produto obtido nesta síntese e mostram regiões características de ácidos carboxílicos. A banda larga entre 2630 a 3170 é característico de hidroxila $-OH$ do ácido carboxílico, a presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 2930 e 2850 cm^{-1} , as quais representam os grupos CH_2 e CH_3 . A vibração na faixa de 3010 cm^{-1} representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp^2 . As bandas, em torno de 1710 e 1280 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, indicando a presença do ácido carboxílico. A presença da banda em 1.460 cm^{-1} indica a presença de CH_2 em cadeias longas de ácidos graxos. As principais bandas que indicariam a presença do éster, em torno de 1745, 1245 e 1172 cm^{-1} , indicativas do estiramento C=O e C-O, não aparecem no espectro, confirmando assim os resultados de TG de que não houve conversão do ácido em biodiesel (PAIVA *et.al* 2012 e BARBOSA, 2007).

Tabela 15: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 e 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	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	1710-1725	C=O	Valor típico para ácidos carboxílicos de cadeia aberta saturado.
Ácido Carboxílico	2500-3300	-OH	Banda Larga com formato característico devido, principalmente, a forma “dimérica”. Costuma-se observar um conjunto de bandas finas nessa região.
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

Fonte: Próprio Autor

5.6.1.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita ZSM-5 utilizando o método tradicional por Espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

Nesta reação de esterificação do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, podem-se perceber na figura 36 a ausência do pico próximo a 3.65 que indicaria a formação éster confirmando novamente que a reação não ocorreu.

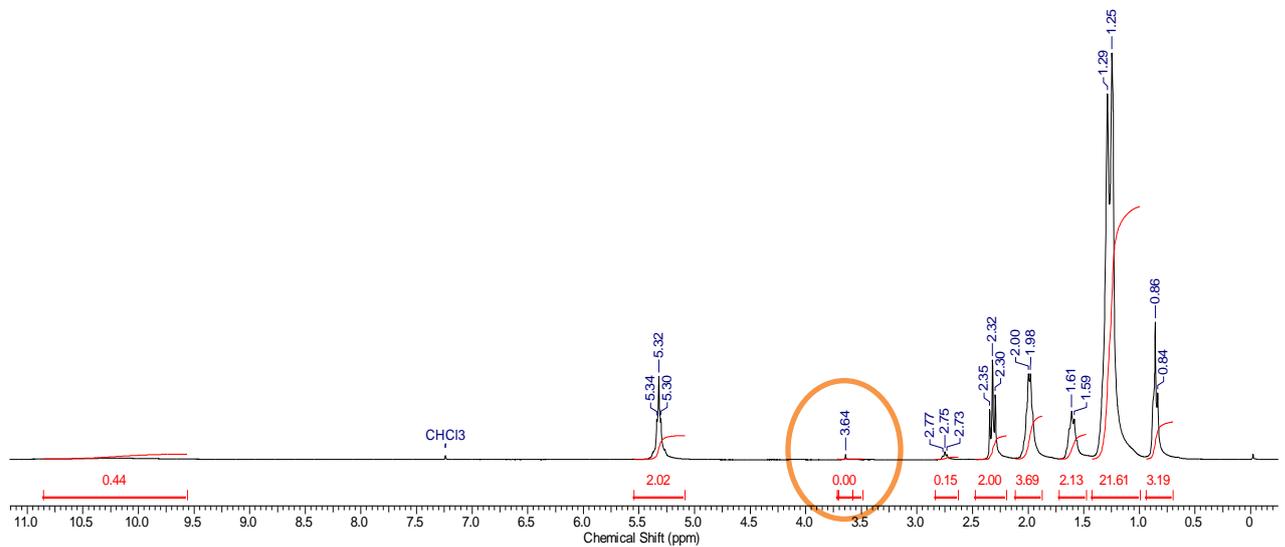


Figura 36: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 numa razão molar óleo álcool (1:24), temperatura de 70 °C, tempo de 2 horas utilizando o método tradicional.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel não foi convertido usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 37 é possível identificar os agrupamentos de diferentes carbonos através dos sinais já identificados no (item 5.2.3). A ausência do sinal na região próxima a 50 ppm confirma que não houve esterificação.

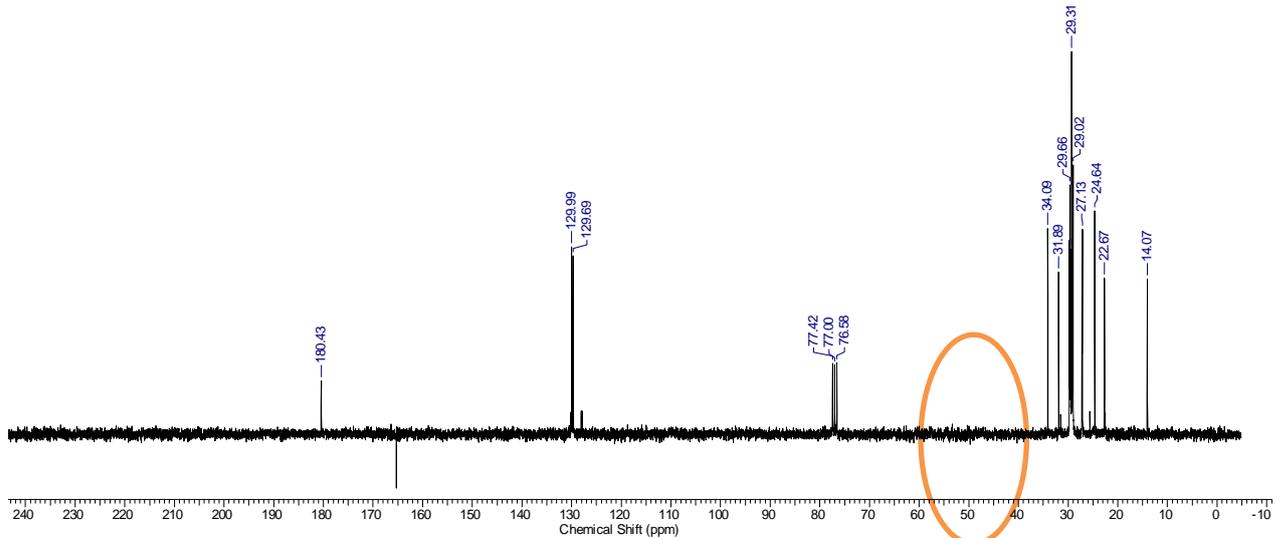


Figura 37: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado zeólita ZSM-5 numa razão molar óleo álcool (1:24), temperatura de 70 °C e tempo de 2 horas, utilizando o método tradicional.

5.6.2 Análises do material obtido usando a síntese com micro-ondas.

5.6.2.1 Análises Termogravimétrica TG/DTG do material

Quando a síntese foi realizada no micro-ondas nas mesmas condições, exceto o tempo de reação, a conversão do ácido oleico em biodiesel praticamente não ocorreu. Esta não conversão se deve ao fato da zeólita ZSM-5 não apresentar sítios ácidos suficientes para catalisar a reação, ou seja, a zeólita pura não apresenta características de um ácido de Lewis, o que dificulta este tipo de reação. O que se observa é que utilizando a zeólita ZSM-5 como catalisador ocorre a formação de compostos de maior massa molar, ou seja, ocorre uma dimerização durante a síntese. A figura 38 mostra as TG/DTG desta reação utilizando o micro-ondas.

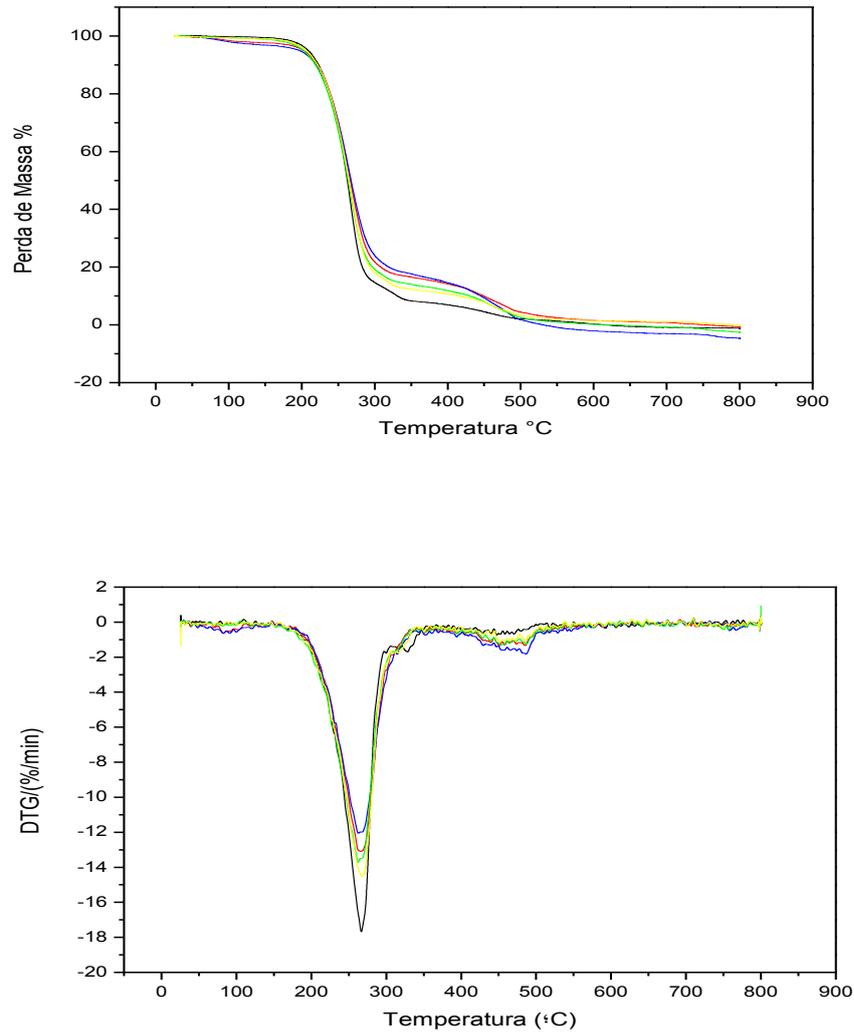


Figura 38: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita ZSM-5 no Micro-ondas – 6 minutos com diferentes Porcentagens de catalisador (Ácido Oleico **Preto**, **Vermelho** 0,5%, **Azul** 1%, **Verde** 2% e **Amarelo** 3%)

A formação de compostos de maior peso molecular nesta síntese com o uso do micro-ondas, indica que este aumento é resultado do uso da zeólita ZSM-5 como catalisador e que o fenômeno é potencializado quando se usa o micro-ondas.

5.6.2.2 Caracterização do biodiesel obtido com o micro-ondas por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

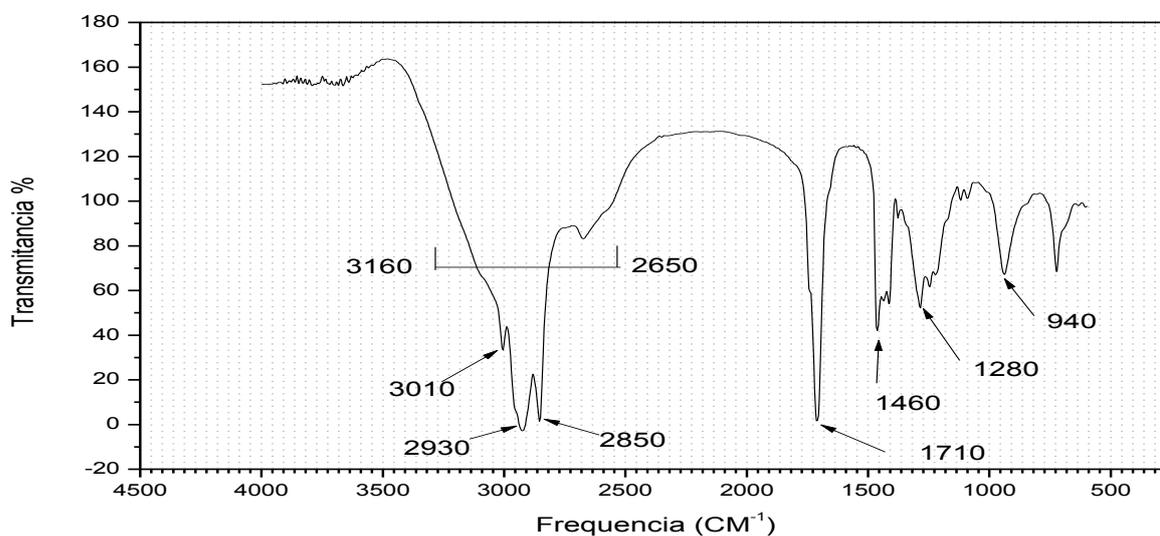


Figura 39: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5, utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), temperatura de 70°C, tempo de reação de 6 min sob agitação de 70% e uma potência de 500W.

O espectro de FTIR indica as mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional (item 5.6.1.2 e tabela 15) usando este catalisador, confirmando que não ocorre a esterificação.

5.6.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H¹ e C¹³.

Os espectros indicam os mesmos picos descritos anteriormente para a síntese tradicional (item 5.6.1.3). Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros é possível calcular a taxa de conversão.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 0,0% como mostrado na equação 11 a partir de dados da figura 40, isso confirma que o ácido oleico não foi convertido em biodiesel.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0.1 / 3 \times 2) = 0,0 \%$$

(Equação 11)

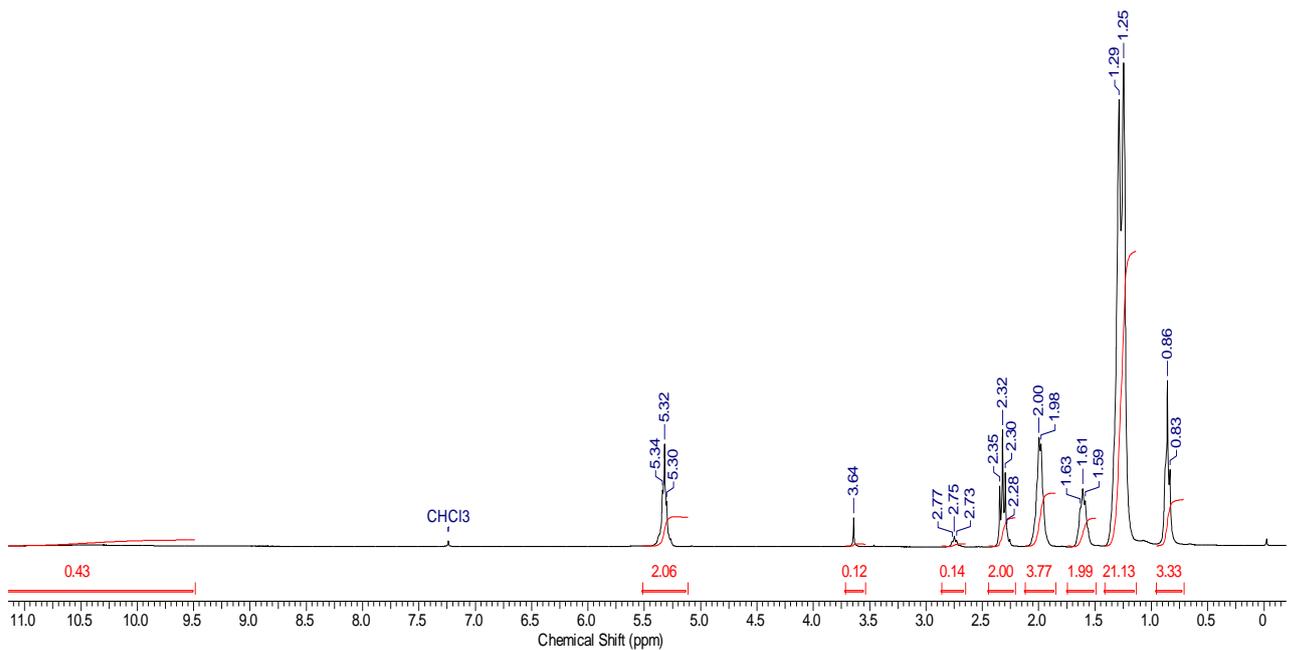


Figura 40: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas utilizando, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), tempo de 6 min, temperatura de $70^\circ C$, sob agitação de 70% e uma potência de 500W.

É possível confirmar, também, que o biodiesel apresentou uma conversão muito baixa usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 41 é possível identificar os agrupamentos de diferentes carbonos através dos sinais já identificados anteriormente. A ausência do sinal na região próxima a 50 PPM confirma que não houve esterificação.

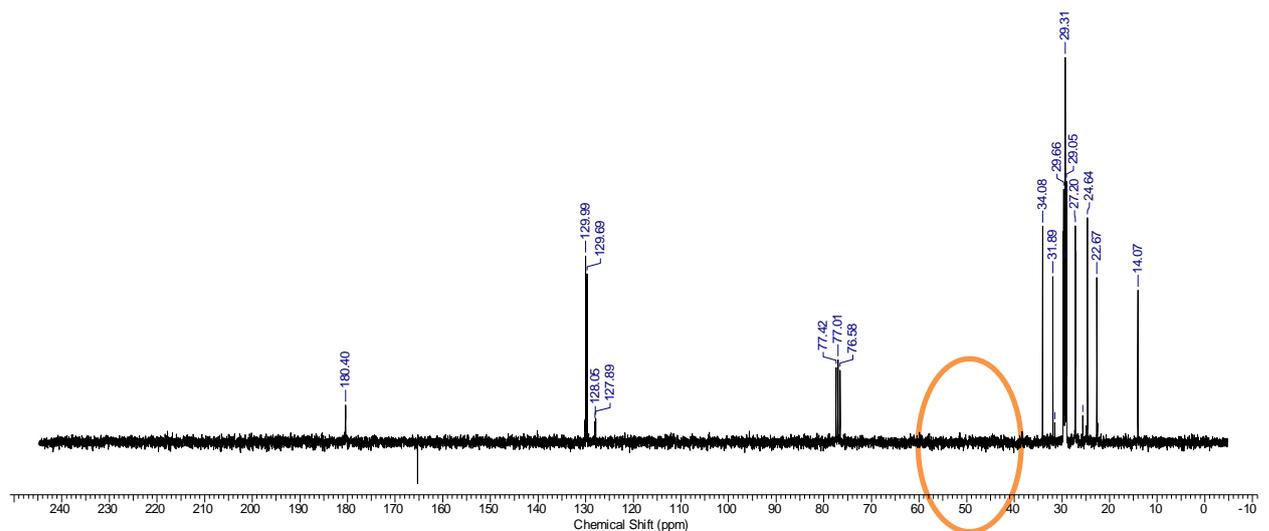


Figura 41: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado zeólita ZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool de (1:24), um tempo de 6 min, temperatura de $70^\circ C$, sob agitação de 70% e uma potência de 500W.

5.7 Síntese do Biodiesel Utilizando a Zeólita HZSM-5 como Catalisador

Diante dos resultados insatisfatórios de obtenção do biodiesel utilizando a zeólita ZSM-5 como catalizador, fez-se uso da HZSM-5. Que em função da presença do H^+ teria características ácidas e facilitaria a esterificação do ácido oleico. Para Zandonai *et. al.* (2014), após a troca com o íon amônio, um processo de desamonização é capaz de deixar a zeólita em seu estado protônico, onde a calcinação libera NH_3 da zeólita, ficando com o próton em sua estrutura, aumentando assim a sua acidez.

5.7.1 Síntese do biodiesel utilizando o Método Tradicional

Realizou-se novamente a síntese de obtenção do biodiesel nas mesmas condições e a zeólita HZSM-5 como catalisador.

5.7.1.1 Caracterização usando Análises Termogravimétrica (TG/DTG)

Nessas condições foi possível observar com os resultados de TG que com a utilização da zeólita HZSM-5 ocorreria conversão do ácido oleico em biodiesel como mostrado na figura 42.

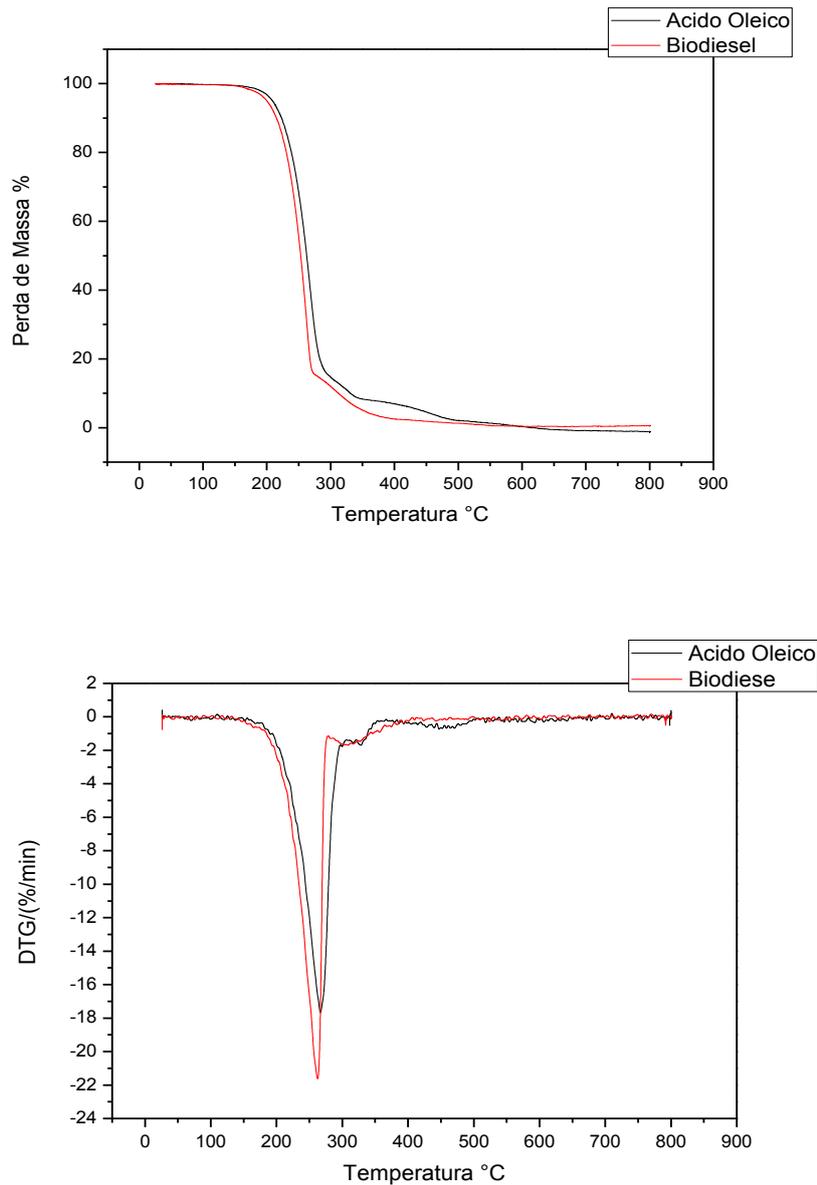


Figura 42: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Método Tradicional – 2 Horas, 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24) (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel).

Tabela 16: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x.}(^{\circ}C)$	$\Delta m_1 (\%)$	$\Delta m_2 (\%)$	Resíduo (%)
Ácido Oleico	185 – 302	266	98	0	2
Biodiesel 1	161- 278	261	85	13	2

Biodiesel 1 = biodiesel catalisado com HZSM-5; ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; Δm_1 = Perda de massa; Δm_2 = Perda de massa de uma substância não identificada; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura do pico da DTG

As curvas de TG do ácido oleico apresenta um estágio de decomposição, com uma temperatura em torno de 266 °C, com perda de massa de 90 %. Para o biodiesel a temperatura máxima é em torno de 261, com perda de massa de 85 %, indicando assim que teria ocorrido uma pequena conversão, devido a pequena diferença de temperatura entre as duas substâncias.

Isso aconteceria porque este catalisador heterogêneo apresenta sítios ácidos, característica necessária a esta reação e a aproximação forçada entre as moléculas reagentes por causa dos fortes potenciais eletrostáticos existentes no interior dos canais e cavidades. Isso faz com que a eficiência seja diferente na conversão do ácido oleico em biodiesel como mostra a menor diferença de temperatura obtida, comparada com a obtida com o H₂SO₄. Esta pequena diferença de temperatura levou a se questionar se o produto obtido era mesmo biodiesel.

5.7.1.2 Caracterização usando a Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm⁻¹.

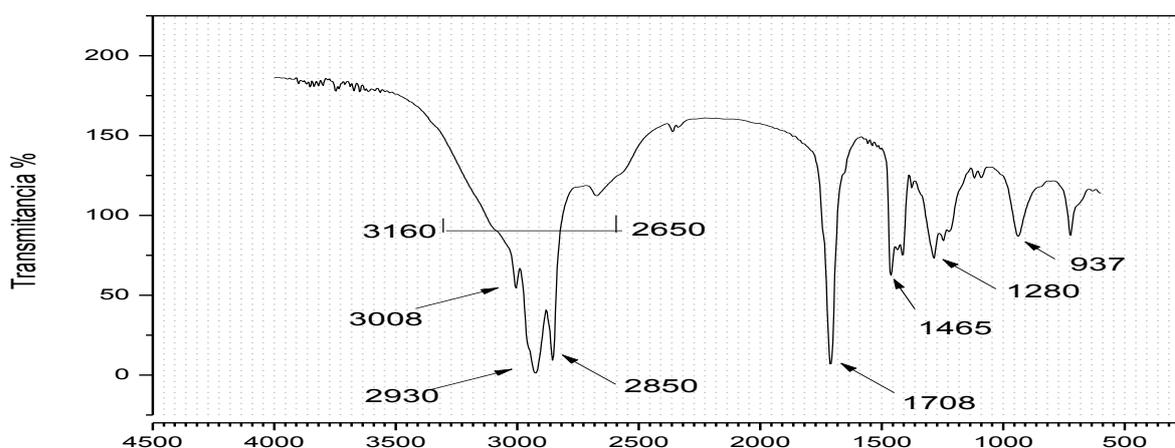


Figura 43: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e um tempo de 2 horas.

Os espectros indicam as mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional utilizando a zeólita ZSM-5 (item 5.6.1.2 e tabela 15) e a ausência das bandas típicas de éster, indicando, portanto que a zeólita HZSM-5 não levou à esterificação do ácido oleico em biodiesel.

A volatilização do produto de reação em temperaturas menores que a do ácido oleico é portanto devido a outras reações que causam a diminuição da temperatura de volatilização, provavelmente a quebra das moléculas produzindo moléculas de menores pesos moleculares.

5.7.1.3 Caracterização usando Espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

Os resultados de RMN H^1 mostraram a ausência do pico na região de 3.64, típico da formação de biodiesel em reações com metanol e confirma que não ocorreu a esterificação como mostrado na figura 44.

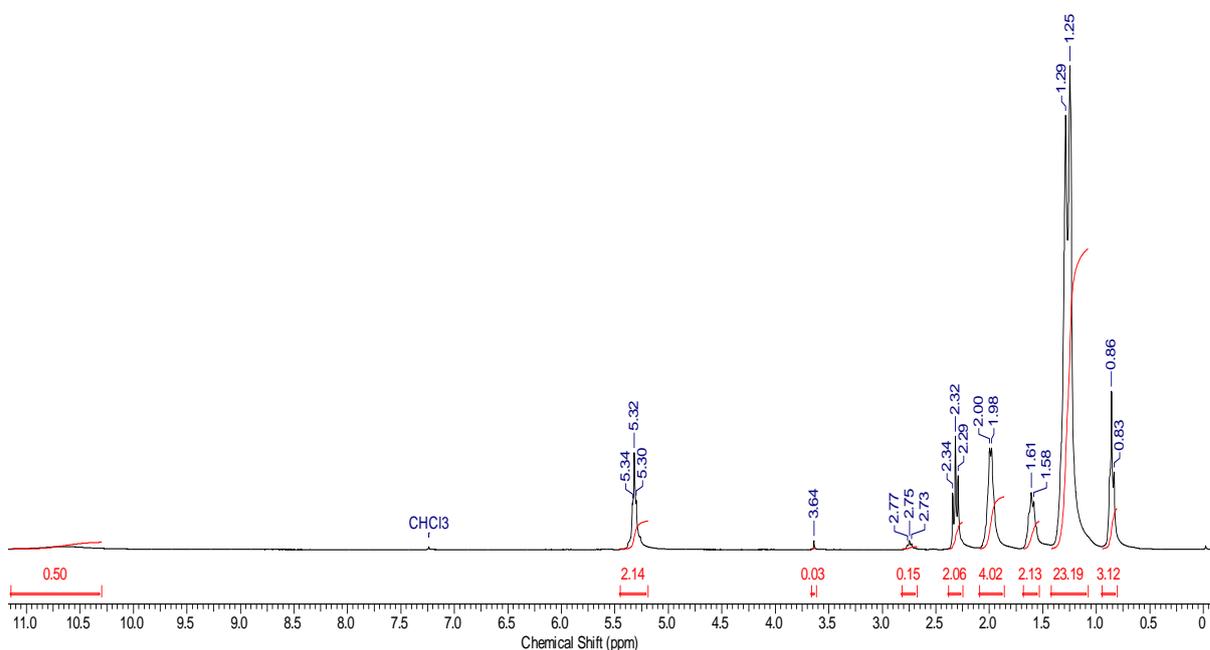


Figura 44: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C e um tempo de 2 horas.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel não foi convertido usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 45 é possível identificar a ausência de sinal na região de 50 ppm indicando, novamente, que não houve a formação do éster.

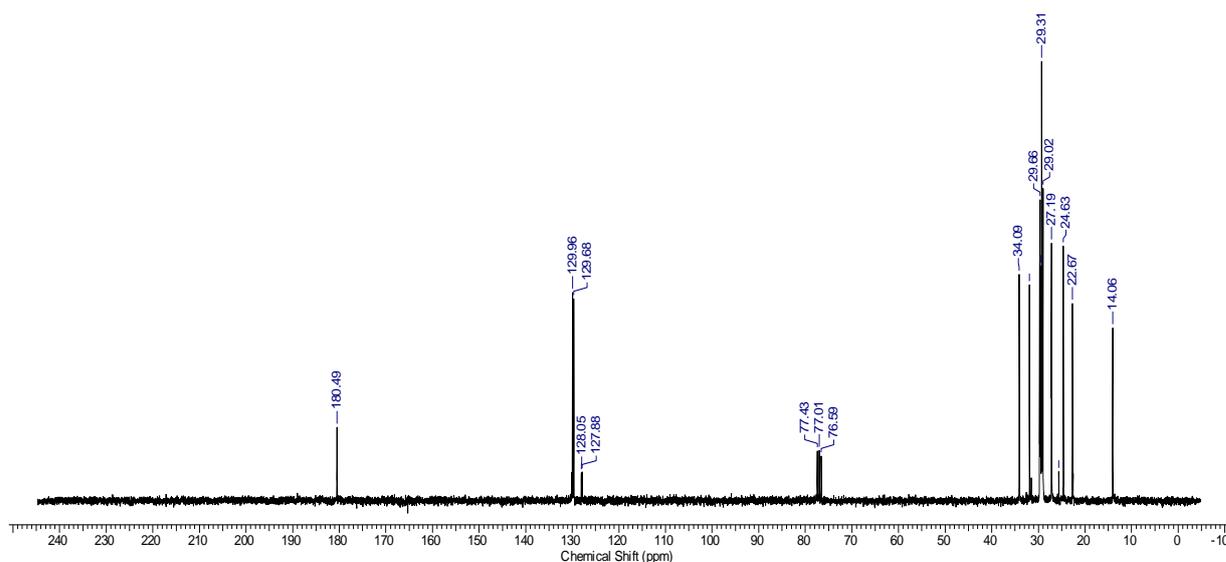


Figura 45: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aquecimento tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de $70^{\circ}C$ e um tempo de 2 horas.

De acordo com os resultados de infravermelho (FTIR) e RMN H^1 e C^{13} o produto obtido não era biodiesel, pois os mesmos não apresentaram picos característicos de ésteres e por tanto esta síntese catalisada com a zeólita HZSM-5 não serve para este tipo de reação. No entanto as análises de TG/DTG mostraram que o produto obtido apresenta uma pequena diferença de temperatura de volatilização quando comparado com o ácido oleico. O que caracterizaria a formação de biodiesel, porém esta diferença de temperatura entre o ácido oleico e o produto obtido nesta síntese é muito pequeno quando comparado com as outras sínteses, isso nos leva a concluir que a molécula do ácido graxo não sofreu esterificação, mas sim passou por um possível processo de craqueamento, formando moléculas menores, o que diminuiria, mas em menor intensidade a temperatura de volatilização.

5.7.2. Síntese do biodiesel utilizando o aparelho de Micro-ondas

5.7.2.1 Caracterização usando TG/DTG

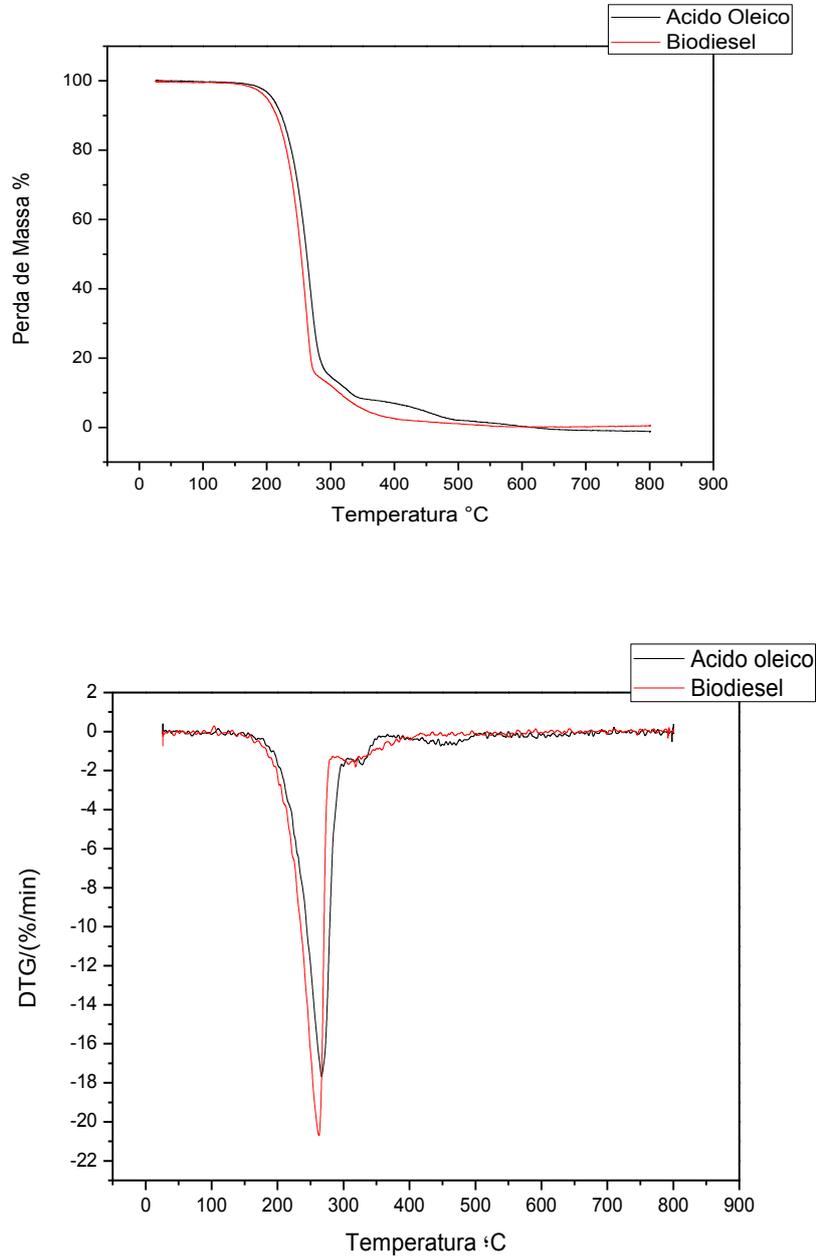


Figura 46: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Micro-ondas – 6 minutos, sob agitação de 70% em uma potência de 500W a uma temperatura de 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24), (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel).

O resultado da análise de TG/DTG do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando o aparelho de micro-ondas é semelhante ao obtido via método tradicional (item 5.7.1.1 e tabela 16).

5.7.2.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

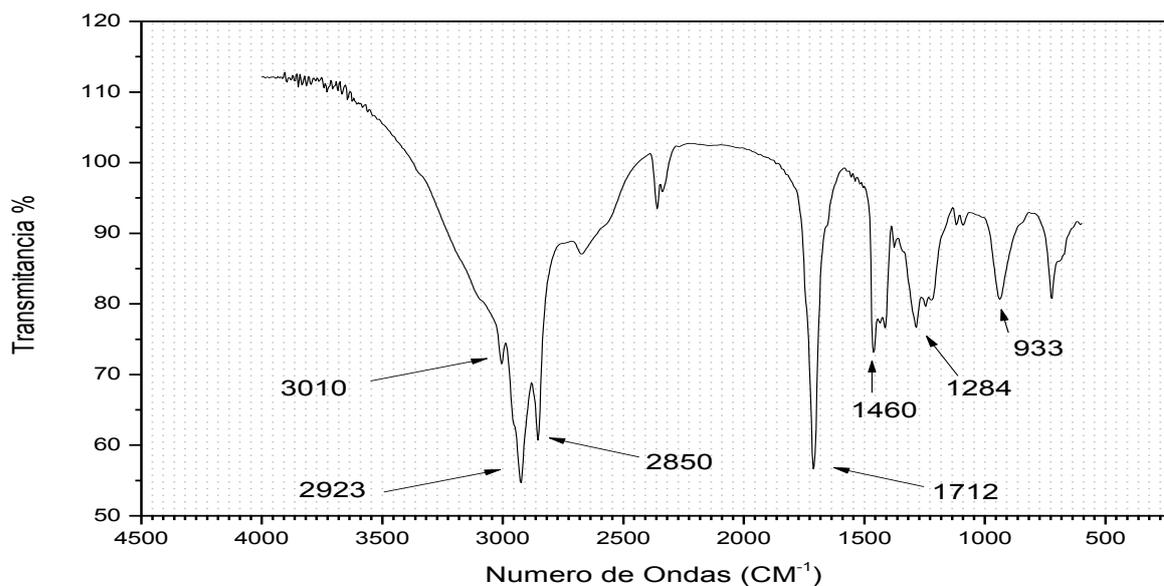


Figura 47: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o micro-ondas como fonte de aquecimento, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 70°C, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potência de 500W.

Os espectros indicam as mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional utilizando a zeólita ZSM-5 (item 5.6.1.2 e tabela 15) e não apresentam as bandas típicas que indicariam a formação do biodiesel, indicando, portanto, que a zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas não catalisa a esterificação.

5.7.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas por Espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

Para o biodiesel obtido da esterificação do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, pode-se perceber na figura 48 que não existe nenhum pico na região de 3.64 ppm, o qual seria típico da formação de biodiesel em reações com metanol, o que confirma que não ocorreu esterificação.

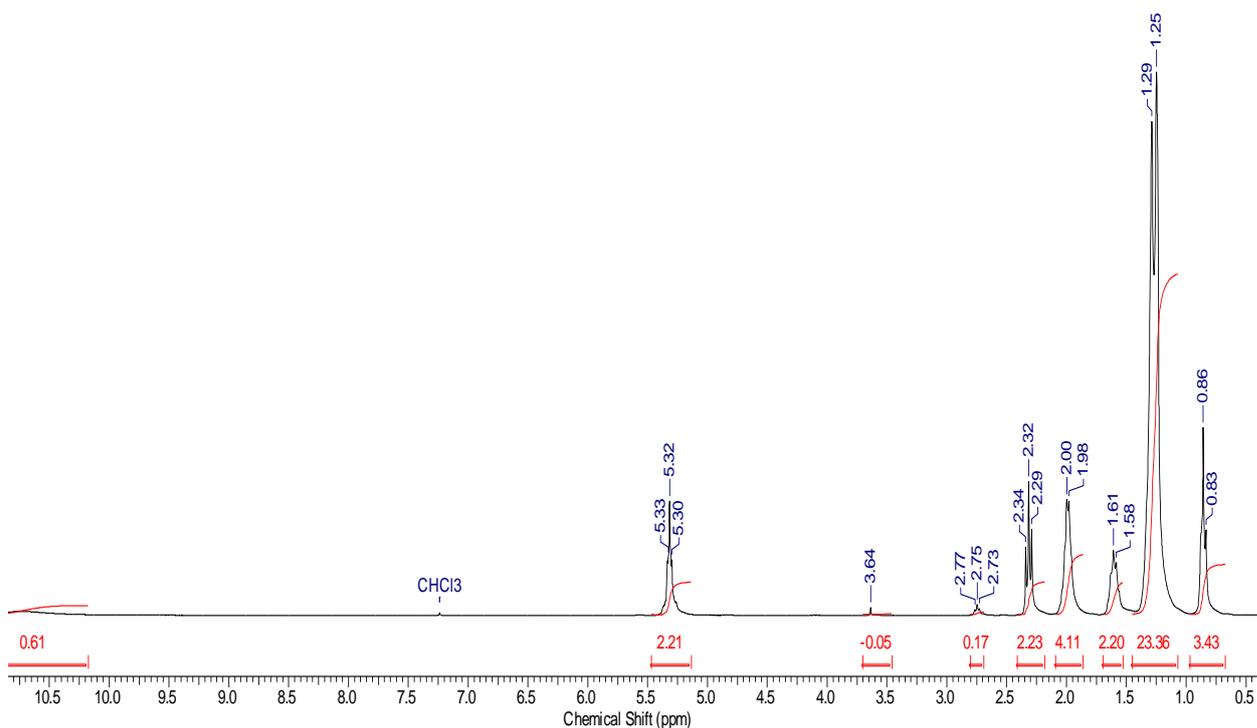


Figura 48: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado pela zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de $70^{\circ}C$, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potência de 500W.

Foi possível, também, observar a ausência de sinal próximo da região de 50 ppm no espectro de RMN C^{13} , o que confirma os resultados anteriores e indicam que não houve esterificação e a diminuição da temperatura de volatilização na TG/DTG é causada pelo mesmo motivo debatido no item (5.7.1.3).

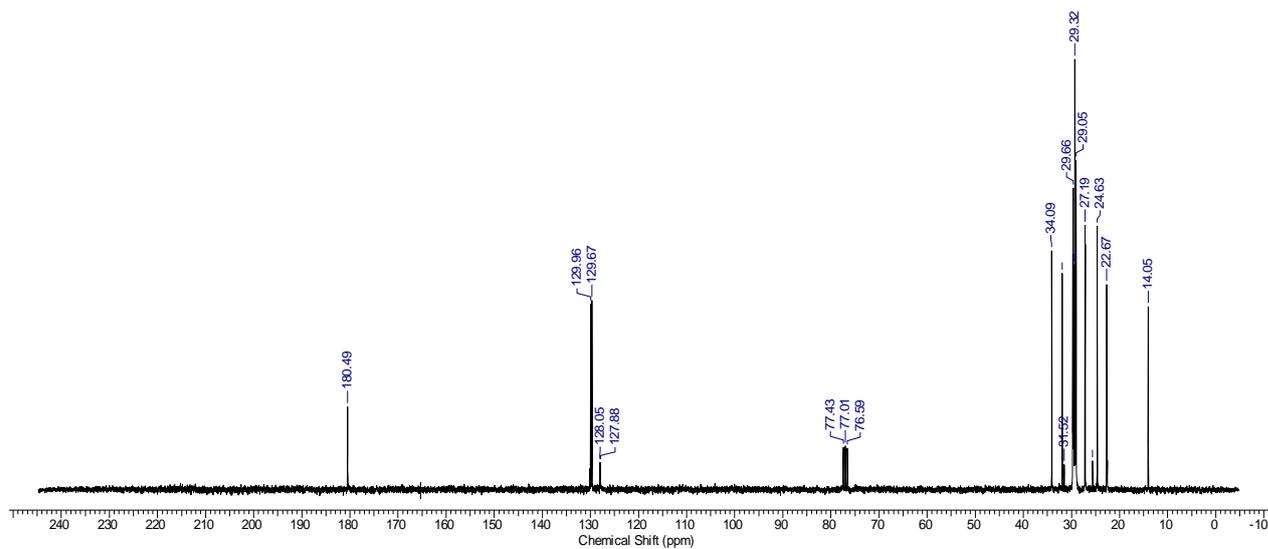


Figura 49: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido oleico catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de $70^{\circ}C$, sob agitação de 70%, um tempo de 6 minutos e uma potência de 500W.

5.7.3. Síntese do biodiesel utilizando o aparelho de Ultrassom

Esta síntese foi realizada utilizando o ácido oleico nas seguintes condições: temperatura ambiente $25^{\circ}C$, razão molar óleo/álcool de (1:24) e um tempo de 2 horas.

5.7.3.1 Caracterização usando TG/DTG

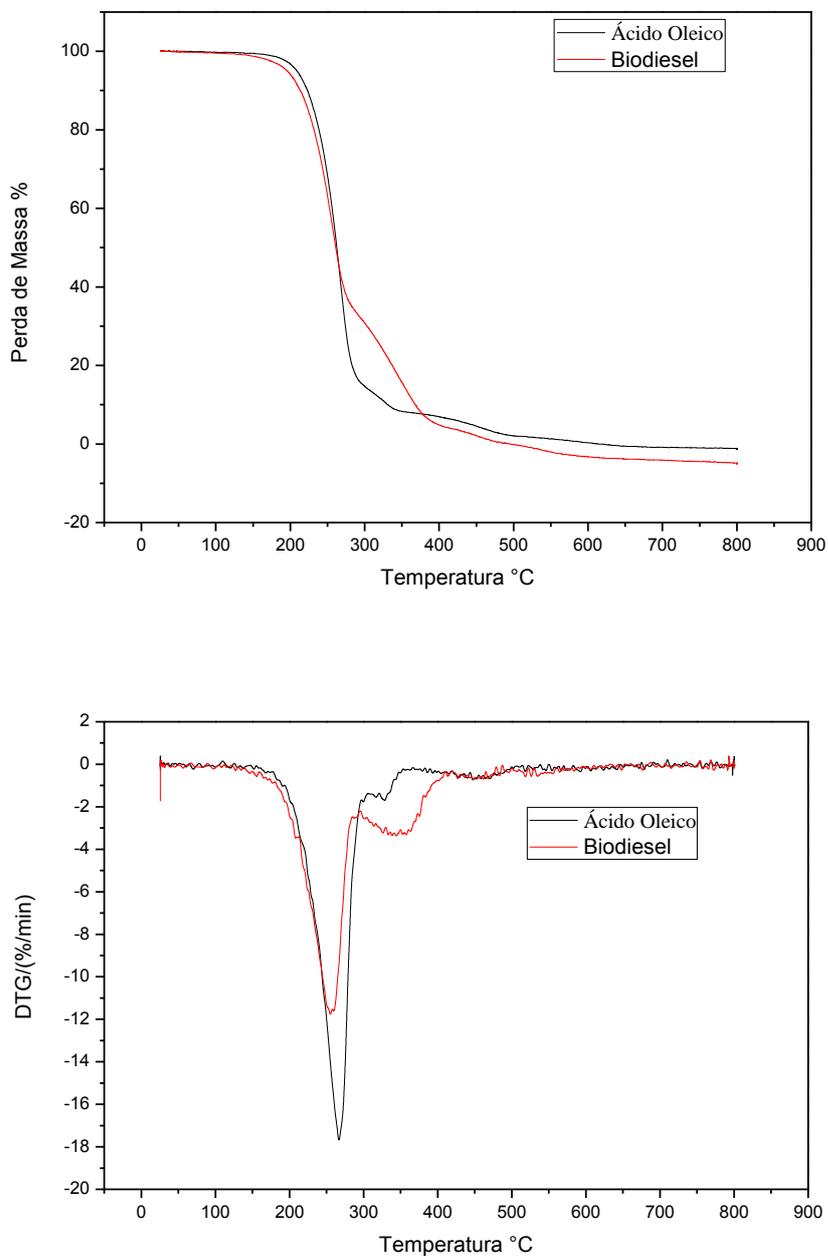


Figura 50: TG e DTG do Biodiesel obtido a partir do Ácido Oleico Utilizando como Catalisador a zeólita HZSM-5 no Ultrassom – 2 horas, a temperatura ambiente e uma razão molar óleo/álcool de (1:24) (**Preto** – Ácido Oleico, **Vermelho** – Biodiesel).

Tabela 17: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido oleico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5 utilizando o ultrassom

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	$T_{m\acute{a}x.}(^{\circ}C)$	$\Delta m1$ (%)	$\Delta m2$ (%)	$\Delta m3$ (%)
Ácido Oleico	185 – 302	266	98	0	2
Biodiesel	140- 294	254	54	40	4

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; $\Delta m1$ = Perda de massa biodiesel; $\Delta m2$ = substância não identificada; $\Delta m3$ = Resíduo; $T_{m\acute{a}x}$ = temperatura do pico da DTG

De acordo com as análises de TG/DTG é possível verificar que não houve conversão do ácido oleico em biodiesel utilizando HZSM-5 como catalisador, tendo em vista que houve a formação de uma substância de maior massa molar, não ocorrendo assim uma esterificação mas sim uma dimerização.

5.8 Avaliação dos Catalisadores nas Sínteses dos Biodieseis a partir do Ácido Oleico

Após a realização das sínteses do biodiesel utilizando o ácido oleico em diferentes tipos de aquecimento, (Método Tradicional, Micro-ondas e Ultrassom), faz-se necessário avaliarmos qual dos catalisadores utilizados é mais eficiente. Os catalisadores utilizados são os seguintes; ácido sulfúrico H_2SO_4 , a zeólita pura ZSM-5 e a zeólita modificada HZSM-5. A tabela 18 mostra as taxas de conversões do ácido oleico em biodiesel utilizando análise termogravimétrica (TG) e ressonância magnética nuclear RMN.

Tabela 18: Taxa de conversão do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando as análises de TG e RMN e Rendimento (m/m)

Catalisador/Método Utilizado	TG	RMN	Rendimento (m/m)
H_2SO_4 / Método Tradicional	90 %	95 %	30%
H_2SO_4 / Micro-ondas	92 %	94%	50%
H_2SO_4 / Ultrassom	90 %	94 %	33%
ZSM-5/Método Tradicional	0 %	0 %	86 %
ZSM-5 / Micro-ondas	0 %	0 %	92 %
ZSM-5 / Ultrassom	0 %	0 %	-
HZSM-5 / Método Tradicional	84%	0,97 %	85%
HZSM-5 / Micro-ondas	84%	1,49 %	89%
HZSM-5 / Ultrassom	54%	0 %	70%

Fonte: Próprio Autor

De acordo com a tabela 18, a taxa de conversão do ácido oleico em biodiesel obtido na análise de TG utilizando o catalisador HZSM-5, mostraria uma conversão de 84% para os métodos tradicionais e com micro-ondas e 54% com o método ultrassom, porém estes valores não correspondem à formação de biodiesel, e sim a compostos não identificados de massa molar menores que o ácido oleico, provocado por um possível processo de craqueamento obtidos pelos métodos (Tradicional e Micro-ondas) e compostos não identificados de massa molar maiores que o ácido oleico formados através de um possível processo de dimerização, obtido pelo método de ultrassom.

A não conversão do ácido graxo em éster indicada pela TG foi confirmada pelas técnicas de FTIR e RMN de próton e carbono, indicando que a TG fornece um resultado falso de conversão para o caso estudado e seu uso para confirmar e medir a intensidade da esterificação precisa ser confirmada por outra técnica.

5.9 Síntese do Biodiesel a partir do Ácido Esteárico utilizando o H₂SO₄ como catalisador

5.9.1 Utilizando o Método Tradicional

Uma vez otimizado as melhores condições experimentais, razão óleo/álcool de 1:24, porcentagem de catalisador de 2% e tempo de reação de 2 h para a obtenção do biodiesel de ácido oleico, aplicou-se tais condições na síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico.

5.9.1.1 Caracterização do biodiesel usando análises térmicas TG/DTG

Neste procedimento foi possível observar que houve uma conversão de biodiesel de aproximadamente 90 ± 2 %, como exemplificado na figura 51 com o rendimento sendo de 22 %.

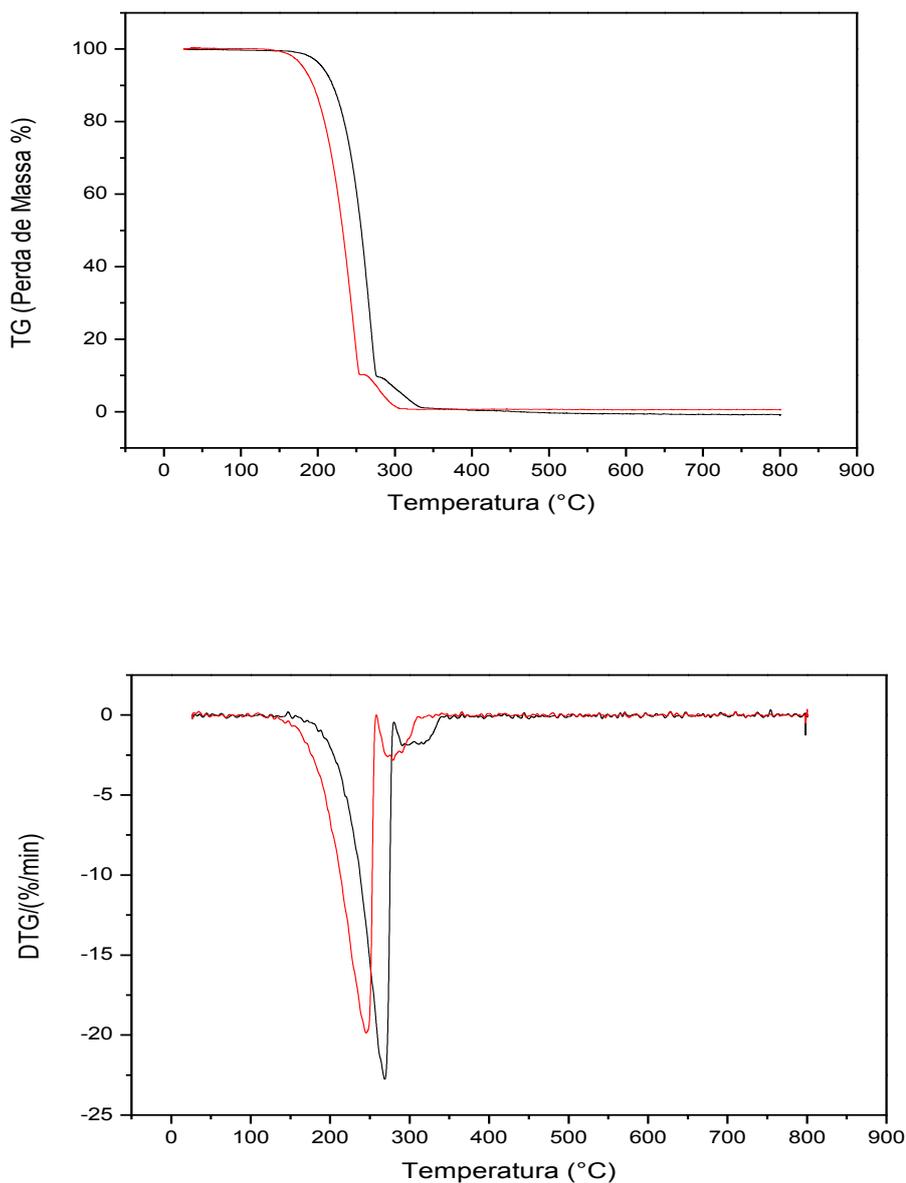


Figura 51: TG/DTG Biodiesel de ácido esteárico sintetizado com o método tradicional em um tempo 2 horas, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador H_2SO_4 (Preto – Ácido esteárico, Vermelho – Biodiesel).

Tabela 19: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido esteárico e biodiesel sintetizado com o catalisador H_2SO_4

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	$\Delta m1$ (%)	$\Delta m2$ (%)	Resíduo (%)
Ácido Esteárico	157 – 279	268	91	8	1
Biodiesel	145- 258	246	90	9	1

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; $\Delta m1$ = Perda de massa do biodiesel; $\Delta m2$ = Perda de massa de substância não identificada; Tmáx = temperatura do pico da DTG

As curvas de TG do ácido esteárico apresenta um estágio de decomposição, com uma temperatura em torno de 268°C, com perda de massa de 91%, já o biodiesel apresentou também um estágio de decomposição, com uma temperatura de 246, com uma perda de massa de 90%, esta diferença de 22°C do ácido esteárico para o biodiesel comprova que houve conversão nesta reação (CASTRO, 2009).

A diminuição do rendimento da reação de esterificação do biodiesel a partir do ácido esteárico em relação a reação do ácido oleico, deve-se ao fato da ligação dupla presente no ácido oleico. Para McMURRY (2011), quanto maior o número de ligações duplas na cadeia carbônica menor a temperatura de ebulição. Na temperatura ambiente o ácido oleico é líquido e o esteárico é sólido, conseqüentemente, o ácido esteárico precisa de mais energia para se tornar líquido e apresentar uma maior mobilidade de suas moléculas para facilitar os choques de suas moléculas com o metanol, conseqüentemente, apresenta menor rendimento na reação de esterificação.

5.9.1.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Para confirmar a formação do biodiesel a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o método tradicional, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

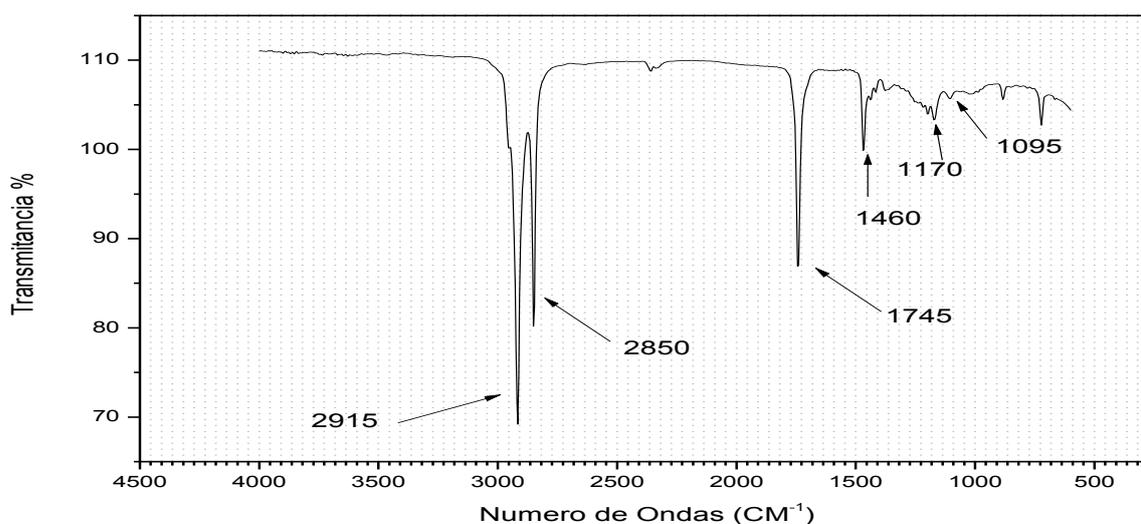


Figura 52: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a 70°C e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).

Os espectros mostram bandas características de ésteres. A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H, entre 2915 e 2850 cm^{-1} , as quais representam os grupos CH_2 e CH_3 , na faixa de 1460 cm^{-1} representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp^3 . As bandas, em torno de 1745, 1170 e 1095 cm^{-1} , representam os estiramento C=O e C-O, indicando a presença de éster conforme mostra a tabela 20.

Tabela 20: Principais Bandas de FTIR do biodiesel de ácido esteárico e suas interpretações.

Ligação ou Função	Faixa de Absorção (cm^{-1})	Atribuição	Comentários
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.
C-H	1450-1375	CH_3	Radical metila
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.

Fonte: Próprio Autor

5.9.1.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o método tradicional por espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

Para o biodiesel obtido da esterificação do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o método tradicional, pode-se perceber na figura 46 o sinal na região de $\delta = 3.63$ ppm, corresponde ao metil éster ($\text{CH}_3\text{-O}$) localizado próximo ao carbono da carbonila. Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros foi possível calcular a taxa de conversão.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 92 % como mostrado na equação 12 a partir de dados da figura 53.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3.00 / 3 \times 2.16) = 92\% \quad (\text{Equação 12})$$

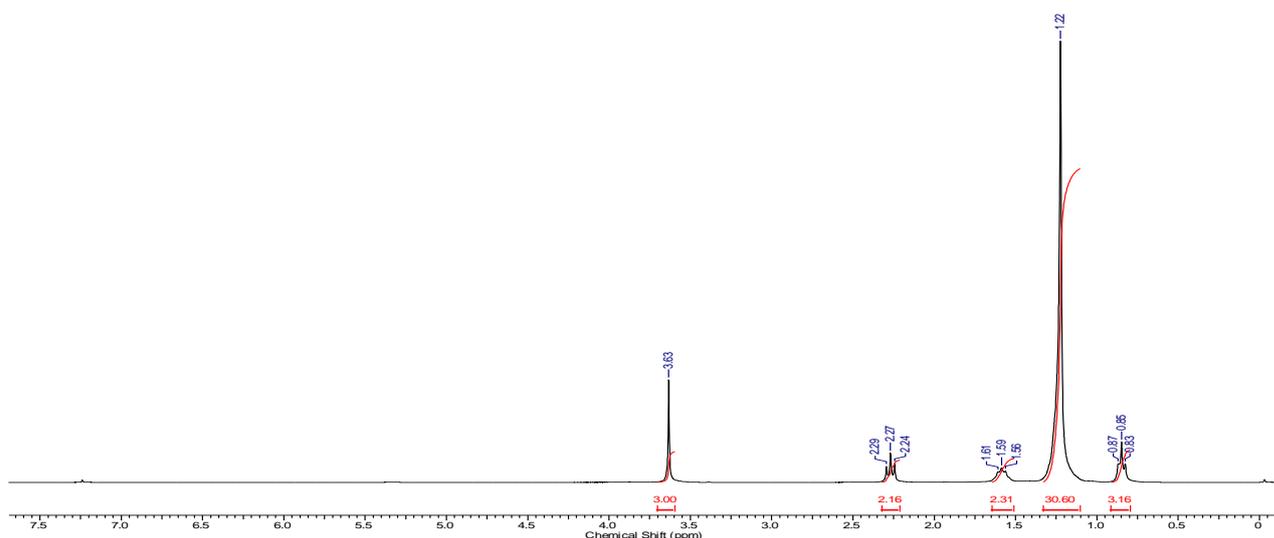


Figura 53: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a $70^\circ C$ e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).

Foi possível confirmar, também, que houve conversão usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 54 é possível identificar o sinal $\delta = 51.38$ que corresponde ao grupo (C-O) característico de um éster.

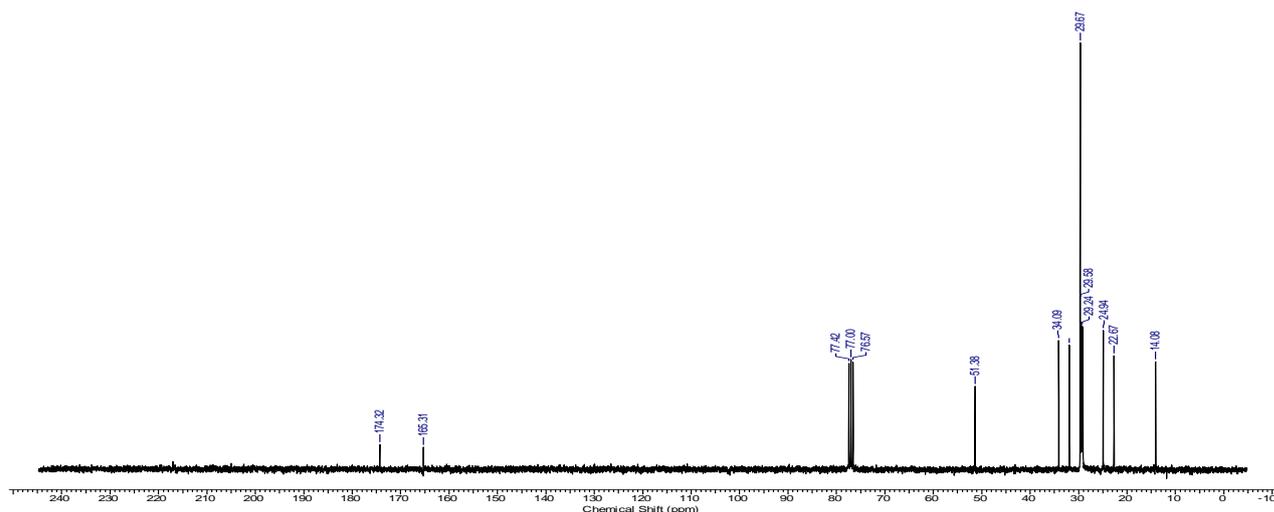


Figura 54: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o método tradicional, um tempo de 2 Horas, a $70^\circ C$ e uma razão molar óleo/álcool de (1:24).

5.9.2 Síntese do biodiesel de ácido esteárico usando aparelho de Micro-ondas

5.9.2.1 Caracterização usando a TG/DTG

Na reação de síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o micro-ondas como fonte de aquecimento, utilizando-se mesmas condições otimizadas determinadas para o ácido oleico, obteve-se uma conversão do biodiesel de aproximadamente $92 \pm 2 \%$, como mostrado na TG/DTG do biodiesel apresentado na figura 56 e rendimento de 22%. Tendo em vista estes resultados pode-se concluir que o micro-ondas reduz o tempo reacional e apresenta uma boa taxa de conversão como já fora observado para o ácido oleico.

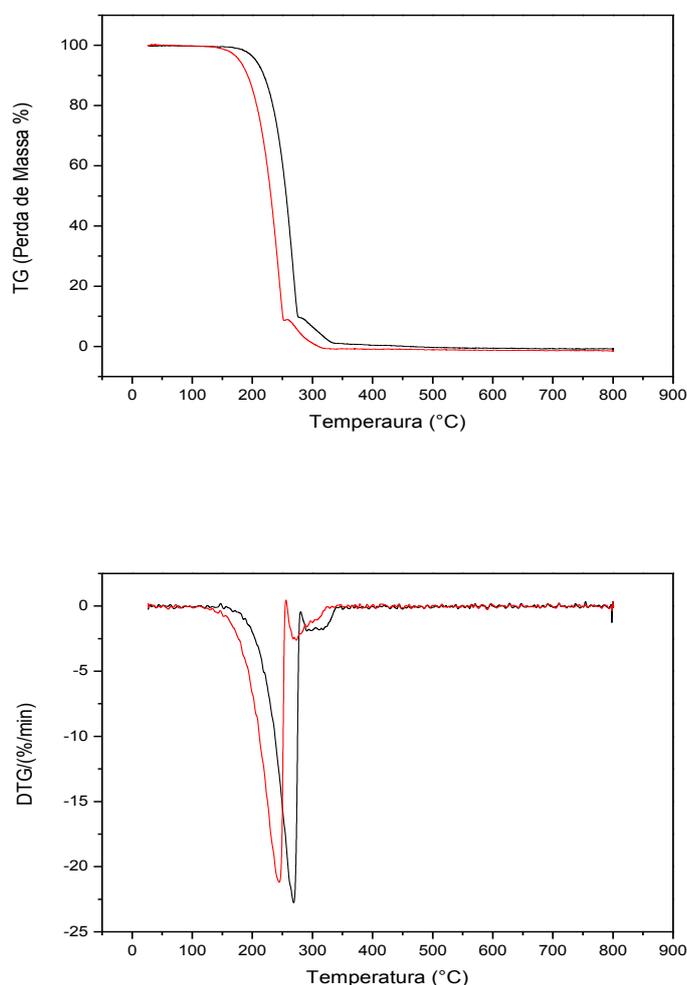


Figura 55: TG/DTG Biodiesel sintetizado utilizando o micro-ondas durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador H_2SO_4 , potência de 500W, a 70°C e agitação de 70% (**Preto** – Ácido esteárico, **Vermelho** – Biodiesel).

De acordo com a análise termogravimétrica TG/DTG do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas, os resultados são semelhantes ao obtido com o método tradicional (item 5.9.1.1 e tabela 19). Os melhores resultados são obtidos usando o micro-ondas e mostram que o rendimento e a conversão são maiores para o ácido oleico (52 e 94 % respectivamente) em comparação com o ácido esteárico (22 e 92%, respectivamente). Essa pequena diferença na conversão e, principalmente, a grande diferença no rendimento da reação está fortemente associada ao método de síntese usando o micro-ondas, mas também é influenciada pela presença da ligação dupla no ácido oleico, sendo que essa, provavelmente, facilita a movimentação das cadeias dos ácidos graxos por impor maior rigidez as mesmas e assim diminuir a possibilidade de enrosco dessas cadeias umas nas outras. Isso resulta em maior rendimento e conversão para o ácido oleico. (McMURRY, 2011; ZANDONAI *et. al.* 2014)

5.9.2.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

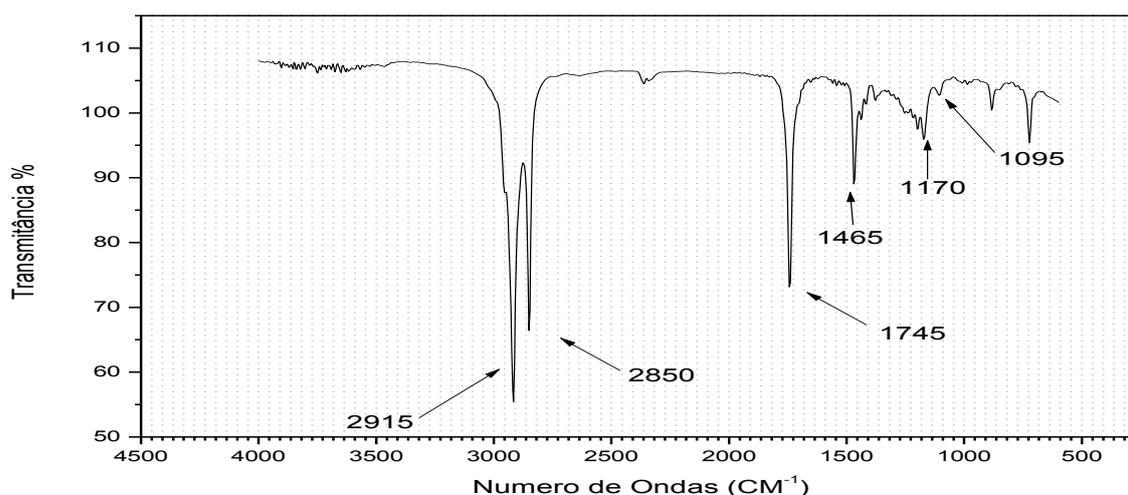


Figura 56: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potência de 500W, a 70° C e agitação de 70%.

Os espectros indicam as mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional (item 5.9.1.2 e tabela 20) e confirmam a esterificação do ácido esteárico em biodiesel.

5.9.2.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas como fonte de aquecimento por Espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

O resultado encontrado foi semelhante ao obtido com o método tradicional (item 5.9.1.3). Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros foi possível calcular a taxa de conversão. A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 93 % como mostrado na equação 13 a partir de dados da figura 57.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3.00 / 3 \times 2.14) = 93\% \quad (\text{equação 13})$$

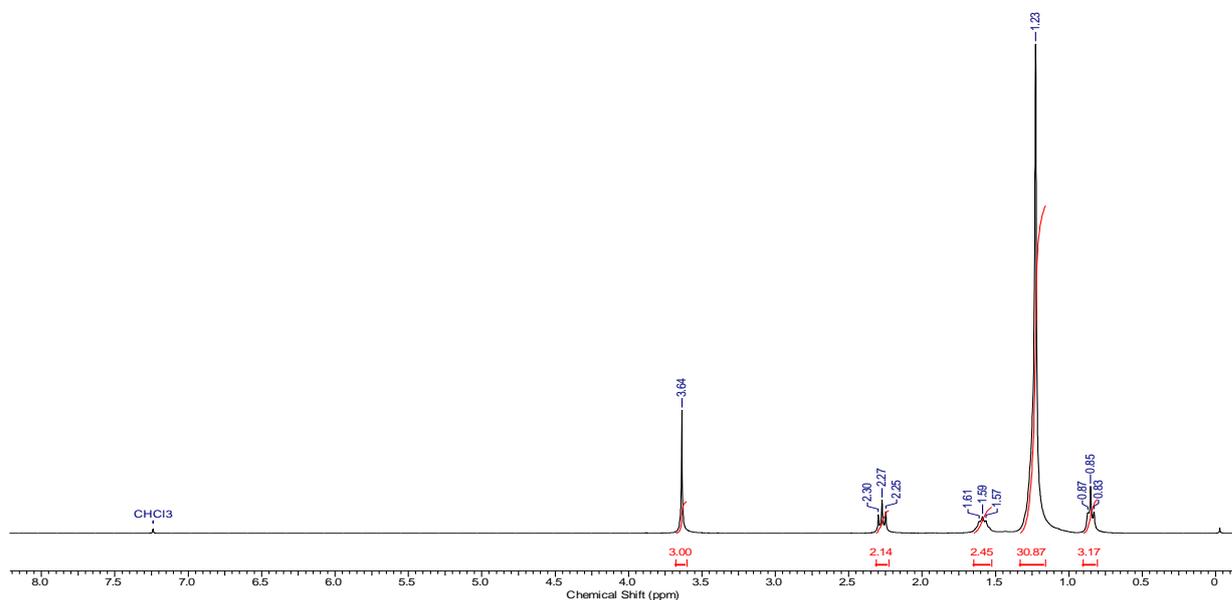


Figura 57: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potência de 500W, a 70°C e agitação de 70%.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel foi convertido usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 58 é possível observar o sinal $\delta = 51.39$ que corresponde ao grupo (C-O) característico de éster.

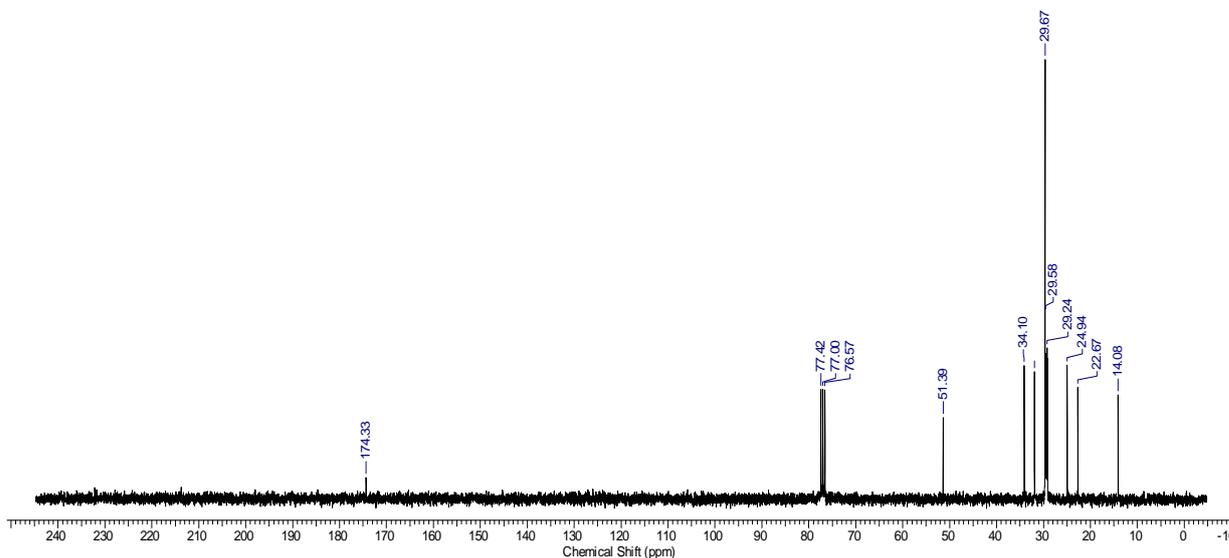


Figura 58: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de micro-ondas, durante o tempo de 6 minutos, razão molar óleo/álcool (1:24), potência de 500W, a $70^\circ C$ e agitação de 70%.

5.9.3 Síntese do Biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o ultrassom

Realizou-se também a síntese de biodiesel a partir dos ácidos esteárico utilizando como fonte de aquecimento o ultrassom. As condições experimentais foram as seguintes; razão molar óleo/álcool 1:24, 2% do catalisador H_2SO_4 , temperatura ambiente ($25^\circ C$) e o tempo reacional de 1 e 2 h.

5.9.3.1 Análise de TG/DTG do biodiesel obtido do ácido esteárico usando o ultrassom.

A figura 59 mostra a TG/DTG do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando as mesmas condições experimentais do ácido oleico, porém a temperatura utilizada foi a ambiente de $25^\circ C$.

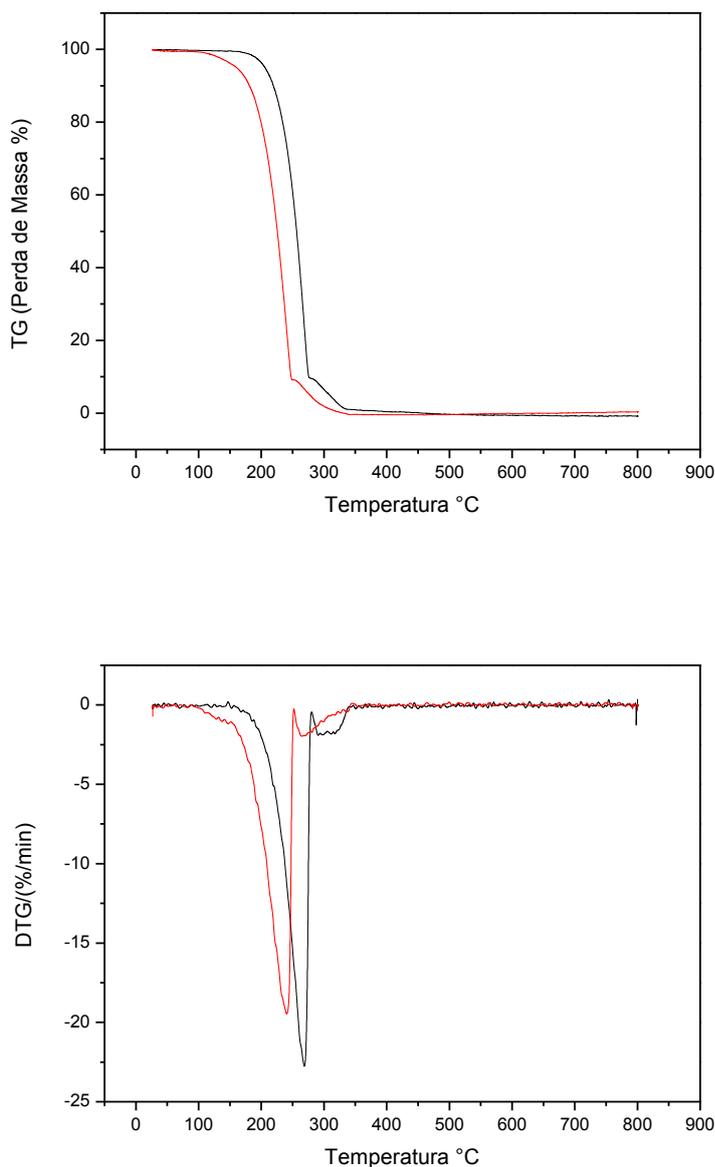


Figura 59: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o ultrassom, a uma temperatura de 25°C, razão molar óleo/álcool (1:24), um tempo de 2 horas e catalisador H₂SO₄ (**Preto** – Ácido Esteárico, **Vermelho** – Biodiesel).

De acordo com a análise termogravimétrica TG/DTG do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando o aparelho de ultrassom, os resultados são semelhantes ao obtido com o método tradicional (item 5.9.1.1 e tabela 19). Para esta síntese do biodiesel utilizando o ácido esteárico, a análise de TG mostra que houve uma conversão parecida com a do ácido oleico, algo em torno de 90%. No entanto o rendimento foi muito baixo, 16 % (1 h de reação) e 20% (2 h de reação), uma explicação para este baixo rendimento é que o procedimento

utilizado, tanto na síntese do biodiesel a partir do ácido oleico, quanto na do ácido esteárico, a temperatura era de apenas 25°C, nos outros métodos (convencional e micro-ondas) a temperatura era de 70°C.

5.9.3.2 Caracterização do biodiesel por Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR).

Para caracterizar a formação do biodiesel a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, realizou-se uma análise de espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} .

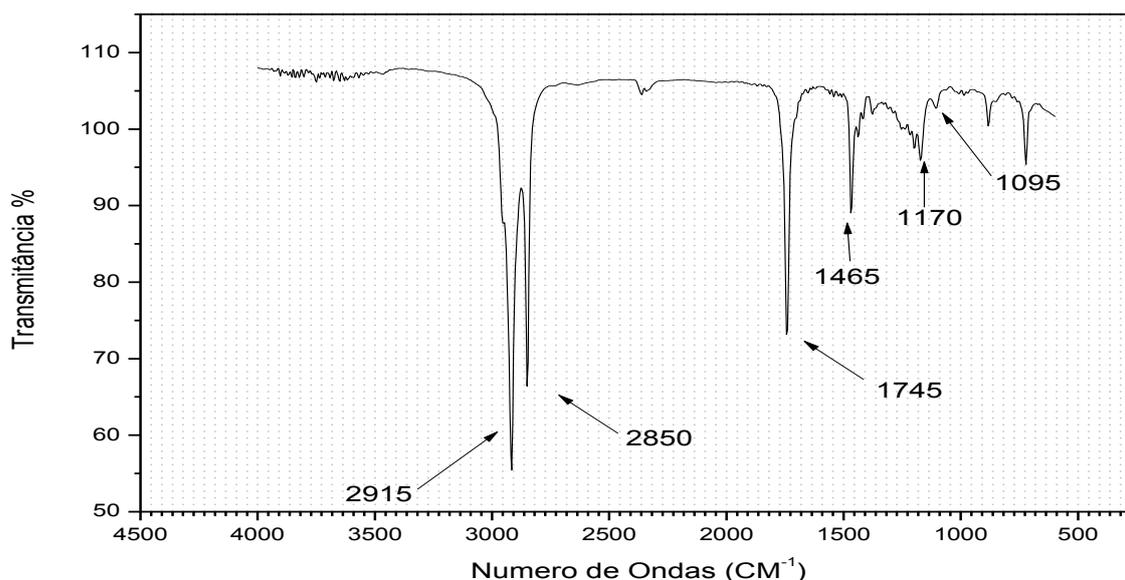


Figura 60: Espectro de Infravermelho do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 25°C e um tempo de 2 horas.

Os espectros indicam as mesmas vibrações descritas anteriormente para a síntese tradicional (item 5.9.1.2 e tabela 20) e confirmam a esterificação do material.

5.9.3.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom por Espectroscopia de RMN de H^1 e C^{13} .

O resultado obtido foi semelhante ao obtido com o método tradicional (item 5.9.1.3). Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros foi possível calcular a taxa de conversão.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em rendimento de 94 % como mostrado na equação 14 a partir de dados da figura 61.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 3.13 / 3 \times 2.22) = 94 \% \quad (\text{equação 14})$$

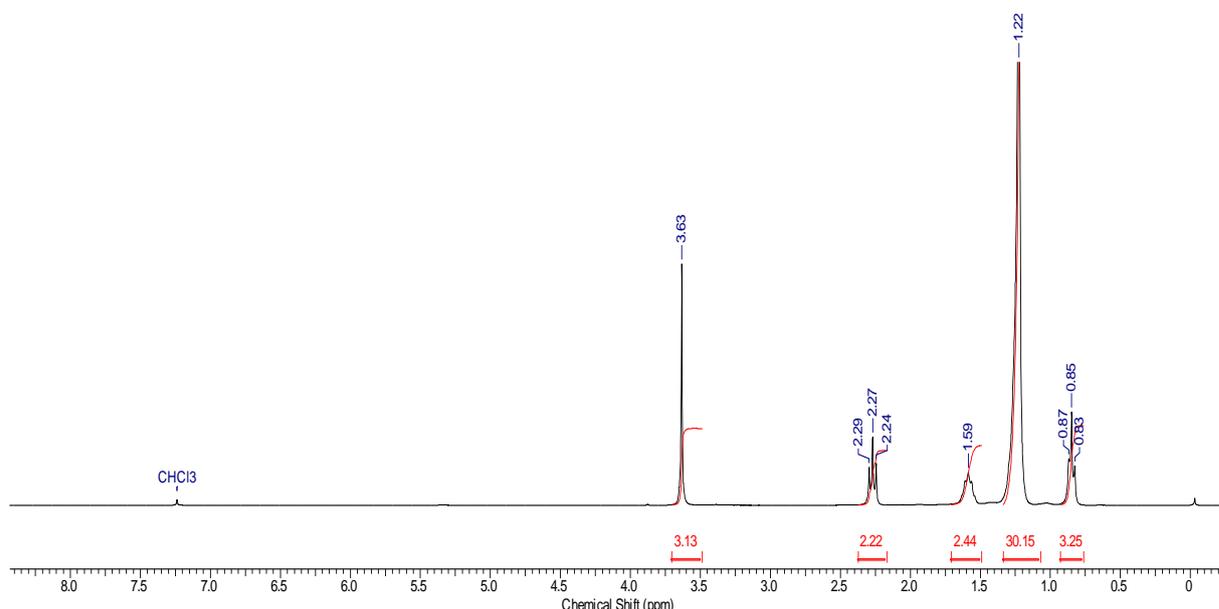


Figura 61: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de 25°C e um tempo de 2 horas.

Foi possível confirmar, também, que o biodiesel foi convertido usando a técnica de RMN de C^{13} . Na figura 62 é possível identificar o sinal $\delta = 51.39$ que corresponde ao grupo (C-O) característico de éster.

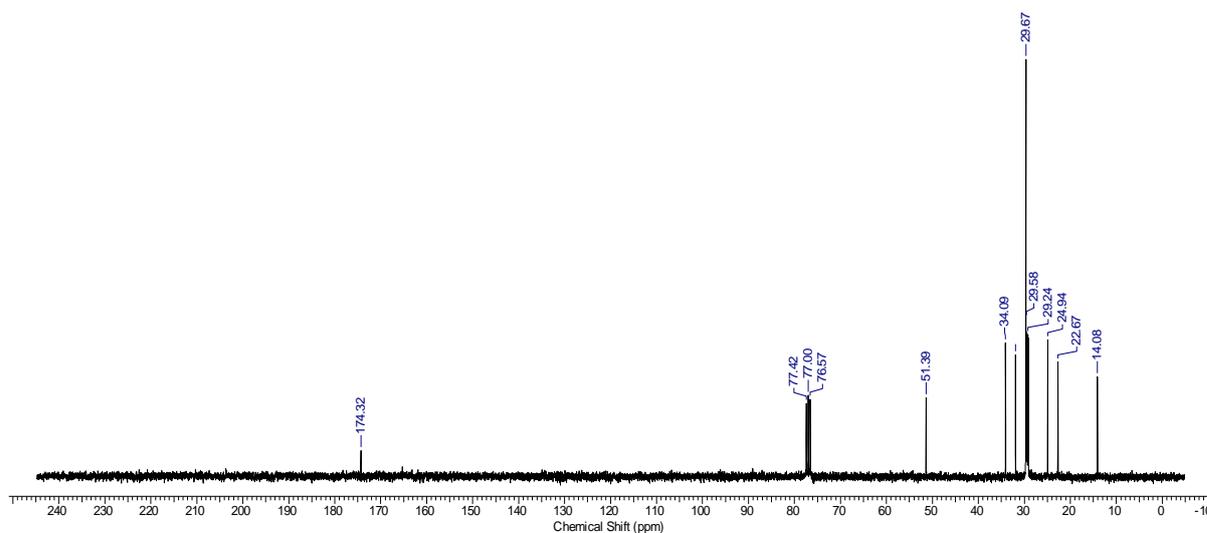


Figura 62: Espectro RMN C^{13} do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com o H_2SO_4 utilizando o aparelho de ultrassom, numa razão molar óleo/álcool (1:24), temperatura de $25^\circ C$ e um tempo de 2 horas.

5.10 Síntese do Biodiesel a partir do Ácido Esteárico utilizando a Zeólita HZSM-5 como catalisador

Esta síntese foi realizada utilizando as seguintes condições experimentais: razão molar óleo/álcool (1/24), 2% da zeólita HZSM-5, temperatura de $70^\circ C$.

5.10.1 Caracterização do biodiesel obtido a partir do método tradicional usando análises térmicas TG/DTG

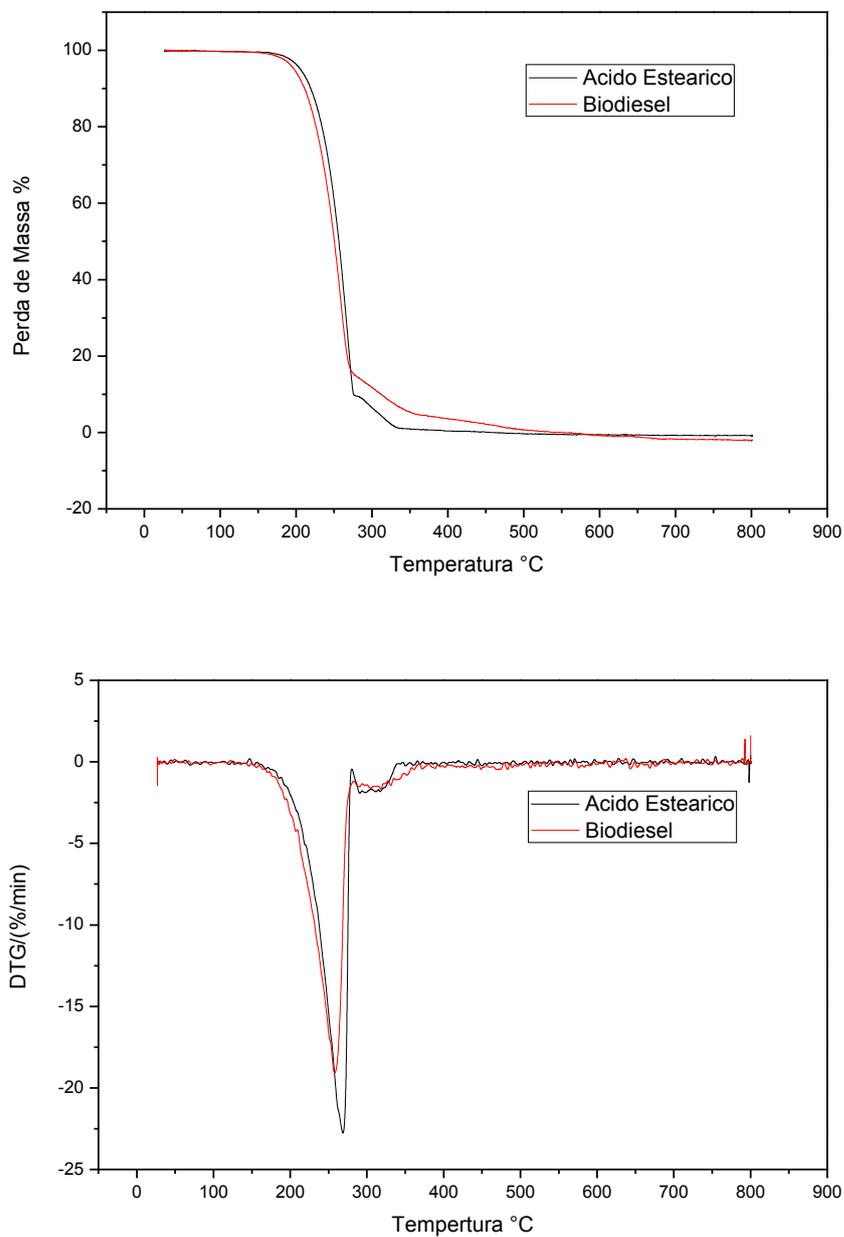


Figura 63: TG/DTG Biodiesel sintetizado utilizando o método tradicional em um tempo de 2 horas, razão molar óleo/álcool (1:24) e catalisador HZSM-5, (**Preto** – Ácido esteárico, **Vermelho** – Biodiesel).

Tabela 21: Dados quantitativos da análise termogravimétrica do ácido esteárico e biodiesel sintetizado com o catalisador HZSM-5

Amostras	$\Delta T(^{\circ}C)$	Tmáx.($^{\circ}C$)	$\Delta m1$ (%)	$\Delta m2$ (%)	Resíduo (%)
Ácido Esteárico	157 – 279	268	91	8	1
Biodiesel	163- 282	258	85	14	1

ΔT = faixa de temperatura onde ocorre a perda de massa; $\Delta m1$ = Perda de massa do biodiesel; $\Delta m2$ = Perda de massa de uma substância não identificada; Tmáx = temperatura do pico da DTG

De acordo com as análises termogravimétrica TG/DTG é possível observar que houve a formação de uma substância de menor massa molar (possível biodiesel), porem a pequena diferença das faixas de temperaturas máximas do ácido esteárico e o biodiesel levou a se questionar se o produto obtido era mesmo biodiesel, para se fazer essa comprovação realizou-se análises de RMN H^1 e C^{13} .

5.10.2 Caracterização do biodiesel obtido a partir do método tradicional usando análises de RMN H^1

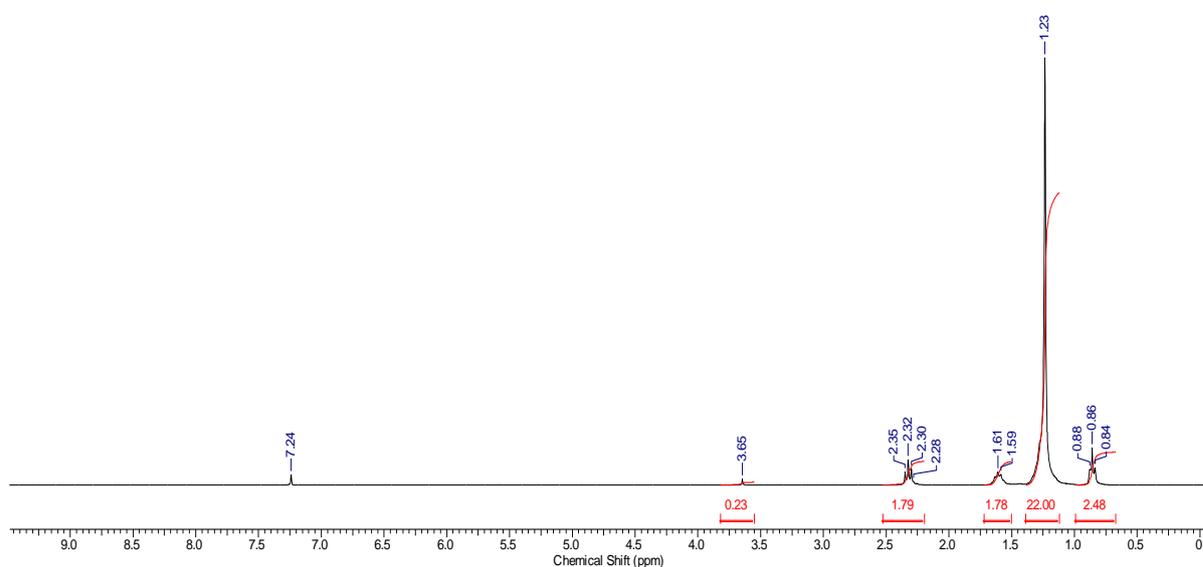


Figura 64: Espectro RMN H^1 do biodiesel obtido do ácido esteárico catalisado com HZSM-5 utilizando o método tradicional, numa razão molar óleo/álcool (1:24), um tempo de 2 horas a $70^{\circ}C$.

O resultado obtido foi semelhante ao obtido com o método tradicional (item 5.7.1.3), porem a faixa característica de formação do éster (Biodiesel) está indicando que houve uma pequena conversão de ácido esteárico em biodiesel. Utilizando a equação 7 com os valores das áreas integradas dos espectros foi possível calcular a taxa de conversão.

A substituição dos valores das áreas integradas, envolvidas no cálculo, na fórmula, resulta em conversão de 8,5 % como mostrado na equação 15 a partir de dados da figura 65.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0.23 / 3 \times 1.79) = 8,5 \% \quad (\text{equação 15})$$

5.10.3 Caracterização do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico utilizando os aparelhos de micro-ondas e ultrassom

Avaliando as análises termogravimétricas TG/DTG e RMN H^1 para os dois biodieseis obtido a partir dos dois métodos, é possível verificar que os mesmos apresentam resultados semelhantes ao biodiesel que foi obtido a partir do método tradicional (itens 5.10.1 e 5.10.2), com uma diferença no método com micro-ondas que o tempo foi de apenas 6 minutos.

5.11 Avaliação dos Catalisadores nas Sínteses dos Biodieseis a partir do Ácido Esteárico

Após a realização das sínteses do biodiesel utilizando o ácido esteárico em diferentes tipos de aquecimento, (Método Tradicional, Micro-ondas e Ultrassom), fez-se o avaliar, também, a eficiência dos catalisadores utilizados. Os catalisadores utilizados foram o ácido sulfúrico H_2SO_4 e a zeólita modificada HZSM-5.

A tabela 22 a seguir mostra às taxas de conversões do ácido esteárico em biodiesel utilizando as análises termogravimétricas (TG) e de ressonância magnética nuclear RMN, a taxa de conversão do biodiesel obtido a partir do ácido esteárico segundo a análise de TG, mostra que houve uma conversão de 90 ± 2 % e a análise de RMN em torno de 92% para os três métodos de aquecimento (Tradicional, Micro-ondas e Ultrassom) catalisado com H_2SO_4 e o rendimento em massa foi de apenas 22%, isso nos mostra que nessas condições experimentais houve produção de biodiesel. Porem quando esta síntese foi catalisada com a

zeólita (HZSM-5), a análise de TG mostra que ocorreu uma conversão, e a análise de RMN indica que não houve conversão em biodiesel, este resultado é semelhante ao item 5.8 discutido anteriormente.

Tabela 22: Taxa de conversão do biodiesel obtido a partir do ácido oleico utilizando as análises de TG e RMN e Rendimento (m/m)

Catalisador/Método Utilizado	TG	RMN	Rendimento (m/m)
H ₂ SO ₄ / Método Tradicional	90 %	92 %	22%
H ₂ SO ₄ / Micro-ondas	92 %	93 %	22%
H ₂ SO ₄ / Ultrassom	90 %	93 %	20%
HZSM-5 / Método Tradicional	85%	8,5 %	94%
HZSM-5 / Micro-ondas	83%	5,8 %	93%
HZSM-5 / Ultrassom	0 %	0 %	89%

Fonte: Próprio Autor

5.12 Síntese do Biodiesel a partir do óleo de moringa utilizando o aparelho de micro-ondas, catalisado com a zeólita HZSM-5

Após a otimização das melhores condições experimentais, tais como, razão molar óleo/álcool, % de catalisador, tipo de aquecimento, tempo da reação, tipo de catalisador, fez-se necessário aplicar tais condições a uma matéria prima comum na síntese de biodiesel, ou seja á um óleo extraído da natureza. O óleo extraído foi o de moringa, que segundo SERRA (2007), apresenta 78% de ácido oleico e 4 % de ácido esteárico, sendo assim um material que se aproxima do ácido oleico usado nas sínteses.

Como este trabalho foi realizado com ácidos graxos comerciais, inicialmente realizou-se uma hidrólise do óleo de moringa e em seguida realizou-se uma esterificação utilizando as seguintes condições experimentais, razão molar óleo/álcool 1:24, 2% de catalisador HZSM-5, o aquecimento foi com o micro-ondas durante o tempo de 6 minutos com uma potência de 500W e agitação constante de 70 % medidos no aparelho de micro-ondas. Após o processo de esterificação obtivemos o biodiesel conforme mostra a figura 65.



Figura 65: Biodiesel obtido a partir da esterificação de ácidos graxos do óleo de moringa.

Para a caracterização deste biodiesel foi feita uma análise de TG/DTG das seguintes amostras, óleo de moringa puro, óleo de moringa hidrolisado e biodiesel, como mostra a figura 66 a seguir.

5.12.1 Análise de TG/DTG do Biodiesel obtido do óleo de moringa

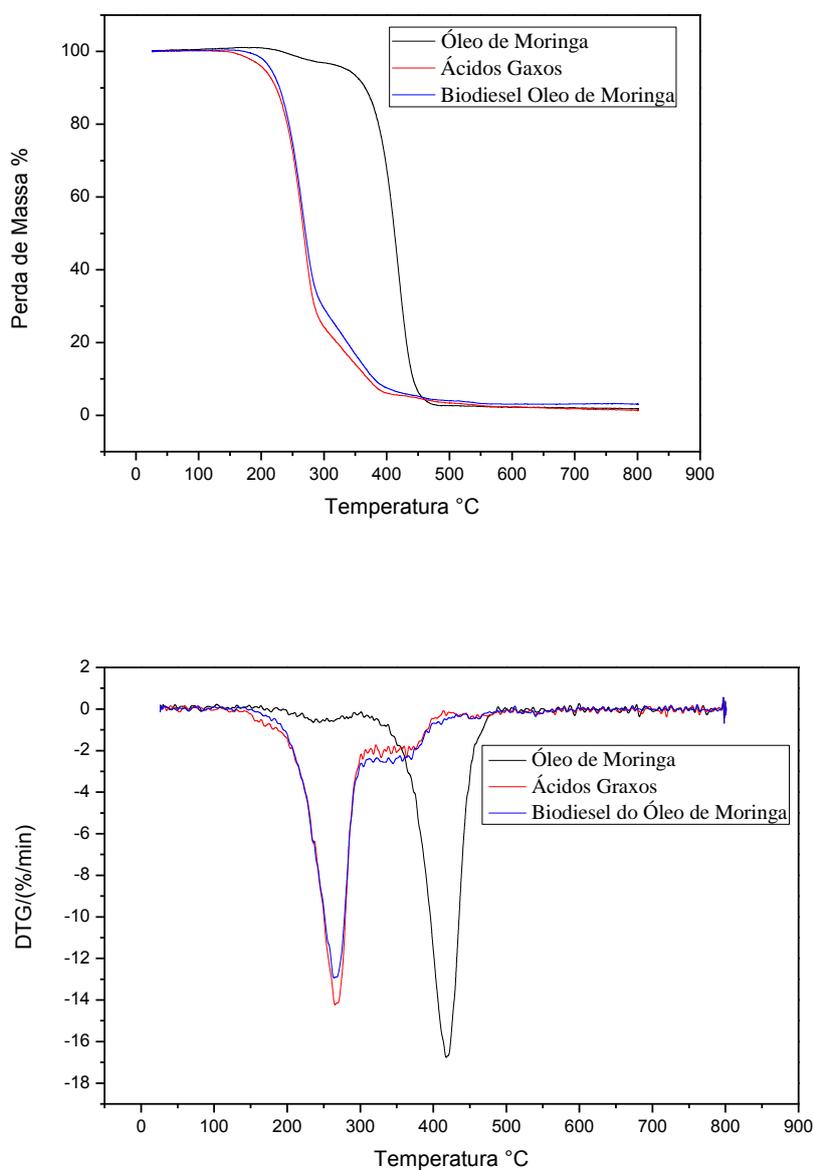


Figura 66: TG/DTG da Síntese do Biodiesel a partir do óleo de moringa utilizando o aparelho de micro-ondas, a uma temperatura de 70°C, razão molar óleo/álcool (1:24), catalisado pela zeólita HZSM-5, a uma potência de 500W e agitação de 70% (**Preto** – óleo de moringa, **Vermelho** – ácidos graxos do óleo de moringa, **Azul** – Biodiesel do óleo de moringa).

De acordo com a análise termogravimétrica é possível observar que a curva de perda de massa do biodiesel é semelhante a do óleo de moringa hidrolisado, indicando assim que não houve conversão do óleo de moringa em biodiesel utilizando o catalisador HZSM-5. Resultado semelhante a síntese do biodiesel a partir do ácido oleico onde o mesmo também

não foi convertido. Portanto a zeólita HZSM-5 não serve como catalisador na esterificação do ácido oleico e óleo de moringa em biodiesel.

5.12.2 Caracterização do biodiesel obtido a partir do óleo de moringa usando análises de RMN H^1

A figura 67 mostra o espectro de RMN H^1 para o biodiesel obtido da esterificação do óleo de moringa catalisado com a zeólita HZSM-5 utilizando o aparelho de micro-ondas. Pode-se perceber nela os picos 5,34, 2,32 e 1,98 como sendo os hidrogênios próximos das ligações duplas. O pico de maior deslocamento químico ($\delta = 1.23$ ppm) relaciona-se com a região dos compostos alifáticos ($-CH_2-$) e o sinal $\delta = 0,86$ corresponde ao grupo CH_3 . No entanto este espectro não mostra o pico na região de (3.60 - 3.65), que é típica da formação de biodiesel em reações com metanol, desta forma conclui-se que não ocorreu à esterificação do óleo de moringa em biodiesel (PAIVA *et.al* 2012).

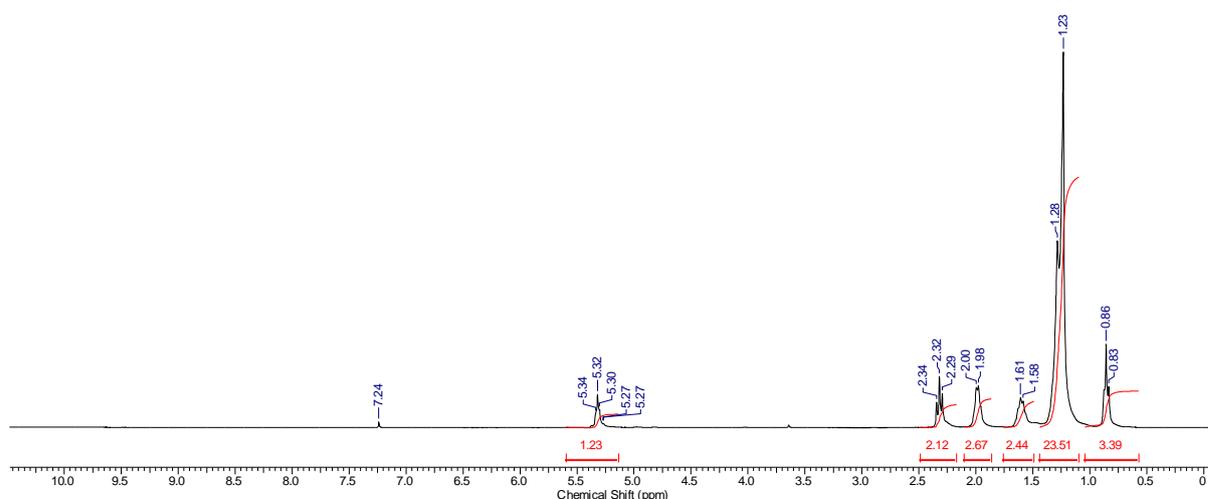


Figura 67: Espectro de RMN H^1 do biodiesel obtido do óleo de moringa catalisado com a zeólita HZSM-5, utilizando o aparelho de micro-ondas, numa razão molar de (1:24), sob agitação de 70%, durante um tempo de 6 minutos, potência de 500W e 70°C de Temperatura.

6 CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos no estudo de obtenção do biodiesel a partir da esterificação do ácido oleico, utilizando os métodos de aquecimento convencional e com aparelho de micro-ondas com catalisadores ácido e básico, homogêneos e heterogêneos, pode-se concluir que:

1. A reação não ocorre com catalise básica homogênea (KOH), porém ocorre via catalise ácida (H_2SO_4), sendo que a quantidade de catalisador pouco influencia nos rendimentos obtidos até a faixa examinada. Já com catalise heterogênea (ZSM-5 e HZSM-5) a reação não ocorre, sendo observada uma pequena dimerização e quebra das cadeias invés de esterificação.
2. O rendimento e o tempo de reação com catalisador H_2SO_4 são muito melhores com o método de micro-ondas. Para síntese do biodiesel a partir do ácido oleico, os rendimentos são os seguintes: (Método Tradicional $30\pm 2\%$, Micro-ondas $50\pm 2\%$ e Ultrassom $30\pm 2\%$).
3. Para a síntese do biodiesel a partir do ácido esteárico utilizando o catalisador H_2SO_4 , os rendimentos são os seguintes: (Método Tradicional $22\pm 2\%$, Micro-ondas $22\pm 2\%$ e Ultrassom $20\pm 2\%$).
4. O rendimento com micro-ondas é 60 % maior e pode ser obtido em aproximadamente 1% do tempo com aquecimento tradicional.
5. Estes resultados indicam que o método com micro-ondas é muito mais eficiente que o tradicional e com ultrassom, e que aparelhos industriais de micro-ondas devem ser desenvolvidos para serem usados na reação de obtenção comercial de biodiesel.
6. A zeólita HZSM-5 não serve para catalisar a reação de esterificação do óleo hidrolisado de moringa.

7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AGENCIA NACIONAL DO PETRÓLEO E GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS
http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml, acessado em 06/04/2015, 11:00hs, 2015

ALVES, Ingrid Carvalho et al. **GERAÇÃO DE MESOPOROS EM ZEÓLITAS ZSM-5 E SEUS EFEITOS NA CONVERSÃO DO ETANOL EM OLEFINAS**. Química Nova, Rio de Janeiro, v. 35, n. 8, p.1554-1559, dez. 2012.

ATKINS, Peter e JONES, Loretta, **PRINCÍPIOS DE QUÍMICA: A vida Moderna e o Meio Ambiente**, Tradução Ricardo Bicca de Alencastro – 3. Ed – Bookman – Porto Alegre, 2006

AZCAN. N, DANISMAN. A, **Alkali catalyzed transesterification of cottonseed oil by microwave irradiation**, 2007, Faculty of Engineering and Architecture, Department of Chemical Engineering, Anadolu University, 26555 Eskisehir, Turkey, Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.fuel.2007.05.02

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

BERCHMANS, hanny Johanes e HIRATA, Shizuko, **BIODIESEL PRODUCTION FROM CRUDE JATROPHA CURCAS L. SEED OIL WITH A HIGH CONTENT OF FREE FATTY ACIDS**, Bioresource Technology, 2008

BRADY, James E. **Química: A Matéria e suas Transformações**, Tradução e revisão técnica Edilson Clemente da Silva. et al. Vol 2. Rio de Janeiro. LTC, 2009.

BRAGA, Atualpa. A. C. et. al, **DESCRIÇÕES ESTRUTURAIS CRISTALINAS DE ZEÓLITOS**, *Quim. Nova*, Vol. 30, No. 1, 178-188, 2007

BRITO, Jeane Quelle Alves, **Obtenção de Biodiesel via Rota Eólica Auxiliado por Ondas Ultrassônicas**, 2011, dissertação de Mestrado em Química pela Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA

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

CARMO, Ana Marta Pereira do, **PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEIS A PARTIR DA BIOMASSA: MELHORIA DA RESISTÊNCIA DO ZEÓLITO ZSM-5 AOS COMPOSTOS FENÓLICOS**, 2013, dissertação de mestrado em Engenharia Química e Bioquímica pela Universidade Nova de Lisboa.

CASTELLANELLI, Carlo Alessandro, **ESTUDO DA VIABILIDADE DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL, OBTIDO ATRAVÉS DO ÓLEO DE FRITURA USADO, NA CIDADE DE SANTA MARIA – RS, 2008**, dissertação de mestrado em Engenharia de Produção pela Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS

CASTELLÓ, Margarida Lourenço, **Avaliação do Uso Potencial da zeólita ZSM-5 na Pirólise do Glicerol**, Tese de Doutorado em Ciências pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro – RJ, 2013.

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.

CORDEIRO, C. S. et al. **CATALISADORES HETEROGÊNEOS PARA A PRODUÇÃO DE MONOÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL)** *Química. Nova*, Vol. 34, Nº 3, 477-486, 2011

DADAN KUSDIANA, Shiro Saka, **EFFECTS OF WATER ON BIODIESEL FUEL PRODUCTION BY SUPERCRITICAL METHANOL TREATMENT**, Departamento de Socio-Ambiental Energy Science, Graduate School of Energy Science, Universidade de Kyoto, Yoshida-Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japão, 2003

ENCARNAÇÃO, Ana Paula Gama, **GERAÇÃO DE BIODIESEL PELOS PROCESSOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO E HIDROESTERIFICAÇÃO, UMA AVALIAÇÃO**

ECONÔMICA, 2008 dissertação de mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos, pela Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ

ESPINDOLA, Juliana da Silveira. **Desenvolvimento de Catalisadores a Base de HZSM-5 Modificada por Metais para o Processo de Pirólise Rápida**. 2014. 199 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Portalegre, 2014.

EVANGELISTA, João Paulo da Costa. **Obtenção de Biodiesel através da Transesterificação do óleo de Farelo de arroz utilizando KI/Al_2O_3** . 2011. 135 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal - RN, 2011.

FERRARI, Roseli Aparecida. et. al, **BIODIESEL DE SOJA – TAXA DE CONVERSÃO EM ÉSTERES ETÍLICOS, CARACTERIZAÇÃO FÍSICOQUÍMICA E CONSUMO EM GERADOR DE ENERGIA**, *Química. Nova*, Vol. 28, No. 1, 19-23, 2005

FILHO, J. B. S, **PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO DE ÓLEOS GORDURAS RESIDUAIS (OGR) EM REATOR QUÍMICO DE BAIXO CUSTO**, (Dissertação) Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba-PR, 2010.

FRANCO, Elenice Zucuni, **EFEITO DO ÁCIDO LINOLÉICO CONJUGADO NA DIETA DE MATRIZES DE CORTE E SUA PROGÊNIE**, 2007, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria – RS.

GELBARD, G.; BRÈS, O.; VARGAS, R. M.; VIELFAURE, F.; SCHUCHARDT, U. F. **1H NUCLEAR MAGNETIC RESONANCE DETERMINATION OF THE YIELD OF THE TRANSESTERIFICATION OF RAPESEED OIL WITH METHANOL**. *Journal of the American Oil Chemists' Society*, v.72, p.1239-1241, 1995.

GERIS, R*. et al. **BIODIESEL DE SOJA – REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO PARA AULAS PRÁTICAS DE QUÍMICA ORGÂNICA** *Química. Nova*, Vol. 30, No. 5, 1369-1373, 2007

GHESTI, Grace F, et. al, **PRODUÇÃO DE BIODIESEL VIA TRANSESTERIFICAÇÃO ETÍLICA COM ZEÓLITAS BÁSICAS**, *Quim. Nova*, Vol. 35, No. 1, 119-123, 2012

GOMES, Luis Fernando Souza. et. al, **BIODIESEL PRODUZIDO COM ÓLEO DE FRANGO**, *Revista Acta Sci. Technol*, Maringá, v. 30, n. 1, p. 57-62, 2008

GRECCO, Saulo de Tarso Figueiredo. et. al, **ZEÓLITAS HIERARQUICAMENTE ESTRUTURADAS**, *Quim. Nova*, Vol. 36, No. 1, 131-142, 2013

H. VENKATESH KAMATH *et al*, **Optimization of two step karanja biodiesel synthesis under microwave irradiation**, Elsevier B.V. All rights reserved. *Fuel Processing Technology* 92 100–105, 2011

HAMAMOTO. M.V, **A INFLUÊNCIA DAS MICRO-ONDAS NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**, (Dissertação) Mestrado em Engenharia Mecânica, Faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, Campinas-SP, 2011.

HSIAO, Ming-chien et al. **MICROWAVE IRRADIATION-ASSISTED TRANSESTERIFICATION OF SOYBEAN OIL TO BIODIESEL CATALYZED BY NANOPOWDER CALCIUM OXIDE**. Elsevier Ltd., Yung-kang City, Tainan, n. 90, p.1963-1967, 2011.

IGNACHEWSKI, Franciély. **APLICAÇÃO DE PENEIRA MOLECULAR MODIFICADA COM ÍONS FÉRRICOS NA DEGRADAÇÃO DE CORANTES REATIVOS**. 2008. 86 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Estadual do Centro-oeste, Guarapuava-PR, 2008.

INTERNATIONAL ZEOLITE ASSOCIATION – IZA <http://www.iza-structure.org/default.htm>, acessado em 12/01/2016

LÔBO, Ivon Pinheiro e FERREIRA, Sérgio Luis Costa, **BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS**, *Quimica. Nova*, Vol. 32, No. 6, 1596-1608, 2009

LOIOLA, Adonay Rodrigues, **Diagêneses Acelerada de Caulim à Zeólita NaA para o uso no Abrandamento de Águas**, 2006, dissertação de mestrado de Química Inorgânica da Universidade Federal do Ceará, Fortaleza – CE.

LUNA, Fernando J.; SCHUCHARDT, Ulf. **MODIFICAÇÃO DE ZEÓLITAS PARA USO EM CATÁLISE**. Química Nova, Campinas - SP, v. 24, n. 6, p.885-892, 2001

MARTINS, Leandro; CARDOSO, Dilson. **APLICAÇÃO CATALÍTICA DE PENEIRAS MOLECULARES BÁSICAS MICRO E MESOPOROSAS**. Química Nova, São Carlos - sp, v. 29, n. 2, p.358-364, 2006.

McMURRY, John, **Química Orgânica**, vol. 1, tradução All Tasks da 7ª edição norte-americana, Revisão Técnica Robson Mendes Matos, São Paulo, 2011.

MENDES, Débora Bambirra, et al. **TEOR DE ÁCIDO ÓLEICO NOS ÓLEOS DE GIRASSOL, MILHO E SOJA** Revista de Trabalhos Acadêmicos, 2012, X Semana de Extensão - XIV Jornada de Iniciação Científica Vol 3, Nº 6

MIGNONI, M. L. et al, *Estudo da Síntese da Zeólita ZSM-5 a Partir de Argilas Naturais*, 2007 Quim. Nova, Vol. 30, No. 1, 45-48.

MIGNONI, Marcelo L. et al, **ESTUDO DA SÍNTESE DA ZEÓLITA ZSM-5 A PARTIR DE ARGILAS NATURAIS**, Quim. Nova, Vol. 30, No. 1, 45-48, 2007

MINISTÉRIO DE MINAS E ENERGIA, Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, http://www.mme.gov.br/programas/biodiesel/menu/biodiesel/o_biodiesel.html, acessado em 06/04/2015, 09:30hs, 2015

MÜLLER, J. M. **Desenvolvimento de zeólitas por desaluminização para desidratação de alcoóis**. 2013. 128 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Instituto de Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal, 2013.

NETO, Pedro R. Costa. et. al, **PRODUÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO AO ÓLEO DIESEL ATRAVÉS DA TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO DE SOJA USADO EM FRITURAS**, QUÍMICA NOVA, 23(4) (2000)

ÓLEOS VEGETAIS E O ESTRESSE TÉRMICO, http://www.insumos.com.br/aditivos_e_ingredientes/materias/180.pdf, Acessado em 01/05/2014, 15:20hs, 2014

OLIVEIRA, F. C. C. et al. **BIODIESEL: POSSIBILIDADES E DESAFIOS**, Química e Sociedade. QUÍMICA NOVA NA ESCOLA, Nº 28, 2008

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

PEGUIN, Robson Pablo Sobradriel, **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES Cu E Co/ZSM-5 – AVALIAÇÃO CATALÍTICA NA REDUÇÃO DE NO COM PROPANO OU METANO**, 2002, dissertação de mestrado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos, São Paulo - SP

PEREIRA, Daiane Farias. **Potencialidades da Moringa Oleífera Lam na Produção de Biodiesel e no Tratamento de Água Produzida na Extração de Petróleo**. 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Sergipe, São Cristóvão - Se, 2011.

PIETRE, M. K, **Produção de Biodiesel Usando Catalisadores Homogêneos e Heterogêneos Ácidos e Básicos**, (Dissertação) Mestrado em Ciências Naturais, Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Rio de Janeiro, 2006

PINTO, Carlos Henrique Catunda et al. **OBTENÇÃO DO BIODIESEL DE Moringa Oleífera Lam E DO ECODIESEL NA PROPORÇÃO B5, B10, B20 E B30**. Química: Ciência, Tecnologia e Sociedade, Mossoró - RN, v. 1, n. 2, p.49-60, 2012.

PRADO, Leandro Rafael. **PREPARAÇÃO DE TITANATO DE BÁRIO NANOPARTICULADO POR DIVERSOS MÉTODOS. APLICAÇÃO NA PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM REATOR MICRO-ONDAS**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Tiradentes, Aracaju, 2011.

RAMOS, Luiz Pereira. **Biodiesel: Um Projeto de sustentabilidade econômica sócio-ambiental para o Brasil**. Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento, Curitiba, v. 31, , p.28-37, 2003.

REIS, Michele C. et al. **PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÁCIDOS GRAXOS PROVENIENTES DO REFINO DE ÓLEOS VEGETAIS VIA CATÁLISE ÁCIDA HETEROGENEA E MICRO-ONDAS**. *Química Nova*, Rio de Janeiro, v. 38, n. 10, p.1307-1312, 2015.

RINALDI, R. et al. **SÍNTESE DE BIODIESEL: UMA PROPOSTA CONTEXTUALIZADA DE EXPERIMENTO PARA LABORATÓRIO DE QUÍMICA GERAL**, *Química Nova*, Vol. 30, No. 5, 1374-1380, 2007

SAKA.S, KUSDIANA. D, **Biodiesel fuel from rapeseed oil as prepared in supercritical metanol**, 2000, Department of Socio-Environmental Energy Science, Graduate School of Energy Science, Kyoto University, Yoshida Honmachi, Sakyo-ku, Kyoto 606-8501, Japan, Elsevier Science Ltd. All rights reserved

SALBEGO, Paulo Roberto dos Santos. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE ZEÓLITAS ZSM-5 POR DIFERENTES ROTAS E SEU EMPREGO NA PRODUÇÃO DE OLEFINAS LEVES A PARTIR DE ETANOL**. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Processos, Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2014.

SANSEVERINO, Antonio Manzollillo, **MICROONDAS EM SÍNTESE ORGÂNICA**, *Quim. Nova*, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002

SANTANA, Claudia Ramos et al. **CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DA MORINGA (*Moringa oleifera* Lam)**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, Campina Grande, São Cristóvão -se, v. 12, n. 1, p.55-60, 2010.

SANTOS, A. G. D, **Avaliação da estabilidade térmica e oxidativa do biodiesel de algodão, girassol, dendê e sebo bovino**, 2010, p 78-80. Dissertação (Mestrado em Química) Universidade Federal do Rio Grande do Norte. Natal, RN, 2010

SANTOS, Ana Paula B. e PINTO, Angelo C. **BIODIESEL: Uma Alternativa de Combustível Limpo**, *QUÍMICA NOVA NA ESCOLA*, Vol. 31 N° 1, FEVEREIRO 2009

SANTOS, Heloa e SOARES, Ana Brigida, **ESTUDO DA OTIMIZAÇÃO PARA CONVERSÃO A BIODIESEL PELA ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLÉICO**,

UTILIZANDO O CATALISADOR OBTIDO A PARTIR DAS CINZAS DAS CASCAS DE ARROZ (Nb₂O₅/ CCA)

SANTOS, Livia Viviane dos Anjos, **Síntese e Caracterização das zeólitas Ferrierita e ZSM-5 para Pirólise de Óleos Vegetais**, 2014, dissertação de mestrado em ciências e engenharia dos materiais pela Universidade Federal de Sergipe, São Cristovão - SE

SERRA, T. M, et. al, **OBTENÇÃO DO BIODIESEL METÁLICO A PARTIR DE ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA EM PRESENÇA DE CATALISADOR BÁSICO E ÁCIDO**, *25a Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química – SBQ*, 2007

SILVA, Antonio Osimar Sousa da. **Síntese e Caracterização de Catalisadores de Ferro e Cobalto Suportados nas Zeólitas HZSM-12 e HZSM-5 para a Conversão de Gás de Síntese em Hidrocarbonetos**. 2004. 229 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2004.

SILVA, C. M. **ESTUDO DAS ZEÓLITAS E SUA APLICABILIDADE NO ENSINO MÉDIO**. Instituto de Química da Universidade de Brasília, 2013

SILVA, Edilene Deise da, **Formação de Mesoporosidade em Zeólitas ZSM-5- Avaliação do Método de Preparação e do Potencial como Catalisador Ácido Através do Craqueamento de Cicloexano**, 2012, Tese de Doutorado em Engenharia Química pela Universidade Federal de São Carlos, São Carlos - SP

SILVA, Tamires Cruz Santos et al. **UTILIZAÇÃO DE SEMENTES DE Moringa oleifera Lam COMO ALTERNATIVA PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL**. Revista Geintec, São Cristóvão -se, v. 3, n. 2, p.12-25, 2013.

SILVESTRE, Álvaro Henrique de Oliveira. et al. **Importância das zeólitas na indústria do petróleo e no craqueamento em leito fluidizado (fcc)**. Revista de divulgação do Projeto Universidade Petrobras e IF Fluminense v. 2, n. 1, p. 63-75, 2012

SOUSA, Lindeberg Ventura de. **ESTUDO DA VIABILIDADE TÉCNICA DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL USANDO ÓLEO DA CALOTROPIS PROCERA**. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciências Naturais, Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, Mossoró, 2015.

TAPANES, Neyda de la C. Om, **Produção de biodiesel a partir da transesterificação de óleo de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) estudo teórico e experimental** – Rio de Janeiro – 2008. Dissertação (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro – UFRJ, Escola de Química – EQ – 2008.

VACLAVIK, Fernanda Daiane, **Avaliação e otimização do uso de zeólitas no tratamento terciário de efluentes líquidos industriais**, 2010, Dissertação de Mestrado pela Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Química, Porto Alegre.

VEIGA, Paula Moraes, **Produção de Biodiesel pela Rota Heterogênea Empregando Catalisadores a Base de Zn e Al**, dissertação de mestrado em Engenharia Química, pela Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2009

VIANNA, Fernanda Cristina, **Análise de Ecoeficiência: Avaliação do Desempenho Econômico-Ambiental do Biodiesel e Petrodiesel**, 2006, dissertação de mestrado em Engenharia, pela Universidade de São Paulo, São Paulo-SP

VIEIRA, Luis H. et. al, **CRISTALIZAÇÃO CONVENCIONAL DE ZEÓLITAS E INDUZIDA POR SEMENTES**, *Quim. Nova*, Vol. 37, No. 9, 1515-1524, 2014

VIEIRA, Sara Silveira, **Produção de Biodiesel Via Esterificação de Ácidos Graxos Livres Utilizando Catalisadores Heterogêneos Ácidos**, dissertação de mestrado em agroquímica pela Universidade Federal de Lavras, Lavras – MG, 2011

ZANATTA, Juliana da Silva e ROSA, Clarissa Dalla, **PRODUÇÃO ENZIMÁTICA DE BIODIESEL UTILIZANDO DIFERENTES ÓLEOS VEGETAIS COMO SUBSTRATOS EM SISTEMA DE ULTRASSOM**, *Vivencia: Revista Eletrônica de Extensão da URI ISSN 1809-1636*, Vol. 10, N.18: p. 205-217, 2014

ZANDONAI, C.H. et al, **Alteração Do Perfil de Acidez da Zeólita ZSM-5 Através de Troca Iônica com Amônio e Aplicação no Hidrocraqueamento de Óleo de Soja Bruto**, 2014, X Encontro Brasileiro Sobre Adsorção