



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)



PÂMELA RAYSSA DIÓGENES FERNANDES

**PREPARAÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA
VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.**

MOSSORÓ/ RN

2018

PÂMELA RAYSSA DIÓGENES FERNANDES

**PREPARAÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA
VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte, em cumprimento às exigências para a obtenção do título de Mestre em Ciências Naturais, sob orientação do Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias.

Área de concentração: Recursos Naturais.

Linha de pesquisa: Tecnologia ambiental.

MOSSORÓ/ RN

2018

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

F363p Fernandes, Pâmela Rayssa Diógenes
PREPARAÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO
DE MORINGA OLEÍFERA VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA
E HETEROGÊNEA.. / Pâmela Rayssa Diógenes
Fernandes. - Mossoró - RN, 2018.
56p.

Orientador(a): Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira
Matias.

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

1. Moringa Oleífera. 2. Catalisador Homogêneo. 3.
Catalisador Heterogêneo. 4. Biodiesel. I. Matias, Luiz
Gonzaga de Oliveira. II. Universidade do Estado do Rio
Grande do Norte. III. Título.

PÂMELA RAYSSA DIÓGENES FERNANDES

**PREPARAÇÃO DO BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE MORINGA OLEÍFERA
VIA CATÁLISE HOMOGÊNEA E HETEROGÊNEA.**

Aprovada em: 13 de agosto de 2018.

COMISSÃO EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Gonzaga de Oliveira Matias
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN
(ORIENTADOR)

Prof. Dra. Janete Jane Fernandes Alves
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte – UERN
(MEMBRO INTERNO)

Prof. Dra. Aline Maria Sales Solano
Universidade Federal do Estado do Rio Grande do Norte – UFRN
(MEMBRO EXTERNO)

MOSSORÓ/ RN

2018

Dedico este trabalho, primeiramente, a Deus, que me deu forças para vencer todas as dificuldades. À minha mãe por participar deste momento tão importante da minha vida. Também dedico a todos aqueles que de alguma forma estiveram e estão próximos de mim, fazendo a vida valer a pena.

AGRADECIMENTOS

Ao senhor meu Deus, pelo dom da vida, e por ter me concedido a graça de concluir este trabalho, me fortalecendo e me dando forças nos momentos mais difíceis.

Aos meus familiares, em especial a minha mãe Mara Fernandes, meu pai Ecilio César, aos meus avós Franklin Neto e Maria Sargelina pelo amor, carinho, apoio e incentivo.

Ao meu querido orientador Luiz Gonzaga que sempre esteve ao meu lado me apoiando e depositando em mim a confiança desse trabalho. Foi um prazer imerso trabalhar com o senhor, pois aprendi muito e sua sabedoria contribuiu muito para minha vida acadêmica.

Aos meus queridos amigos de curso, e todos aqueles que torceram pelo meu sucesso. Em especial ao amigo Lucas que me ajudou nas análises em laboratório. A técnica do UERN Simone que contribuiu significativamente para esse trabalho. Aos professores da Universidade, em especial ao professor Arnaldo e Jaécio que permitiu a realização desse trabalho no laboratório de Produtos Naturais e aos colegas do laboratório LACAM que ajudaram na realização das análises. A todos os professores que compõem o mestrado de Ciências Naturais por contribuírem para minha formação acadêmica.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa de demanda social (DS) concedida.

"O sucesso nasce do querer, da determinação e persistência em se chegar a um objetivo. Mesmo não atingindo o alvo, quem busca e vence obstáculos, no mínimo fará coisas admiráveis."

(José de Alencar)

RESUMO

Grande parte da energia consumida é proveniente do petróleo, um recurso natural não-renovável, que está se tornando cada vez mais escasso. Ultimamente, algumas fontes de energia têm ganhando destaque, como é o caso do biodiesel, combustível renovável e biodegradável. No Brasil os óleos vegetais mais frequentemente usados para a obtenção do biodiesel são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão, entre outros. Além das oleaginosas que foram destacadas, o Brasil conta com outras fontes como é o caso da Moringa *Oleífera* que tem vasto potencial para a produção de biodiesel. A Moringa *Oleífera* é uma planta que se adapta aos diversos climas, detendo em suas sementes uma grande quantidade de óleo. Com base nesse pressuposto, o presente trabalho investigou a extração do óleo de moringa e seu processo de produção na síntese do biodiesel. O óleo obtido das sementes proporcionou um rendimento de 26,77% para o solvente hexano, 11,24% para o etanol, 20,19% para a acetona e 16,54% para o isopropanol. As características físico-química do óleo mostraram-se acima do limite imposto pela ANP, com um índice de acidez (1,56 mg KOH/g) e um índice de saponificação (153,45 mg KOH/g). Do mesmo modo, o biodiesel apresentou características acima do limite das normas da ANP para o índice de acidez (23,60 mg KOH/g) e índice de saponificação (198,05 mg KOH/g). Os rendimentos do biodiesel, sucedeu-se da reação de esterificação para os métodos de micro-ondas e ultrassom na presença de catalisadores homogêneo, ácido sulfúrico (61,75%), heterogêneos, como o Iodo Sublimado (92,94%), Nióbio Amorfo (52,68%), Nióbio calcinado a temperaturas de 500 °C/ 650°C / 750°C (60,67%; 62,29%; 89,05%) e o Ácido p-toluenosulfonato de piridínio (74,74%). Para confirmar a conversão do óleo em biodiesel, utilizou-se os métodos de espectrometria de absorção na região infravermelha, que obteve bandas características dos ésteres para todos os catalisadores na região entre 1.380 cm⁻¹ e a banda na região de 1.245 cm⁻¹, confirmando sua formação. A análise da Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear, apresentou taxas de conversão para o Iodo Sublimado (82,50%), Nióbio Amorfo (6,87%), Nióbio calcinado a temperaturas de 500 ° (3,20%); 650°C (2,89%) e 750°C (1,56%) e o ácido p-toluenosulfonato de piridínio (57,23%) e ácido sulfúrico (91,23%). E os resultados mostram que a moringa é uma planta facilmente explorável, e que pode ser em um futuro não muito distante a matriz energética que move a rede de biodiesel, em um mundo sustentável e ecologicamente correto.

Palavras-Chave: Biodiesel, Catalisador Homogêneo, Catalisador Heterogêneo, Moringa *Oleífera*.

ABSTRACT

Much of the energy consumed comes from oil, a natural, non-renewable resource that is becoming increasingly scarce. Lately, some energy sources have been gaining prominence, as is the case of biodiesel, renewable fuel and biodegradable. In Brazil the vegetable oils most frequently used to obtain biodiesel are the oils of corn, castor oil, sunflower, soy, cotton, among others. In addition to the oil seeds that were highlighted, Brazil has other sources such as *Moringa Oleifera*, which has vast potential for biodiesel production. The *Moringa Oleifera* is a plant that adapts to the different climates, holding in its seeds a great amount of oil. Based on this assumption, the present work investigated the extraction of the *Moringa* oil and its production process in the biodiesel synthesis. The oil obtained from the seeds provided a yield of 26.77% for the solvent hexane, 11.24% for ethanol, 20.19% for acetone and 16.54% for isopropanol. The physico-chemical characteristics of the oil were above the ANP limit, with an acid number (1.56 mg KOH / g) and a saponification index (153.45 mg KOH / g). Likewise, biodiesel presented characteristics above the limit of ANP standards for acidity index (23.60 mg KOH / g) and saponification index (198.05 mg KOH / g). Biodiesel yields were obtained from the esterification reaction for microwave and ultrasonic methods in the presence of heterogeneous homogeneous, sulfuric (61.75%) catalysts, such as Sublimed Iodine (92.94%), Niobium Amorphous (52.68%), Niobium calcined at temperatures of 500 ° C / 650 ° C / 750 ° C (60.67%, 62.29%, 89.05%) and pyridinium p-toluenesulfonate (74.74%). In order to confirm the conversion of the oil to biodiesel, the absorption spectrometry methods in the infrared region were obtained, which obtained characteristic bands of the esters for all the catalysts in the region between 1,380 cm⁻¹ and the band in the region of 1,245 cm⁻¹, confirming their formation. The analysis of Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy showed conversion rates for Sublimed Iodine (82.50%), Amorphous Niobium (6.87%), Niobium calcined at temperatures of 500°C (3.20%); 650°C (2.89%) and 750°C (1.56%) and pyridinium p-toluenesulfonate (57.23%) and sulfuric acid (91.23%). And the results show that *Moringa* is an easily exploitable plant, and that it may be in the not too distant future the energy matrix that moves the biodiesel network in a sustainable and ecologically correct world.

Keywords: Biodiesel, Homogeneous Catalyst, Heterogeneous Catalyst, *Moringa Oleifera*.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 01-	Fotografia da vagem e semente de Moringa.	18
FIGURA 02 -	Fotografia da Moringa <i>Oleífera</i> na Universidade do Estado do Rio Grande do Norte/ UERN.	18
FIGURA 03 -	Etapas para o processo de transesterificação do Biodiesel.	20
FIGURA 04 -	Reação de Esterificação do Biodiesel.	22
FIGURA 05 -	Fotografia da semente de moringa triturada para preparo do cartucho.	27
FIGURA 06 -	Fotografia do aparelho de soxhlet para extração do óleo de Moringa.	28
FIGURA 07 -	Fluxograma das etapas da produção do biodiesel	31
FIGURA 08 -	Fotografia do sistema de micro-ondas no laboratório LACAM.	33
FIGURA 09 -	Fotografia do sistema de ultrassom no laboratório de PN.	34
FIGURA 10 -	Espectro de RMN H ¹ do óleo de Moringa com o solvente hexano.	37
FIGURA 11 -	Espectro de infravermelho (IV) do biodiesel da Moringa, sob diferentes catalisadores utilizando o aparelho de ultrassom.	41
FIGURA 12 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel catalisada por Iodo.	42
FIGURA 13 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel catalisada com o catalisador Nióbio em seu estado amorfo.	43
FIGURA 14 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel com o catalisador Nióbio calcinado a uma temperatura de 550°C.	44
FIGURA 15 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel com o catalisador Nióbio calcinado a uma temperatura de 650°C.	45
FIGURA 16 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel com o catalisador Nióbio calcinado a uma temperatura de 750°C.	46
FIGURA 17 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel catalisada por Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio.	47
FIGURA 18 -	Espectro de RMN H ¹ da síntese de biodiesel catalisada pelo Ácido Sulfúrico.	48
FIGURA 19 -	Espectro de C ¹³ da síntese de biodiesel catalisada pelo Ácido Sulfúrico.	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1-	Composição química do óleo de moringa	19
TABELA 2 -	Métodos e normas utilizadas para caracterização físico-química do óleo de Moringa.	29
TABELA 3-	Métodos e normas utilizadas para caracterização físico-química do biodiesel de Moringa.	34
TABELA 4-	Rendimento das extrações com diferentes solventes.	36
TABELA 5-	Resultado para o índice de acidez e saponificação no óleo de Moringa.	38
TABELA 6-	Rendimento dos catalisadores heterogêneos e homogêneos.	39
TABELA 7-	Valores obtidos da acidez e saponificação do biodiesel.	40

LISTA DE SIGLAS E ABREVIATURAS

AGL -	Ácido graxo livre
GHz -	Gigahertz
IV -	Infravermelho
KHz -	Quilohertz
LACAM -	Laboratório de Catalise, Ambiente e Materiais
MHz -	Megahertz
PN -	Produtos Naturais
PNPB -	Programa nacional de produção e uso de Biodiesel no Brasil
RMN C ¹³ -	Ressonância Magnética Nuclear de Carbono.
RMN H ¹ -	Ressonância Magnética Nuclear de Prótons

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.2 OBJETIVOS	14
1.2.1 Objetivo Geral.....	14
1.2.2 Objetivos Específicos	14
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	15
2.1 O BIODIESEL.....	15
2.2 MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	17
2.2.1 MATÉRIA-PRIMA (MORINGA <i>OLEÍFERA</i> LAM).	17
2.3 SÍNTESE DO BIODIESEL.....	19
2.3.1 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	19
2.3.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL	21
2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO.....	22
2.4.1 TIPOS DE FORNECIMENTO DE ENERGIA	22
2.5 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL	26
2.5.1 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO	26
2.5.2 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN).....	26
3 METODOLOGIA	27
3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	27
3.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS	27
3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA MORINGA POR SOLVENTE (SOXHLET).....	28
3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA	29
3.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ	29
3.4.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO.....	30
3.5.1 PROCEDIMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO.....	30
3.5.2 HIDRÓLISE BÁSICA/ ESTERIFICAÇÃO	31
3.6 METILAÇÃO NO MICRO-ONDAS	32
3.7 METILAÇÃO NO ULTRASSOM	33
3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL.....	34
3.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)....	34
3.10 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE H ¹ e C ¹³	34
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	35
4.1 ANALISE DO RENDIMENTO DO ÓLEO DE MORINGA COM DIFERENTES SOLVENTES.	35

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA	37
4.3 RENDIMENTO DO BIODIESEL DE MORINGA	37
4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE MORINGA.....	39
4.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO INFRAVERMELHA.....	39
4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ESPECTROSCOPIA DE RMN H ¹	41
4.6.1 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR IODO SUBLIMADO	41
4.6.2 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR NIÓBIO.....	42
4.6.3 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 550°C.....	43
4.6.4 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 650°C.....	44
4.6.5 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 750°C.....	45
4.6.6 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR ÁCIDO P- TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.	46
4.6.7 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H ¹ DO CATALISADOR ÁCIDO SULFÚRICO	47
4.6.8 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN C ¹³ DO CATALISADOR ÁCIDO SULFÚRICO	48
5 CONSIDERAÇÕES FINAIS.....	49
REFERÊNCIAS.....	51

1 INTRODUÇÃO

A procura por soluções ecologicamente corretas para a diminuição ao consumo do petróleo, além da preocupação com a poluição ambiental e ao constante crescimento da emissão de gases de efeito estufa na atmosfera, tem atribuído aos biocombustíveis uma notável presença nos meios acadêmicos e industriais. Por esse motivo, o biodiesel apresenta-se como alternativa, viável para substituição dessa energia não renovável, por ser um biocombustível renovável e biodegradável, produzido a partir de óleo vegetal ou gordura animal (OSAKI; BATALHA, 2011).

Um dos grandes desafios existente na produção dos biocombustíveis é a escolha da matéria prima, que possa suprir todas as necessidades ecológicas, econômicas e sociais. No Brasil, os óleos vegetais mais frequentemente empregados para a obtenção do biodiesel são os óleos de milho, mamona, girassol, soja, algodão, palma africana ou dendezeiro, entre outros (TAVARES, 2012).

Embora o Brasil detenha uma variedade de oleaginosas em sua produção, o biodiesel ainda não se consolidou como matriz energética principal no país. Logo, o meio acadêmico tem incentivado a pesquisa de matérias primas adequados a sua produção, qualidade e renda. Nessa perspectiva, a biomassa *Moringa Oleífera* tem se destacado, por ser uma planta de uso polivalente¹.

A *Moringa* é uma planta que floresce durante todo o ano, é tolerante à seca, e sobrevive em zonas semiáridas e quentes. Com a plantação em alta escala da *Moringa*, pode-se também reduzir o índice de gás carbônico existente no ar. Com apenas 8 meses de plantio, já é possível a colheita das sementes, flores e frutos (PEREIRA, 2015).

Segundo estudos de Oliveira Júnior et.al (2013) a *Moringa* é uma das árvores mais úteis ao ser humano, pois todos os seus componentes podem ser usados para fins distintos, tais como: o pó da semente, utilizado no tratamento da água; as folhas como forragem para os animais; as vagens verdes cozidas, pode ser consumidas por pessoas pois apresenta um alto teor alimentar, rico em fibras e vitaminas; as raízes são medicinais e utilizadas no tratamento de enfermidades na cultura popular; e por fim, suas sementes são utilizadas para fabricação de biodiesel a partir do seu óleo, rico em ácido Oleico (HDRA, 2002).

¹ Planta de uso polivalente: Todas as partes vegetais da planta (raiz, caule, flores, semente, frutos, casca) é utilizada para diversos fins, seja na área medicinal, alimentar ou comercial.

Diante das observações acima expostas, este estudo teve como alvo de pesquisa a Moringa *Oleífera* para produção de Biodiesel, utilizando a síntese por micro-ondas e ultrassom, sob diferentes catalisadores homogêneos e heterogêneos.

1.2 OBJETIVOS

1.2.1 Objetivo Geral

- ✓ Este trabalho tem como objetivo geral obter o óleo da Moringa *Oleífera*, pelo método Soxhlet com diferentes tipos de solventes. Como também, comparar os procedimentos de produção de biodiesel por micro-ondas e ultrassom, sob diferentes catalisadores.

1.2.2 Objetivos Específicos

- ❖ Extrair o óleo de Moringa com os solventes, Hexano, Acetona, Etanol e Isopropanol para comparar seus rendimentos;
- ❖ Caracterizar as propriedades físico-químicas do óleo da Moringa de acordo com as especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP);
- ❖ Produzir o Biodiesel pela rota metílica através da reação de esterificação, utilizando os métodos de síntese por micro-ondas e ultrassom;
- ❖ Utilizar a catálise heterogênea e homogênea sob os seguintes catalisadores: Iodo sublimado, Nióbio amorfo e calcinado, Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio e Ácido sulfúrico;
- ❖ Comprovar a produção dos ésteres metílicos, pelos métodos de Espectrometria de Absorção na Região Infravermelha (IV); Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear (RMN).

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

A exploração e utilização desordenada dos recursos naturais têm ocasionado implicações nocivas ao meio ambiente, por meio da utilização excessiva de energias não renováveis e o descarte incorreto de produtos contaminados diretamente ao meio ambiente. Tais ações têm contribuído para o desequilíbrio climático em diversas regiões do planeta, o que tem ocasionado diminuição da espessura da camada natural do ozônio; e outros impactos em vários ecossistemas, danificando-os de maneira a gerar danos irreversíveis ou de difícil restauração.

Nessa perspectiva, a utilização de energias renováveis tem motivado um debate na mídia, no meio acadêmico e entre pesquisadores de várias áreas, os quais demonstram suas preocupações com as mudanças climáticas e com o aquecimento global, resultado da constante emissão de gases na atmosfera pela queima de combustíveis fósseis, como o petróleo – este que ainda é a principal matriz energética mundial. Em virtude dessa questão, os biocombustíveis a cada dia ganham relevância como a mais nova alternativa energética no Brasil e no mundo (SILVA, 2013).

No Brasil, a produção de biodiesel apresenta uma história recente e passa constantemente por momentos importantes de definições e superação de desafios, afinal tal produção ainda não possui uma tecnologia consolidada em que supra as demandas sociais, ambientais e econômica (SALLET e ALVIM, 2016). Dessa maneira, a proposta deste estudo bibliográfico é analisar a produção do biodiesel atualmente no Brasil e suas implicações no meio ambiente.

2.1 O BIODIESEL

Os combustíveis fósseis são, hoje em dia, uma fonte de energia esgotável, que causam danos incontáveis ao meio ambiente mediante o aumento da população mundial. O diesel fóssil, por exemplo, é muito poluente e rico em diversos compostos poluidores, como o dióxido de enxofre (SO₂), que é liberado na queima do combustível (BASTOS et al., 2015). Diante deste cenário, vários grupos de pesquisadores no Brasil e no mundo desenvolveram o biodiesel, que, segundo Sauer et al., 2006, é produzido a partir da biomassa, ou seja, óleos vegetais e gordura animal que pode ser substituído ou adicionado ao diesel fóssil sem precisar modificar os motores automobilísticos.

Essa fonte, renovável e biodegradável, é uma das várias bioenergias disponíveis no meio ambiente que minimiza os efeitos causados pelos produtos derivados do petróleo, o qual é a base atual e tecnológica que mantém o estilo de vida rural e urbano contemporâneo. Entretanto, as energias renováveis já se mostram capazes de sustentar a economia mundial de várias maneiras.

Atualmente, no Brasil, o óleo de soja é a principal fonte de matéria-prima para a produção de biodiesel, tanto que disponibiliza uma grande parcela de terras para o cultivo de oleaginosas, fazendo dele um dos países pioneiros para a produção de biodiesel. Entretanto, assim como outros países, o Brasil também está enfrentando problemas tecnológicos no cultivo e produção do biocombustível (MORAIS, 2012).

Os óleos vegetais podem ser encontrados nas sementes das plantas e em algumas polpas de frutas, uma vez que, o óleo é rico em glicerídeos e outros lipídeos. Os ácidos graxos dos óleos vegetais diferem-se em algumas propriedades funcionais, como o ponto de fusão, o calor e os pesos específicos, além da viscosidade, a solubilidade, a reatividade química e a estabilidade térmica (BILICH e DA SILVA, 2006).

O maior benefício no uso do biodiesel advém a partir da sua produção, que é inteiramente produzida por fontes renováveis de matérias-primas naturais, o que contribui para a diminuição do impacto do efeito estufa e a dependência da sociedade moderna ao petróleo. Porém, apesar do biodiesel ter extraordinários efeitos na economia mundial, ele ainda apresenta resultados negativos quando relacionados à proteção dos ecossistemas. Ainda assim, o cultivo de oleaginosas destinadas a produção de biodiesel está cada vez mais acelerado e expansivo no mercado interno e externo, devido ao elevado preço do petróleo no mercado mundial e a pressão internacional de vários pesquisadores ambientalistas (TRZECIAK et al., 2008).

Perante tal realidade, o Brasil criou o Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel no Brasil (PNPB), que tem como propósito a implementação sustentável, técnica e econômica da produção e uso do biodiesel, com destaque na inclusão da agricultura familiar e no desenvolvimento regional, gerando emprego e renda (SILVA, 2013).

Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo em adições ao diesel de petróleo (2% ou 5%) ou puro (B100), resultará em uma redução significativa nas emissões de materiais particulados, compostos sulfurados e demais gases que contribuem para o efeito estufa (RAMOS et al., 2003).

2.2 MATÉRIAS-PRIMAS NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

Todas as regiões do Brasil apresentam um grande potencial para produção de espécies oleaginosas, sendo elas plantas nativas ou manejadas, afinal o Brasil é um país de clima tropical que proporciona tamanha disponibilidade e diversidade de flora.

Os óleos vegetais se destacam frente as várias fontes disponíveis para a geração de energias limpas e ecologicamente corretas, característica essa ocasionada em virtude de as propriedades serem bastantes similares ao diesel fóssil. Além disso, o interesse econômico e social também influencia para sua crescente demanda com a agricultura familiar, disponibilizando melhores condições de vida para famílias pobres em diversas regiões do Brasil (SALLET e ALVIM, 2011).

Dentre as principais fontes oleaginosas mais utilizadas no Brasil, destacam-se a soja, o pinhão manso, a mamona, o dendê, o girassol e a canola, uma vez que proporcionam bons rendimentos em termos de ácidos graxos no óleo vegetal, e, devemos ressaltar, pela facilidade de cultivo e extração. No entanto, as matérias-primas citadas na sua maioria pertencem a cadeia alimentar, dificultando sua propagação no mercado industrial (RIBEIRO; STROPARO; SOUZA, 2015).

Analisando a diversidade de fontes vegetais e animais que podem gerar biodiesel, resalta-se a *Moringa Oleífera*, como uma planta muito versátil e altamente utilizada na alimentação humana, forragem, medicina popular, condimento, indústria de cosmético, combustível, produção de papel e no tratamento de água (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2013).

2.2.1 MATÉRIA-PRIMA (MORINGA OLEÍFERA LAM).

A família Moringaceae é composta apenas de um gênero (*Moringa*), no entanto possui 14 espécies conhecidas, medindo de 10 até 12 metros de altura. Nativa da Índia, África, Madagascar e Arábia, são árvores arbóreas (FIGURA 1) de crescimento rápido, caducifólias, com casca de cor clara e seu fruto é seco (SANTANA et al., 2010).

FIGURA 1- FOTOGRAFIA DA VAGEM E SEMENTE DE MORINGA.



FONTE: Autora (2016).

A Moringa distingue-se das outras oleaginosas por ser bastante resistente à seca, podendo ser cultivada em regiões áridas e semiáridas, as quais possuem moderadas precipitações. No Brasil, ela é amplamente encontrada na região Nordeste, principalmente nos estados do Maranhão, Piauí e Ceará (OLIVEIRA JÚNIOR et al., 2013).

A árvore (FIGURA 2) possui diferentes subprodutos: vagens, folhas, flores, raiz e sementes, os quais podem ser empregados em nutrição, agricultura, indústrias farmacêutica, cosmética e alimentícia, e, até mesmo, como lubrificante e biocombustível.

FIGURA 2- FOTOGRAFIA DA MORINGA OLEÍFERA NA UNIVERSIDADE DO ESTADO DO RIO GRANDE DO NORTE/ UERN



FONTE: Autora (2016).

O óleo (TABELA 1) extraído de suas sementes apresenta alta resistência à oxidação e contém elevados teores de ácidos graxos insaturados, especialmente o Oleico (78%) sendo por isso avaliada para produção de biodiesel (PEREIRA, 2011). A partir da biomassa (matéria verde) da Moringa, é possível extrair outros tipos de energia, além do biodiesel, como por exemplo, o Biogás e Bioetanol.

TABELA 2- COMPOSIÇÃO QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA.

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

FONTE: Adaptada de SANTANA et. al., (2010).

Segundo Foidl et.al (2001) o rendimento do Biogás da Moringa é duas vezes maior que a folha da beterraba, está, amplamente empregada na produção de Biogás. Para produção de Bioetanol, o açúcar e o amido contido na folha da Moringa são extraídos por prensagem mecânica e usado para produção de álcool, estudos como o de Foidl e Mayorga (2000) mostram que a Moringa pode produzir 8.400L/ano de álcool em 1 hectare.

2.3 SÍNTESE DO BIODIESEL

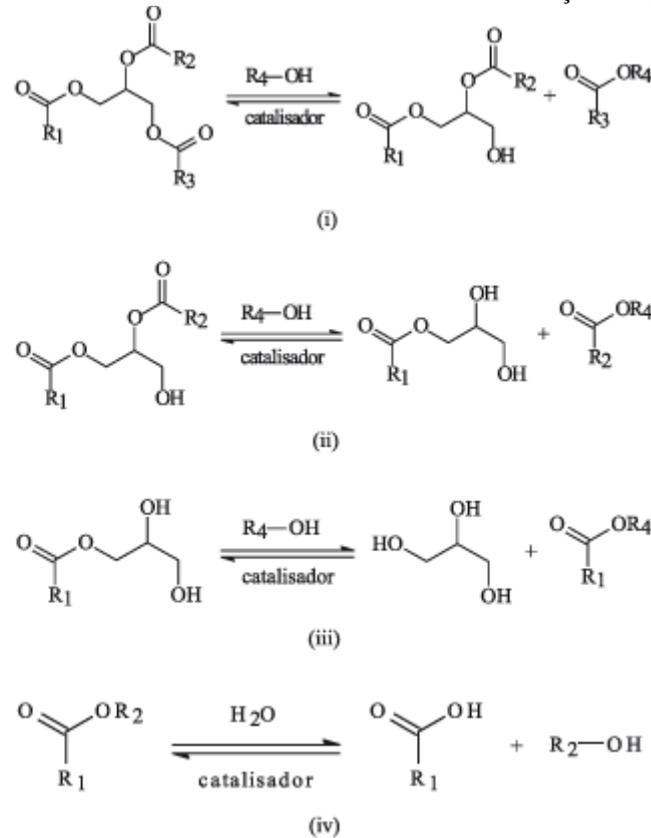
As propriedades físico-químicas do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a obtenção do biocombustível. O preço para comercialização também vai depender dos métodos usados para a obtenção do biodiesel, tais como o tipo de colheita, o transporte, a extração do óleo, a filtração do óleo, o aquecimento, a mistura de catalisadores, a transesterificação, a separação de coprodutos, a lavagem e o armazenamento (PEREIRA, 2011; ZUNIGA et al., 2011).

2.3.1 REAÇÕES DE TRANSESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

As reações de transesterificação têm como função alterar a estrutura molecular do óleo vegetal, transformando-a igual ao óleo diesel, inclusive em suas propriedades físico-químicas que irá permitir o uso em automóveis (ARANSIOLA et al., 2014). A reação acontece entre um

lipídio com um álcool, na presença de um catalisador, para produzir um éster (FIGURA 3) e um coproduto, o famoso glicerol, usado nas indústrias em diversos produtos.

FIGURA 3- ETAPAS PARA O PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL.



FONTE: SUAREZ, et al. (2007).

O processo é uma sequência de três reações reversíveis e consecutivas, entre o óleo vegetal, álcool e o catalisador, onde os monoglicerídeos e os diglicerídeos são os agentes intermediários. A proporção de reação na transesterificação é de 3 mols de álcool para cada mol de óleo vegetal. Contudo, na prática é sempre recomendado utilizar o álcool em excesso, pois percebe-se que a um aumento no rendimento dos ésteres, afinal a reação irá se deslocada para o lado do produto favorecendo assim a formação do produto (FERRARI; OLIVEIRA; SEABIO, 2005).

Para que a reação ocorra, é preciso que algumas variáveis sejam estabelecidas, para um melhor rendimento e qualidade do produto final. O tipo de álcool, sua proporção e a escolha do catalisador que melhor se adequa a reação, inclusive a sua quantidade, são fatores que alteram o produto final. Esse processo precisa ocorrer em uma determinada temperatura, que irá ser

estabelecida pelo tipo de óleo a ser usado, com a correta agitação da mistura para todos os reagentes interagirem e assim formar os produtos (GOMES, 2015).

O uso do catalisador na transesterificação é indispensável, ela pode ocorrer tanto em meio básico como em meio ácido, contudo, alguns estudos indicam que em meio alcalino a reação é processada de maneira mais rápida do que em meio ácido, tendo um rendimento mais satisfatório, e diminuindo a corrosão dos equipamentos e da utilização de reagente para diminuir a acidez do produto (ARANSIOLA et al., 2014).

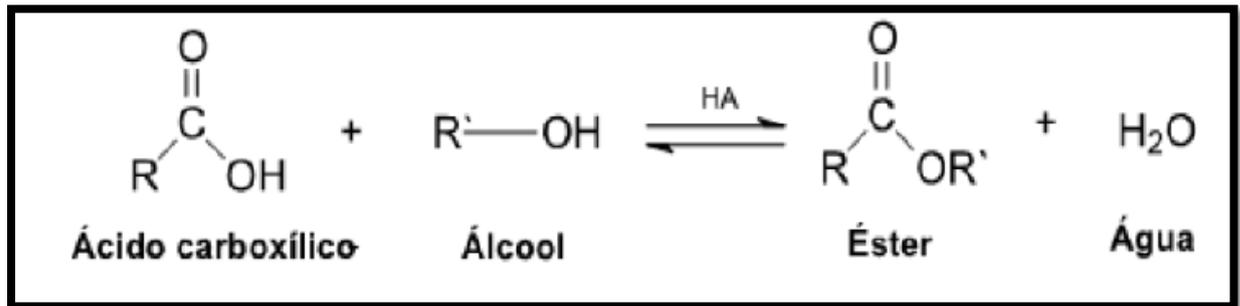
Os catalisadores alcalinos mais utilizados na produção do biodiesel são: hidróxido de potássio (KOH) e hidróxido de sódio (NaOH). Esses catalisadores apresentam eficiência comprovada no meio acadêmico. Geralmente, nessas reações são utilizados álcoois de cadeia curta como, por exemplo, o metanol, etanol e propanol, entre tantos outros. Cada álcool é escolhido de acordo com o produto que se deseja obter (FREEDMAN; BUTTERFIELD; PRYDE, 1984).

No meio destes, o etanol e o metanol são os mais empregados na reação de transesterificação, pois apresentam características superiores ao demais álcoois como por exemplos, são praticamente isentos de água e por possuir uma cadeia pequena, possui uma maior polaridade, facilitando a reação entre os reagentes envolvidos (GALVÃO, 2013). Além disso, o etanol e o metanol são economicamente baratos, além do fácil acesso e de serem obtidos por fontes renováveis, sendo dessa maneira, ecologicamente correto, além de gerar um valor econômico para o país.

2.3.2 REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO NA PRODUÇÃO DO BIODIESEL

A reação de esterificação, diferentemente da transesterificação, consista na reação entre uma ácido graxo reagindo com um álcool de cadeia curta, etanol ou metanol, e um catalisador, obtendo como produto final, o biodiesel, um éster, e como subproduto a água como é mostrado na (FIGURA 4).

FIGURA 4 - REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO DO BIODIESEL.



FONTE: PRADO, 2011.

Na produção da esterificação do biodiesel, o óleo vegetal, oriundo das oleaginosas ou gordura animal, deve ser adicionado ao álcool, na presença do catalisador, em meio a uma temperatura e agitação constante. A presença de água no produto final, pode originar o desequilíbrio da reação, deslocando-a no sentido inverso, ocorrendo assim, a formação da hidrólise, ou seja, formação de ácidos graxos, saponificando a reação e ocasionando a diminuição do rendimento da reação do biodiesel (LORA e VENTURINI, 2012).

2.4 FATORES QUE INFLUENCIAM AS REAÇÕES DE ESTERIFICAÇÃO E TRANSESTERIFICAÇÃO

2.4.1 TIPOS DE FORNECIMENTO DE ENERGIA

2.4.1.1 Aquecimento tradicional

Este tipo de aquecimento, hoje em dia ainda é o mais utilizado na produção do biodiesel, pois não requer uma megaestrutura para seu correto funcionamento. A produção em pequena escala, geralmente as que ocorre em laboratório, onde são utilizadas chapas aquecedoras, mantas aquecedoras ou até banhos maria, afinal, o importante é manter a temperatura constante durante toda a reação, que pode durar mais de 24 horas (SANSEVERINO, 2002).

2.4.1.2 Micro-ondas

Uma nova metodologia atualmente bastante empregada na produção do biodiesel é o micro-ondas, a qual consiste em uma radiação eletromagnética, de frequência entre 300 MHz e 300 GHz, com um comprimento de ondas entre 1 m e 1 mm. A energia proveniente de micro-ondas é uma fonte de energia que produz calor dentro das moléculas nos materiais processados, esse calor muda o campo elétrico, que interage com os dipolos moleculares e íons carregados, gerando uma rotação mais rápida as moléculas, dissipando mais rapidamente o calor entre as moléculas de forma homogênea devido ao atrito molecular. A irradiação eletromagnética acelera a reação, diminuindo o tempo de reação e aumentando o rendimento do produto final, que ocasiona uma melhor qualidade se comparado ao demais métodos convencionais (HAMAMOTO, 2011).

O aquecimento induzido pela irradiação é diferente do convencional, pois a energia fornecida por micro-ondas é transformada diretamente em calor dentro do material, por meio da interação entre as moléculas e átomos no campo eletromagnético, o que permite o total aquecimento da solução, gerando o fluxo constante de calor invertidos (convecção), se comparado ao aquecimento tradicional, que aquece primeiramente a superfície do material por meio da condução e distribui o calor (PRADO, 2011).

2.4.1.3 Ultrassom

As ondas ultrassônicas são ondas mecânicas que apresentam frequências superiores a 16 KHz, frequência audíveis para o ser humano. Sua propagação através da matéria pode variar vários metros por segundo no ar, até milhares metros por segundo se em sólidos. Em soluções aquosas, sua velocidade pode chegar a uma ordem de 1500 (m/s). Nas ondas ultrassônicas, o seu fornecimento de energia, é chamado de cavitação, meio em que as ondas se propagam formando bolhas ou cavidades que impulsiona uma enorme turbulência, gerando calor e pressão ao reagente que formam a reação (DANTAS, 2006).

No processo de reação de um ultrassom as cavitações fornecem energia as moléculas, aumentando a miscibilidade entre todos os reagentes envolvidos na reação. Essa implosão de

bolhas no meio reacional, diminui o tempo de reação e a quantidade de reagentes no processo, aumentando o rendimento e seletividade da reação. (ZANATTA E ROSA, 2014).

As ondas podem ser caracterizadas em alta ou baixa potência. O ultrassom de alta potência provoca modificações físicas e químicas na amostra que se esteja reagindo, é exatamente essa que é a mais utilizada no processo de produção do biodiesel, pois necessitasse que haja mudança na estrutura molecular dos reagentes, ou seja, ocorra uma transformação química. O ultrassom de baixa potência é utilizado apenas para testes em que não haja transformação química nas amostras.

O uso do ultrassom no processo de produção do biodiesel está relacionado às ondas de choque, que age sobre o campo acústico do meio material, o que aumenta a interação entre as moléculas do sistema promovendo uma transferência de massa no interior da reação mais efetiva e rápida.

Atualmente existem duas hipóteses que buscam explicar a quantidade de energia associada ao uso do ultrassom. A mais aceita atualmente, é a teoria do chamado “ponto quente”, que se refere a formação das bolhas de cavitação, que gera o aumento da temperatura e consequentemente a liberação e dispersão do calor. A segunda teoria, diz que a liberação de energia é consequência da implosão das bolhas e sua fragmentação, que forma fortes campos elétricos devido a sua fragmentação. As duas teorias, se baseiam-se na criação de bolhas de cavidades, que quando aquecidas implodem e liberam uma grande quantidade energia, distribuindo por igual a reação. Por todas essas vantagens, o uso do ultrassom tem ganhado grande destaque na produção do biodiesel (BRITO, 2011).

2.4.1.4 Catalisadores

A presença de catalisadores na síntese de biodiesel é de fundamental importância para o sucesso da reação, esses se diferenciam em ácidos, básicos, homogêneos ou heterogêneos. A escolha do tipo do catalisador vai depender do tipo de óleo usado na reação, pois um óleo com grande quantidade de ácidos graxos livres (AGL) precisará utilizar um catalisador ácido para neutralizar esse excesso, e quando o teor de AGL for baixo, utilizara um catalisador básico (VEIGA, 2009).

2.4.1.5 Catálise homogênea

Os processos catalíticos homogêneos fazem uso constante do catalisador ácido sulfúrico (H_2SO_4) em suas reações. Porém, o uso de catalisadores homogêneos e ácidos causam alguns problemas, seja ele ambiental bem como o descarte incorreto e a corrosão dos equipamentos. Já os catalisadores homogêneos e básicos apresentam problemas durante a reação, como é o caso da emulsificação, saponificação, dificuldade na separação das fases na hidrólise (REIS et al, 2015). Todos esses contratempos leva a redução do rendimento do biodiesel, por isso, é importante saber a porcentagem de cada componente na reação, principalmente com sistemas homogêneos, onde a o total consumo do catalisador (VEIGA, 2009).

2.4.1.6 Catálise heterogênea

A catálise heterogênea tem ganhado destaque na síntese do biodiesel, uma vez que esta tem se mostrado propício aos processos de transesterificação do óleo vegetal e esterificação dos ácidos graxos livres (REIS et al., 2015). Isso é decorrente, da facilidade em retirar o catalisador depois que termina a reação, além claro, de reaproveitar depois o mesmo catalisador, só que em outras reações. Dessa forma, a catálise heterogênea tem ganhado importância nas pesquisas acadêmicas e no mercado de produção. Hoje no mercado existe uma variedade de catalisadores heterogêneos utilizados na produção do biodiesel, como é o caso do Iodo Sublimado, Piridínio, Nióbio (DUARTE, 2015).

2.4.1.7 Tipo de Álcool

Na reação de transesterificação o equilíbrio da reação irá depender da reatividade e da relação molar entre os reagentes. A velocidade da reação irá diminuir da seguinte maneira: álcool primário > álcool secundário > álcool terciário. Deste modo, a esterificação com álcoois terciários serão as mais lentas, comprometendo o rendimento do produto final. Dentre os dois álcoois mais utilizados, metanol e etanol, o metanol ainda é o escolhido para a reação, pois mesmo o etanol sendo mais barato e de fácil aquisição, ele apresenta alguns problemas durante a reação, como por exemplo, a presença de água que compromete a velocidade da reação e consequentemente seu rendimento, pois reduz o percentual de conversão, principalmente quando se trabalha com catalise homogênea e alcalina (FILHO, 2010).

2.4.1.8 Razão Molar (Óleo/álcool)

Para Venkatesh Kamath et. al. (2011) a esterificação e a transesterificação têm seu rendimento afetado pela temperatura, tempo de reação, concentração do catalisador e a razão molar óleo/álcool. A razão molar é um fator importante na reação, pois quando se utiliza uma razão mais elevada, o equilíbrio é deslocado no sentido dos produtos, formando assim o biodiesel, dessa maneira, hoje, se utiliza uma razão de 1:6-1:9.

2.5 MÉTODO DE CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO E BIODIESEL

2.5.1 ANÁLISE DE ESPECTROMETRIA DE INFRAVERMELHO

A espectrometria de infravermelho é uma técnica que visa determinar os principais grupos funcionais presentes nos compostos orgânicos. Na espectroscopia há uma proporcionalidade entre a quantidade de radiação absorvida em comprimentos de ondas característicos e a concentração da amostra, por isso, é usado como método quantitativo (PAVIA, 2012).

2.5.2 ANÁLISE DE RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR (RMN)

Para um químico, a técnica de ressonância magnética nuclear (RMN) é de extrema importância, até mais que a do infravermelho. Nela, vários núcleos podem ser analisados, contudo, os mais utilizados são hidrogênio e carbono. O RMN apresenta os números de átomo isótopos presente na amostra. O RMN de hidrogênio (prótons) é possível identificar cada um dos diferentes tipos de prótons existente no meio, como também obter informações a respeito da natureza de cada tipo. O núcleo de carbono, também permite identificar tais informações, contudo, o de hidrogênio é o mais utilizado. Principalmente para a reação de biodiesel, na quantificação de conversão. A união dessas duas técnicas, IV e RMN permite muitas vezes determinar uma molécula desconhecida. (PAVIA, 2012).

3 METODOLOGIA

3.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Todas as sínteses e as análises físico-químicas foram realizadas no Laboratório de Produtos Naturais (PN) e no laboratório de Catálise, Ambiente e Materiais (LACAM) da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN.

3.2 COLETA E PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Primeiramente, as sementes de Moringa foram coletadas no próprio Campus Central da Universidade do Estado do Rio Grande do Norte (UERN) - Mossoró-RN, e feitas à escolha das melhores sementes, em seguida colocadas na estufa para secagem durante 24 horas a uma temperatura de 105 °C. Após serem secas as sementes foram trituradas e postas em papel de filtro (FIGURA 5) para usar na extração. Esta trituração foi realizada para facilitar a penetração do solvente no material oleaginoso e aumentar o rendimento extrativo.

FIGURA 5- FOTOGRAFIA DA SEMENTE DE MORINGA TRITURADA PARA PREPARO DO CARTUCHO.

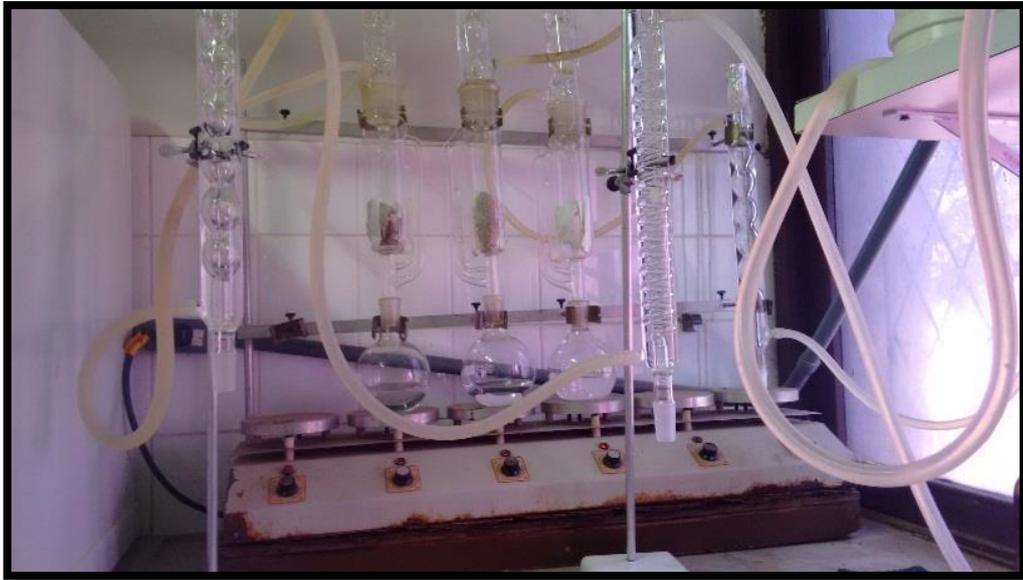


FONTE: Autora (2016).

3.3 EXTRAÇÃO DO ÓLEO DA MORINGA POR SOLVENTE (SOXHLET)

A amostra triturada e peneirada, foi transferida para um papel de filtro (previamente pesado), transformados em cartucho extrator e introduzidos no aparelho de Soxhlet (FIGURA 6).

FIGURA 6- FOTOGRAFIA DO APARELHO DE SOXHLET PARA EXTRAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA



FONTE: Autora (2016).

Inicialmente foi realizado um estudo sistemático da escolha do solvente ideal para extração, como também o tempo de extração. A escolha de diferentes álcoois foi para saber qual iria obter melhor rendimento. Os solventes utilizados foram: hexano, etanol, acetona e isopropanol. O tempo de extração foi de 24 horas na temperatura de refluxo para cada solvente. Depois de extraído o óleo, o solvente foi evaporado em um chama aquecedora, para obtenção do material lipídico. Obtido o óleo foi realizado o cálculo (EQUAÇÃO 1) de rendimento para descobrir qual solvente tinha tipo melhor rendimento.

$$\text{Rendimento \%} = (\text{Pextrato} / \text{Pmaterial}) \times 100$$

3.4 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

As análises de caracterização do óleo são regulamentadas através de métodos oficiais (TABELA 2), para a pesquisa, apenas foram realizados o índice de acidez e o índice de saponificação.

TABELA 2 - MÉTODOS E NORMAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO ÓLEO DE MORINGA.

Análises	Métodos
Índice de Acidez	AOCS Ca-5a-40
Índice de Saponificação	NBR 14854

FONTE: PEREIRA, (2011).

3.4.1 ÍNDICE DE ACIDEZ

O índice de acidez é definido como o nº de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar 1 grama de ácido livre da amostra, revelando assim uma característica importante o estado de conservação do óleo. Números elevados de acidez caracteriza o óleo como impróprio para a alimentação ou produção de biocombustíveis.

3.4.1.1 Procedimento

Pesou-se 2 g da amostra em um Erlenmeyer e adicionou-se 25 mL de solução de éter – álcool (2: 1) previamente neutralizada com uma solução de hidróxido de sódio 0,1 N. Em seguida, adicionou-se 5 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se com solução de NaOH 0,1 N até atingir a coloração rósea. Esse procedimento foi realizado em triplicata.

3.4.1.2 Cálculos

Índice de acidez: $V \times FC \times 5,61 / P$

- ❖ Em que: V = número de mL de solução de hidróxido de sódio a 0,1 N gasto na solução;
- FC= fator da solução de hidróxido de sódio; P = número de gramas da amostra.

3.4.2 ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação, baseia-se na quantidade de hidróxido de potássio requerido para saponificar uma grama de óleo.

3.4.2.1 Procedimento

Pesou-se 2 g da amostra em um erlenmeyer e adicionou-se 20 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio a 4 %. Em seguida, o Erlenmeyer foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido até ebulição branda, durante 30 minutos. Logo após, adicionou-se 2 gotas de indicador fenolftaleína e titulou-se a quente com ácido clorídrico 0,5 N até o desaparecimento da cor rosa.

3.4.2.2 Cálculos

Índice de saponificação = $V \times FC \times 28 / P$

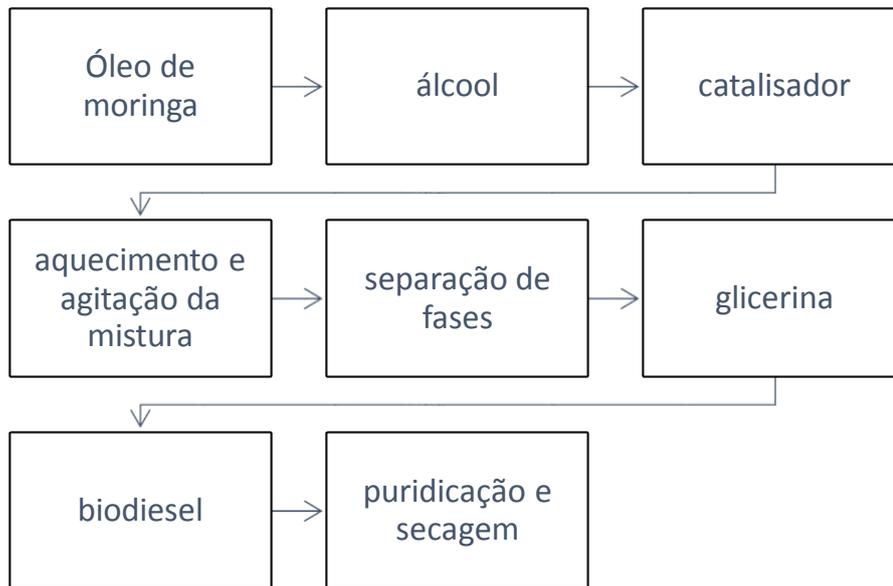
- ❖ Em que: V = diferença entre os números de mL do ácido clorídrico 0,5 N gastos nas duas titulações; f = fator de ácido clorídrico 0,5 N; P = número de gramas da amostra.

3.5 PROCESSO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

3.5.1 PROCEDIMENTO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

A reação de esterificação foi realizada na razão molar 1:6 (óleo: álcool), adicionando 10% de catalisador. O processo de produção do biodiesel pode ser representado através do fluxograma abaixo (FIGURA 7). Nele está descrito todas as etapas que o trabalho foi submetido, para extração do óleo até a produção do Biodiesel.

FIGURA 7- FLUXOGRAMA DAS ETAPAS DA PRODUÇÃO DO BIODIESEL.



FONTE: Autora (2017).

As reações realizadas foram de esterificação pela rota metílica, através da catálise homogênea e heterogênea, para comparação dos rendimentos. Os catalisadores utilizados foram o Iodo sublimado, Nióbio amorfo, Nióbio calcinado nas temperaturas de 550°C, 650°C e 750°C, Ácido Sulfúrico e Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio. Foram realizadas duas reações de esterificação, uma assistida por ultrassom e outra no micro-ondas, na razão molar de 6:1 de álcool/óleo.

3.5.2 HIDRÓLISE BÁSICA/ ESTERIFICAÇÃO

3.5.2.1 Processo de saponificação do óleo

- ❖ Em um balão de fundo redondo, pesou-se 5,0g do óleo de moringa em 10 mL de metanol;
- ❖ Adicionou-se 50 mL de uma solução alcóolica de hidróxido de sódio a 10% no balão;
- ❖ Adaptou-se o condensador de refluxo e aqueceu-se a mistura reacional até a ebulição da durante 30 minutos;
- ❖ Após a saponificação, desligou-se o sistema, deixando esfriar a mistura reacional.

3.5.2.2 Separação do material insaponificável

- ❖ Destilou-se cerca de 70% do metanol presente na mistura reacional;
- ❖ Adicionou-se um volume de água destilada, em seguida, realizou-se a separação da fração insaponificável através do processo de partição líquida com éter etílico (3x60mL) em um funil de separação;
- ❖ Reuniu-se todas as frações etéreas, lavou-se com água destilada, separando a fase orgânica;
- ❖ Logo em seguida, submeteu-se á secagem com Na_2SO_4 anidro durante 15 minutos;
- ❖ Filtrou-se e destilou-se o éter, e transferiu-se para um frasco para calcular o rendimento.

3.5.2.3 Obtenção dos ácidos graxos

- ❖ Submeteu-se a fração aquosa obtida no item anterior a uma solução de HCl 10% até pH 4 para liberação dos ácidos graxos;
- ❖ Transferiu-se para um funil de decantação, adicionando-se 50 mL de éter etílico, agitando com movimentos lentos para não emulsionar;
- ❖ Separar a fase etérea (orgânica), lavar com água destilada para remover o enceso de ácido e, em seguida, dessecou-se com sulfato de sódio anidro por 15 minutos;
- ❖ Filtrou-se, deixando evaporar o solvente;
- ❖ Pesou-se o material para cálculo do rendimento final.

3.6 METILAÇÃO NO MICRO-ONDAS

Pesou-se 100 mg de ácido graxo em um balão de fundo redondo. Adicionou-se 50 mL de metanol e 20% dos catalisadores. Acoplou-se a bolão no aparelho de micro-ondas e deixou a reação reagir por 5 minutos (FIGURA 8).

FIGURA 8- FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE MICRO-ONDAS NO LABORATÓRIO LACAM.



FONTE: Autora

Decorrido o tempo reacional, deixou-se esfriar a mistura reacional e logo depois diluiu-se com água destilada e extraiu-se a fase aquosa com éter etílico. Secou-se a fase orgânica com sulfato de sódio anidro. Evaporou-se o solvente à vácuo e depois calculou-se o rendimento.

3.7 METILAÇÃO NO ULTRASSOM

Pesou-se 100 mg de ácido graxo erlenmeyer. Adicionou-se 50 mL de metanol e 20% dos catalisadores. Acoplou-se o erlenmeyer no aparelho de ultrassom (Lavadora Ultra-Sonica Plus 3LD) (FIGURA 09) e deixou a reação reagir por 40 minutos.

FIGURA 09- FOTOGRAFIA DO SISTEMA DE ULTRASSOM NO LABORATÓRIO DE PN.



FONTE: Autora

O produto (biodiesel) foi separado por filtração e seco com sulfato de sódio anidro por 10 minutos, para a remoção da água. Evaporou-se em uma chapa aquecedora e depois calculou-se o rendimento.

3.8 CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL

As propriedades físico-químicas foram realizadas em triplicatas e seus valores médios (média aritmética das medidas) comparados com as normas pré-estabelecidas pelo Relatório técnico da ANP n°1/2008. A seguir algumas propriedades físico-químicas que foram analisadas conforme a TABELA 3:

TABELA 3: MÉTODOS E NORMAS UTILIZADAS PARA CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA DO BIODIESEL

Análises	Métodos
Índice de Acidez	AOCS Ca-5a-40
Índice de Saponificação	NBR 14854

FONTE: PEREIRA, (2011).

3.9 ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (IV)

Os espectros de absorção na região do infravermelho foram obtidos em um espectrômetro com varredura entre 4000 a 500, transformada de Fourier, em filme de CHCl_3 para líquidos, em parceria com a Universidade Federal do Mato Grosso do Sul (UFMS) no departamento de Química.

3.10 RESSONÂNCIA MAGNÉTICA NUCLEAR DE H^1 e C^{13}

Os espectros de RMN H^1 e C^{13} foram obtidos em parceria com a Universidade Federal de Pernambuco (UFPE), departamento de química orgânica. Empregadas as frequências de 300 MHz para os espectros, a referência interna foi a partir do sinal de TMS e dos sinais relativos ao hidrogênio residual do solvente (CDCl_3).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos da síntese da extração do óleo da Moringa, como também da caracterização físico-química do óleo e do biodiesel, e das análises de Espectroscopia na Região do Infravermelho (IV) e da Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN – 1H).

4.1 ANALISE DO RENDIMENTO DO ÓLEO DE MORINGA COM DIFERENTES SOLVENTES.

O rendimento do óleo extraído das sementes de Moringa pode ser observado na (TABELA 4). Percebe-se que o teor de óleo foi diferente estaticamente para todos os solventes utilizados, e o hexano apresentou maior eficiência na extração, com um rendimento de 26,77%, seguido da acetona com 20,19%.

TABELA 4- RENDIMENTO DAS EXTRAÇÕES COM DIFERENTES SOLVENTES.

Álcool	Rendimento %
Hexano	26,77%
Etanol	11,24%
Acetona	20,19%
Isopropanol	16,54%

FONTE: Autora.

Para Akaranta e Anusiem (1996), o solvente hexano é o mais utilizado nas extrações químicas, devido a suas propriedades de seletividade e solubilidade, com também, praticidade em recuperar o solvente depois do processo.

As extrações realizadas com os solventes etanol e isopropanol apresentaram um baixo rendimento, ocasionado possivelmente pela baixa seletividade dos solventes com a planta estudada. Também apresentou coloração mais escura e presença de gosma e incrustações, comprometendo a qualidade do óleo.

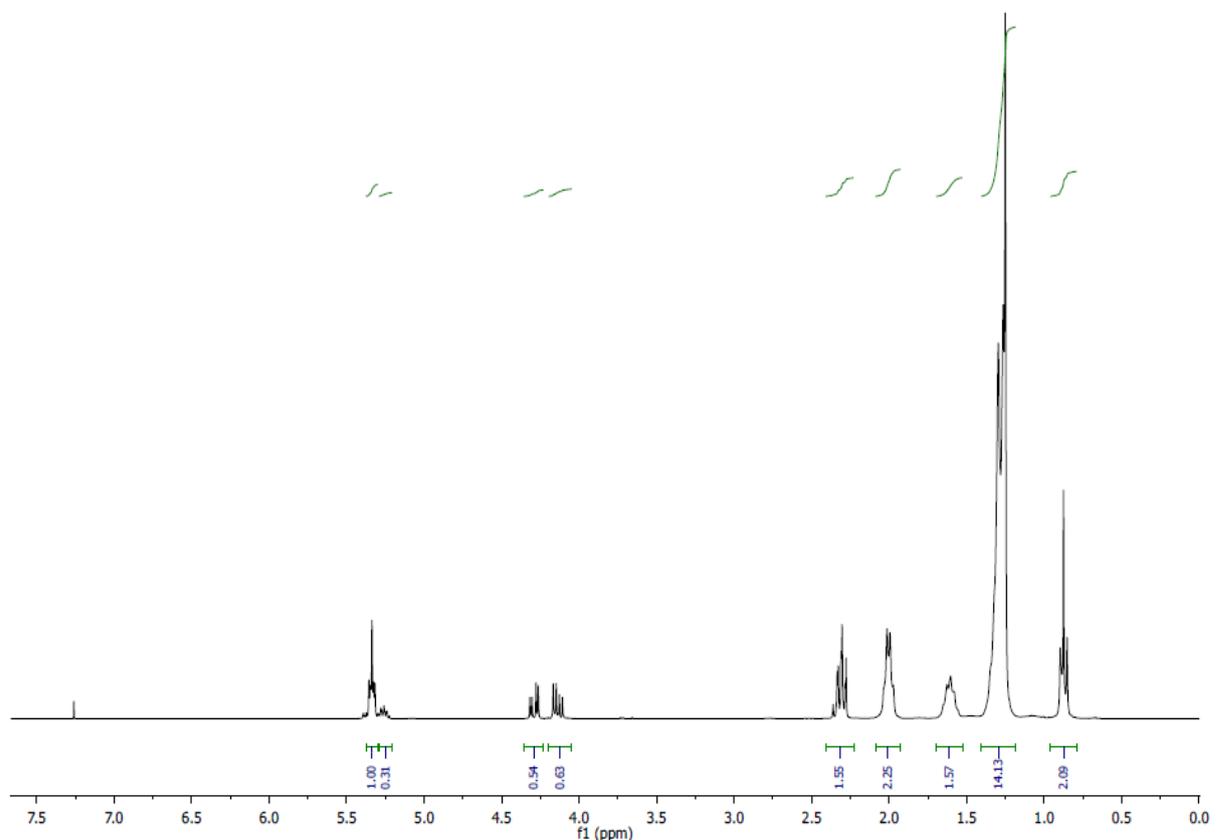
No estudo de Pereira (2009), o óleo de pinhão-manso extraído com os solventes etanol e isopropanol apresentaram os mesmos problemas, confirmando assim, que o solvente não é apropriado para extrações químicas de óleo vegetal.

De modo geral, outros pesquisadores mostraram suas experiências com as extrações do óleo de Moringa. Para Andrade et.al (2009), em um período de 2 horas obteve um rendimento

de 44,6% com o solvente hexano. Ayerza (2011), Mani et.al. (2007) e Silva *et al* (2009) fizeram extração com os solventes hexano e acetona e obtiveram médias acima de 40% de teor de óleo.

Dessa forma, conclui-se que a variação entre os rendimentos encontrados no presente estudo ao da literatura é em virtude da variação da planta, local e estação que foi realizado a coleta, clima, fluxo de água, entre outros fatores podem ter influenciado na quantidade e qualidade do óleo. Na (FIGURA 10) pode ser observado o espectro de RMN H^1 para o solvente hexano.

FIGURA 10- ESPECTRO DE RMN H^1 DO ÓLEO DE MORINGA COM O SOLVENTE HEXANO.



FONTE: Autora

No espectro de RMN de prótons (FIGURA 10) é possível observar os seguintes sinais: 0,60 – 0,80ppm; 1,20 – 1,40ppm; 1,60 – 1,80 ppm; 1,90 – 2,10 ppm; 2,30 – 2,40 ppm (multipletto) referentes aos protons de CH de metilenos de metilas. Em 4,10 – 4,30 ppm e 5,30 – 5,40 ppm (multipletos) referentes aos prótons CH de duplas ligações, típicos dos triglicerídeos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DE MORINGA

O índice de acidez é um dado importante, pois fornece informações no que diz respeito a conservação do óleo. Na (TABELA 5) é possível observar o alto índice obtido para o óleo de Moringa, isso quer dizer, que, os ácidos graxos livres presente no óleo está sofrendo processo de hidrólise, oxidação ou fermentação, alterando a concentração de íons de hidrogênio (Azevêdo, 2013), ocasionando a deterioração do óleo, comprometendo sua qualidade e estabilidade para utilização. Dessa forma, a partir das análises realizadas, verificou-se que o índice de acidez obtido no óleo investigado apresenta valor acima do limite máximo permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA).

TABELA 5- RESULTADO PARA O ÍNDICE DE ACIDEZ E SAPONIFICAÇÃO NO ÓLEO DE MORINGA.

Análises	Resultado	Literatura (SANTANA et. al, (2010))	Limite permitido pela ANVISA
Índice de Acidez	1,56 mgKOH/Kg	6,22 mgKOH/Kg	0,3 mgKOH/Kg
Índice de Saponificação	153,45 mgKOH/Kg	181,58 mgKOH/Kg	–

FONTE: A autora.

O índice de saponificação avalia e quantifica a presença de ácidos graxos com baixo peso molecular. Quanto menor o peso molecular do ácido graxo, maior será o índice de saponificação, ou seja, mais adequado será o óleo para utilização (COSTA-SINGH; BIITENCOURT; JORGE, 2012).

No presente trabalho o resultado obtido foi inferior ao encontrado na literatura para o óleo de Moringa, isso pode ser justificado devido às condições de armazenamento da amostra: exposição a luz, alterações de temperatura, contato com o oxigênio, contaminação decorrida do ambiente, entre outras. Contudo, o valor do índice obtido na amostra de óleo apresenta-se dentro dos limites determinados pela ANVISA, o definindo apto a utilização.

4.3 RENDIMENTO DO BIODIESEL DE MORINGA

O biodiesel metílico de Moringa obtido nesse trabalho apresentou um teor de ésteres de 92,94% para a reação com o catalisador iodo sublimado, indicando que houve uma satisfatória conversão em ésteres. O iodo sublimado vem sendo utilizado nos processos de obtenção de biodiesel, devido a simplicidade na operação da reação, baixa toxicidade, fácil aproveitamento e

rendimentos elevados, pois ele atua como ácido de Lewis, doando pares de elétrons para que a reação ocorra (RAMALINGA et al., 2002).

Na (TABELA 6), observa-se os rendimentos para os demais catalisadores, utilizados nesse ensaio. Os rendimentos dessas conversões poderiam ser melhorados com a otimização dos parâmetros de reação, como por exemplo, a quantidade de álcool, a quantidade de catalisador, velocidade de agitação e temperatura.

TABELA 6- RENDIMENTO DOS CATALISADORES HETEROGÊNEOS E HOMOGÊNEOS.

Catalisador	Rendimento %
Iodo sublimado	92,94%
Óxido de Nióbio natural	52,68%
Óxido de Nióbio calcinado a 550°C	60,67%
Óxido de Nióbio calcinado a 650°C	62,12%
Óxido de Nióbio calcinado a 750°C	89,05
Ácido sulfúrico	61,75%
Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio.	74,74%

FONTE: Autora.

Para o Óxido de Nióbio (Nb_2O_5), observa-se que sua atividade catalítica aumenta quando submetido a um pré-tratamento térmico (550°C até 750°C), pois aumenta a sua força ácida, ativando sua ação catalítica, e conseqüentemente, melhorando sua taxa de conversão. Dessa forma, comprova-se a eficiência do nióbio como catalisador, devido a seu caráter ácido e disponibilidade, pois o Brasil detém em seu território uma reserva de Nióbio enorme (LACERDA JÚNIOR, 2008).

Já o processo catalisado por ácido sulfúrico, apresentou um rendimento de 61,75%. Essa conversão é vantajosa pois apresentou um alto rendimento graças a sua característica de se apresentar como um ácido de Brönsted-Lowry². Contudo, essa reação requer altas temperaturas e seu tempo reacional é mais lento que os demais catalisadores (PIETRE, 2006).

Conforme os resultados, conclui-se que o p-toluenosulfonato de piridínio obteve bom desempenho como catalisador homogêneo e ácido, apresentando um rendimento de 74,74%. Dessa forma, mesmo sendo um catalisador homogêneo, é possível sua reciclagem, minimizando os impactos ambientais.

² Na teoria de Brönsted-Lowry um ácido pode atuar como uma base, o conceito de ácido e base é relativo: dependendo da espécie química com a qual a substância está reagindo, ela será ácida ou básica.

Deste modo, observa-se que todos os catalisadores utilizados obtiveram um bom desempenho na síntese de biodiesel, o que possibilita a Moringa ser viável para otimização do processo, podendo até ser utilizada na indústria para produção em grande escala.

4.4 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL DE MORINGA

O valor encontrado para o índice de acidez do biodiesel de Moringa (TABELA 7), foi de 23,60 mgKOH/Kg, ficando fora do valor estabelecido pela ANP. Esse valor indica que a quantidade de base usada não foi suficiente para promover a conversão de triacilgliceróis em ésteres metílicos, além de não neutralizar os ácidos graxos presente na amostra. Portanto, conclui-se que o produto está sujeito a oxidação pelo processo de hidrólise e decomposição térmica, comprometendo a qualidade da amostra.

TABELA 7- VALORES OBTIDOS DA ACIDEZ E SAPONIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Análises	Resultado	Literatura Oliveira et al (2012)	Limite permitido pela ANP.
Índice de Acidez	23,60 mgKOH/Kg	0,028 mgKOH/Kg	Máx. 0,50 mgKOH/Kg
Índice de Saponificação	198,05 mgKOH/Kg	-	-

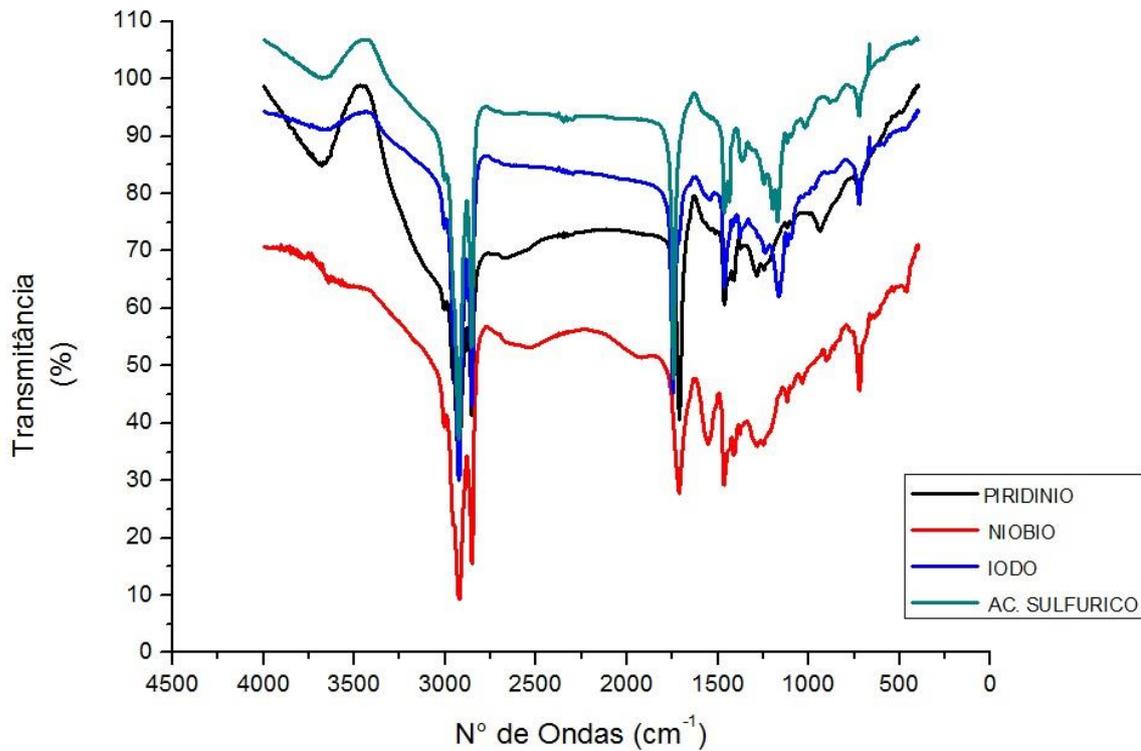
FONTE: Autora.

O índice de saponificação está de acordo com as normas e especificações da ANP. Portanto, o alto índice de acidez nesse trabalho não condiz com o estudo de Oliveira et.al (2012) sobre a Moringa que apresentou um índice dentro do limite imposto pela ANP. Nessa perspectiva, a Moringa mesmo apresentando valores acima da média, ainda é uma candidata a produção de biodiesel, pois fatores como a acidez é possível corrigir com proporções reacionais adequadas.

4.5 ESPECTROMETRIA DE ABSORÇÃO NA REGIÃO INFRAVERMELHA

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada para investigar os compostos formados no processo da reação de esterificação do ácido de moringa, a partir de suas bandas características. Para confirmar a formação do biodiesel catalisado com o Iodo, Níóbio, ácido p-toluenosulfonato de piridínio e ácido sulfúrico, realizou-se a análise na faixa de 500 a 4000 cm^{-1} , cujos espectros são mostrados na (FIGURA 11).

FIGURA 11- ESPECTRO DE INFRAVERMELHO (IV) DO BIODIESEL DA MORINGA, SOB DIFERENTES CATALISADORES UTILIZANDO O APARELHO DE ULTRASSOM.



FONTE: Autora

Os espectros indicam as vibrações dos agrupamentos presentes no biodiesel, dessa maneira pode-se definir quais são os principais agrupamentos químicos presente na amostra. As bandas presentes nos espectros mostram funções típicas 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 .

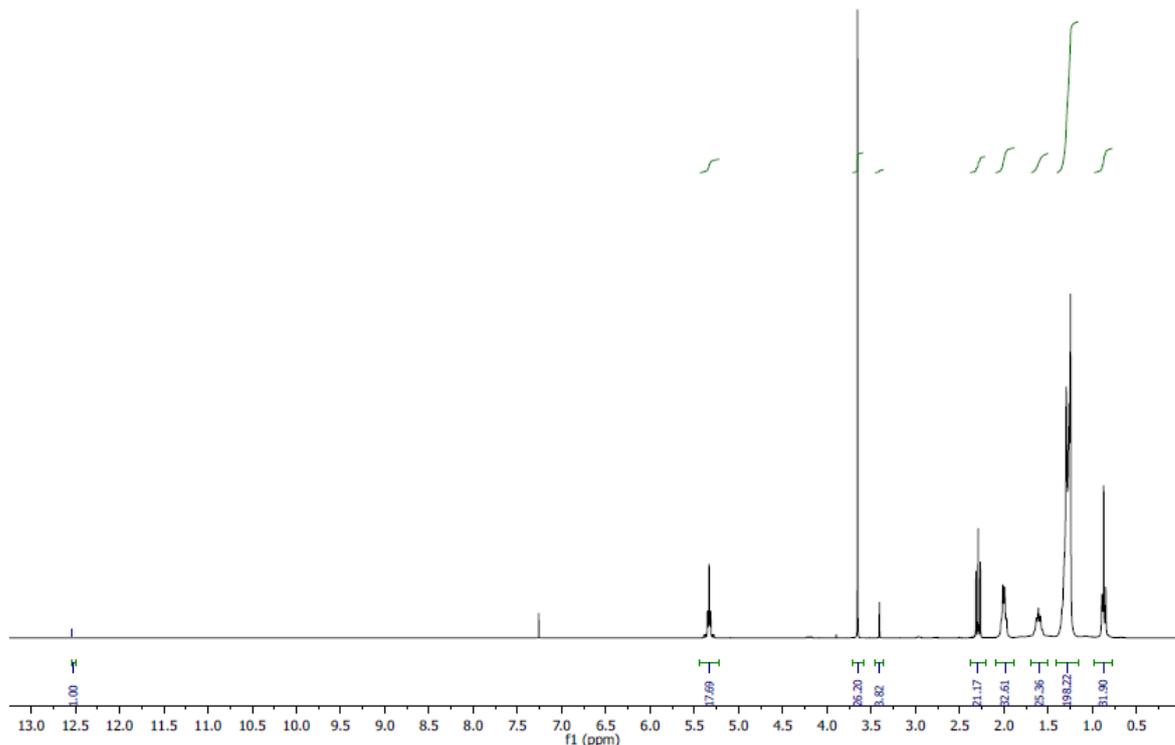
A vibração na faixa de 3010 cm^{-1} representa um estiramento de ligação C-H de carbono sp^2 . As bandas, em torno de 1745, 1245 e 1172 cm^{-1} , representam o estiramento C=O e C-O, respectivamente, sugerindo a presença dos ésteres. A presença da banda em 1.380 cm^{-1} e a banda na região de 1.245 cm^{-1} , sendo a última em maior intensidade é típico da presença de ésteres e um forte indicativo da sua formação, (PAIVA et.al 2012 e BARBOSA, 2007) confirmando que houve a produção do biodiesel de moringa com seus respectivos catalisadores.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL ESPECTROSCOPIA DE RMN H¹.

4.6.1 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR IODO SUBLIMADO

O espectro de RMN de próton para o biodiesel obtido da esterificação com o catalisado iodo sublimado utilizando o método de ultrassom, pode-se perceber na (FIGURA 12) o sinal na região de $\delta = 3,60$ ppm, corresponde ao metil éster (CH₃-O) localizado próximo ao carbono da carbonila, confirmando a formação dos ésteres metílicos.

FIGURA 12- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA POR IODO.



FONTE: Autora

Para calcular a taxa de conversão, foi usado a equação desenvolvida por Gelbard (1995), que calcula a partir dos valores das áreas integradas dos espectros.

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

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

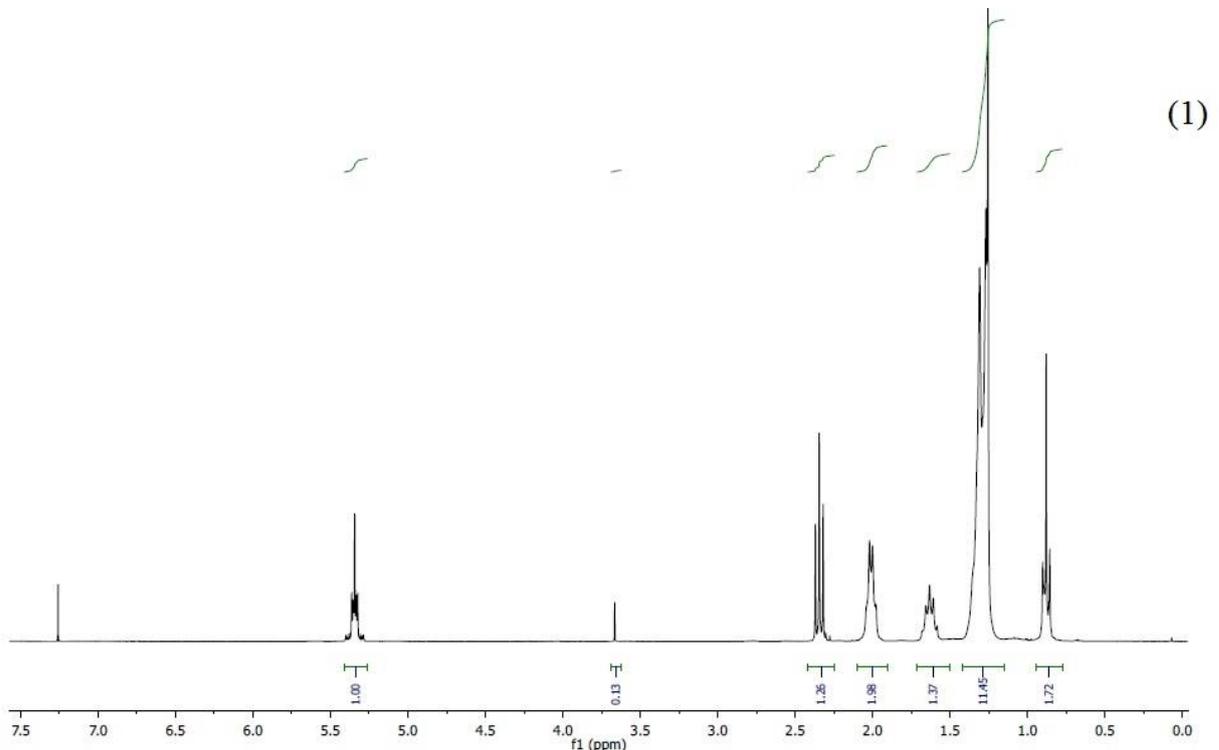
Substituindo os valores obtidos das áreas integradas do espectro na equação, obteve-se um rendimento de 82,50% para o biodiesel com o catalisador iodo sublimado. Confirmando mais uma vez o potencial do Iodo como ferramenta na utilização do biodiesel.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 26,20 / 3 \times 21,17) = 82,50\%$$

4.6.2 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H^1 DO CATALISADOR NIÓBIO

Os espectros de RMN H^1 do biodiesel com o catalisador nióbio, indicam os mesmos picos descritos anteriormente para a síntese do iodo (item 4.6.1) confirmando que houve a esterificação. Contudo, se observarmos o espectro (FIGURA 13), percebe-se que a intensidade do pico é baixa na região de $\delta = 3,60$ ppm correspondente ao metil éster (CH_3-O).

FIGURA 13- ESPECTRO DE RMN H^1 DA SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA COM O CATALISADOR NIÓBIO EM SEU ESTADO AMORFO.



FONTE: Autora.

Com base na intensidade do pico e em suas áreas integrais, a taxa de conversão do Biodiesel com o nióbio é de 6,87%. Para esse resultado devesse observar que o nióbio foi trabalhado em seu estado amorfo, ou seja, em sua estrutura não apresenta sítios ácido que

ativariam melhor a reação. Por isso recomenda-se que calcine ele para ativar os sítios ácidos, o tornando um bom catalisador.

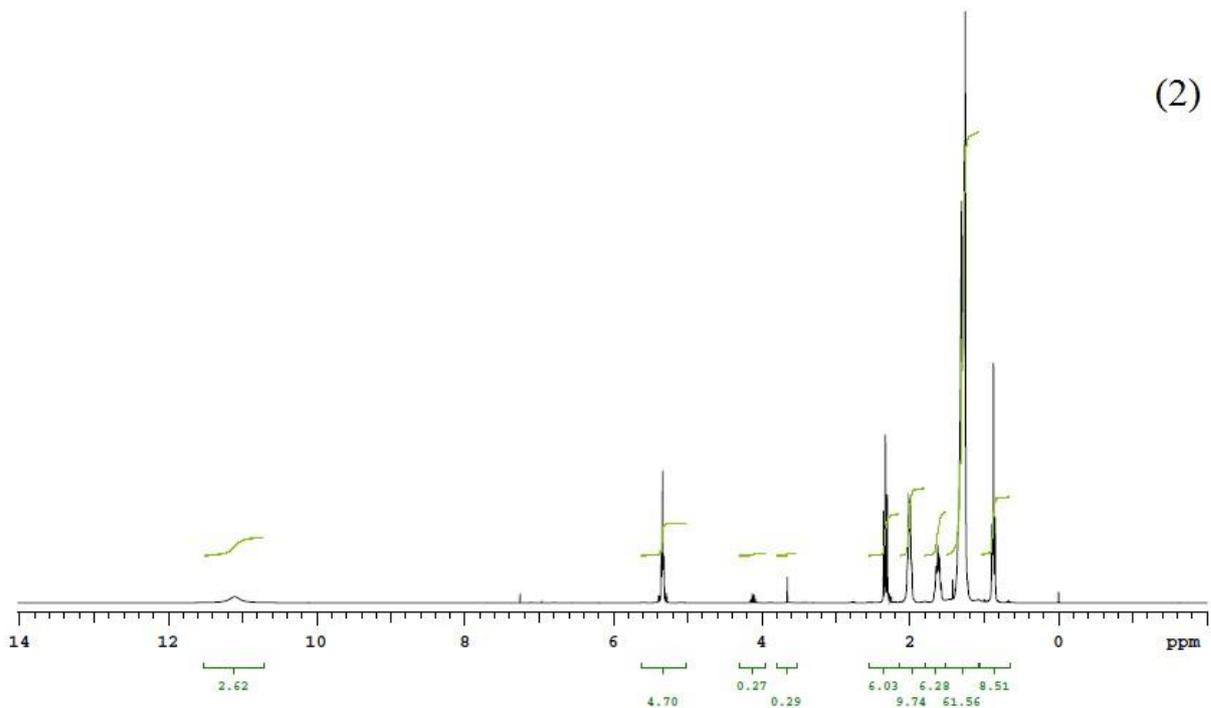
$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0,13 / 3 \times 1,26) = 6,87\%$$

4.6.3 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 550°C.

Como descrito no item anterior, o nióbio foi calcinado a uma temperatura de 550°C, e obteve um espectro de RMN H¹ (FIGURA 14). Percebe-se na região de $\delta = 3,60$ ppm um sinal fraco de metil éster (CH₃-O), confirmando a esterificação. Sua taxa de conversão de acordo com suas áreas integradas é de 3,20%.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0,29 / 3 \times 6,03) = 3,20\%$$

FIGURA 14- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL COM O CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A UMA TEMPERATURA DE 550°C.



FONTE: Autora.

Analisando os resultados obtidos, percebe-se que não houve ativação dos sítios ácidos para o nióbio calcinado a temperatura de 550°C. Ao contrário, houve um decaimento na sua

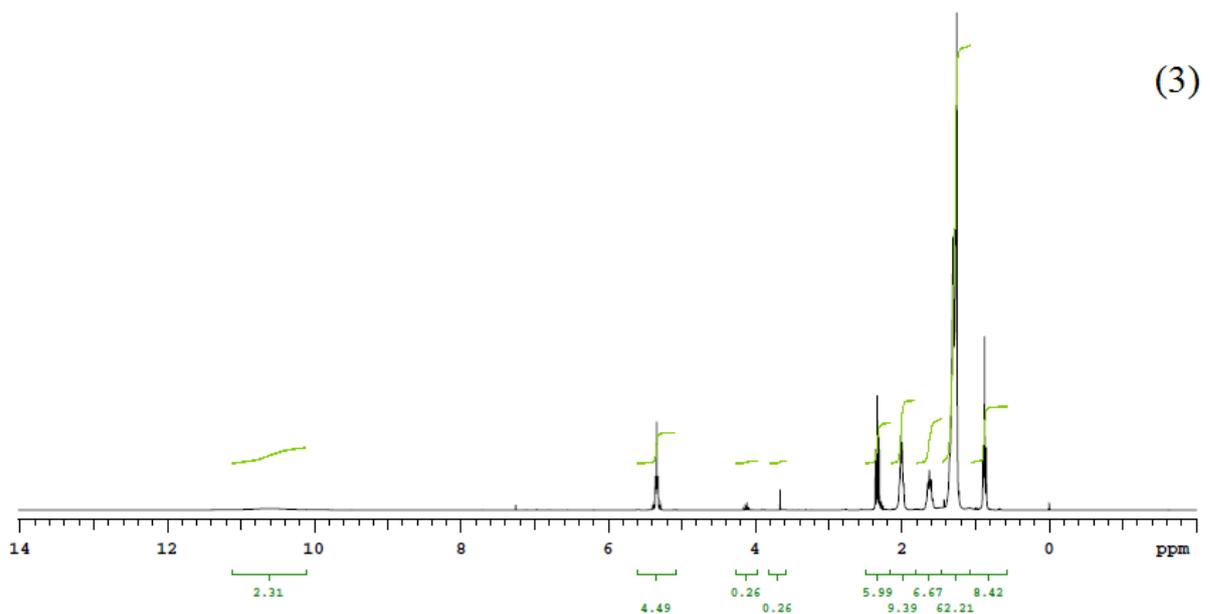
conversão se comparada a síntese do nióbio amorfo. Dessa forma, deve analisar se houve um erro no processo de síntese, ou, na proporção dos reagentes.

4.6.4 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 650°C

Para o nióbio calcinado a 650°C, o espectro de RMN H¹ apresenta os seguintes picos (FIGURA 15). Observa-se que na região de $\delta = 3,60$ ppm aparece um sinal fraco, quase inexistente, indicando a formação do ácido em ésteres metílicos. Sua taxa de conversão resultou em 2,89% de acordo com as integrais presente no espectro.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0,26 / 3 \times 5,99) = 2,89\%$$

FIGURA 15- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL COM O CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A UMA TEMPERATURA DE 650°C.



FONTE: Autora

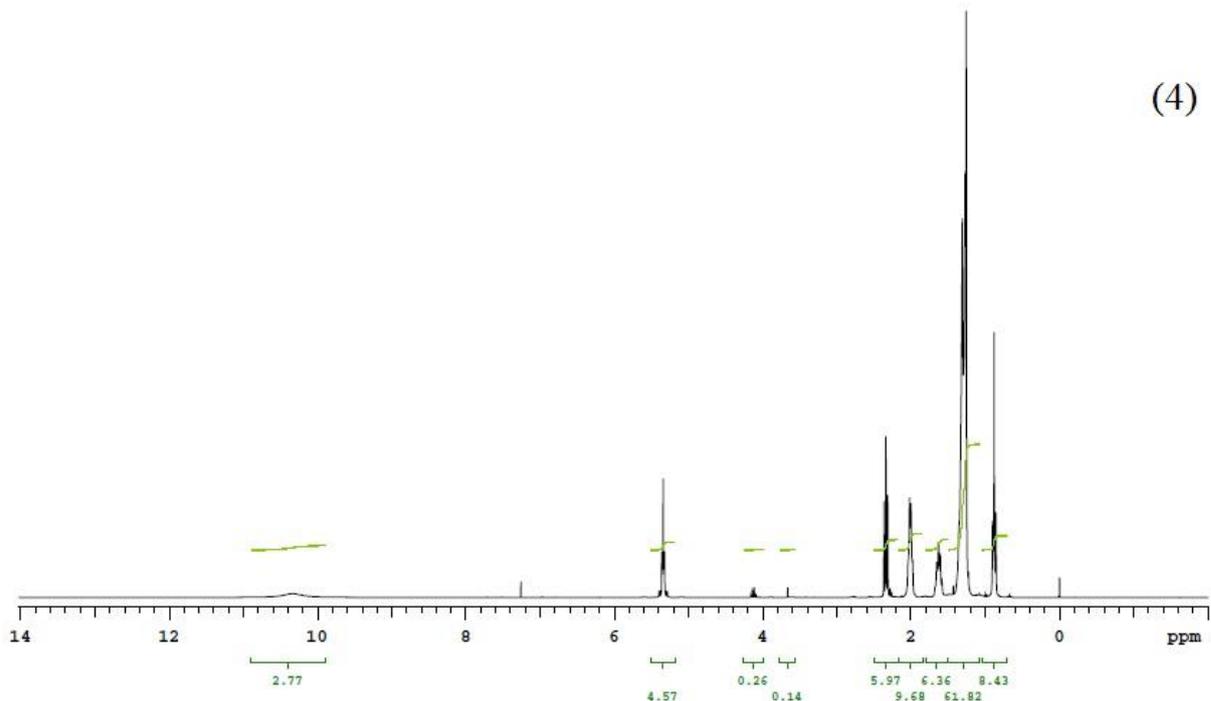
Assim como no item anterior, o nióbio a 650°C não ativou os sítios ácidos obtendo um baixo rendimento. Esse resultado pode ter sido influenciado pelas condições operacionais e reacionais.

4.6.5 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A 750°C

A síntese do nióbio calcinado a 750°C, apresentou o seguinte espectro (FIGURA 16). Nele, observa-se assim como nos itens anterior, que não houve praticamente a conversão dos ácidos em ésteres metálicos. Um fraco pico na região de $\delta = 3,60$ ppm aparece no espectro. Confirmando uma conversão muito baixa para esse catalisador, que na teória deveria ter obtido um rendimento muito mais alto, pois a calcinação (tratamento térmico) deveria ter ativado os sítios ácidos do catalisador para melhorar o rendimento.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 0,14 / 3 \times 5,97) = 1,56\%$$

FIGURA 16- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL COM O CATALISADOR NIÓBIO CALCINADO A UMA TEMPERATURA DE 750°C



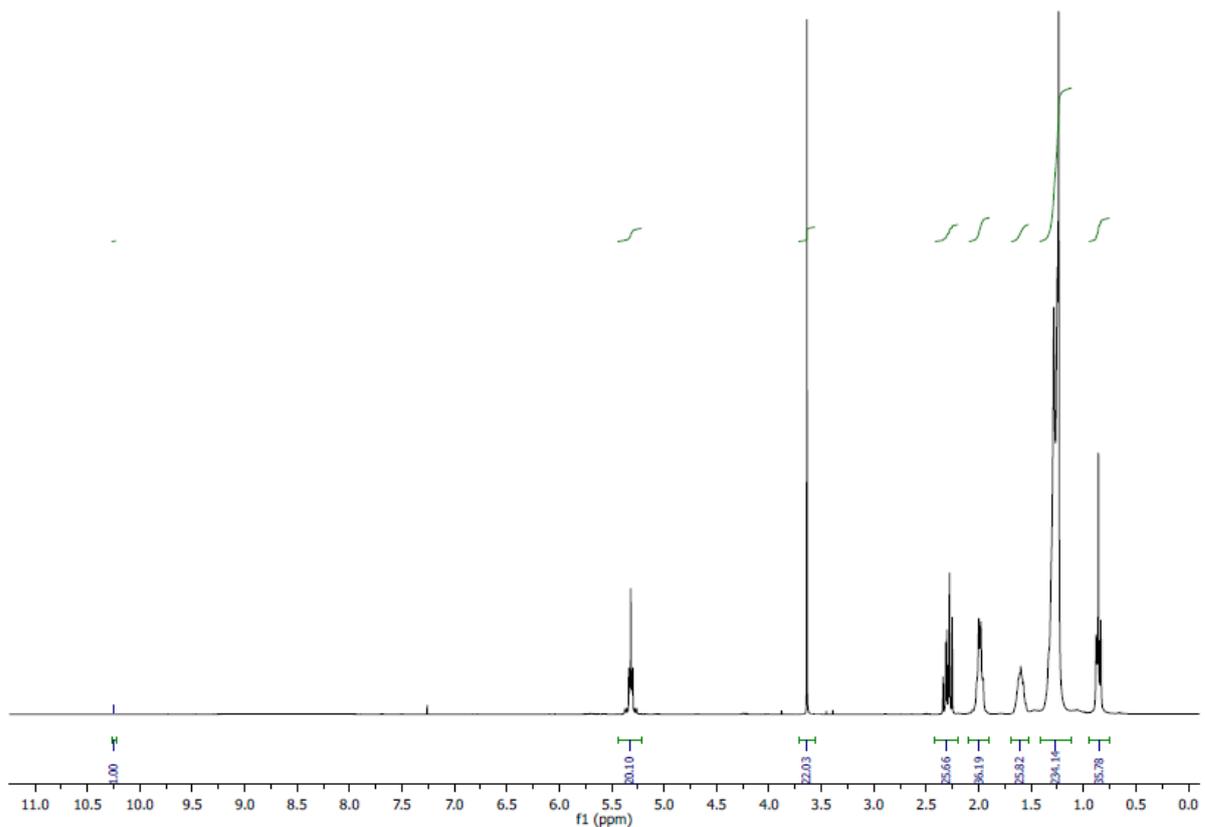
FONTE: Autora.

Sua taxa de conversão de acordo com suas integrais é de 1,56%. Ao comparar os espectros (FIGURA 13, 14, 15 e 16), percebe-se que o nióbio em seu estado amorfo foi o que apresentou maior rendimento em taxa de conversão. Pode-se dessa forma, concluir que o tratamento térmico para esse catalisador não foi suficiente para o torná-lo ácido, ou, as proporções reacionais não foram suficientes para a síntese em questão.

4.6.6 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR ÁCIDO P-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.

Para o biodiesel obtido da esterificação do ácido de Moringa catalisado com o Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio pode-se perceber na (FIGURA 17) as áreas integradas dos espectros. Percebe-se na região de $\delta = 3,60$ ppm um sinal forte de metil éster (CH₃-O), confirmando a esterificação dos ácidos em ésteres metílicos.

FIGURA 17- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA POR ÁCIDO P-TOLUENOSULFONATO DE PIRIDÍNIO.



FONTE: Autora.

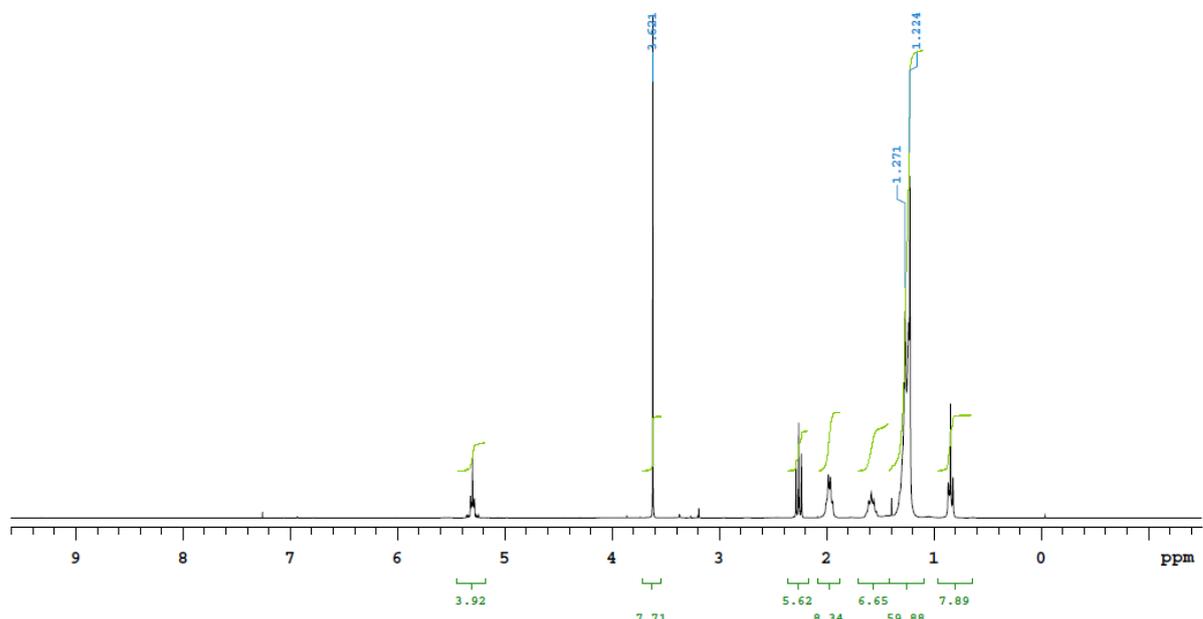
A taxa de conversão foi de 57,23% de acordo com as áreas integradas. Confirmando mais uma vez o potencial do Ácido p-toluenosulfonato de Piridínio como ferramenta na utilização do biodiesel.

$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 22,03 / 3 \times 25,66) = 57,23\%$$

4.6.7 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN H¹ DO CATALISADOR ÁCIDO SULFÚRICO

Para o biodiesel obtido da esterificação do ácido de Moringa catalisado pelo ácido sulfúrico, pode-se perceber na (FIGURA 18) as áreas integradas dos espectros para calcular a taxa de conversão. Observa-se a presença de um forte pico na região de $\delta = 3,60$ ppm, indicando um metil éster (CH₃-OH) característicos dos ésteres.

FIGURA 18- ESPECTRO DE RMN H¹ DA SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA PELO ÁCIDO SULFÚRICO.



FONTE: Autora.

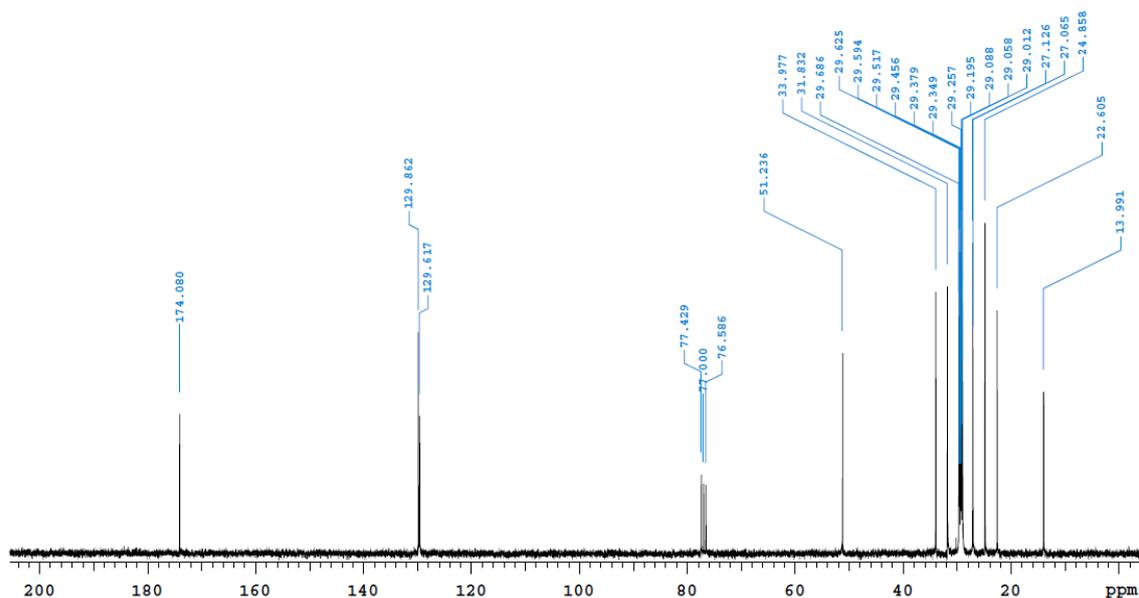
$$\text{Taxa de conversão} = 100 \times (2 \times 7,71 / 3 \times 5,62) = 91,45\%$$

A taxa de conversão do ácido de Moringa catalisada pelo ácido sulfúrico foi de 91,45% de acordo com as áreas integradas. Confirmando mais uma vez o potencial do ácido sulfúrico na produção do biodiesel. Dessa forma, conclui-se que o ácido sulfúrico entre todos os catalisadores foi o que apresentou a maior taxa de conversão para o biodiesel da Moringa, sua característica ácida de comportamento Bronsted-Lowry, permitiu a síntese uma conversão de quase 100% dos ácidos em ésteres metílicos.

4.6.8 ANÁLISE DO ESPECTRO DE RMN C¹³ DO CATALISADOR ÁCIDO SULFÚRICO

No espectro de RMN C¹³ foi possível também confirmar a esterificação do ácido em ésteres metílicos. Na (FIGURA 19) é possível identificar os agrupamentos de diferentes carbonos através dos seguintes sinais.

FIGURA 19- ESPECTRO DE C¹³ DA SÍNTESE DE BIODIESEL CATALISADA PELO ÁCIDO SULFÚRICO.



FONTE: Autora.

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).

Para todos os catalisadores, obteve-se o espectro C¹³, contudo, como o ácido sulfúrico foi o catalisador que teve maior rendimento, optou-se por mostrar o espectro C¹³ apenas dele, confirmando a eficiência do ácido sulfúrico frente aos demais catalisadores.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

As análises dos resultados demonstraram-que:

- ❖ O rendimento extrativo do óleo de moringa (26,77% para o solvente hexano, 11,24% para o etanol, 20,19% para a acetona e 16,54% para o isopropanol) é viável mesmo apresentando problemas reacionais com o solvente etanol e isopropanol.
- ❖ O óleo de Moringa apresentou o índice de acidez (1,56mgKOH/Kg) fora do limite imposto pela ANVISA, e o índice de saponificação está dentro dos limites, permitindo em um próximo trabalho, descobrir o porquê da acidez apresentar um valor tão alto para as sementes da região.
- ❖ Para os métodos (micro-ondas e ultrassom) de síntese, constatou-se que o ultrassom nesse estudo é o mais adequado, pois apresentou maior rendimento. Dessa forma, todas as análises foram realizadas por ultrassom.
- ❖ O Biodiesel de Moringa apresentou índice de acidez (23,60mgKOH/Kg) fora do padrão implantado pela ANP, tornando o seu uso inapropriado. O índice de saponificação (198,05mgKOH/Kg) está de acordo com os dados encontrados na literatura e na norma da ANP.
- ❖ O catalisador com maior rendimento em ordem decrescente foi o Iodo Sublimado (92,94%), Nióbio a 750°C (89,05%), ácido p-toluenosulfonato de piridínio (74,74%), Nióbio a 650°C (62,29%), Ácido Sulfúrico (61,75%), Nióbio a 550° C (60,67%) e o Nióbio Amorfo (52,68%).
- ❖ Para a análise de espectrometria de absorção na região infravermelha, todos os catalisadores usados nesse ensaio, obteve bandas características dos ésteres na região entre 1.380 cm⁻¹ e 1.245 cm⁻¹, confirmando sua formação.
- ❖ A análise da Espectroscopia por Ressonância Magnética Nuclear, apresentou taxas de conversão para o Iodo Sublimado (82,50%), Nióbio Amorfo (6,87%), Nióbio calcinado a temperaturas de 500 °C/ 650°C / 750°C (60,67%; 62,29%; 89,05%) e o ácido p-

toluenosulfonato de piridínio (57,23%) e ácido sulfúrico (91,23%), confirmando sua formação.

Dessa forma, os resultados apontam que todas as aplicações usadas no presente trabalho são viáveis, demonstrando mais uma vez a versatilidade e importância da Moringa para utilização do óleo em Biodiesel, principalmente na região Nordeste, e quem sabe um dia como matriz energética principal no país.

REFERÊNCIAS

- AKARANTA, O.; ANUSIEM, A. C. I. A bioresource solvent for extraction of castor oil. **Industrial Crops and Products**, v. 5, n. 4, p. 273-277, 1996.
- ANVISA - **Agência Nacional de Vigilância Sanitária**. Resolução nº 482, de 23 setembro de 1999. Regulamento Técnico para Fixação de Identidade e Qualidade de Óleos e Gorduras Vegetais.
- ARANSIOLA, E. F. et al. A review of current technology for biodiesel production: state of the art. **Biomass and Bioenergy**, v. 61, p. 276-297, 2014.
- AYERZA, R. Seed yield components, oil content, and fatty acid composition of moringa (*Moringa oleifera*) seed kernel oil using response surface methodology. **Food and Bioproducts Processing**, v. 85, p. 328-335, 2007.
- AZEVÊDO, S.H.G. **Extração enzimática de óleo e produção in situ de biodiesel a partir de Moringa oleifera Lam**. 2013. 87f. 2013. Tese de Doutorado. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) -Centro de Tecnologia, Departamento de Engenharia Química, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal.
- BASTOS, R.K. et.al. Biodiesel de segunda geração. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v.4, n.1, p. 120- 131, 2015.
- BILICH, F.; DA SILVA, R. Análise Multicritério da produção de Biodiesel. **In: XXXVII Simpósio Brasileiro de Pesquisa Operacional**. Bauru, SP, Brasil, 6 a 8 de novembro de 2006. Anais. p. 1-7.
- BRITO, J. Q. A. **Obtenção de Biodiesel via Rota Etlíca Auxiliado por Ondas Ultrassônicas**. Dissertação de Mestrado em Química pela Universidade Federal da
- COSTA-SINGH, T; BIITENCOURT, T. B; JORGE, N. Caracterização e compostos bioativos do óleo da castanha-de-cutia (*Couepia edulis*). **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 1, p. 61-68, 2012.
- DANTAS, M. B. **Obtenção, Caracterização e Estudo Termoanalítico de Biodiesel de Milho (*Zea mays L.*)** Dissertação (mestrado) em Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2006.
- DUARTE, I. C. N. et al. Extração, Hidro-Esterificação e Metilação dos Lipídios da Macroalga *Gracilaria caudata*, Aplicando Catalise Heterogenea na Preparação do Biodiesel. **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 5, n. 1, p. 1752-1763, 2015.
- FERRARI, A. R.; OLIVEIRA, V. S; SEABIO, A.; **Química Nova**, 28(1): 19- 23, 2005.
- FILHO, J. B. S, **Produção De Biodiesel Etlíco De Óleos Gorduras Residuais (Ogr) Em Reator Químico De Baixo Custo**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica e de Materiais Universidade Tecnológica do Paraná, Curitiba-PR, 2010.

FOIDL N., MAYORGA L. Cultivo De Marango Para La Producción De Proteínas Y Energía, **El Nuevo Diálogo**, Manágua, Nicaragua. 2000.

FOIDL, N.; MAKKAR, H. P.S.; BECKER, K. The Potential of Moringa Oleifera For Agricultural And Industrial Uses. In: L.J. Fuglie (Ed.), *The Miracle Tree: The Multiple Attributes of Moringa* (Pp. 45-76). Dakar, Senegal: Church World Service, 2001.

FREEDMAN, B.; BUTTERFIELD, R. O.; PRYDE, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Lipid**, v. 63, p. 1375-1380, 1984.

GALVÃO, A. C. et al., Solubilidade do metanol, etanol e isopropanol em óleos vegetais a diferentes temperaturas e pressão atmosférica. **Ciência e Natura**, v. 35, n. 2, p. 311-317, 2013.

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.

GOMES, A. F. et al. Síntese e caracterização de biodiesel com material lipídico extraído das vísceras da *Sardinella brasiliensis*. **Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 5, n. 2, p. 2181-2194, 2015.

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.

HDRA - The Organic Organization. Moringa Oleifera A Multi-Purpose Tree. Hdra Publishing. 2002. Disponível em: <http://miracletrees.org/moringadoc/all_about_moringa_the_wonder_tree.pdf>

LACERDA JR, V. et al. Estudos sobre o uso do óxido de nióbio (V) –Nb₂O₅ na preparação de biodiesel. **Sociedade Brasileira de Química**. Anais da 31ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2008.

LORA, E. E. S.; VENTURINI, O. J. **Biocombustíveis: Volume 1 e 2**. 1.ed. Rio de Janeiro: Interciência, 2012. 1200p.

MANI, S.; JAYA, S.; VADIVAMBAL, R. Optimization of solvent extraction of two cultivars of moringa (*Moringa oleifera* Lam.) growing in the Arid Chaco of Argentina. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 389-394, 2011.

MORAIS, E. K. L. **Estudo do óleo das sementes de *Carthamus Tinctorius* L. Para Produção de Biodiesel**, Dissertação de Mestrado da Pós-Graduação em Química, pela Universidade Federal do Rio Grande do Norte- UFRN, Natal, 2012.

OLIVEIRA JÚNIOR, A. M. et al. Utilização de sementes de Moringa Oleífera Lam como alternativa para produção de biodiesel. **Revista Gestão, Inovação e Tecnologias**, v. 3, n. 2, p. 012-025, 2013.

OSAKI, M; BATALHA, M. O. Produção de biodiesel e óleo vegetal no Brasil: realidade e desafio. **Organizações Rurais & Agroindustriais**, v. 13, n. 2, 2011.

PAVIA, D. L. et. al. **Introdução À Espectroscopia**, revisão técnica Paulo Sérgio, Tradução Pedro Barros, Editora Cengage Learning – São Paulo – SP, 2012.

PEREIRA, C.S.S. **Avaliação de diferentes tecnologias na extração do óleo do Pinhão-manso (*Jatropha curvas* L)**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química). Instituto de Tecnologia, Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2009.

PEREIRA, D. F. **Potencialidades da Moringa Oleifera Lam na produção de biodiesel e no tratamento de água produzida na extração de petróleo**. 151 f. Dissertação de Mestrado (Núcleo de Pós-Graduação em Engenharia Química) - Universidade Federal de Sergipe, Centro Ciências Exatas e Tecnologia, São Cristóvão, 2011.

PEREIRA, F. S. G. **Viabilidade sustentável de biomassas de Moringa Oleífera para produção de biodiesel e briquetes**, Teses em Química do Departamento de Química Fundamental (DQF), pela Universidade Federal de Pernambuco – UFPE, Recife, 2015.

PIETRE, M.K. **Produção de biodiesel usando catalisadores homogêneos e heterogêneos ácidos e básicos**, Dissertação de mestrado apresentado ao programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, pela Universidade Estadual do Norte Fluminense – UENF, Rio de Janeiro, 2006.

PRADO, L. R. **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.

RAMALINGA, K; VIJAYALAKSHMI, P. A Mild and Efficient Method for Esterification and Transesterification Catalyzed by Iodine, **Tetrahedron Letters**. Vol. (43), 879-882 , 2002

RAMOS, L. P. et al. Biodiesel: Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio ambiental para o Brasil. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento** – Ed. nº 31 - julho/dezembro, 2003.

REIS, M. C. et al. Produção De Biodiesel a Partir de Ácidos Graxos Provenientes do Refino de Óleos Vegetais Via Catálise Ácida Heterogênea e Micro-Ondas. **Química Nova**, Rio de Janeiro, v. 38, n. 10, p.1307-1312, 2015.

RIBEIRO, C.B.; STROPARO, E.C.; SOUZA, K.V. Produção de Biodiesel a Partir de *Cyperus Esculentus* e Tratamento do Efluente Oriundo da Purificação. **Revista Brasileira de Energias Renováveis**, v. 4, n. 3, p. 73-85, 2015.

SALLET, C.L; ALVIM, A. M. Biocombustíveis: Uma análise da evolução do Biodiesel no Brasil. **Revista Economia & Tecnologia**, ano 07, Vol. 25 - Abril/junho de 2011.

SANSEVERINO, A. M. Micro-ondas em Síntese Orgânica, **Química Nova**, Vol. 25, No. 4, 660-667, 2002.

SANTANA, C. R. et al. Caracterização físico-química da moringa (*Moringa Oleifera* Lam). **Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais**, Campina Grande, v.12, n.1, p.55-60, 2010.

SANTANA, C. R. 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.

SAUER, I.L et.al. Energias renováveis: ações e perspectivas na Petrobras. **Revista Bahia Análise & Dados**, Salvador, v. 16, n. 1, p. 9-22, jun. 2006.

SILVA, J.A.D. Avaliação do programa nacional de produção e uso do Biodiesel no Brasil-PNPB. **Revista de Política Agrícola**, v. 22, n .3. p. 18-31, 2013.

SILVA, P.C.G.; VASCONCELOS, V.M.; VIEIRA, A.C.; OLIVEIRA, R.P.S.; SILVA, G.F. Estudo da eficiência de extração de óleo de sementes de Moringa oleifera Lam por diferentes solventes. Anais: **Encontro Nacional de Moringa**, Aracaju – Sergipe, 2009.

TAVARES, D. C. **Estudo do efeito das misturas de óleos de pinhão manso, de fritura e sebo bovino na produção de biodiesel**, Dissertação em Engenharia Química, pelo Instituto de Tecnologia da Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro-RJ, 2012.

TRZECIAK, M. B et.al. Utilização de sementes de espécies oleaginosas para produção de biodiesel. **Associação Brasileira de Tecnologia de Sementes**, vol.18, nº.1,2,3 p.030 038, 2008.

VEIGA, P. M, **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.

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

ZANATTA, J. S.; ROSA, C. D. Produção Enzimática De Biodiesel Utilizando Diferentes Óleos Vegetais Como Substratos Em Sistema De Ultrassom, Vivencia: **Revista Eletrônica de Extensão**, Vol. 10, N.18: p. 205-217, 2014.

ZUNIGA, A. D. G. et al. Revisão: propriedades físico-químicas do biodiesel. **Revista de Ecotoxicologia e Meio Ambiente: Pesticidas**, v. 21, p. 55-72, jan/dez, 2011.