



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**Desenvolvimento de Processos para a Produção de  
Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo  
de *Sterculia striata***

**TESE DE DOUTORADO**

**Maria Beatriz Pereira Mangas**

**Orientador: Prof. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Brasília – DF**

**2015**

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO**  
**LABORATÓRIO DE MATERIAIS E COMBUSTÍVEIS**

**Desenvolvimento de Processos para a Produção de  
Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo  
de *Sterculia striata***

Tese apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Química, da Universidade de Brasília, como requisito parcial à obtenção de título de Doutor em Química.

**Maria Beatriz Pereira Mangas**

**Orientador: Prof.Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez**

**Brasília – DF**

**2015**



## COMUNICADO

Comunicamos a aprovação da Defesa de Tese de Doutorado do (a) aluno (a) **Maria Beatriz Pereira Mangas**, matrícula nº **11/0091990**, intitulada ***“Desenvolvimento de Processos para a Produção de Biocombustíveis pela Alcoólise e Craqueamento Térmico do Óleo de Sterculia Striata”***, apresentada no (a) sala PADCT do Instituto de Química (IQ) da Universidade de Brasília (UnB) em 10 de julho de 2015.

Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez  
Presidente de Banca (IQ/UnB)

Profª Drª Simoni Margareti Plentz Meneghetti  
Membro Titular (UFAL)

Prof. Dr. Wender Alves da Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Profª Drª Simone Monteiro e Silva  
Membro Titular (IQ/UnB)

Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner  
Membro Suplente (IQ/UnB)

Em 10 de julho de 2015.

## *Dedicatória*

*“Ó São Jorge, meu Santo Guerreiro, invencível na fé em Deus, que trazeis em vosso rosto a esperança e a confiança, abri meus caminhos. Eu andarei vestido e armado com vossas armas para que meus inimigos, tendo pés, não me alcancem; tendo mãos, não me peguem; tendo olhos, não me enxerguem; nem pensamentos possam ter para me fazerem mal. Armas de fogo o meu corpo não alcançarão, flechas e lanças se quebrarão sem a meu corpo chegar, cordas e correntes se arrebentarão sem o meu corpo amarrar.”*

*Dedico este trabalho aos  
meus maiores incentivadores:  
Alex, Lucas e Rafael.*

## *Agradecimentos*

O grande físico inglês Isaac Newton um dia afirmou: “*Se consegui ver mais longe é porque estava aos ombros de gigantes*”. É chegada hora de rever todos os momentos ao longo desses quatro anos e lembrar aquelas pessoas que fizeram a diferença e me fortaleceram para a conclusão deste trabalho.

Ao meu esposo, Alex, pela força que nos une e faz do nosso amor o mais intenso e o maior. “*Entre tantos outros, entre tantos séculos, que sorte a nossa, hein? Entre tantas paixões, esse encontro, nós dois, esse amor...*” (Vanessa da Mata). Obrigada pela sua força, por sua dedicação, pela espera paciente nos momentos de ausência, por toda a sua capacidade de compreensão, por sua confiança em mim, enfim, pela sua presença em minha vida. Esta vitória é nossa!

Aos meus filhos, Lucas e Rafael, que souberam entender minha ausência nos muitos momentos desde que ingressei no doutorado até a conclusão desta tese. Obrigado por seu amor e por me aguentarem nos momentos de ansiedade e estresse nos meses em que me dediquei ao doutorado. Mamãe está de volta!

Aos meus pais, Francisco e Edith, pela sabedoria em me educar, por seus gestos solidários, pela sua espiritualidade, pelo amor e carinho de pais que souberam me proteger e me ensinar os limites da vida, por ter investido e acreditado sempre na educação e me incentivado a trilhar os caminhos do conhecimento capaz de transformar as pessoas sempre para melhor. Vocês são presença marcante em minha vida. Obrigada por me ensinar a não desistir dos meus sonhos, por acreditar em mim e por compartilhar de muitas das minhas angústias e conquistas. Amo-os muito e sempre!

Ao meu querido orientador Prof. Dr. Paulo Anselmo Ziani Suarez pela dedicação, disponibilidade e pela seriedade na orientação. Sou grata por toda a compreensão e carinho que tem demonstrado por mim ao longo desta jornada.

Aos melhores IC's que eu poderia ter Fernando Nogueira Rocha e Isabela Castro, pela dedicação, amizade e disposição para contribuir com este trabalho.

Aos colegas do Laboratório de Materiais e Combustível (LMC), Arilson, Betânia, Christian, David, Guilherme, Eduardo, Hélvia, Hugo, Marcelo, Oswaldo, Renato, Sara, Vinícius pela amizade e pelas ricas trocas de experiências que iluminaram o meu caminho.

Aos professores do Curso de Química da UCB, Luciana, Jonatas, Sérgio, Silvia Kely, Vanda e Verenna, que sempre estão próximos e, mais do que demonstrar apoio, têm me ensinado muito da difícil arte de ser professor.

Aos professores da banca de qualificação Prof. Dr. Marcos Juliano Prauchner, Prof. Dr. Fábio Moreira da Silva e Prof. Dr. José Joaquin Linares León agradeço as suas preciosas considerações ao presente trabalho e generosas sugestões de aprimoramento.

A todos os colegas e professores Instituto de Química da Universidade de Brasília pelo convívio e aprendizado.

Ao Laboratório de Separação e Processos da Universidade Federal de Alagoas (UFAL) por disponibilizar o óleo de Chichá para realização deste trabalho.

Ao CNPq, pela a bolsa de estudo.

A todos que direta ou indiretamente me ajudaram e comigo conviveram durante estes anos.

A todos vocês, o meu muito obrigado!

## Sumário

<b>Introdução</b> .....	1
<b>Objetivo</b> .....	6
Objetivo Geral.....	6
Objetivos Específicos.....	6
<b>Revisão Bibliográfica</b> .....	7
Óleos e Gorduras.....	7
Combustíveis derivados de óleos vegetais. ....	10
Biodiesel .....	13
Bio-óleo.....	24
Propriedades dos Biocombustíveis .....	27
Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	27
Ponto de Fulgor .....	29
Índice de Acidez .....	29
Densidade.....	30
Entupimento de filtro a frio .....	31
Resíduo de Carbono.....	32
Calor de Combustão .....	33
Destilação Automática .....	34
Corrosividade ao Cobre .....	35
Comportamento Térmico de óleos e gorduras .....	36
Óleo de <i>Sterculia striata</i> (Óleo de Chichá).....	40
Reações Catalisadas por Compostos de Metais de Transição .....	49
<b>Material e Métodos</b> .....	62
Reagentes:.....	62
Extração do óleo de <i>Sterculia striata</i> :.....	62
Reação de Transesterificação: .....	63
Craqueamento térmico do óleo de <i>Sterculia striata</i> : .....	64
Caracterização do óleo, do biodiesel e do bio-óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	65
Estudo do Comportamento térmico do óleo de <i>Sterculia striata</i> : .....	66

Reações de Modificação Química do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	67
Reação de Hidrogenação .....	68
Reação de Hidroformilação .....	69
Reação de Amidação do óleo de <i>Sterculia striata</i> em Líquido Iônico .....	69
Reação de Modificação Química do Biodiesel de <i>Sterculia striata</i> com Acetato de Cobre (II) monohidratado.....	70
<b>Resultados e Discussão</b> .....	71
Caracterização Química do óleo, do bio-óleo e do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> : .....	71
Determinação das propriedades do óleo, do biodiesel e do bio-óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	77
Estudo da degradação térmica do óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	83
Reações de Modificação Química do Biodiesel e do Óleo de <i>Sterculia striata</i> .	92
Reação de Hidrogenação do Biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	92
Reação de Hidroformilação do Biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	99
Reação de Aminólise do Óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	105
Reação de Modificação Química do Biodiesel de <i>Sterculia striata</i> com acetato de cobre (II) monohidratado.....	108
<b>Conclusões</b> .....	132
<b>Perspectivas</b> .....	134
<b>Referencias Bibliográficas</b> .....	135

## Lista de Figuras

- Figura 1: Composição do consumo mundial de combustíveis em (A) 2007 e (B) 2030. Adaptado de Atabani e Colaboradores. (ATABANI, SILITONGA, et al., 2012).....1
- Figura 2: Produção mundial total de biodiesel (mil barris por dia) entre os períodos de 2000 a 2008. Adaptado de Atabani e colaboradores. (ATABANI, SILITONGA, et al., 2012).....3
- Figura 3: Estrutura geral de um triacilglicerídeo. Os radicais R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam grupos alquil saturados ou insaturados numa sequência não definida.....8
- Figura 4: Equação química geral do processo de transesterificação de um triacilglicerídeo. Os grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> representam grupos alquil saturados ou insaturados, que podem ser diferentes. R<sub>4</sub>= grupo metil ou etil.....15
- Figura 5: Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos. Adaptado de Suarez e Meneghetti. Os grupos R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> representam grupos alquil saturados ou insaturados, que podem ser diferentes. R<sub>4</sub>= grupos metil ou etil. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006).....17
- Figura 6: Transesterificação de triacilglicerídeos via catálise de ácidos de Brønsted. Adaptado de Goodwin e colaboradores. (GOODWIN, LOTERO, et al., 2005).....18
- Figura 7: Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted. (i) Formação de um alcóxido pela reação com o hidróxido; (ii) Ataque nucleofílico do alcóxido ao acilglicerol, gerando um monoéster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com água. Adaptado de Meneghetti e colaboradores. (MENEGHETTI, MENEGHETTI e BRITO, 2013).....22
- Figura 8: Esquema geral do processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras. Adaptado de Suarez e colaboradores.(SUAREZ, SANTOS, et al., 2009).....24
- Figura 9: Primeira etapa da pirólise: Craqueamento primário do hidrogênio beta do fragmento glicerol. Adaptado de Martins e colaboradores.(MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012).....25

Figura 10: Segunda etapa da pirólise: Craqueamento secundário. (1) Desoxigenação dos ácidos carboxílicos por descarboxilação e (2) descarboxilação. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012).....	25
Figura 11: Placa padrão da ASTM para determinação do grau de corrosão ao cobre .....	35
Figura 12: Exemplos de ácidos graxos saturados e insaturados.....	36
Figura 13: Hidrólise parcial de um triacilglicerídeo. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012).....	38
Figura 14: Reações de triacilglicerídeos aquecidos na presença de oxigênio durante o processo de auto-oxidação. (1) Formação do radical livre bis-alílico. (2) Formação do hidroperóxido. (3A) Decomposição homolítica. (3B) Oxidação induzida da cadeia. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012).....	38
Figura 15: Etapas atribuídas aos processos de polimerização de óleos poli-insaturados na ausência de oxigênio. (1) Processo de isomerização e conjugação das ligações duplas (2) Processo Diels-Alder. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012).....	39
Figura 16: Árvore e sementes de Chicha ( <i>Sterculia striata</i> ). Fonte: Google imagens. Acessado em 13/12/2013.....	42
Figura 17: Estruturas do ácido estercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e do ácido malvático (ácido 8,9-metileno-heptadec-8-enóico).....	45
Figura 18: Modificação química do estér metílico derivado do óleo de <i>Sterculia foetia</i> L. reportada por Pryde. Adaptado de Pryde. (KAI e PRYDE, 1982).....	46
Figura 19: Oxidação do ácido estercúlico. Adaptado de Manurung et al. (MANURUNG et al, 2012).....	46
Figura 20: (a) Reação de halogenação. X = Cl ; Br. (BAILEY et al.,1963) (b) Reação de polimerização do ácido estercúlico ,onde R = cadeia do ácido estercúlico. (RINEHART et al., 1961) Adaptado de Manurung. (MANURUNG et al, 2012).....	47
Figura 21: Modificações químicas do óleo de <i>Sterculia foetia</i> L. .R= Estrutura do triacilglicerídeo; R1 e R2 = substituintes da olefina; R" = n-octil . Adaptado de Manurung, 2012. (MANURUNG et al, 2012).....	48

Figura 22: Representação do orbital molecular do grupo etileno ao metal de transição. (a) ligação $\sigma$ ;(b) ligação $\pi$ . Adaptado de Masters, 1981.....	50
Figura 23: Mecanismo de ruptura do 1,3,3-trimetilciclopropeno através da ação de acetatos de mercúrio, tálio e chumbo proposto por Shirafuji e Kozaki. Adaptado de Shirafuji e Kozaki, (Shirafuji e Kozaki, 1973).....	51
Figura 24: Produto da reação de isomerização do 1,2,3-trifenilciclopropeno. Adaptado de Wang e colaboradores. (LI, WANG, et al., 2009).....	52
Figura 25: Síntese das amidas graxas relatadas por Lopes e colaboradores. Adaptado de Lopes e colaboradores.....	54
Figura 26: Reação de aminólise catalítica utilizando óleo de soja realizada por Oliveira e colaboradores. Adaptado de Oliveira e colaboradores, 2011. (Oliveira et al., 2011.).....	55
Figura 27: Proposta de Oliveira e colaboradores para ciclo catalítico para reações aminólise em líquidos iônicos imidazólicos. Adaptado de Oliveira e colaboradores. (Oliveira et al., 2011.).....	56
Figura 28: Hidrogenação de uma ligação dupla de um alceno na presença de um catalisador.....	56
Figura 29: Mecanismo de hidrogenação de olefinas. Adaptado de McMurry. (McMurry, 2005).....	57
Figura 30: Reações de hidrogenação que resultam na adição e abertura do anel proposta por Hudaya e colaboradores. Éster metílico derivado do ácido malvático (n = 6) e éster metílico derivado do ácido estercúlico (n = 7) Adaptado de Hudaya e colaboradores. (Hudaya et al., 2013.).....	58
Figura 31: Reação de hidroformilação de uma olefina.....	59
Figura 32: Ciclo catalítico da reação de hidroformilação de olefinas.....	60
Figura 33: reação de hidroformilação do 1,2-difenil-3,3-dimetilciclopropeno com $\text{HMn}(\text{CO})_5$ . Adaptado de Rubin et al. (Rubin et al., 2007).....	61
Figura 34: Sistemas utilizados na reação de transesterificação do óleo de <i>Sterculia striata</i> . (I.A) Mistura: óleo de <i>S. striata</i> e metóxido de potássio. (II. B) Fase do biodiesel. (II. C) Fase do glicerol.....	63

Figura 35: Sistema utilizado no processo craqueamento térmico do óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	64
Figura 36 Sistema montado para o estudo do comportamento térmico do óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	67
Figura 37: Cromatograma do óleo de <i>Sterculia striata</i> obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, MENDONÇA, et al., 2012).....	71
Figura 38: Cromatograma do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, MENDONÇA, et al., 2012).....	72
Figura 39: Espectro de RMN – $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do óleo, biodiesel e bio-óleo de <i>S. striata</i> . (A) grupos $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ e $\text{HC}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ do fragmento do glicerol de triacilglicerídeos; (B) grupo $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$ do éster metílico; (C) Grupo $\text{CH}_2$ do anel ciclopropeno; (D) $\text{CH}_3$ terminal da cadeia carbônica do éster metílico.....	73
Figura 40: Espectro de FT IR- do óleo, biodiesel e bio-óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	76
Figura 41: Espectro de IR- FT do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	77
Figura 42: Análise Termogravimétrica (TG) do óleo de <i>Sterculia striata</i> utilizando diferentes razões de aquecimento.....	83
Figura 43: Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC) do óleo de <i>Sterculia striata</i> utilizando diferentes razões de aquecimento.....	84
Figura 44: Espectros de RMN - $^1\text{H}$ (300 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) de amostras coletadas entre $30^\circ\text{C}$ e $350^\circ\text{C}$ .....	86
Figura 45: Espectros de FT-IR das amostras coletadas durante a decomposição térmica do óleo de <i>S. striata</i> a $30^\circ\text{C}$ , $150^\circ\text{C}$ , $250^\circ\text{C}$ , e $350^\circ\text{C}$ .....	87
Figura 46: Perfil das absorvâncias das bandas encontradas em $1753\text{ cm}^{-1}$ (■); em $1709\text{ cm}^{-1}$ (●); em $1008\text{ cm}^{-1}$ (◀) e em $880\text{ cm}^{-1}$ (+) nos espectros obtidos por análises de FT-IR das amostras coletadas durante o tratamento térmico do óleo de <i>S. striata</i> entre $30^\circ\text{C}$ e $400^\circ\text{C}$ .....	88
Figura 47: Estrutura do intermediário vinilcarbeno formado a partir da quebra do anel ciclopropeno durante o tratamento térmico.....	89

Figura 48: Estrutura do possível produto formado após a decomposição do anel ciclopropeno.....	90
Figura 49: Mecanismo proposto para um dos possíveis produtos obtido a partir da ruptura do anel ciclopropeno durante o tratamento térmico.....	90
Figura 50: Espectros de RMN <sup>1</sup> H das amostras coletadas a 150 °C e 250 °C e os principais picos observados após a decomposição do anel ciclopropeno.....	91
Figura 51: Perfil cromatográfico do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores.(CARVALHO, <i>et al.</i> , 2012).....	93
Figura 52: Perfil cromatográfico do biodiesel hidrogenado de <i>Sterculia striata</i> obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, <i>et al.</i> ,2012).....	94
Figura 53: Comparação dos cromatogramas do biodiesel e do produto hidrogenado.....	95
Figura 54: Espectros de RMN <sup>1</sup> H (600 MHz,CDCl <sub>3</sub> ) do biodiesel e do produto hidrogenado.....	95
Figura 55: Espectro de RMN <sup>1</sup> H (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do produto hidrogenado.....	97
Figura 56: Espectro de RMN <sup>13</sup> C (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do biodiesel e do seu produto hidrogenado.....	98
Figura 57: Espectro de FT-IR do biodiesel e do produto hidrogenado.....	99
Figura 58: Espectros de FT-IR do biodiesel e do produto hidroformilado.....	100
Figura 59: Espectro de RMN <sup>1</sup> H (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ) do biodiesel e do produto hidroformilado.....	101
Figura 60: Possíveis produtos da reação de hidroformilação do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	102
Figura 61: Possível estrutura do produto de hidroformilação do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> e seu espectro de RMN <sup>1</sup> H (600 MHz, CDCl <sub>3</sub> ).....	103

Figura 62: Espectro de RMN $^1\text{H}$ (60 MHz, TMS) do produto obtido da reação de hidroformilação do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> .....	104
Figura 63: Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto hidroformilado.....	105
Figura 64: Espectros de FT-IR do óleo de <i>Sterculia striata</i> e o produto da aminólise.....	106
Figura 65: Espectro de RMN - $^1\text{H}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido por aminólise do óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	107
Figura 66: Espectro de RMN - $^1\text{H}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido por aminólise do óleo de <i>Sterculia striata</i> .....	108
Figura 67: Espectros de FT-IR do biodiesel de <i>Sterculia striata</i> e do produto da reação com $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	109
Figura 68: Espectros de RMN $^1\text{H}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto obtido.....	111
Figura 69: Espectros de RMN $^{13}\text{C}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto obtido.....	112
Figura 70: Comparação dos estados físico do $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado e o sólido obtido obtido ao final da reação.....	112
Figura 71: Difratogramas do $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do sólido obtido na reação.....	113
Figura 72 Comparação entre o difratograma obtido por este trabalho e difratograma encontrado no site Mindat.org. (Mindat.org, Acessado em 29/04/2015.).....	115
Figura 73: Comparação dos estados físico do $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ utilizado , sólido obtido em condições normais de reação e o sólido obtido a partir da reação em ausencia de metanol.....	116
Figura 74: Difratogramas do $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ e do sólido azul obtido na reação...	117
Figura 75: Comparação dos espectros de infravermelho do sólido azul claro e do $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	118

Figura 76: Espectro de FT-IR do sobrenadante obtido da reação entre metanol e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	119
Figura 77: Cromatograma de CG-MS do sobrenadante da reação do metanol com $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	120
Figura 78: Análise de DR-X dos sólidos obtidos na reação entre biodiesel, metanol e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (I) na reação entre o biodiesel e o sólido azul na ausência de metanol (II).....	121
Figura 79: Espectros de FT-IR do biodiesel modificado através da reação biodiesel, metanol e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) e pela reação na ausência de metanol (B) e do biodiesel original.....	122
Figura 80: Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel modificado e do biodiesel modificado através da reação biodiesel, metanol e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (A) e pela reação na ausência de metanol (B).....	123
Figura 81: Reação de síntese do metóxido de cobre (II).....	124
Figura 82: Proposta de reação para formação da espécie $\text{Cu}^+$ .....	125
Figura 83: Formas de ruptura do ciclopropeno após a coordenação do íon $\text{Cu}^+$ à olefina.....	126
Figura 84: Proposta de mecanismo para a reação entre biodiesel, metanol e $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .....	128
Figura 85: Espectro de RMN - $^{13}\text{C}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido.....	129
Figura 86: Espectro de RMN- $^1\text{H}$ (600 MHz, $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido).....	130

## Lista de Tabelas

- Tabela 1:** Principais matérias-primas para produção de biodiesel..... 4
- Tabela 2:** Teor de ácidos graxos em alguns óleos vegetais. .... 9
- Tabela 3:** Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos. .... 9
- Tabela 4:** Propriedades de óleos e gorduras vegetais e do diesel.**Erro! Indicador não definido.**
- Tabela 5:** Composição dos principais ácidos graxos do óleo extraído a partir das sementes de *Sterculia striata* St. Hil. et Naud (porcentagem em massa). .... 45
- Tabela 6:** Valores utilizados para o cálculo da porcentagem de ácidos graxos contendo anel ciclopropeno no óleo, no biodiesel e no bio-óleo. .... 75
- Tabela 7:** Propriedades Físico-Químicas do óleo e do biodiesel de *Sterculia striata*. .... 79
- Tabela 8:** Propriedades Físico-Químicas do óleo e do bio-óleo de *Sterculia striata*. .... 80
- Tabela 9:** Propriedades físico químicas dos óleos de *Sterculia striata*, de *Astrocyum aculeatum*, de *Raphanus sativis* e de *Acrocomia aculeata*.....81
- Tabela 10:** Comparação dos ângulos relacionados ao composto  $Cu_2O$  observados por Granato e colaboradores e por este trabalho.....114
- Tabela 11:** Reações realizadas variando os reagentes.....116

## Lista de Abreviaturas e Acrônimos

ABNT - Associação Brasileira de Normas Técnicas

ANP – Agência Nacional de Petróleo e Gás Natural

ASTM - American Society for Testing and Materials

BF<sub>3</sub> – Trifluoreto de boro

CEN - Comité Européen de Normalisation

CG-MS – Cromatografia gasosa acoplada à espectrometria de massas

DR-X – Difractometria de raios X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

FT-IR – Espectroscopia de infravermelho com Transformada de Fourier

HCl – Ácido clorídrico

HPLC – Cromatografia Líquida de Alta Eficiência

H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> - Ácido fosfórico

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - Ácido sulfúrico

ISO - International Organization for Standardization

RMN <sup>13</sup>C – Ressonância Magnética Nuclear de Carbono

RMN <sup>1</sup>H – Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio

TG – Termogravimetria

UFAL – Universidade Federal de Alagoas

## Resumo

O presente trabalho avaliou o potencial do óleo de Chichá (*Sterculia striata*) como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, principalmente biodiesel (obtido pela transesterificação do óleo) ou diesel renovável (obtido por craqueamento térmico do óleo). Realizaram-se, ainda, estudos termogravimétricos e espectroscópicos sobre o comportamento térmico desse óleo. Além disso, foram realizadas reações de hidrogenação, de hidroformilação do biodiesel e aminólise do óleo. O estudo utilizou o óleo extraído de sementes de *Sterculia striata* coletadas na região próxima a Maceió - Al. Análises mostraram que o óleo é composto por triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos contendo em sua estrutura um anel ciclopropeno (51,8 %). O estudo do seu comportamento térmico apontou a sua estabilidade até 150 °C. Em temperaturas superiores a essa, ocorre a ruptura do anel ciclopropeno e formação de diferentes produtos. A transesterificação do óleo para formar biodiesel teve um rendimento de 98%. A avaliação das propriedades físico-químicas do biodiesel e do bio-óleo mostrou que algumas estavam dentro das especificações definidas pelas normas reguladoras da ANP. No entanto, o índice de acidez, o entupimento a frio e a destilação automática não corresponderam aos valores estabelecidos por esses regulamentos. Durante o processo de craqueamento térmico houve a decomposição do anel ciclopropeno presente no óleo. Contudo, essa estrutura foi conservada após a reação de transesterificação do óleo. As reações de hidrogenação e de hidroformilação do biodiesel ocorreram a partir da adição à ligação dupla do anel ciclopropeno resultando formação de um anel saturado. A reação de aminólise do óleo produziu uma amida e a conservação do anel ciclopropeno. A reação entre biodiesel, metanol e acetato de cobre (II) monohidratado resultou em produto constituído por um anel de cinco membros e manutenção do grupo éster. Nesse processo ocorreu a redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  formando um sólido vermelho caracterizado por DR-X como óxido de cobre(I) ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

## Abstract

The present work evaluated the potential of Chicha oil (*Sterculia striata*) as raw material for production of biofuels, especially biodiesel (obtained by transesterification of the oil) or renewable diesel (obtained by thermal cracking of the oil). The thermal behavior of the oil was analyzed by thermogravimetric and spectroscopic studies. In addition, hydrogenation and hydroformylation reactions of the biodiesel oil and aminolysis of the oil were performed in order to improve the biodiesel properties. Analysis showed that the oil mainly consists of triglycerides derivative of fatty acids containing in their structure a cyclopropene ring (51.8%). The thermal behavior of this substance showed stability up to 150 °C and at temperatures above this, it occurs the cyclopropene ring rupture and formation of different products. The transesterification of the oil to form biodiesel had a yield of 98%. The analysis of the physicochemical properties of the product showed the possibility of being used as fuel. The bio-oil obtained by thermal cracking presented their physicochemical properties (density, flash point, kinematic viscosity, heat of combustion and corrosion to copper) within specifications defined by regulatory standards for fossil diesel. However, the acid, cold filter plugging point and automatic distillation did not correspond to the values established by these regulations. It was also observed that during thermal cracking there was the decomposition of the cyclopropene ring originally present in the oil. The hydrogenation and hydroformylation reactions occurred by addition to the double bond of the ring resulting in a saturated ring. The aminolysis reaction of oil produced an amide and the cyclopropene ring remained in the product structure. The reaction between biodiesel, methanol and copper acetate (II) monohydrate resulted in a product having in its structure a five-membered ring. In this process as well as reduction of  $\text{Cu}^{2+}$  to  $\text{Cu}^+$  and forming a red solid characterized by DR-X as copper(I) oxide ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ).

## Produção Científica Originada a partir desse Trabalho

### Artigos completos publicados em periódicos

MANGAS, M.B. P.; MELLO, V. M.; SUAREZ, P. A. Z..Thermal behavior of *Sterculia striata* oil.**Thermochimica Acta** (Print), v. 564, p. 39-42, 2013.

MANGAS, M. B. P.; Rocha, F.N.; Suarez, P.A.Z. ; Meneghetti, S.M.P.; Barbosa, D.C.; dos Santos, R.B.; Carvalho, S.H.V.; Soletti, J.I. . Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* (Chicha) oil. **Industrial Crops and Products** (Print), v. 36, p. 349-354, 2012.

### Resumos publicados em anais de congressos

ROCHA, N. R.; Mangas, M.B.P.; Suarez, P.A.Z. . Caracterização do Biodiesel e Craqueado de Chichá ( *Sterculia Striata*). In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011, Florianópolis. 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2011.

ALMEIDA, I. C. ; Mangas, M.B.P. ; MELLO, VINÍCIUS MOREIRA ; Suarez, P.A.Z. . Estudo do comportamento térmico e reação de modificação do biodiesel de *Sterculia Striata* utilizando catalisadores heterogêneos.. In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012, Águas de Lindóia. 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2012.

Mangas, M.B.P.; Rocha,F.N.; Suarez, P.A.Z; Characterization of biodiesel and bio-oil from *Sterculia striata* oil. In: 103<sup>rd</sup> AOCS Annual Meeting &Expo, 2012, Long Beach, California, USA. 103<sup>rd</sup> AOCS Annual Meeting &Expo, 2012.

ALMEIDA, I. C.; Mangas, M.B.P.; Suarez, P.A.Z. . Utilização de acetato de cobre(II) monohidratado na reação de modificação do biodiesel de *Sterculia Striata*In: 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013, Águas de Lindóia. 36ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2013.

ALMEIDA, I. C.; Mangas, M.B.P.; Sagebin, V.C.A.; Suarez, P.A.Z. . Proposta Mecanística para a Reação de Modificação do Biodiesel de *Sterculia Striata* com Acetato de Cobre (II) monohidratado In: 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014, Natal. 37ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química, 2014.

## Introdução

O crescimento econômico das nações e a manutenção da alta qualidade de vida de seus cidadãos são dependentes de energia, principalmente daquela proveniente de fontes de energia primárias. De acordo com o *World Energy Outlook*, uma publicação da Agência Internacional de Energia, a demanda mundial por energia aumentará cerca de 55% no período entre 2009 e 2030. (CENTRO DE GESTÃO E ESTUDOS ESTRATÉGICOS, 2010) Estudos prospectivos dessa mesma agência demonstram que os combustíveis fósseis continuarão a dominar o cenário energético mundial. (Figura 1)

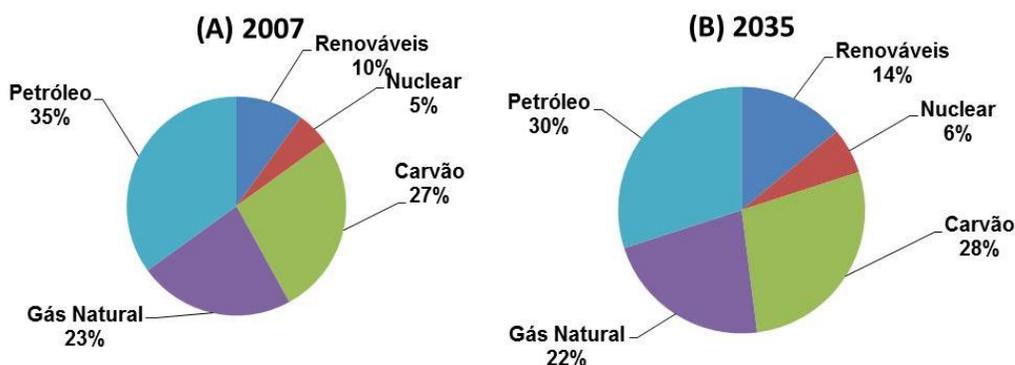


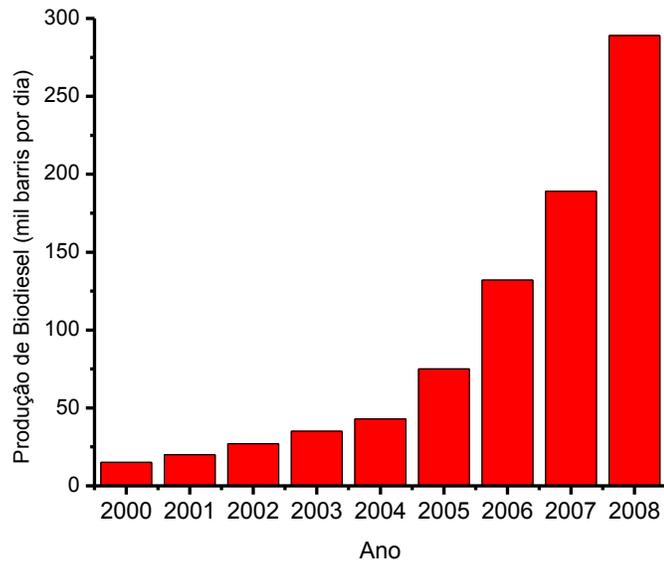
Figura 1: Composição do consumo mundial de combustíveis em (A) 2007 e (B) 2030. Adaptado de Atabani e Colaboradores. (ATABANI, SILITONGA, et al., 2012)

Embora, o crescimento do consumo de outras fontes de energia seja considerado nos próximos anos, os combustíveis fósseis continuarão a ter forte participação no mercado mundial, principalmente os combustíveis derivados de petróleo. Apesar do fim das reservas de petróleo não ser iminente, analistas afirmam que essa ameaça impõe uma mudança de paradigmas sobre o uso da energia, bem como na busca de novas fontes energéticas. Razões econômicas, políticas, sociais e ambientais reforçam ainda mais a importância da substituição

dos combustíveis fósseis por fontes renováveis de energia. Além disso, as novas fontes devem ser eficientes e viáveis de modo que suas cadeias produtivas possam melhorar a qualidade de vida sem prejudicar o meio ambiente e o clima ou causar rivalidades geopolíticas. Nesse contexto, os biocombustíveis aparecem como alternativa aos combustíveis fósseis.

A Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP) define biocombustível como sendo qualquer combustível derivado de biomassa renovável. (ANP; 2013) O papel de destaque assumido por esse combustível se deve ao fato de apresentar algumas vantagens frente aos combustíveis fósseis como sua natureza renovável, ampla disponibilidade de matéria prima e baixo custo. Eles podem substituir parcial ou totalmente os combustíveis derivados do petróleo em motores de combustão interna sem a necessidade de grandes modificações de suas peças. Além disso, a queima desses combustíveis apresentam baixos índices de emissão de substâncias químicas prejudiciais ao meio ambiente.

Entre os biocombustíveis, o biodiesel, obtido a partir de óleos e gorduras de origem animal ou vegetal, possui além das vantagens descritas anteriormente, uma cadeia produtiva com potencial para melhorar a economia agropecuária de uma região ou país. A produção mundial de biodiesel cresce a cada ano (Figura 2) e o seu uso como combustível já se propagou em vários países como Estados Unidos, Malásia, Indonésia, Alemanha, França, Itália e outros países europeus. O Brasil foi um dos pioneiros a adicionar esse biocombustível na sua matriz energética. Atualmente, o país está entre os maiores produtores e consumidores de biodiesel do mundo, com uma produção anual, em 2013, de 2,9 bilhões de litros e uma capacidade instalada, no mesmo ano, para cerca de 6,2 bilhões de litros. (ANP, 2013)



**Figura 2: Produção mundial total de biodiesel (mil barris por dia) entre os períodos de 2000 a 2008. Adaptado de Atabani e colaboradores. (ATABANI, SILITONGA, *et al.*, 2012)**

A produção de biocombustíveis a partir de gorduras e óleos de origem animal ou vegetal ocorre por processo de esterificação, transesterificação ou craqueamento térmico. Tradicionalmente, usam-se óleos ou gorduras tais como soja e dendê, os quais também são muito utilizados na indústria de alimentos. Assim, surge uma competição entre a produção de alimentos e a de biocombustíveis. Um dos principais desafios tecnológicos para o desenvolvimento da indústria de biodiesel é a procura por fontes de óleos e gorduras economicamente viáveis e não concorrentes com a produção de alimentos.

Na literatura, são identificados mais de 350 tipos de oleaginosas como potenciais matérias-primas para a produção de biodiesel. A Tabela 1 mostra as principais matérias-primas.

**Tabela 1:** Principais matérias-primas para produção de biodiesel.

<b>Óleos Comestíveis</b>	<b>Óleos Não comestíveis</b>	<b>Gorduras de origem animal</b>	<b>Outras fontes</b>
Soja	Pinhão-manso	Porco	Bactérias
Gergelim	Mahua	Boi	Algas
Canola	Pongamia	Peixe	Microalgas
Cártamo	Camelina	Frango	Fungos
Farelo de arroz	Jojoba		
Cevada	Tabaco		
Amendoim	Maracujá		
Sorgo	Acácia-branca		
Trigo	Grãos de café		
Coco	Mamona		
Palma	Croton		
Girassol			
Algodão			

Adaptado de Atabani e colaboradores.(ATABANI, SILITONGA, *et al.*, 2012)

Outro exemplo é o Chichá - *Sterculia striata* – originária da Índia e da Malásia, mas que se adaptou nas regiões Norte, Nordeste e Centro-Oeste do Brasil. A árvore de Chichá a principal função é ornamental e pode ser usada para o reflorestamento de áreas degradadas. Uma árvore, com práticas agrícolas adequadas, pode produzir cerca de 40 Kg de sementes por ano. A amêndoa produzida por essa espécie é rica em nutrientes e pode conter até 60% de lipídios. O seu consumo por humanos, embora seja uma prática comum entre a população local, é desaconselhado por possuir altas concentrações de triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos contendo em sua estrutura um anel ciclopropeno. Estudos apontam que essas estruturas podem apresentar atividades co-carcinogênica e/ou carcinogênicas em seres vivos. Assim, seu consumo por seres humanos não é aconselhável. Contudo, o alto teor em óleo das sementes de

chichá coloca essa espécie como matéria-prima alternativa para produção de biodiesel.

O objetivo do presente trabalho é avaliar o potencial do óleo de *Sterculia striata* como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, principalmente biodiesel (obtido pela transesterificação do óleo) ou diesel renovável (obtido por craqueamento térmico do óleo). Além disso, este estudo pretende promover modificações químicas das cadeias do biodiesel sintetizado a fim de testar os produtos modificados como aditivos e biocidas.

## Objetivo

### **Objetivo Geral**

Avaliar o potencial do óleo de *Stererculia striata* (Chichá), como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, principalmente biodiesel (obtido pela transesterificação do óleo) ou diesel renovável (obtido por craqueamento do óleo).

### **Objetivos Específicos**

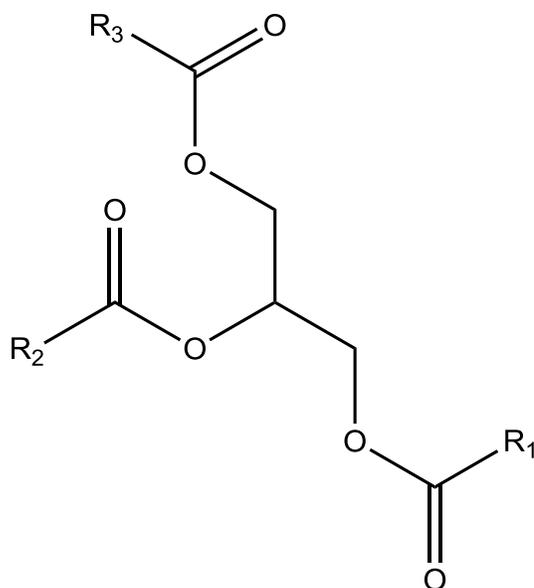
- I. Preparar o biodiesel e o diesel renovável (bio-óleo) a partir do óleo ***Sterculia striata*** (Chichá).
- II. Determinar das principais propriedades físico-químicas dos biocombustíveis sintetizados (densidade, viscosidade, curva de destilação, ponto de fulgor, temperatura de entupimento de filtro a frio.).
- III. Avaliar o potencial de uso dos biocombustíveis pela comparação das suas propriedades físico-químicas com os limites estabelecidos nas resoluções da ANP.
- IV. Estudar do comportamento térmico do óleo de ***Sterculia striata***.
- V. Realizar modificações químicas do biodiesel produzido a fim testar os produtos modificados como aditivos e biocidas.

## Revisão Bibliográfica

### Óleos e Gorduras

A humanidade utiliza óleos e gorduras há milênios. Registros históricos relatam que antigas civilizações os utilizavam como principal fonte de combustível líquido em sistemas de iluminação como lamparinas ou de lubrificação em engrenagens mecânicas. Os primeiros grupamentos humanos já utilizavam essa matéria prima na fabricação tintas e sabões. (RAMALHO e SUAREZ, 2013) Ao final do século XIX, Rudolf Diesel elevou o grau de importância desses materiais quando apresentou seu motor de combustão interna e ignição que utilizava como combustível o óleo extraído de amendoim. O próprio Diesel, em 1912, fez a seguinte previsão: *“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais e ajudará consideravelmente no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas, com o tempo, eles se tornarão tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente”*. (BiodieselBR.com) Atualmente, essas matérias-primas tem papel fundamental na indústria de alimentos como fonte de vitaminas e nutrientes bem como na produção de insumos químicos para produção de cosméticos, saneantes, tintas, solventes e biocombustíveis. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)

Óleos e gorduras são substâncias insolúveis em água (hidrofóbicas) constituídas por mais de 95% de triacilglicerídeos e pequenas quantidades de mono e diacilglicerídeos (importantes emulsificadores), ácidos graxos livres, tocoferol (importante antioxidante), esteróis e vitaminas. (REDA e CARNEIRO, 2007) Triacilglicerídeos são os principais produtos da reação de esterificação do glicerol com até três moléculas de ácidos graxos em uma sequência não definida. (FONSECA e YOSHIDA, 2009) (Figura 3)



**Figura 3: Estrutura geral de um triacilglicerídeo. Os radicais  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam grupos alquil saturados ou insaturados numa sequência não definida.**

A temperatura ambiente ( $25\text{ }^\circ\text{C}$ ), os triacilglicerídeos encontrados na forma sólida são denominados gorduras e aqueles encontrados no estado líquido são chamados de óleos. (FARIA, LELES, *et al.*, 2002; GIEISE, 1996) Óleos vegetais apresentam, em sua estrutura, ácidos graxos formados por cadeias carbônicas contendo de uma a quatro insaturações. As gorduras são constituídas principalmente por ácidos graxos com esqueletos carbônicos saturados. Desta forma pode-se dizer que gorduras, como a banha de porco ou o sebo bovino, são constituídas por misturas de triacilglicerídeos onde o número de saturações é maior do que de insaturações. Essa característica influencia as propriedades apresentadas por essas substâncias como, por exemplo, pontos de fusão elevados e baixa reatividade química. Os óleos, por apresentarem um maior número de insaturações, possuem temperaturas de fusão mais baixas além de serem muito mais reativos. (REDA e CARNEIRO, 2007) A Tabela 1 mostra o teor de gordura saturada e insaturada em ácidos graxos presentes em alguns óleos e a Tabela 2 destaca a nomenclatura e algumas propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

**Tabela 2:** Teor de ácidos graxos em alguns óleos vegetais.

Óleos	Ácido Graxo saturado	Ácido Graxo monoinsaturado	Ácido Graxo Poli-insaturados	
			Ac. Linoleico	Ac. Linolênico
Canola	6%	58%	26%	10%
Girassol	11%	2%	69%	-
Milho	13%	25%	61%	1%
Oliva	14%	77%	8%	< 1%
Soja	15%	24%	54%	7%

Adaptado de Reda et al.(REDA e CARNEIRO, 2007)

**Tabela 3:** Nomenclatura e propriedades físicas de alguns ácidos graxos.

Ácido	Símbolo	Nome oficial	Ponto de Fusão (°C)	Solubilidade a 30 °C (mg/g solvente)	
				Água	Benzeno
Láurico	C12:0	Ácido n- dodecanoico	44,2	0,063	2,600
Mirístico	C14:0	Ácido n-tetradecanoico	54,4	0,024	874
Palmítico	C16:0	Ácido n-Hexadecanoico	63,1	0,0083	348
Esteárico	C18:0	Ácido n- octadecanoico	69,9	0,0034	124
Araquídico	C20:0	Ácido eicosanoico	75,4	-	-
Oleico	C18:1	Ácido cis-9-octadecenoico	13,4	-	-
Linoleico	C18:2	Ácido cis-,cis-9,12-Octadecadienoico	5,0	-	-

Adaptado de Lehninger e colaboradores. (LEHNINGER, NIELSON, *et al.*, 2006)

## **Combustíveis derivados de óleos vegetais.**

Os combustíveis derivados do petróleo, uma das mais importantes insumos energéticos mundiais, se consolidaram no século XX como a principal fonte de combustíveis líquidos. A crescente demanda por energia atrelada ao forte apelo por fontes sustentáveis renováveis, eficientes, com emissões de gases do efeito estufa reduzidas e segurança ao fornecimento energético impõem a busca por novas formas de geração de energia. Nessa busca, estudos sugerem óleos e gorduras como uma alternativa viável e atraente para substituir o petróleo e seus derivados.

A investigação do uso de óleos e gorduras vegetais ou animais como combustíveis não é recente. Rudolf Diesel (1858 - 1913), o inventor do motor a diesel, utilizou o óleo de amendoim como combustível em seus motores durante uma exposição em Paris no ano de 1900. Segundo o inventor, as elevadas temperaturas do dispositivo a diesel poderiam ser alcançadas pela queima de uma variedade de óleos e gorduras. (HASSAN e KALAM, 2013)

A partir dos resultados obtidos por Diesel, o uso de óleos e gorduras vegetais ou animais passou a ser considerado como uma possível fonte geradora de energia. Anos mais tarde, alguns óleos, como o de algodão e o de tungue, foram utilizados como combustíveis durante a Segunda Guerra Mundial (1941-1945) em alternativa ao óleo diesel, cuja comercialização foi prejudicada durante o conflito. (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005) Contudo, o real interesse sobre o uso de óleos como combustíveis surgiu no final da década de 1970 quando aconteceu a crise do petróleo desencadeada pelo embargo da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP). Diante dessa crise mundial, a comunidade científica passou a discutir mais intensamente o uso de óleos *in natura* como fonte de energia. (MISRA e MURTHY, 2010)

A primeira vista, a utilização de óleos *in natura* seria promissora graças a sua elevada capacidade calorífica e alto índice de cetano. A Tabela 4 ilustra algumas propriedades de alguns óleos e gorduras vegetais e do diesel. O índice de cetano

dos óleos varia de 37 a 42 e quando se compara com o do diesel observa-se que essas substâncias apresentam um índice de 28 a 15% inferior ao do diesel. A viscosidade cinemática varia entre 30 e 40 mm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> a 38 °C. O elevado valor dessas propriedades está associado à grande massa molar média dessas espécies (na faixa entre 600 e 900 g mol<sup>-1</sup>) que é 20 vezes maior do que a do diesel. O ponto de fulgor dos óleos é elevado, acima de 200 °C. O poder calorífico dessas substâncias (39 - 40 MJ Kg<sup>-1</sup>) é próximo do valor associado ao diesel.(MISRA e MURTHY, 2010)

**Tabela 4:** Propriedades de óleos e gorduras vegetais e do diesel.

Óleo Vegetal	Viscosidade Cinemática a 38 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> ) <sup>1)</sup>	Índice de Cetano	Poder Calorífico (MJ Kg <sup>-1</sup> )	Ponto de névoa (°C)	Índice de fluidez (°C)	Ponto de Fulgor (°C)	Densidade (Kg L <sup>-1</sup> )
Milho	34,9	37,6	39,5	- 1,1	- 40	277	0,9095
Algodão	33,5	41,8	39,5	1,7	- 15	234	0,9148
Crambe	53,6	44,6	40,5	10	- 12,2	274	0,9048
Linhaça	27,2	34,6	39,3	1,7	- 15	241	0,9236
Amendoim	39,6	41,8	39,8	12,8	- 6,7	271	0,9026
Canola	37	37,6	39,7	- 3,9	- 31,7	246	0,9115
Cártamo	31,3	41,3	39,5	18,3	- 6,7	260	0,9144
Gergelin	35,5	40,2	39,3	-3,9	-9,4	260	0,9133
Soja	32,6	37,9	39,6	-3,9	-12,2	254	0,9138
Girassol	33,9	37,1	39,6	7,2	- 15	274	0,9161
Dendê	39,6	42		31	–	267	0,918
Babaçu	30,3	38	–	20	–	150	0,946
Diesel	3,06	50	43,8	–	16	76	0,855

Adaptado de Misra e colaboradores. (MISRA e MURTHY, 2010)

Contudo, a utilização direta destas espécies em motores a diesel é limitada, pois se observa problemas como: formação de depósito de carbono nos motores; entupimento dos filtros e dos bicos injetores; desgaste excessivo do motor; processos de polimerização do óleo; etc. A existência dessas adversidades podem comprometer a eficácia e durabilidade das peças aumentando os custos de manutenção. (MA e HANNA, 1999)(SRIVASTAVA e PRASAD, 2000) Essas dificuldades levaram os pesquisadores a discutir a possibilidade de modificar óleos e gorduras com o objetivo de melhorar suas propriedades, como a qualidade de ignição, redução do ponto de fluidez e ajuste dos índices de viscosidade e densidade específica. (MISRA e MURTHY, 2010; RAMOS, KUCEK, *et al.*, 2003)

Srivastava e Prasad afirmam que combustíveis alternativos ao diesel devem ser tecnicamente viáveis, economicamente competitivos, ambientalmente aceitáveis e com disponibilidade de matéria prima. Nesse contexto, consideram-se os produtos obtidos a partir da modificação química dos triacilglicerídeos, presentes em óleos e em gorduras, alternativa viável aos combustíveis fósseis. Dentre as vantagens apresentadas por essas substâncias pode-se citar a sua obtenção a partir de matérias primas renováveis e apresentar, de forma contrária aos combustíveis fósseis, baixos níveis de enxofre, o que poderia reduzir o dano ambiental causado pela emissão de ácido sulfúrico produzido a partir da queima de combustíveis derivados do petróleo. Além disso, poderiam contribuir com a redução dos níveis de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) na atmosfera uma vez que as plantas das quais são extraídos os óleos e gorduras retiram mais CO<sub>2</sub> do meio ambiente durante a seu crescimento e desenvolvimento do que é adicionado pela queima dos combustíveis. (SRIVASTAVA e PRASAD, 2000)

Assim, muitos governos mundiais, entre eles o do Brasil, resolveram fomentar a pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias que superassem as dificuldades enfrentadas pela utilização de óleos, gorduras e seus derivados como combustíveis. (MISRA e MURTHY, 2010) Várias alternativas foram consideradas como, por exemplo: diluição; emulsificação através da formação de micro-emulsões usando como solventes, metanol, etanol ou butanol (MA e HANNA,

1999); pirólise; craqueamento catalítico empregando sais metálicos (ex.  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  a 450 °C) (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998) e transesterificação com etanol ou metanol.(PINTO, GUARIEIRO, *et al.*, 2005)

Entre os processos estudados, o biodiesel obtido a partir da transesterificação de óleos e gorduras apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel de petróleo. O bio-óleo obtido através do processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras também apresenta propriedades semelhantes às do diesel.

## **Biodiesel**

O biodiesel é classificado como biocombustível por derivar de matérias-primas renováveis vegetais ou animais. Dentro do universo das fontes vegetais, pode-se citar o óleo de soja, o de mamona, o de canola, o de girassol, o azeite de dendê (óleo de palma), entre outros. Sebo de boi, de suínos e de aves são exemplos de matérias-primas de origem animal. Esse novo combustível vem sendo utilizado através de percentuais adicionados ao diesel formando blends ou usado integralmente em motores à combustão.

O primeiro relato do que hoje é conhecido como biodiesel foi feito por G. Chavanne, que estudou as propriedades de ésteres etílicos obtidos a partir da gordura de palma e concluiu que elas eram muito semelhantes às do diesel de petróleo. O estudo concedeu ao pesquisador belga a patente nº 422.877 em 1937.(KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005)

O Brasil começou a considerar o biodiesel como uma fonte de combustível alternativa e renovável a partir da década de 1920 com estudos iniciados pelo Instituto Nacional de Tecnologia (INT). (GRT ÓLEO VEGETAL, 2013) A crise do petróleo na década de 1970 conferiu mais destaque a essa nova fonte energética com a criação do Pró-óleo – Plano de Produção de Óleos Vegetais para Fins Energéticos. Em 1980 esse programa passou a ser chamado de Programa

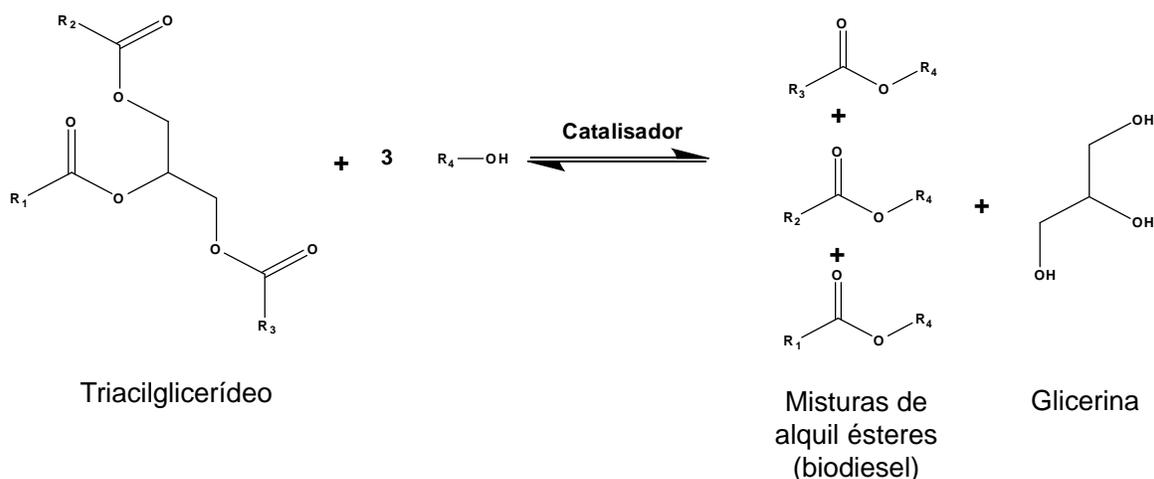
Nacional de Óleos Vegetais para Fins Energéticos, pela Resolução nº 7 do Conselho Nacional de Energia. O objetivo do programa era estimular a substituição de até 30% do consumo de óleo diesel por biodiesel produzido a partir de fontes oleaginosas como soja, amendoim e girassol, com perspectiva de sua substituição integral em longo prazo. (SEBRAE, 2012)

A Lei nº 9.478, promulgada em 6 de Agosto de 1997, instituiu a Agencia Nacional do Petróleo (ANP) como o órgão regulador brasileiro da indústria de petróleo, de gás natural e de biocombustíveis. (BRASIL, Lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997) Contudo, somente em 2005 o biodiesel foi introduzido na matriz energética brasileira com a publicação da Lei nº 11.097. Esse marco legal também determinou que a ANP passasse a ser denominada Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis. A partir da publicação dessa norma, a ANP assumiu a responsabilidade de regular e fiscalizar as atividades relativas à produção, controle de qualidade, distribuição, revenda e comercialização do biodiesel e da mistura óleo diesel-biodiesel. (BRASIL, Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005)

A Resolução ANP nº 14 de 11 de Maio de 2012 define biodiesel como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e ou/esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante dessa Resolução. (ANP, 2012)

Entre as várias metodologias descritas na literatura para obtenção do biodiesel, a transesterificação de óleos e gorduras é atualmente o método mais utilizado, principalmente porque as características físicas dos ésteres de ácidos graxos produzidos são muito próximas daquelas encontradas no diesel. (MA e HANNA, 1999; SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998) Este processo é relativamente simples e o produto final apresenta massa molecular cerca de um terço menor do que os triacilglicerídeos originais. O processo também reduz a viscosidade e aumenta a volatilidade dos produtos em relação à matéria prima. (PINTO, GUARIEIRO, *et al.*, 2005)

A transesterificação é um processo no qual um triacilglicerídeo reage com um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de alquil ésteres (biodiesel) e glicerol, conforme esquematizado na Figura 4.



**Figura 4:** Equação química geral do processo de transesterificação de um triacilglicerídeo. Os grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  representam grupos alquil saturados ou insaturados, que podem ser diferentes.  $R_4$ =grupo metil ou etil.

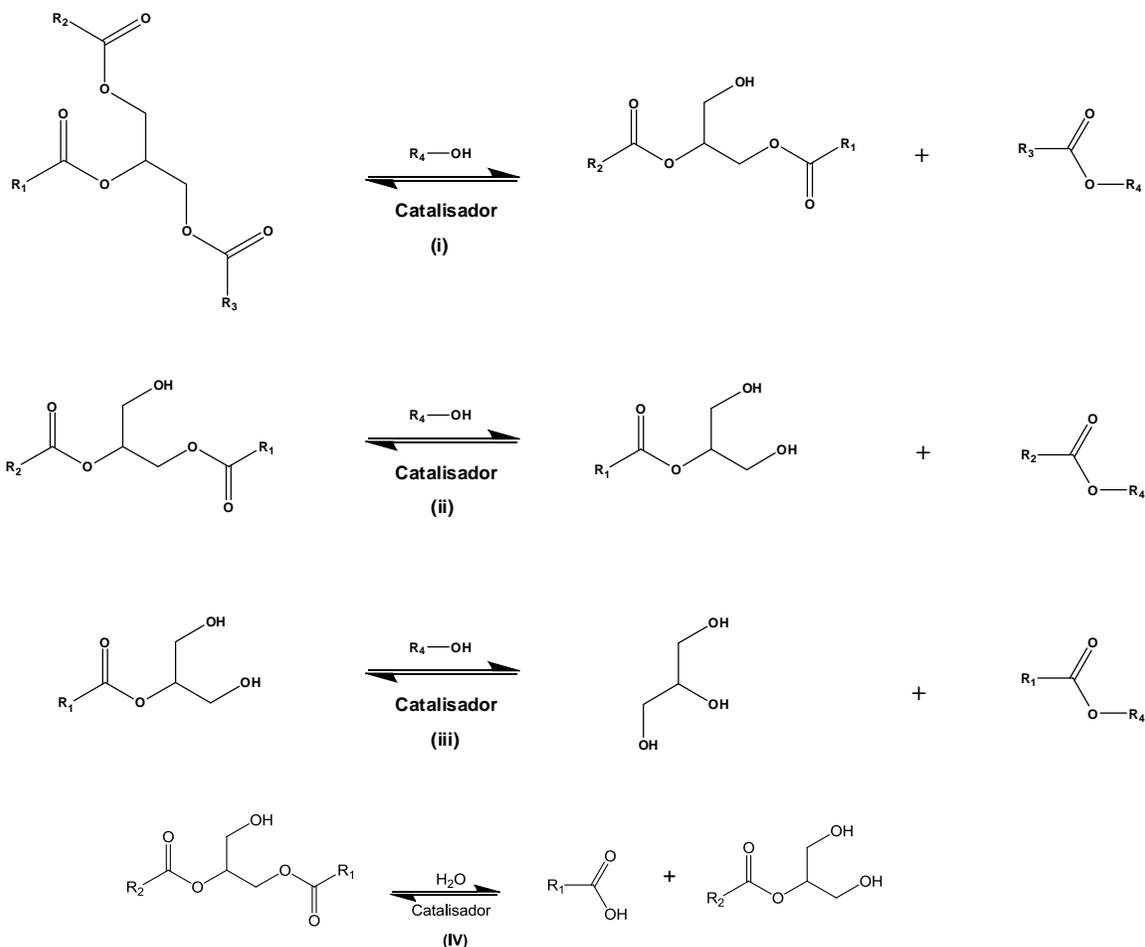
A transesterificação de óleos e gorduras com alcoóis pode utilizar duas classes de catalisadores: os homogêneos e os heterogêneos. Na catálise homogênea, podemos destacar os processos de catálise básica (com hidróxidos e alcóxidos) e de catálise ácida (com ácidos inorgânicos). Em ambos os casos, a espécie catalítica permanece dissolvida no meio reacional, devendo ser removida após a síntese, entretanto o catalisador não é utilizado novamente, sendo material de descarte e possivelmente mais um agente de poluição do meio ambiente.

Na catálise heterogênea, o catalisador fica suportado em sólidos e ambos não se dissolvem no meio durante a reação. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006) Os catalisadores mais utilizados são: enzimas (SANCHEZ e VASUDEVAN, 2006); óxidos e oxossais (KAWASHIMA, MATSUBARA e HONDA, 2008); óxidos impregnados (HUAPING, ZONGBIN, *et al.*, 2006); complexos inorgânicos (ABREU,

LIMA, *et al.*); hidróxidos duplos lamelares (LÓPEZ, GOODWIN e BRUCE, 2007); zeólitas (LECLERCO, FINIELS e MOREAU, 2001) e resinas trocadoras de ânions (LÓPEZ, GOODWIN e BRUCE, 2007). A grande vantagem da catálise heterogênea é a possibilidade de separação do catalisador da fase reacional após a síntese e ainda podendo ser reutilizado, ou seja, não é descartado para o meio ambiente.

A reação de transesterificação é composta por três reações consecutivas e reversíveis, nas quais são formados diacilglicerídeos e monoacilglicerídeos como intermediários (FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1986) conforme mostrado nas reações i e ii da Figura 5. A estequiometria da reação requer três mols de mono-álcool para cada mol de triacilglicerídeo. Contudo, a reversibilidade das reações i, ii e iii exige um excesso de álcool no meio reacional para promover um aumento no rendimento dos produtos. A presença de água no meio reacional leva ao equilíbrio entre os diferentes ésteres e seus respectivos ácidos graxos e alcoóis (glicerina e/ou mono-alcoóis), conforme ilustrado na reação iv da Figura 5. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006)

O processo ocorre preferencialmente com alcoóis de baixa massa molecular, como, por exemplo, metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico ( $C_5H_{11}OH$ ) (COSTA NETO, ROSSI, *et al.*, 2000), entretanto, metanol e etanol são os mais frequentemente utilizados. (MA e HANNA, 1999) Metanol é o mais usado devido ao seu baixo custo na maioria dos países, além de suas vantagens físicas e químicas como polaridade; apresentar cadeia curta; capacidade de reagir rapidamente com o triacilglicerídeo; e por dissolver facilmente o catalisador básico. (MA e HANNA, 1999) Além disso, permite facilmente a separação do glicerol da mistura de ésteres. (SCHUCHARDT, SERCHELI e VARGAS, 1998)



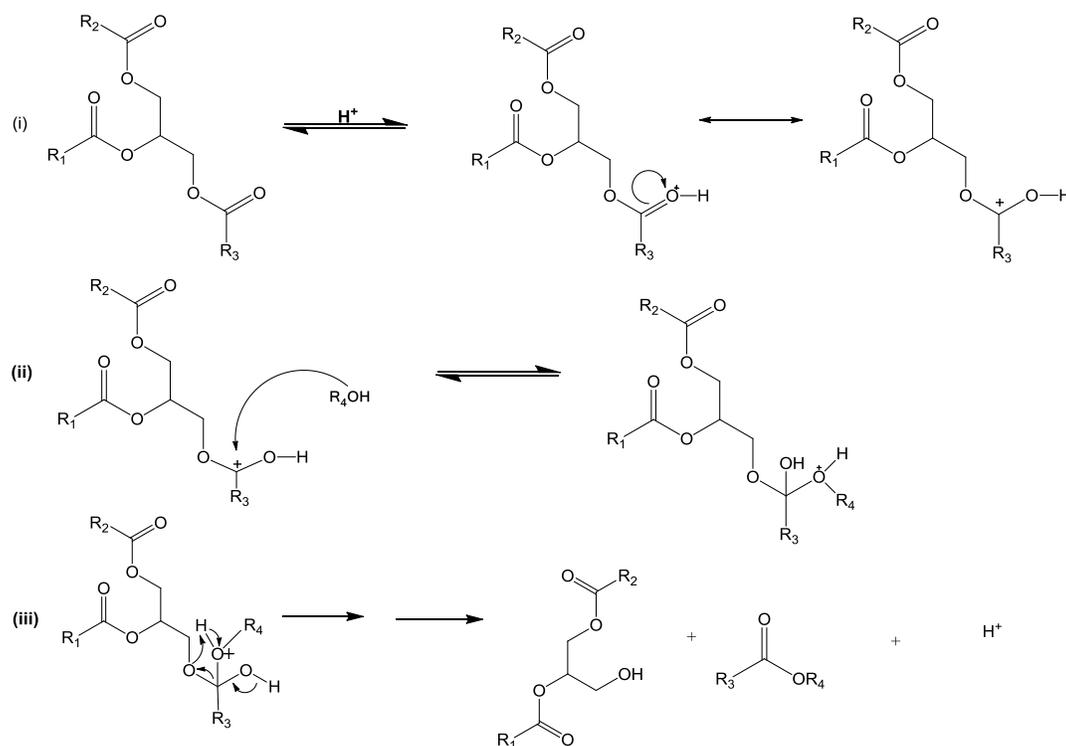
**Figura 5: Reações envolvidas na transesterificação de triacilglicerídeos. Adaptado de Suarez e Meneghetti. Os grupos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  representam grupos alquil saturados ou insaturados, que podem ser diferentes.  $R_4$ =grupos metil ou etil. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006)**

O processo de transesterificação é dependente de variáveis como a temperatura reacional, a proporção de álcool/óleo vegetal, quantidade do catalisador, intensidade de agitação mecânica (RPM) e o tipo de catalisador. (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007)

Entre os vários tipos de catalisadores estudados para a reação de transesterificação, os mais tradicionais são as bases e ácidos de Brønsted, sendo os principais exemplos os hidróxidos e alcóxidos de metais alcalinos e os ácidos sulfúrico, fosfórico, clorídrico e organossulfônicos. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006) Cabe destacar que as primeiras patentes para obtenção de biodiesel

registradas na Europa (CHAVANNE, 1937) e nos Estados Unidos (KEIM, 1945) descrevem o uso deste tipo de catalisadores. Na literatura há relatos de que as reações envolvidas na transesterificação podem ser aceleradas quando irradiadas com micro-ondas. (DASGUPTA, BANERJEE e MALIK, 1992)

A transesterificação de óleos vegetais via catálise de ácidos de Brønsted envolve a combinação de três reações reversíveis conforme mostrado na Figura 6.



**Figura 6: Transesterificação de triacilglicerídeos via catálise de ácidos de Brønsted. Adaptado de Goodwin e colaboradores. (GOODWIN, LOTERO, *et al.*, 2005)**

A reação (i) mostra o ataque eletrofílico do cátion  $H^+$  sobre o grupo carboxila do triacilglicerídeo formando um carbocátion. Em seguida, este carbocátion sofre um ataque nucleofílico de uma molécula de mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico conforme a equação (ii). Então, ocorre a saída de um grupo diacilglicerídeo e um éster graxo do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie  $H^+$ . Por processos semelhantes serão formados os monoacilglicerídeos e a glicerina. (SUAREZ e MENEGHETTI, 2006)

Os ácidos geralmente utilizados são HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub> e ácidos sulfônicos (GOODWIN, LOTERO, *et al.*, 2005; LIU, LOTERO e GOODWIN, 2006) Em um trabalho pioneiro, Freedman *et al.*(FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984) examinaram a cinética de transesterificação do óleo de soja com butanol, usando ácido sulfúrico como catalisador. Eles descobriram que a velocidade da etapa limitante da reação variava com o tempo e que três estágios poderiam caracterizar o processo. Inicialmente, a reação é caracterizada pelo controle de transferência de massa, resultado da baixa miscibilidade do catalisador e reagentes, isto é, a fase não polar do óleo foi separada da fase polar álcool-ácido. Uma segunda etapa começa à medida que a reação procede e o éster produzido age como um emulsificador. Essa etapa é cineticamente controlada e pode ser caracterizada por uma repentina oscilação na formação dos produtos. Finalmente, o último estágio é alcançado uma vez que a reação atinge o equilíbrio. Além disso, os autores estabeleceram que uma elevada proporção molar álcool/óleo (30:1) é necessária para obter taxas de reações aceitáveis. Dessa forma, no processo mostrado na Figura 6, a formação dos produtos segue uma cinética de pseudo primeira ordem, enquanto que a reação reversa possui uma cinética de segunda ordem.

Em contínuo esforço para diminuir os custos da produção de biodiesel, pesquisadores têm buscado determinar qual a melhor proporção de álcool/óleo que deve ser usada. Dois fatores devem ser levados em conta. Primeiro, o aumento da proporção molar álcool/óleo aumenta os custos envolvidos na recuperação do álcool e do produto. Segundo, a transesterificação catalisada por ácido é mais rápida e apresenta maior rendimento quando se usa altas concentrações de álcool.(GOODWIN, LOTERO, *et al.*, 2005)

Os alcoóis usados em catálise ácida são o metanol, etanol, propanol, butanol e álcool amílico (C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>OH). Metanol e etanol são os mais utilizados tanto em laboratório quanto na produção industrial de biodiesel. O baixo custo do metanol torna mais atrativo o seu uso. Etanol, entretanto, é derivado de fontes renováveis e biologicamente menos danoso ao meio ambiente que o metanol.

Desta maneira, o etanol é o candidato ideal para síntese de um combustível biogerado. (DEMIRBAS, 2003) Contudo, a utilização de alcoóis de alta massa molecular, como o butanol, traz algumas vantagens. Por exemplo, butanol apresenta melhor miscibilidade com o lipídio do que alcoóis com baixo peso molecular, contribuindo na diminuição da etapa do controle de transferência de massa. Outra vantagem é que os elevados pontos de ebulição desses alcoóis possibilitam que a reação seja processada a altas temperaturas e em condições de pressão moderadas. Isso pode ser importante para a reação de transesterificação catalisada por ácido uma vez que altas temperaturas são necessárias para aumentar a velocidade da reação.(GOODWIN, LOTERO, et al., 2005)

A temperatura desempenha um importante papel na síntese de biodiesel catalisada por ácidos de Brønsted. (LIU, 1994; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984; (SCHWAB, BAGBY e FREEDMAN, 1987) e Liu (LIU, 1994) compararam as catálises ácidas e básicas de óleos vegetais e determinaram que, embora a catálise básica tenha um bom desempenho a baixas temperaturas, os catalisadores ácidos requerem temperaturas acima de 100 °C. Segundo Freedman e colaboradores, elevadas temperaturas proporciona um aumento da miscibilidade dos reagentes e do catalisador ácido. Esse fenômeno contribui para o aumento do número de choques efetivos no meio reacional resultando na diminuição do tempo de reação. (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984)

A velocidade da reação catalisada por ácido deve aumentar com o uso de elevadas quantidades de catalisador. Normalmente as concentrações dos catalisadores na mistura reacional variaram de 1 a 5% na maioria dos estudos acadêmicos que utilizaram ácido sulfúrico como catalisador.(FREEDMAN, BUTTERFIELD e PRYDE, 1986; LIU, 1994) Entretanto, sabe-se que grandes quantidades de catalisador ácido podem levar à formação de éter a partir da desidratação do álcool. (LIU, 1994)

Outro problema aparece durante o processo de neutralização do catalisador que procede a etapa de separação do produto. Uma vez que a

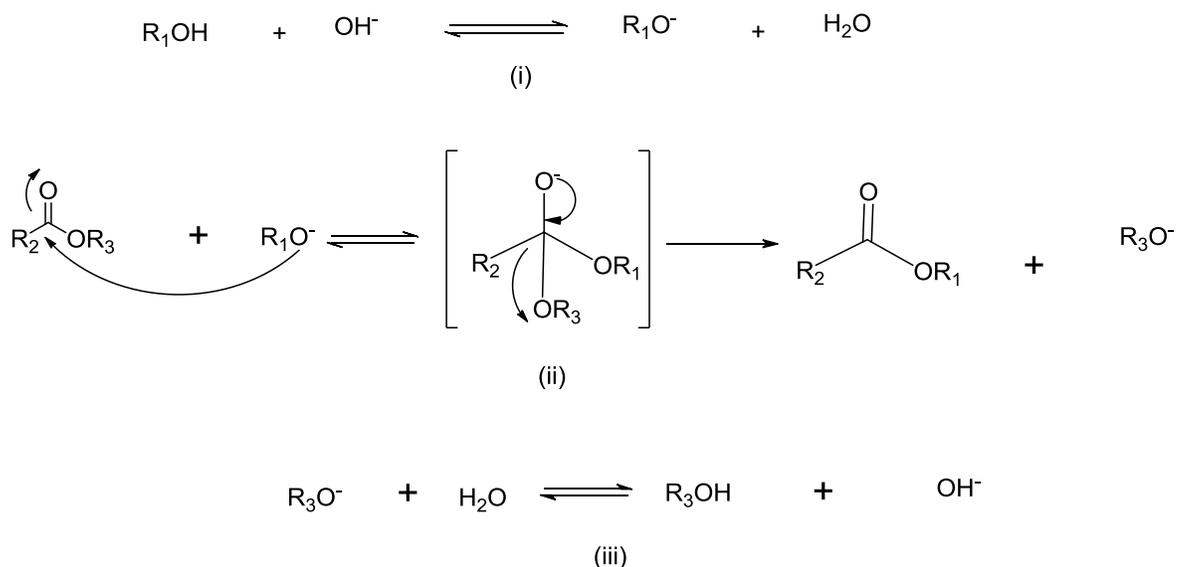
quantidade de agente neutralizador, óxido de cálcio (CaO), por exemplo, é proporcional à quantidade de ácido no meio reacional, isto pode levar a um aumento nos custos de produção, além de gerar grande quantidade de resíduos.

A conversão de óleos com altos índices de ácidos graxos livres em biodiesel através da transesterificação catalisada por ácido pode levar à formação quantidades significativas de água. Isso produz um efeito negativo na produção de biodiesel, uma vez que a água pode hidrolisar o éster produzindo novamente ácidos graxos. (LIU, 1994)

Industrialmente, a catálise básica é mais usada no processo de transesterificação porque é menos corrosiva que a catálise ácida. Esse processo apresenta muitas vantagens em relação a sua versão ácida por ser um processo rápido que utiliza uma baixa proporção molar álcool/óleo além de apresentar bons rendimentos. (MARCHETTI, MIGUEL e ERRAZU, 2007; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984) Entretanto, a catálise básica requer condições anídricas mais rígidas do que a catálise ácida. A presença de água favorece a hidrólise de lipídios formando emulsão ou sabão se a concentração do catalisador básico é maior que o necessário. (LIU, LOTERO e GOODWIN, 2006; SRIVASTAVA e PRASAD, 2000; CANAKCI e VAN GERPEN, 1999; MA e HANNA, 1999; FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984) Essencialmente, os catalisadores básicos utilizados nesse processo são o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH).

A Figura 7 mostra o mecanismo aceito para a transesterificação de triacilglicerídeos em meio alcalino (ECKEY, 1956; SUAREZ e MENEGHETTI, 2006) A espécie ativa é um alcóxido que é formado pela reação do mono-álcool (por exemplo, CH<sub>3</sub>OH) com a base (por exemplo, KOH), conforme a reação (i). No caso dos catalisadores básicos mais utilizados industrialmente, os hidróxidos de sódio e de potássio, a espécie formada juntamente com o alcóxido é a água cuja presença no meio reacional pode levar a reações secundárias de hidrólise e saponificação. Por essa razão, melhores rendimentos são encontrados quando são usados alcóxidos de sódio e de potássio diretamente. (VICENTE, MARTÍNEZ e ARACIL, 2004; MENEGHETTI, MENEGHETTI e BRITO, 2013) Assim, um grupo

carboxila de um triacilglicerídeo sofre um ataque nucleofílico do alcóxido, conforme a reação (ii), formando um intermediário tetraédrico. A partir de um rearranjo deste intermediário, forma-se um éster de mono-álcool e o ânion, o qual, após a desprotonação do ácido conjugado da base formado na reação (i), regenera a base de partida e produz, neste caso, um diacilglicerídeo. Reações similares irão ocorrer com os diacilglicerídeos formados, produzindo monoacilglicerídeos, os quais, em processos similares, formarão finalmente a glicerina.



**Figura 7: Mecanismo aceito para a transesterificação alcalina de triacilglicerídeos, onde B é uma base de Brønsted. (i) Formação de um alcóxido pela reação com o hidróxido; (ii) Ataque nucleofílico do alcóxido no acilglicerol, gerando um mono-éster e um alcóxido do fragmento glicerol; (iii) reação do alcóxido do glicerol, monoacilglicerol ou diacilglicerol com água. Adaptado de Meneghetti e colaboradores. (MENEGHETTI, MENEGHETTI e BRITO, 2013)**

Outro parâmetro que influencia o rendimento da reação é a proporção molar álcool/óleo. A estequiometria da reação requer 3 mol de álcool por mol de triglicerídeo para produzir 3 mols ésteres e 1 mol de glicerol conforme mostrado na Figura 4. Altas proporções molares resultam maior conversão em éster e em um tempo menor. Em processos industriais, a proporção molar de 6:1 é normalmente usada para obter rendimentos superiores a 98%. (FUKUDA, A. e H., 2001)

Contudo, a catálise básica apresenta alguns problemas operacionais. Quando o óleo vegetal apresenta altos teores de ácidos graxos livres há a possibilidade da formação de sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante o processo, acabam gerando emulsões e dificultando a separação dos produtos (ésteres e glicerina) ao final da reação. (MA, CLEMENTS e HANNA, 1998) O mesmo ocorre quando existe quantidade considerável de água no meio reacional, pois, como discutido anteriormente, este contaminante leva à formação de ácidos graxos por hidrólise dos ésteres presentes. (LIU, 1994; MA, CLEMENTS e HANNA, 1998) No entanto, os catalisadores básicos tradicionais são largamente utilizados na indústria para obtenção do biodiesel, pois além de serem menos agressivos aos equipamentos, apresentam atividades até 4000 vezes superiores às verificadas para ácidos minerais. (FREEDMAN, PRYDE e MOUNTS, 1984) Contudo, contrário a esta relação de atividade apontada para triacilglicerídeos usuais, na transesterificação do óleo de mamona utiliza-se catalisadores ácidos, como ácido clorídrico (HCl), por apresentarem uma atividade superior à dos básicos. (MENEGETTI, MENEGETTI e BRITO, 2013) Isso se deve ao fato de o óleo de mamona possuir em sua composição cerca de 90% de ácido ricinolêico, que possui um grupo hidroxila na posição C-12 da cadeia carbônica. Uma das estratégias conhecidas desde a década de 1940 (KEIM, 1945) e ainda usada para óleos vegetais que contém alto teor de ácidos livres é o uso combinado das duas classes de catalisadores tradicionais. Assim, os óleos são submetidos inicialmente a uma esterificação dos ácidos graxos livres presentes através da catálise ácida, seguida da transesterificação dos triacilglicerídeos em meio alcalino. (SAMIOS, PEDROTTI, *et al.*, 2009)

## Bio-óleo

O bio-óleo é um líquido escuro obtido a partir do processo denominado craqueamento térmico ou pirólise de óleo e gorduras. Essa fonte de energia, também conhecida como óleo de pirólise é uma das alternativas consideradas para substituir os combustíveis derivados do petróleo. A sua utilização como fonte energética não é recente, pois há relatos do uso do bio-óleo obtido do craqueamento térmico do óleo de tungue como substituto dos combustíveis fósseis na China durante a 2ª Guerra Mundial. (CHANG e WAN, 1947)

A reação de craqueamento térmico ocorre quando óleos ou gorduras são submetidas a temperaturas superiores a 350 °C sem a presença de oxigênio. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012) Sabe-se que a qualidade do óleo, tempo de reação, utilização de catalisadores e o tipo de atmosfera inerte são parâmetros importantes na obtenção dos produtos.

Ao término da reação, formam-se dois produtos: (1) uma mistura líquida chamada de bio-óleo composta por hidrocarbonetos, ácidos carboxílicos e aldeídos e (2) mistura gasosa formada por hidrocarbonetos leves, monóxido de carbono e outros compostos oxigenados. (DOLL, SHARMA, *et al.*, 2008) A Figura 8 ilustra o esquema geral do processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras.

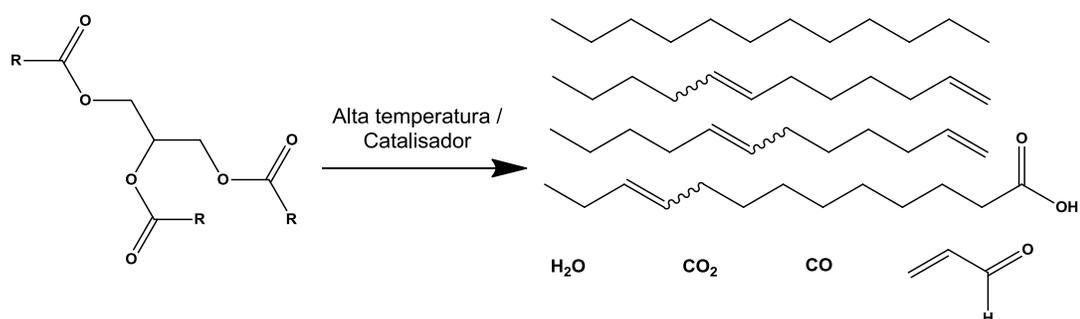
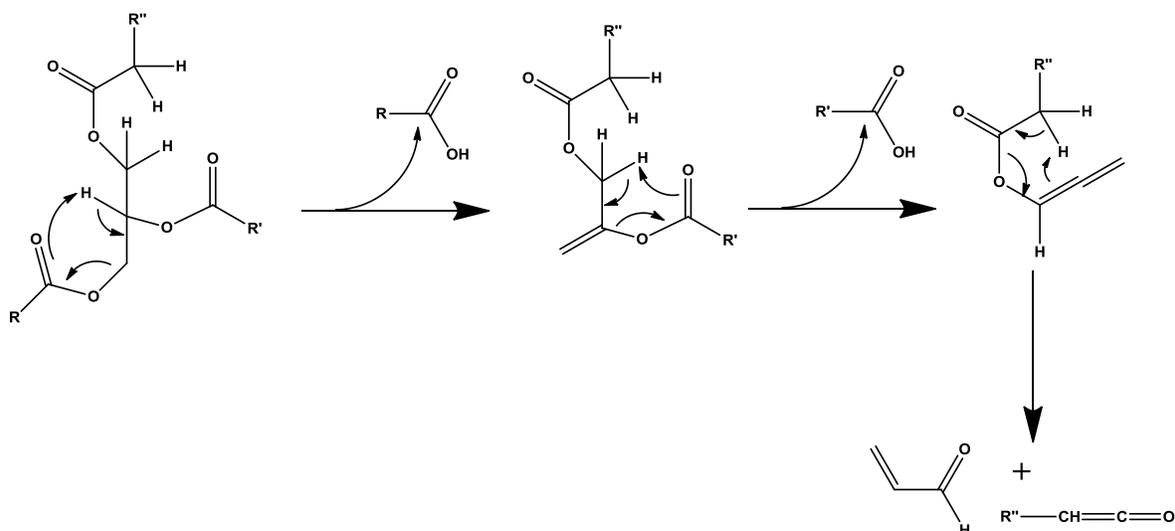


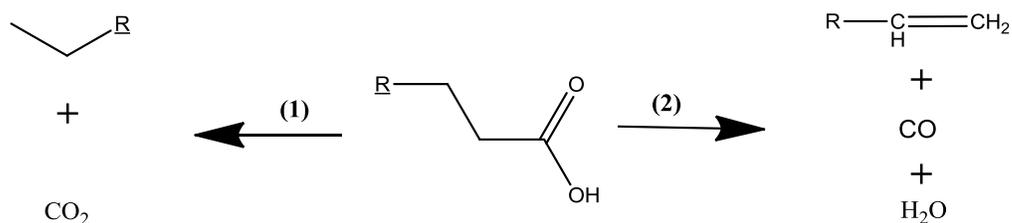
Figura 8:Esquema geral do processo de craqueamento térmico de óleos e gorduras. Adaptado de Suarez e colaboradores. (SUAREZ, SANTOS, *et al.*, 2009)

O processo de pirólise pode ser dividido em duas etapas. O primeiro estágio é denominado craqueamento primário. (Figura 9) Nessa fase ocorre a quebra dos triacilglicerídeos. O mecanismo mais aceito é a eliminação dos hidrogênios na posição beta ao grupo carbonila e presente no fragmento glicerol. Os produtos obtidos durante o craqueamento primário são ácidos graxos, cetenos e acroleína.



**Figura 9: Primeira etapa da pirólise: Craqueamento primário do hidrogênio beta do fragmento glicerol. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)**

A segunda etapa é conhecida como craqueamento secundário. Nesse momento acontece a decomposição de ácidos graxos livres ou por um processo de descarboxilação formando dióxido de carbono e hidrocarboneto com terminação saturada ou por descarbonilação formando monóxido de carbono e hidrocarbonetos contendo insaturações terminais, conforme ilustrado na Figura 10.



**Figura 10: Segunda etapa da pirólise: Craqueamento secundário. (1) Desoxigenação dos ácidos carboxílicos por descarboxilação e (2) descarbonilação. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)**

Além desses produtos, há possibilidade da ocorrência de várias reações paralelas como quebra de cadeias, ciclização via Diels-Alder e aromatização de produtos cíclicos. Nesse contexto, podem ser obtidos, por exemplo, hidrocarbonetos cíclicos, alifáticos ou aromáticos constituídos por cadeias carbônicas de tamanhos variáveis e compostos oxigenados (ácidos, aldeídos e cetonas). Essa variedade de produtos desperta o interesse de vários segmentos industriais como o de petróleo, o de solventes e o de tintas. (SUAREZ, RUBIN e MUNDIN, 2002)

A partir de processos de separação, como, por exemplo, destilação fracionada, é possível isolar os produtos de interesse como é o caso de hidrocarbonetos gasosos com até quatro carbonos e hidrocarbonetos líquidos formados por cinco até 18 carbonos que podem ser utilizados em motores do ciclo Otto e no ciclo Diesel. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)

Na literatura é possível encontrar estudos que procuraram aperfeiçoar o processo de pirólise. O craqueamento térmico na presença de catalisadores heterogêneos é uma forma de selecionar o tipo de produto a ser obtido. (TAUFIQURRAHMI e BHATIA, 2011) Lima e colaboradores realizaram o craqueamento térmico do óleo de soja na presença da zeólita ZSM-5 a 400 °C e observaram uma desoxigenação parcial dos produtos de pirólise. (LIMA *et al.*, 2004) Quirino e colaboradores relatam a atividade catalítica da alumina dopada com óxidos de estanho e zinco no craqueamento do óleo de soja que levou a um aumento na desoxigenação dos produtos. (QUIRINO *et al.*, 2009) Outros trabalhos avaliaram a influencia da atmosfera de reação e como esse parâmetro influencia na obtenção produtos finais. (IDEM, KATIKANENI e BAKHSHI, 1996) Gusmão e colaboradores relatam que o uso de atmosfera de hidrogênio associado a catalisadores ativos para hidrogenação propicia a quebra de ligações duplas formando bio-óleos com maior seletividade na faixa do diesel e diminuição de produtos insaturados e oxigenados. (GUSMÃO, BRODZKI, *et al.*, 1989)

## **Propriedades dos Biocombustíveis**

Padrões de qualidade para produção, comercialização e armazenamento de biocombustíveis foram estabelecidos e implementados com o objetivo de manter a qualidade e confiabilidade dos consumidores. Os padrões americanos e europeus são os mais utilizados pelos países produtores de biodiesel. No continente europeu, a normalização dos padrões para o biodiesel é estabelecida pela pelas normas instauradas pelo "Comité Européen de Normalisation" (CEN) conhecida como EN 14214. Nos Estados Unidos a normalização deriva das normas estabelecidas pela "American Society for Testing and Materials" (ASTM). (HASSAN e KALAM, 2013)

No Brasil, a ANP, através da Resolução N° 45, de 25.08.2014, determina as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelo biodiesel produzido e comercializado no país. Segundo essa norma, a determinação das características desse biocombustível deverá ser feita mediante as normas da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), das normas internacionais da ASTM, da "International Organization for Standardization" (ISO) e do CEN. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO N° 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

Todas as normas citadas anteriormente consideram como parâmetros importantes para determinar a qualidade dos biocombustíveis e suas propriedades físico-químicas como viscosidade; ponto de fulgor; índice de acidez; densidade; entupimento a frio; resíduo de carbono; destilação automática; calor de combustão e corrosividade ao cobre.

### ***Viscosidade Cinemática a 40 °C***

A viscosidade cinemática mede a resistência de vazão de um líquido associada à fricção ou atrito interno de uma parte do fluido que escoar sobre a outra. Essa propriedade é um reflexo da intensidade das interações intermoleculares entre as moléculas que compõem um líquido.

Estudos mostram que a viscosidade do combustível influencia a sua atomização quando injetado na câmara de combustão resultando na sua queima parcial e formando depósitos no motor. Segundo Knothe, quanto maior a viscosidade maior tendência terá o combustível em provocar esse problema. (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005) Normalmente, a viscosidade diminui à medida que a temperatura diminui comprometendo a integridade mecânica dos sistemas de acionamento da bomba de injeção dos motores. (HASSAN e KALAM, 2013)

Óleos vegetais puros apresentam elevados valores de viscosidade fato que justifica o porquê de não usá-los como combustível alternativo ao diesel. Isso se deve a existência de forças de London entre as moléculas apolares de triacilglicerídeos e ao entrelaçamento das cadeias carbônicas que dificulta sua movimentação. A viscosidade do biodiesel é menor do que a do seu óleo de origem, contudo, é maior do que do diesel de petróleo.

A viscosidade cinemática é determinada pelas normas ASTM D445, ISO 3104 (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005) e pela NBR 10441. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO N° 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

A viscosidade cinemática, segundo a norma ASTM D445, deve ser determinada por meio de viscosímetro de Ubbelohde certificado em banho térmico para determinação de viscosidade Herzog modelo HVB-438. As medições devem ser realizadas em triplicata. A viscosidade cinemática é calculada a partir da seguinte Equação (1):

$$v = t * C \quad (1)$$

Onde:

t= Tempo de escoamento da amostra em segundos

C= Constante relacionada às dimensões do viscosímetro e a amostra analisada.

### **Ponto de Fulgor**

O ponto de fulgor é a menor temperatura na qual o combustível forma vapores em quantidades suficiente para formar uma mistura inflamável. Assim, essa propriedade mede a inflamabilidade dos combustíveis e, portanto, é um importante critério de segurança para o transporte e armazenamento desses materiais.

O ponto de fulgor do biodiesel é maior do que o limite determinado para o diesel. Isso torna o biocombustível mais seguro para transporte, manuseio e armazenagem. De um modo geral, a temperatura de formação de vapores do biodiesel é superior a 150 °C enquanto que a temperatura para o diesel se encontra num intervalo entre 55 – 66 °C. (ATABANI, SILITONGA, *et al.*, 2012) Os ésteres metílicos apresentam temperaturas menores do que os seus óleos de origem. (DEMIRBAS, 2009)

A determinação do ponto de fulgor pode ser conduzida, segundo a resolução ANP nº 45, pelas normas NBR 14598, ASTM D93 e EM ISSO 3679. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

Segundo a norma ASTM D93, o ponto de fulgor é determinado por um equipamento Pensky-Martens manual. Este equipamento consiste em um copo de bronze com dimensões especificadas, preenchido até uma determinada marca com a amostra a ser testada. O recipiente é fechado com uma tampa e aquecido e agitado a taxas especificadas. Uma chama é direcionada ao interior do copo a intervalos regulares simultaneamente com interrupção da agitação, até que se perceba a ignição dos vapores e registre o ponto de fulgor.

### **Índice de Acidez**

O índice de acidez é a determinação da quantidade de ácidos graxos livres contidos em amostras novas de biodiesel. (HASSAN e KALAM, 2013) Elevadas quantidades de ácidos graxos livres resultam em elevados valores de

índice de acidez. Esta propriedade normalmente expressa a massa de KOH, em miligramas (mg), necessária para neutralizar 1 grama (g) de combustível. Combustíveis com elevado índice de acidez podem causar processos corrosivos no sistema de fornecimento de combustível do motor.

O índice de acidez é determinado pelas normas NBR 14448, ASTM D664 e EN 14104. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

O índice de Acidez é obtido através de uma titulação ácido-base, utilizando como titulante solução metanólica de hidróxido de potássio (KOH) previamente padronizada ( $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ ) com biftalato de potássio, conforme o método AOCS Cd3d63. A análise é realizada em triplicata, tendo em cada alíquota 1 g de amostra diluído em 10 g de solução 1:1 de tolueno e isopropanol. O ponto de viragem da titulação é detectado através do indicador fenolftaleína 1 % em isopropanol . Anota-se, então, o volume gasto de titulante . O índice de acidez (I.A) é determinado pela seguinte equação.

$$I.A = V * C * 56,1/m \quad (2)$$

Onde

V= volume de titulante,

C = concentração do titulante

m = massa de amostra utilizada.

### ***Densidade***

A densidade de um material ou líquido é definida como a relação entre sua massa por unidade de volume. A densidade de um combustível influencia o desempenho do motor uma vez que o processo de injeção do combustível no

motor é medido em volume e não em massa. Assim, dependendo dessa propriedade uma maior ou menor quantidade de combustível é injetada.

O biodiesel, em geral, apresenta densidades superiores ao diesel. A presença de insaturações na estrutura do biodiesel reduz as forças de interação resultando em menores valores de densidade quando comparado ao diesel.

A ANP estabelece que a densidade do biodiesel seja determinada pelas normas NBR 7148 e ASTM D1298. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

Utiliza-se, para a determinação da densidade, o densímetro digital Anton Paar (DMA 35N). As amostras a serem analisadas devem ser acondicionadas em banho térmico mantido entre 15 °C e 20 °C para a determinação das densidades.

### ***Entupimento de filtro a frio***

Entupimento de filtro a frio refere-se à temperatura à qual os componentes do combustível começam a se gelificar ou se cristalizar comprometendo o funcionamento do motor. Essa propriedade indica a mais baixa temperatura que um combustível pode ser usado além de refletir o seu desempenho a baixas temperaturas. (ATABANI, SILITONGA, *et al.*, 2012) Essa característica dos biocombustíveis depende da composição de ácidos graxos presentes. Um elevado valor de entupimento a frio pode ser explicado pela elevada concentração de ácidos graxos saturados na composição do biodiesel. Essa afirmação se deve ao fato que ácidos graxos insaturados apresentam pontos de fusão menores do que os saturados. (PARK, KIM, *et al.*, 2008)

A ANP estabelece que essa característica seja determinada pelas normas NBR 14747, ASTM D 6371 e EN 116. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

Segundo a norma ASTM D6371, a amostra deve ser filtrada e adicionada a um tubo cilíndrico de vidro onde se encontra o filtro de metal padronizado. Este sistema é tampado e submerso em banho criostático. Após este procedimento a amostra é sugada a um intervalo de 1 °C, com a ajuda de uma bomba de vácuo

controlada. Este procedimento é realizado até que cristais formados sejam o suficiente para interromper ou dificultar a vazão de modo que o tempo para encher uma pipeta graduada de  $20 \pm 0,2$  mL exceda 60 s ou a amostra congele.

### ***Resíduo de Carbono***

Resíduo de carbono é definido como a quantidade de “matéria carbonácea” que se forma após a evaporação e pirólise de uma amostra de combustível sobre determinadas condições. Embora o resíduo não seja formado totalmente por carbono, o termo “resíduo de carbono” é uma importante característica, pois serve para medir a tendência do combustível produzir depósitos nas bombas injetoras e dentro da câmara de combustão do motor. (HASSAN e KALAM, 2013) Lobo e colaboradores afirmam que a presença de ácidos graxos livres, sabões, glicerídeos residuais, água livre, resíduo de catalisadores e insaponificáveis oriundos da matéria prima influencia os valores de resíduo de carbono. (LOBO, FERREIRA e CRUZ, 2009) O método de análise adotado pelas normas brasileira e americana é o ASTM D4530, enquanto que o método EN ISO 10370 é o praticado em continente europeu. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO N° 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

O valor do resíduo de carbono é obtido a partir da calcinação de uma massa conhecida da amostra dentro de um cadinho de ferro. O sistema é aquecido a altas temperaturas com o auxílio de um bico de Bunsen apropriado até que se perceba fumaça saindo do cadinho. Em seguida desloca-se a chama do bico para as laterais dos cadinhos para haver ignição dos vapores. Uma vez iniciada a combustão, desliga-se o aquecimento e espera-se a extinção natural da chama. Cessada a queima, liga-se o bico novamente até que o suporte fique incandescente e deixe nessa condição por 7 min. Quando não houver mais fumaça nos cadinhos, desliga-se o bico e espera o resfriamento do sistema. Em seguida o cadinho é retirado e colocado em um dissecador até o resfriamento da

porcelana e, então, o cadinho é pesado novamente, calculando, assim, a massa do resíduo e a porcentagem em relação à massa inicial da amostra.

### **Calor de Combustão**

Calor de combustão ou poder calorífico está relacionado com a quantidade de energia liberada na forma de calor durante a queima de uma determinada quantidade de combustível. O calor de combustão é um importante parâmetro para avaliar se um biocombustível pode ou não ser usado no lugar do petrodiesel em motores. Segundo Knothe, o calor de combustão de óleos vegetais e de seus derivados ésteres alquílicos equipara-se a aproximadamente 90% do valor observado para diesel. Os calores de combustão de óleos e seus derivados estão na faixa de 1300 a 3500 Kcal mol<sup>-1</sup>. (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005)

A metodologia para determinação do calor de combustão é determinada pela norma EN14213. (ATABANI, SILITONGA, *et al.*, 2012)

Para determinar essa propriedade, utiliza-se um equipamento Parr Modelo 6725, utilizando, como padrão, de ácido benzoico. O poder calorífico é determinado pela seguinte Equação (3).

$$Q = m * c * \Delta T$$

$$C = c * m$$

$$C = Q / \Delta T$$

Onde

( $\Delta T = T_f - T_i$ ) = variação da temperatura final ( $T_f$ ) pela temperatura inicial ( $T_i$ ),

m = massa da amostra,

c = calor específico da amostra

C = capacidade calorífica.

## ***Destilação Automática***

A técnica de destilação automática avalia a volatilidade dos biocombustíveis além de definir a temperatura na qual uma percentagem do produto evapora. Este método consiste na destilação de uma alíquota de 100 mL do combustível a pressão atmosférica usando uma unidade de destilação em laboratório onde se determina quantitativamente a faixa de ebulição característica. Durante o processo, aquece-se a amostra a uma taxa controlada e os vapores formados são condensados em uma proveta de vidro. De um modo geral, quanto maior a cadeia carbônica e menos ramificações a substância possuir maior será o seu ponto de ebulição. Este fenômeno pode ser atribuído ao fato de existir fortes interações do tipo van der Waals entre as cadeias. (CAREY, 2000)

Ao final, obtêm-se curvas de destilação que mostram a relação entre a temperatura e o volume da amostra condensada na proveta. Assim, a temperatura na qual ocorre a condensação de 50 % do líquido indica o teor de frações leves e pesadas no biocombustível. Do ponto de vista dos motores, a característica dessa fração está relacionada com a facilidade de ignição do combustível dentro do compartimento de partida desses dispositivos. A temperatura de destilação na qual se condensa 85 % da amostra está relacionada com o teor de frações pesadas. Este resultado tem como objetivo evitar a formação de resíduos no motor bem como emissões gasosas prejudiciais ao meio ambiente. (CONPET)

A ANP segue a metodologia determinada pela norma ASTM 086. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO N° 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

A destilação sob pressão é realizada em em um destilador automático Herzog modelo HDA 627.

## Corrosividade ao Cobre

Esta propriedade descreve a tendência do combustível causar processo de corrosão em partes do motor e em tanques de armazenamento feitos de cobre, zinco e bronze. O grau de corrosão de biocombustíveis é influenciado pela presença de compostos sulfurosos ou por ácidos. (HASSAN e KALAM, 2013) Algumas vezes esse parâmetro é relacionado com o índice de acidez do biocombustível. (KNOTHE, GERPEN, *et al.*, 2005)

A ANP orienta que a avaliação da corrosividade ao cobre de biocombustíveis siga as normas ABNT/NBR 14359, ASTM 130 e EM/ISO 2160. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012)

Na corrosão ao cobre uma lâmina de cobre é polida e mergulhada em 30 mL de amostra em um tubo que em seguida é submetido a um banho-maria a  $50\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$ , por 3 h. Após este tempo, a lâmina é retirada e interpretada comparando a coloração com uma placa de referência de corrosão (Figura 11).



Figura 11: Placa padrão da ASTM para determinação do grau de corrosão ao cobre .

## Comportamento Térmico de óleos e gorduras

A estabilidade térmica de óleos e gorduras é dependente de suas estruturas químicas, ou seja, da quantidade de insaturações e saturações presentes no esqueleto carbônico. (FARIA, LELES, *et al.*, 2002; GIEISE, 1996) Essas substâncias apresentam ácidos graxos que possuem cadeias carbônicas contendo de 4 a 24 carbonos que podem conter saturações ou insaturações ao longo do esqueleto carbônico conforme mostrado na Figura 12.

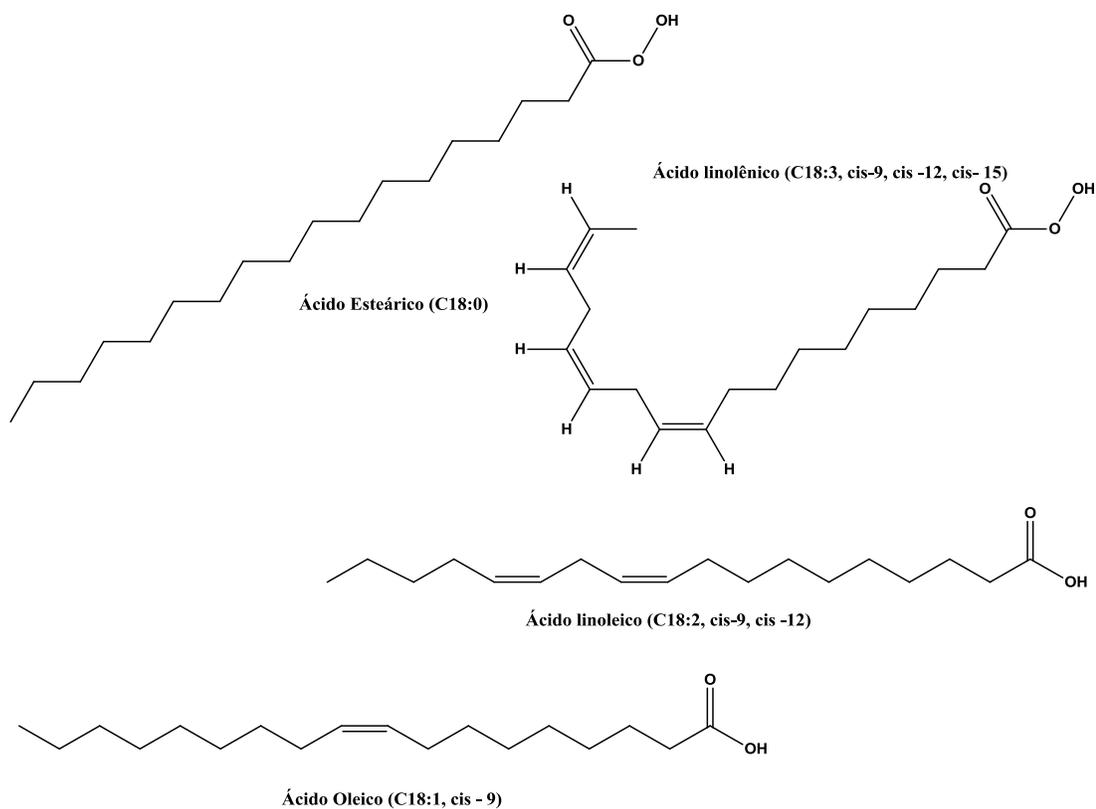


Figura 12: Exemplos de ácidos graxos saturados e insaturados.

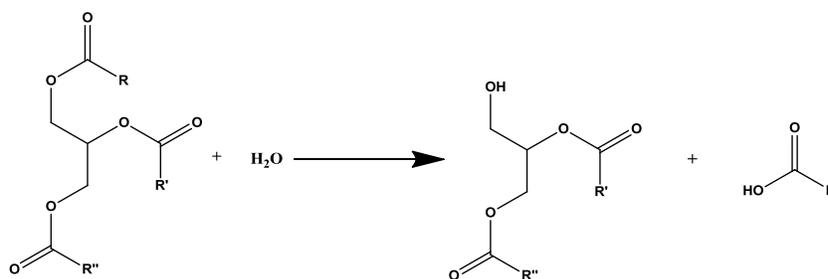
Como exemplo de ácidos graxos de cadeia saturada, pode-se citar o ácido esteárico (C18:0). Já entre os ácidos que contêm insaturações, há o ácido oléico (C18:1, cis 9), o ácido linoléico (C18:2, cis 6, cis 9), o ácido linolênico (C18:3, cis 9, cis 12, cis 15).

A proporção entre ácidos graxos saturados e insaturados depende do tipo da planta de origem bem como de variações de condições edafoclimáticas. Ácidos graxos que apresentam em seu esqueleto carbônico insaturações são mais reativos que os saturados. As insaturações da cadeia são mais suscetíveis ao ataque de agentes oxidantes como radicais livres, enzimas e metais. (FONSECA e YOSHIDA, 2009)

A utilização de óleos e gorduras em alguns processos industriais requer que essas substâncias sofram tratamento térmico durante o processamento, estocagem e preparação. Isso leva a necessidade de avaliar o comportamento térmico dessas substâncias. As alterações associadas à ação da temperatura de acordo com a literatura podem ser classificadas como: (REDA e CARNEIRO, 2007)

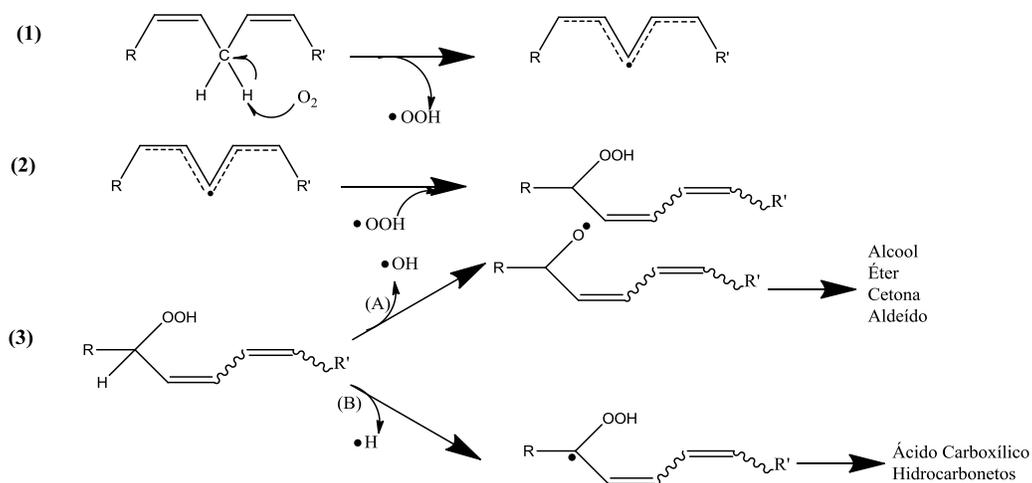
- a) Auto-oxidação: processo que ocorre em temperaturas inferiores a 200 °C;
- b) Polimerização térmica: processo que ocorre em temperaturas acima de 200 °C na ausência de oxigênio;
- c) Oxidação térmica: processo que ocorre na presença de oxigênio a altas temperaturas (oxipolimerização).

O processo de auto-oxidação envolve um conjunto de reações complexas de degradação do triacilglicerídeo. No caso da fritura que ocorre a 180 °C, por exemplo, a água proveniente do alimento imerso provoca o processo de hidrólise dos grupos éster que resultará na formação de diacilglicerídeos, monoacilglicerídeos, glicerol e ácidos graxos livres. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012) A Figura 13 apresenta o processo de hidrólise parcial do triacilglicerídeo e os produtos formados.



**Figura 13: Hidrólise parcial de um triacilglicerídeo. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)**

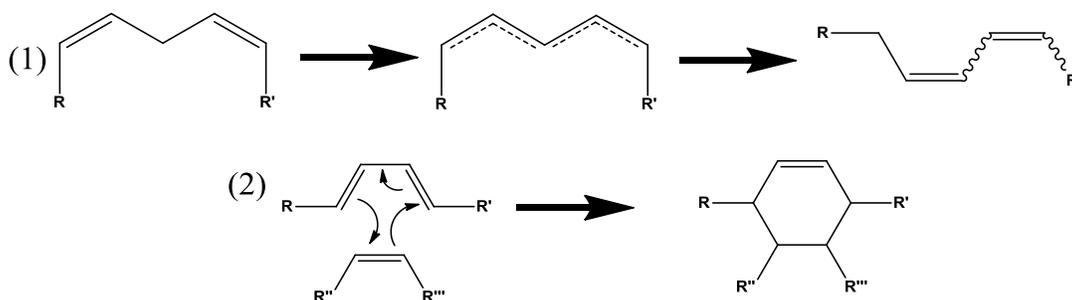
Martins e colaboradores afirmam que a presença de oxigênio leva a formação de radicais livres a partir da perda dos hidrogênios entre duas ligações duplas. Esse processo gera um radical livre bis-alílico que é estabilizado por ressonância. (Figura 14.1) Em seguida, ocorre a combinação de dois radicais resultando na formação do hidroperóxido e na conjugação e isomerização das ligações duplas. (Figura 14.2) A instabilidade do intermediário formado provoca a sua decomposição a partir da quebra da ligação O-O (decomposição homolítica) (Figura 14.3A). Esta etapa leva a formação de compostos como álcool, éter, cetona e aldeído. Outra possibilidade é a clivagem da ligação C-H, oxidação induzida da cadeia, (Figura 14.3B) originando ácidos carboxílicos e hidrocarbonetos. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)



**Figura 14: Reações de triacilglicerídeos aquecidos na presença de oxigênio durante o processo de auto-oxidação. (1) Formação do radical livre bis-alílico. (2) Formação do hidroperóxido. (3A) Decomposição homolítica. (3B) Oxidação induzida da cadeia. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)**

Quando óleos e gorduras alcançam temperaturas superiores a 200 °C e na presença de oxigênio, os produtos obtidos que contenham cadeias carbônicas pequenas podem gerar vapores (*flash point*) numa quantidade suficiente para provocar a combustão dos triacilglicerídeos. (MALLÉGOL, LEMAIRE e GARDETTE, 2000)

O fenômeno da polimerização térmica de triacilglicerídeos é observado em temperaturas superiores a 200 °C e na ausência de oxigênio. O produto obtido apresenta alta viscosidade e elevada massa molecular, sendo um atrativo para a indústria de tintas e esmaltes. O processo envolve complexas reações e é dependente da temperatura reacional. A polimerização térmica em óleos e gorduras que possuem cadeias carbônicas com duas insaturações se inicia a 220 °C. Neste caso, ocorre a isomerização e a conjugação das ligações duplas sendo que a estrutura mais estável é a do isômero que apresenta menor energia. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)(Figura 15.1) Quando o sistema atinge 300 °C, percebe-se que processos Diels-Alder passam a suceder. O mecanismo proposto para o processo é a reação entre um dieno com duplas ligações em geometria *trans* com uma ligação dupla que atua como um dienófilo (Figura 15.2), resultando em um ciclohexeno tetra substituído. Martins destaca a necessidade de utilizar óleos que apresentem cadeias com elevado grau de insaturações o que confere à substância a alta reatividade necessária para que o processo descrito anteriormente seja efetivo.(MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)



**Figura 15: Etapas atribuídas aos processos de polimerização de óleos poli-insaturados na ausência de oxigênio. (1) Processo de isomerização e conjugação das ligações duplas (2) Processo Diels-Alder. Adaptado de Martins e colaboradores. (MARTINS, MELLO e SUAREZ, 2012)**

## Óleo de *Sterculia striata* (Óleo de Chichá)

O óleo de soja é a principal fonte oleaginosa para a produção de biodiesel no Brasil. Medrano avaliou a sustentabilidade do biodiesel de soja no Brasil e concluiu que obter o biocombustível a partir de um único insumo pode levar a um processo concentrador de renda e excluir o pequeno produtor, uma vez que a cultura da soja exige infraestrutura e tecnologia. (MEDRANO, 2007) Há também a competição entre a indústria do biodiesel e a de alimentos que impõe à cadeia produtiva de biodiesel a busca por alternativas que não sejam concorrentes com a produção de alimentos e que sejam economicamente viáveis. Nesse contexto, os óleos de espécies como o pinhão-manso, a mamona e a macaúba tem sido apontadas como potenciais substitutos para a matéria-prima tradicional. A vantagem associada a essas fontes alternativas é a possibilidade delas serem consorciadas com atividades agropecuárias sem comprometer a produção de alimentos. (BERGMANN, J.C, *et al.*, 2013)

Em 2003, o governo brasileiro iniciou um programa para introduzir o biodiesel no mercado interno de combustíveis baseado no incentivo à produção regional de biocombustíveis a partir de matéria-prima local. (POUSA, SANTOS e SUAREZ, 2007; SUAREZ, MENEGHETTI e FERREIRA, 2006) O uso de outras fontes de triacilglicerídios de espécies adaptadas ao semi-árido do Brasil, por exemplo, possibilitaria a produção sustentável de biocombustíveis nessa área. Assim, inicialmente, o uso do óleo de mamona (*Ricinus sp.*) foi incentivado no semi-árido nordestino uma vez que esta cultura tem uma excelente capacidade de adaptação em terras semi-áridas. No entanto, devido à presença de ácido ricinoleico hidroxilado, o principal ácido graxo na composição do óleo de semente de rícino, esta fonte tem problemas técnicos associados à produção e ao uso do biodiesel produzido. (LIMA, SOARES, *et al.*, 2004; SUAREZ, MENEGHETTI, *et al.*, 2007; MENEGHETTI, MENEGHETTI, *et al.*, 2006a) Por esta razão, a utilização dessa matéria-prima é limitada hoje em dia. Dentre as diferentes espécies potenciais que já foram estudadas destacam-se a amendoeira da praia (*Terminalia*

*catapa*), o pinhão manso (*Jatropha curcas*) e o pinhão roxo (*Jatropha gossypifolia*). (DOS SANTOS, DE CARVALHO, *et al.*, 2008)

Entre as espécies adaptadas ao semiárido, uma fonte potencial é a árvore chamada Chichá (*Sterculia striata* St. Hil. et Naudin). O Chichá pertence à família Malvaceae (COSTA, *et al.*, 2010) que é composta por um grande número de espécies do gênero *Sterculia*, que inclui, entre outros, o manduvi (*Sterculia apetala*), a castanha da Índia (*Sterculia foetida*) e o capoteiro (*Sterculia speciosa*). (LORENZI, 1992)

A espécie *Sterculia striata* é originária da Índia e da Malásia onde suas sementes são consumidas na forma seca ou torrada. Ela também é vista como uma fonte de óleo vegetal graças ao alto teor lipídico de suas sementes. (OLIVEIRA, VASCONCELOS, *et al.*, 2000) No Brasil, esta espécie adaptou-se nas regiões Norte, Centro Oeste e Nordeste onde cresce como uma árvore selvagem. Nessas áreas, o chichá é conhecido também como amendoim-da-mata e castanha-de-macaco. (ALMEIDA, *et al.*, 1998) A utilização principal dessa espécie vegetal é ornamental mas também pode servir para o reflorestamento de áreas degradadas. A árvore produz sementes que são consumidas pela população nas formas crua ou torrada e pela fauna, *in natura*. (LORENZI, 1992) Após 18 a 24 meses de seu plantio, a planta começa a produzir frutos e uma árvore adulta com práticas agrícolas adequadas pode produzir cerca de 40 kg de sementes por ano. (EMBRAPA, 2002) As sementes são compostas por grãos que contém até 60% de lipídios. (Figura 16) (ARAÚJO, 1997; OLIVEIRA, VASCONCELOS, *et al.*, 2000)

Na medicina popular, as folhas do chichá são aplicadas juntamente com manteiga quente ou azeite quente para tratar furúnculos. (AGRA, *et al.*, 2007) A indústria de papel e de madeira considera seu tronco como uma das principais fornecedoras de matéria-prima para fabricação de papel e madeira branca para forro de mobília, palito de fósforo, molduras e caixas. (COSTA, *et al.*, 2010)



**Figura 16: Árvore e sementes de Chicha (*Sterculia striata*). Fonte: Google imagens. Acessado em 13/12/2013.**

Estudos fitoquímicos das cascas do caule de *Sterculia striata* St. Hil. et Naudin revelaram a presença dos esteroides como sitosterol, estigmatosterol, além de alguns triterpenóides e ácido betulínico. (COSTA, et al., 2010) Oliveira e colaboradores analisaram as sementes dessa família e estabeleceram sua composição química e suas propriedades nutricionais. O grupo também investigou a possibilidade de sua utilização para o consumo humano e/ou animal. Resultados encontrados indicaram que as sementes apresentaram elevados níveis de proteínas e deficiência de alguns aminoácidos importantes como triptofano, treonina e fenilalamina. No estudo, ratos com dieta rica em sementes de chichá apresentaram aumento de peso e alterações em alguns órgãos fundamentais como rins, fígado, pulmões e estômago. (OLIVEIRA, et al., 2000 De fato, os estudos relatados na literatura indicam que animais com uma dieta rica em sementes de espécies dessa família apresentaram problemas relacionados a crescimento retardado, atraso sexual das fêmeas, alteração do metabolismo de ácidos graxos e alterações nos tecidos que formam o fígado (PHELPS, et al., 1965; NIXON, et al., 1974; EISELE, et al., 1982) Todos os trabalhos atribuem essas alterações ao fato das sementes produzidas por essa espécie apresentarem elevadas concentrações de triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos cujas estruturas apresentam um anel ciclopropeno: o ácido malvático (ácido 7-(2-octil-1-

ciclopropenil) heptanóico e o ácido estercúlico (ácido 8-(2-octil-1-ciclopropenil) octanóico).

Os ácidos graxos ciclopropênicos podem produzir efeitos biológicos indesejados quando ingeridos por animais. Esses efeitos têm sido objeto de várias investigações. Os efeitos colaterais observados incluem atividades carcinogênicas e co-carcinogênica. (FEUGE, CODIFER e ZERINGUE, 1981; PAWLOWSKI, HENDRICKS, *et al.*, 1985; PARK e RHEE, 1988) O ácido estercúlico também é descrito como um inibidor da enzima  $\Delta$ -9-desaturase que auxilia na conversão de ácido esteárico em ácido oléico em sistemas biológicos levando ao acúmulo de ácidos graxos saturados. Esta característica é potencialmente prejudicial para os seres humanos, uma vez que pode alterar as membranas de permeabilidade e inibir a reprodução celular. (PARK e RHEE, 1988)

Chaves e colaboradores estudaram algumas características físicas e químicas do óleo extraído da *Sterculia striata St. Hil. et Naud* (Sterculiaceae). Os autores, a partir de técnicas cromatográficas e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ), determinaram a composição de ácidos graxos, conforme mostrado na Tabela 4. As amostras foram divididas em dois conjuntos: (I) óleo extraído a partir de sementes colhidas a um ano da análise e (II) óleo extraído a partir de sementes colhidas em um período próximo da análise. (CHAVES, BARBOSA, *et al.*, 2004)

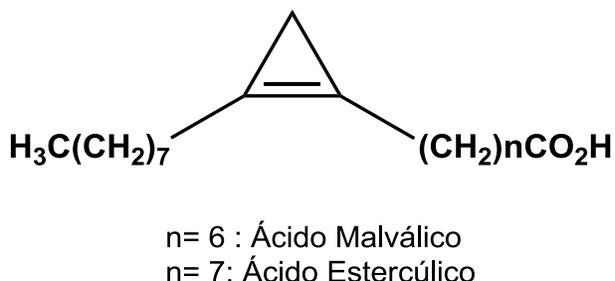
**Tabela 5:** Composição dos principais ácidos graxos do óleo extraído a partir das sementes de *Sterculia striata* St. Hil. et Naud (porcentagem em massa).<sup>a</sup>

Componente	Ácido Graxo	Média e Desvio Padrão	
		Óleo I	Óleo II
1	Ácido Palmítico (C16:0)	26.2 ± 0.7	25.5 ± 0.5
2	Ácido Palmitoleico (C16:1)	2.6 ± 0.4	2.9 ± 0.3
3	Ácido 9,10-metileno-hexadecanoico	1.1 ± 0.2	1.1 ± 0.1
4	Ácido Esteárico (C18:0)	3.7 ± 0.3	3.8 ± 0.2
5	<b>Ácido 9(10),12(13),15(16)-tris(metileno)-octadecanóico ou 8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol (Ácido Malvático)</b>	<b>4.6 ± 0.2</b>	<b>4.4 ± 0.2</b>
6 e 7	Ácido Oleico (C18:1 cis 9) + Ácido Vacénico (C18:1 cis 11)	35.9 ± 0.8	36 ± 1
8	<b>8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol ou 9,10-metileno-octadec-9-eno (Ácido Estercúlico)</b>	<b>11.9 ± 0.6</b>	<b>12.2 ± 0.5</b>
9	Ácido Linoleico (C18:2 cis/cis 9,12)	12.0 ± 0.4	12.21 ± 0.09
10	Ácido Araquídico (C20:0)	0.7 ± 0.1	0.7 ± 0.09
11	Ácido Linolênico (C18:3 cis/cis/cis 9,12,15)	0.3 ± 0.1	0.33 ± 0.06
12	Outros	1.1 ± 0.4	1.2 ± 0.4

<sup>a</sup> Extraído e adaptado de Chaves e colaboradores. (CHAVES, BARBOSA, *et al.*, 2004)

A partir da Tabela 5, verifica-se que o óleo de chichá possui elevadas concentrações de ácidos graxos contendo um anel ciclopropeno em suas cadeias carbônicas, principalmente o ácido estercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e o ácido malvático (8,9-metileno-heptadec-8-en-1-ol). (Figura 17)

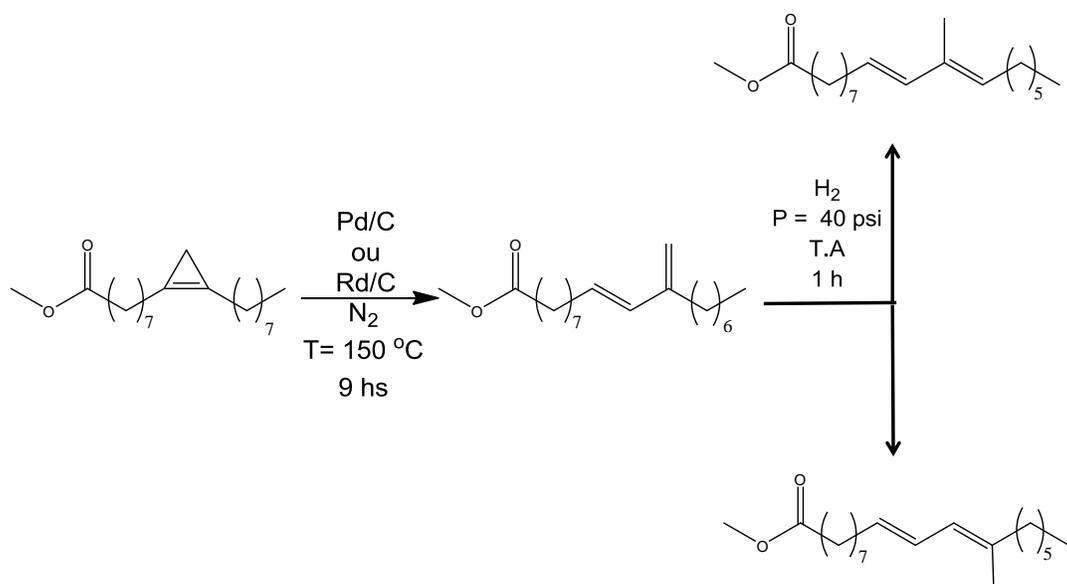
Espécies como *S. foetida* (VICKERY, 1980) e *S. tragacanta* (PAWLOWSKY, NIXON e SINNHUBER, 1972) também apresentam altas concentrações de ácidos graxos com anel ciclopropeno em seus esqueletos carbônicos.



**Figura 17: Estruturas do ácido estercúlico (ácido 9,10-metileno-octadec-9-enóico) e do ácido malvático (ácido 8,9-metileno-heptadec-8-enóico).**

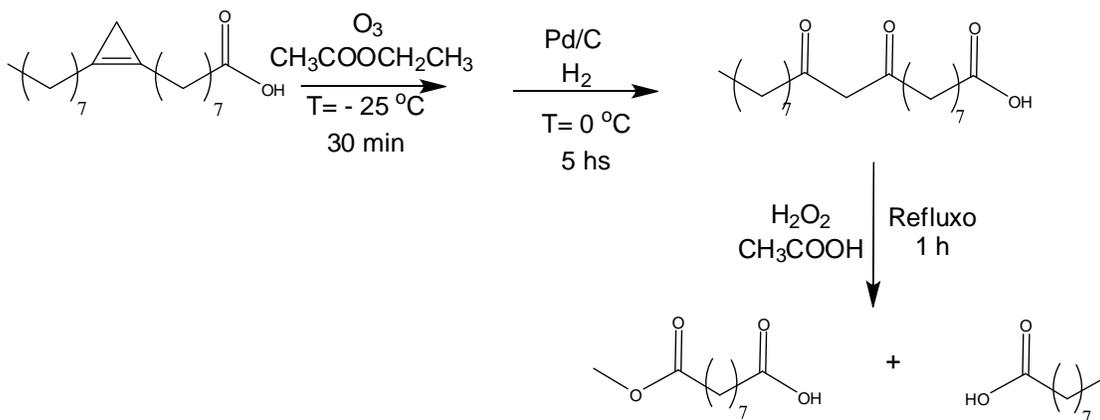
O anel ciclopropeno presente na estrutura possui uma reatividade considerável graças à elevada tensão do anel de três membros ( $E_{\text{tensão}} = 50$  kcal/mol). (RIMER e ANTEBI, 1980) Assim, óleos e seus derivados que contém essa estrutura podem servir de material de partida na síntese de novos compostos químicos ou até mesmo compostos modificados que apresentem propriedades, como viscosidade e estabilidade, melhores do que o material de origem.

Pryde reporta que reações de rearranjo e subseqüentes reações de hidrogenação do metil éster derivado do óleo de *Sterculia striata foetida* L. utilizando catalisadores de paládio e ródio resultaram na ramificação da cadeia com grupos metílicos conforme mostrado na Figura 18. (KAI e PRYDE, 1982; KAI e PRIDE, U.S. Patent 4 321 210, 1982.)



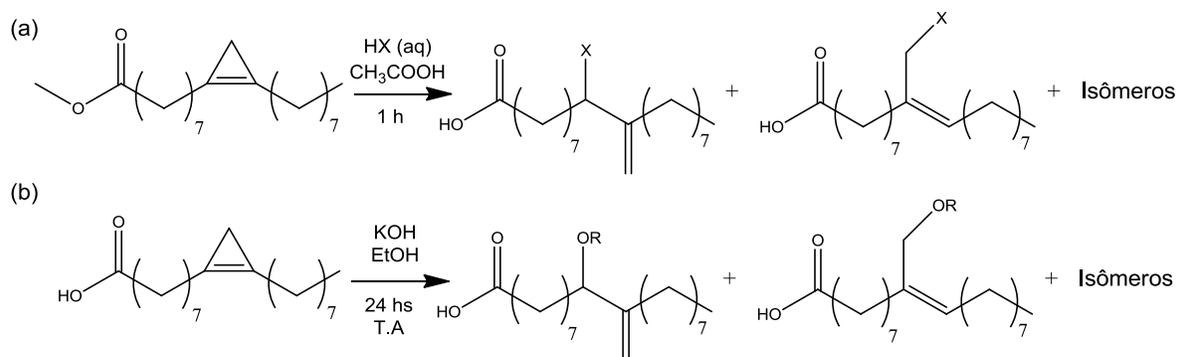
**Figura 18: Modificação química do éster metílico derivado do óleo de *Sterculia foetia L.* reportada por Pryde. Adaptado de Pryde. (KAI e PRYDE, 1982)**

A oxidação do ácido estercúlico com permanganato de potássio produziu ácido 9,11-dioxo-nonadecanoico. (Figura 19) (CARTER e FRAMPTON, 1964) O mesmo composto foi obtido por Nunn a partir da oxidação do mesmo ácido utilizando ozônio e acetato de etila a  $-25\text{ }^\circ\text{C}$  seguida da hidrogenação na presença Pd/C. A redução do ácido com hidreto de lítio e éter produziu o álcool estercúlico constatando, assim, que o anel ciclopropeno permaneceu intacto.(NUNN, 1952)



**Figura 19: Oxidação do ácido estercúlico. Adaptado de Manurung *et al.* (MANURUNG *et al.*, 2012)**

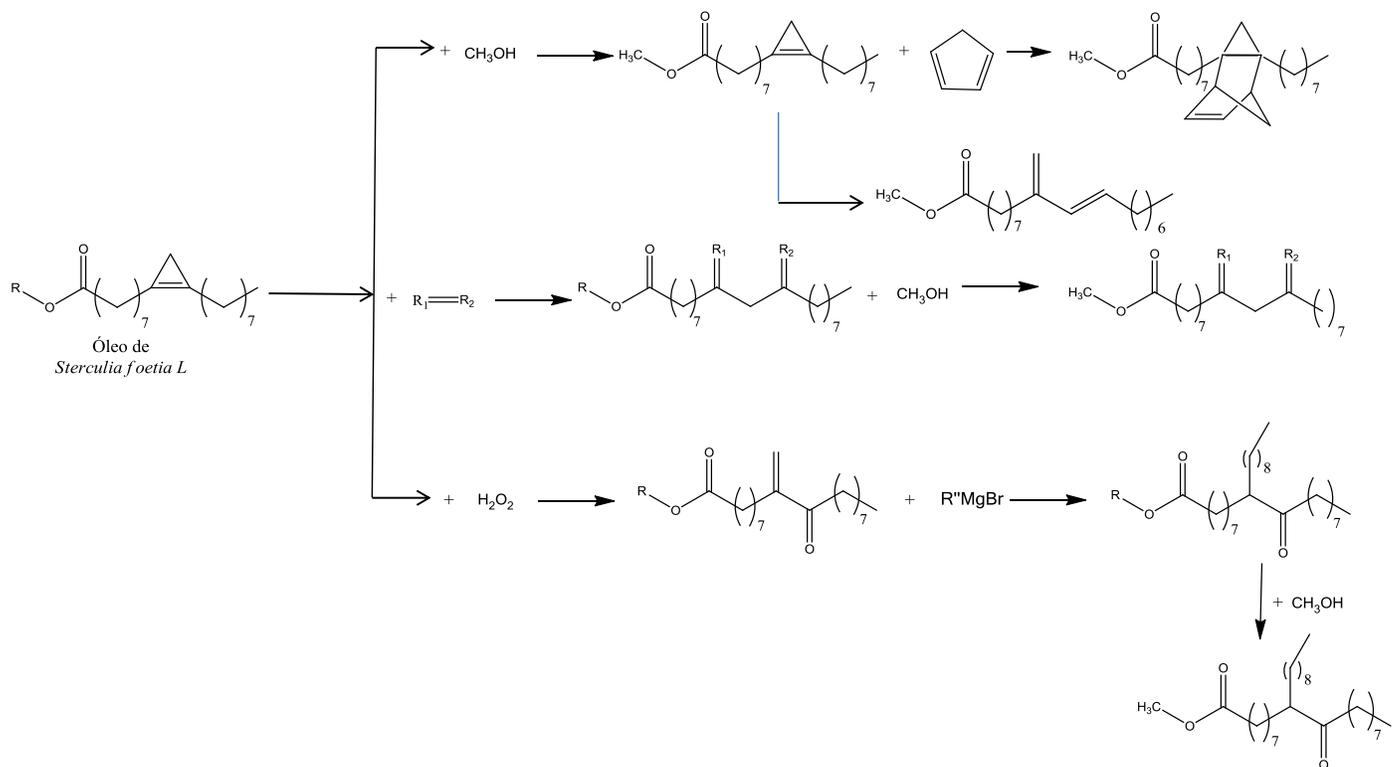
A halogenação do éster metílico derivado do óleo de *Sterculia foetida* com ácido clorídrico e bromídrico em ácido acético resultou na formação de compostos isoméricos monohalogenados (Figura 20.a). (BAILEY *et al.*,1963) A polimerização do ácido estercúlico é descrita como uma adição intermolecular do grupo carboxílico de uma molécula ao anel ciclopropeno de um outro ácido.(Figura 20.b) (RINEHART *et al.*, 1961)



**Figura 20: (a) Reação de halogenação. X = Cl ; Br. (BAILEY *et al.*,1963) (b) Reação de polimerização do ácido estercúlico , onde R = cadeia do ácido estercúlico. (RINEHART *et al.*, 1961) Adaptado de Manurung. (MANURUNG *et al.*, 2012)**

Manurung e colaboradores descrevem a introdução de ramificações na cadeia do óleo de *Sterculia foetia* L. O trabalho envolveu modificações do anel ciclopropeno através de processos Diels-Alder e reações de metátese de olefinas, de oxidação e de processos que levaram a rearranjos da estrutura. (Figura 21)

Nesse estudo, foi determinado o ponto de névoa e de fluidez dos produtos obtidos e os valores comparados com o óleo. Segundo os autores, o produto obtido da reação de metátese do éster metílico com 1-octeno apresentou melhores valores quando comparados com as substâncias originais.



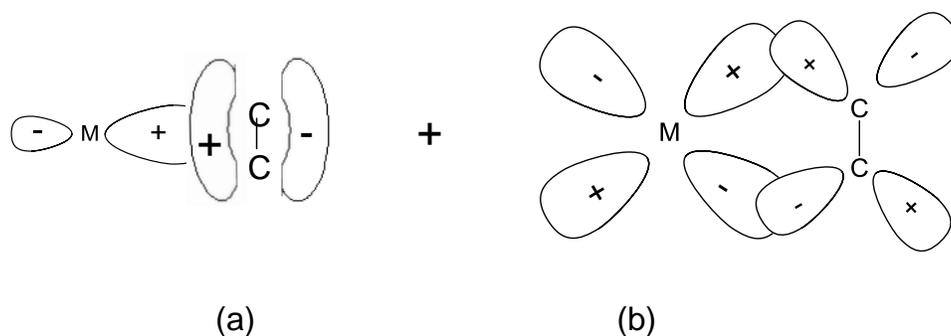
**Figura 21: Modificações químicas do óleo de *Sterculia foetia* L. .R= Estrutura do triacilglicerídio;  $\text{R}_1$  e  $\text{R}_2$  = substituintes da olefina;  $\text{R}''$  = n-octil . Adaptado de Manurung, 2012. (MANURUNG *et al*, 2012)**

## Reações Catalisadas por Compostos de Metais de Transição

Metais de transição se destacam em relação aos outros elementos químicos por apresentarem parte dos orbitais d e f completos. Essa distinção confere a esse grupo algumas características como multiplicidade de estados de oxidação e diversidade de números de coordenação que possibilita estabelecer ligações com diferentes tipos de ligantes.

Um íon do bloco d apresenta nove orbitais de valência ( $s$ ,  $p_x$ ,  $p_y$ ,  $p_z$ ,  $d_z^2$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ,  $d_{xz}$ ,  $d_{yz}$ ,  $d_{xy}$ ) nos quais estão acomodados os elétrons de valência além de poderem ser utilizados para formar orbitais moleculares híbridos para estabelecer ligações com outros grupos. A disponibilidade dos orbitais ligantes os torna atrativos sob o ponto de vista catalítico, pois permite a possibilidade de haver a formação de ligações sigma ( $\sigma$ ) e ligações pi ( $\pi$ ) entre o íon metálico e as outras espécies. (MASTERS, 1981)

Para exemplificar, a Figura 22 ilustra a formação dos orbitais híbridos entre o grupo etileno e o centro metálico no íon tricloro(etileno)platinato(II), um complexo quadrado planar. Nessa geometria, existem quatro orbitais de valência do íon metálico ( $6s$ ,  $5d_z^2$ ,  $5p_x$  e  $5p_y$ ) envolvidos na combinação com orbitais  $3s$  dos ligantes cloro ( $Cl^-$ ) formando ligações  $\sigma$  ao longo do eixo coordenado  $x$ . O orbital  $\pi$  do grupo etileno ( $C_2H_4$ ) superpõe-se a um dos orbitais vazios do centro metálico para formar ligações  $\sigma$  ao longo do eixo coordenado  $y$  (Figura 22a) formando o orbital híbrido do tipo  $dsp^2$ . Ao mesmo tempo, o remanescente orbital vazio  $d_{yz}$ , o qual permanece no plano definido pela ligação  $Pt(C_2H_4)$ , estabelece uma interação com o orbital anti ligante  $\pi$  vazio da olefina conforme mostrado na Figura 22b.



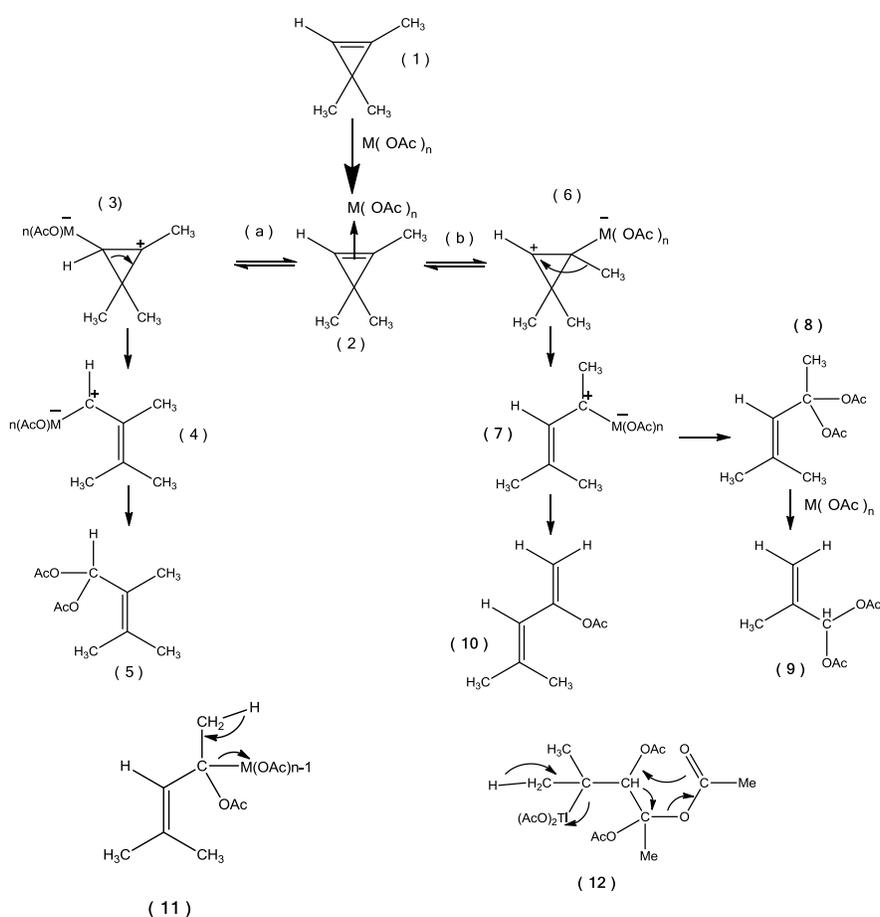
**Figura 22: Representação do orbital molecular do grupo etileno ao metal de transição. (a) ligação  $\sigma$  ;(b) ligação  $\pi$ . Adaptado de Masters, 1981.**

Segundo Masters, as ligações formadas representam um sistema sinérgico sob a perspectiva da densidade eletrônica envolvida. A densidade eletrônica na ligação  $\sigma$  flui a partir do orbital ligante da olefina para o metal enquanto, na ligação  $\pi$ , a densidade eletrônica se desloca do metal para os orbitais antiligantes. O resultado dessas interações é o enfraquecimento na ordem de ligação da ligação C-C na olefina e a alteração da densidade eletrônica ao redor da ligação, tornando-a mais suscetível a ataques nucleofílicos.

Rubin e colaboradores afirmam que a elevada densidade eletrônica presente na ligação dupla do anel ciclopropeno torna essa espécie um substrato atrativo para metais de transição ávidos por densidade  $\pi$ . Isso pode levar a várias possibilidades de coordenação entre o centro metálico e a olefina resultando em diferentes tipos de rearranjos bem como reações de adição e cicloadições. (RUBIN, *et al.*, 2007.)

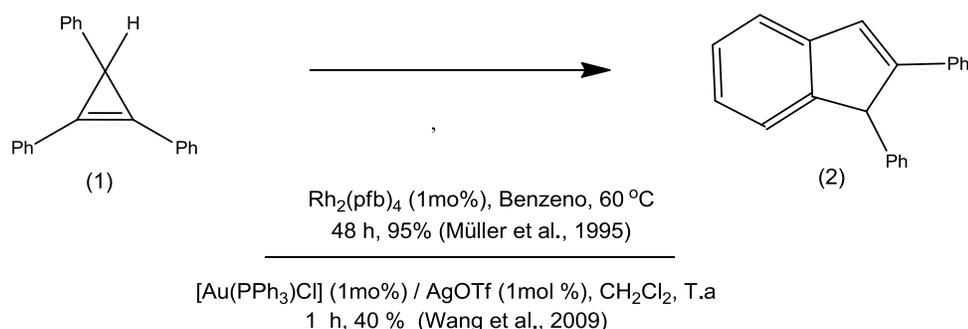
Shirafuji e Nozaki descreveram a ruptura do anel do 1,3-trimetilciclopropeno com acetatos de mercúrio ( $\text{Hg}(\text{OAc})_2$ ), de tálio ( $\text{Tl}(\text{OAc})_3$ ), e de chumbo ( $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ ) conforme demonstrado na Figura 23. Os autores observaram que o tratamento do substrato com  $\text{Hg}(\text{OAc})_2$  na presença de cloreto de metila resultou na formação do produto 5 enquanto que a mesma reação com  $\text{Tl}(\text{OAc})_3$  foi observado que havia a mistura dos produtos 5 e 9. A mistura dos produtos 5, 9 e 10 foi encontrada quando o substrato 1 reagiu com  $\text{Pb}(\text{OAc})_2$ . Para explicar a

formação do produto 5 os pesquisadores propõem o caminho **a**, onde a dupla ligação sofreu um ataque eletrofílico do íon metálico para formar os adutos 2 e 3, seguido da ruptura do anel produzindo o íldio (estrutura 4). Essa espécie produz a estrutura 5 através da liberação do intermediário  $[:M(OAc)_{n-2}]^{\ddagger}$ . O caminho **b** envolve a conversão do composto 2 em um outro carbeno (7), que, em seguida, produz a espécie 10 cujo processo de formação é sustentado pelo intermediário 11. O carbeno 7 possivelmente gera o intermediário 8 cuja inserção de um segundo íon acetato se deve pela formação do intermediário 12. (SHIRAFUJI e NOZAKI, 1973.)



**Figura 23: Mecanismo de ruptura do 1,3,3-trimetilciclopropeno através da ação de acetatos de mercúrio, tálio e chumbo proposto por Shirafuji e Kozaki. Adaptado de Shirafuji e Kozaki, (Shirafuji e Kozaki, 1973).**

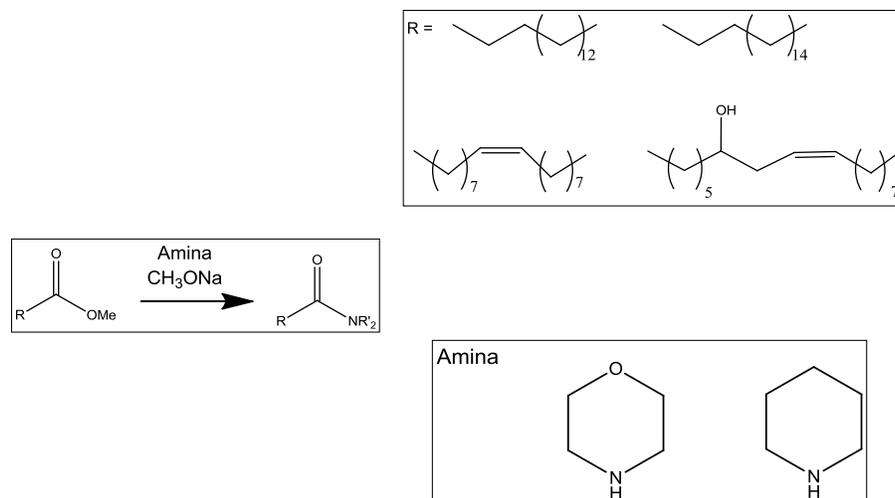
Complexos de metais de transição podem promover ou catalisar reações de isomerização para formar a espécie vinil carbeno ligada íon metálico. Müller e Padwa relatam que espécies contendo o íon Rh(II) ligado a carbenos podem ser geradas através da isomerização de ciclopropenos catalisadas por compostos de Rh(II). (MÜLLER, *et al.*, 1995;. PADWA, *et al.*, 1981; PADWA, *et al.*, 1991.) Segundo Wang e colaboradores, catalisadores de ouro são eficientes ativadores de compostos insaturados devido a se comportarem como ácido de Lewis macios. (LI, WANG, *et al.*, 2009) Wang cita o trabalho de Lee e colaboradores que reportaram a ruptura do anel pela ação de compostos de ouro através da formação de espécies ouro-vinil carbenóides que foram isoladas em etanol. (BAUER, HADFIELD e LEE, 2008.) O próprio Wang e colaboradores conseguiram demonstrar a eficiência de catalisadores de ouro quando comparados com espécies catalíticas de ródio em reações sob as mesmas condições reacionais reportadas na literatura. (ZHU, *et al.*) Os pesquisadores compararam a isomerização do 1,2,3-trifenilciclopropeno (1) na presença de Au(PPh<sub>3</sub>)Cl/AgOTf em diclorometano a partir do mesmo processo realizado por Müller utilizando ,como do catalisador,o tertaquis(fluorobutirato)dírodio(II) ([Rh<sub>2</sub>(pfb)<sub>4</sub>]. Para a surpresa de Wang e colaboradores, o produto obtido (2) foi o mesmo alcançado por Müller só que num tempo reacional menor e a temperatura ambiente conforme mostrado na Figura 24.



**Figura 24: Produto da reação de isomerização do 1,2,3 trifenilciclopropeno. Adaptado de Wang e colaboradores. (LI, WANG, *et al.*, 2009)**

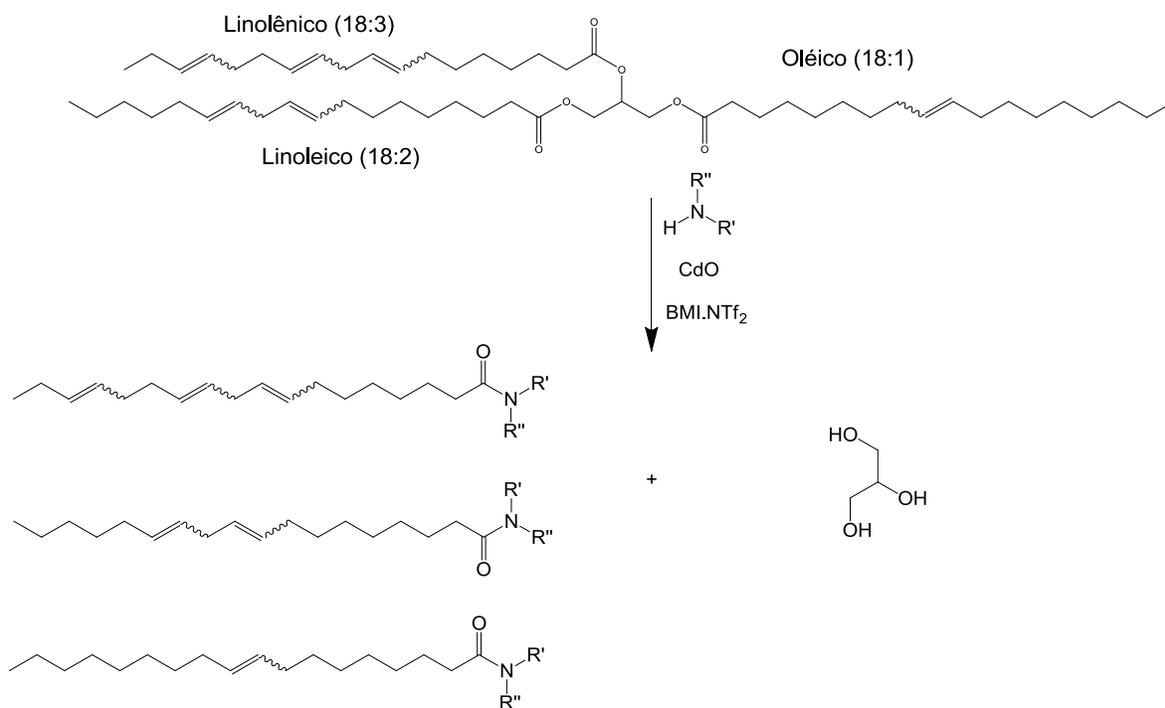
Aminólise é um processo importante para a síntese de amidas. Geralmente, a aminólise consiste em uma reação entre um derivado de ácido graxo, que apresenta carbonilas reativas, e uma amina. Na literatura são encontradas várias rotas para esse processo como, por exemplo, os métodos químicos e os enzimáticos. (KAZUNORI, *et al.*, 2001.) Atualmente, as amidas obtidas a partir de ácidos graxos e seus derivados tem sido objeto de estudos bioquímicos e farmacológicos. Tal importância está relacionada com o fato desses compostos orgânicos serem encontrados naturalmente em vegetais terrestres e aquáticos, animais e micro-organismos. Por isso, a comunidade científica tem caracterizado as amidas graxas como uma nova família de lipídios biologicamente ativos. (LOPES, *et al.*, 2010.)

Segundo Lopes e colaboradores, a obtenção de amidas graxas a partir de ácidos graxos é dificultada pela baixa reatividade do ácido frente à amina. Esse gargalo ao processo justifica o fato que muitos estudos da literatura objetivam procurar alternativas para sanar essa problemática. Uma das alternativas encontradas seria a conversão do ácido graxo em compostos intermediários mais reativos como haletos de acila, anidridos ou ésteres. (SERKOV e BEZUGLOV, 2007; MONTALBETTI e FALQUE, 2005.) Outra possibilidade, seria o uso do anidrido do ácido propilfosfônico (URBANI, *et al.*, 2006;. ECH-CHAHAD, *et al.*, 2005.) ou de carbodi-imidas (RANGER, *et al.*, 2005.) para aumentar a reatividade das espécies graxas resultando num processo sob condições de baixas temperatura e de curta duração. No trabalho desenvolvido por Lopes e colaboradores, foram relatados bons rendimentos na síntese de amidas graxas a partir da aminólise de ésteres graxos derivados dos ácidos palmítico, esteárico, oléico e óleo de mamona com aminas que apresentavam diferentes substituintes ligados ao átomo de nitrogênio conforme descrito na Figura 25.



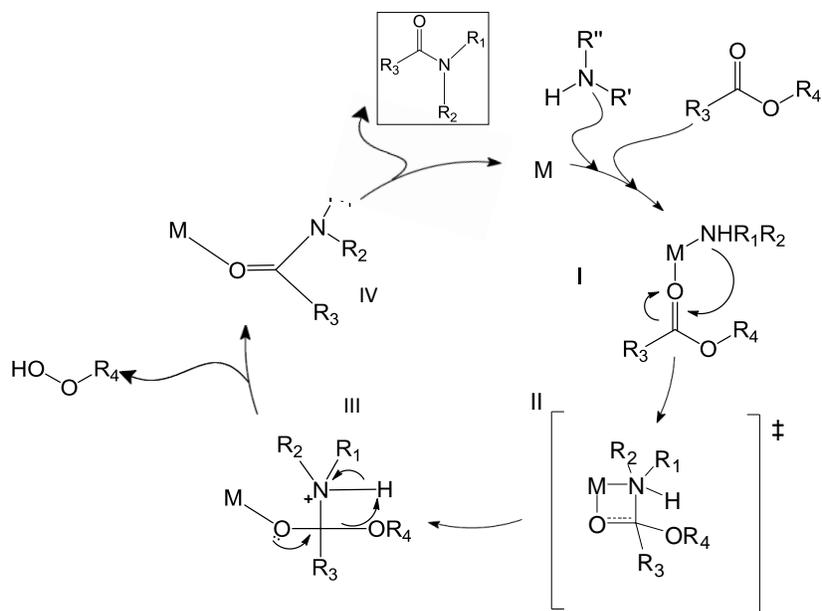
**Figura 22: Síntese das amidas graxas relacionadas por Lopes e colaboradores. Adaptado de Lopes e colaboradores.**

A estratégia de utilizar um ácido de Lewis, óxido de cádmio (CdO), suportado no líquido iônico imidazólio (LI) bis-(trifluorometilsulfonil)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio, BMI.NTf<sub>2</sub>, foi divulgada por Oliveira e colaboradores. Segundo os autores, foram obtidos resultados promissores no estudo da reação de aminólise direta do óleo de soja utilizando esse sistema catalítico. Nesse estudo, houve a total conversão das cadeias alquílicas derivadas dos ácidos graxos em amidas graxas, conforme mostrado na Figura 26. O uso do sistema CdO/BMI.NTf<sub>2</sub> na aminólise direta do óleo favoreceu a formação de produtos em menos tempo do que aquelas realizadas com outros ácidos de Lewis, como SnCl<sub>2</sub> e BF<sub>3</sub>OEt<sub>2</sub>. Os benefícios em usar o LI no processo estão relacionados às suas propriedades como baixa pressão de vapor e boa estabilidade térmica e química além de ter a capacidade de estabilizar intermediários de reação carregados e polares. Outra vantagem é que o sistema catalítico pode ser reutilizado. (Oliveira, *et al*, 2011)



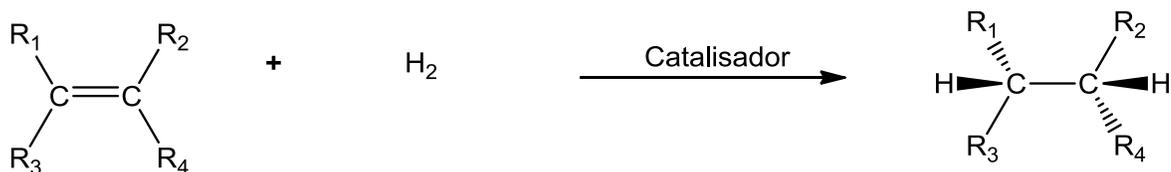
**Figura 26: Reação de aminólise catalítica utilizando óleo de soja realizada por Oliveira e colaboradores. Adaptado de Oliveira e colaboradores, 2011. (Oliveira *et al.*, 2011.)**

Os pesquisadores propuseram, assim, o ciclo catalítico ilustrado na Figura 27. A primeira etapa envolve a coordenação do catalisador (M) com a amina, através do átomo de nitrogênio, e com a molécula do óleo a partir do átomo de oxigênio do grupo carbonila (I). Inicia-se, então, a segunda etapa que é a formação de um intermediário de quatro centros (II) que sofre um rearranjo para formar o intermediário (III). O último intermediário formado elimina um molécula de álcool ou água e forma o intermediário (IV) que imediatamente libera a amida e recompõem a espécie catalítica M.



**Figura 27: Proposta de Oliveira e colaboradores para ciclo catalítico para reações aminólise em líquidos iônicos imidazólicos. Adaptado de Oliveira e colaboradores. (Oliveira *et al.*, 2011.)**

A hidrogenação de olefinas é a eliminação das insaturações através da adição de átomos de hidrogênios na presença de um catalisador, normalmente um metal de transição. Os produtos formados são alcanos saturados correspondentes conforme mostrado na Figura 28.

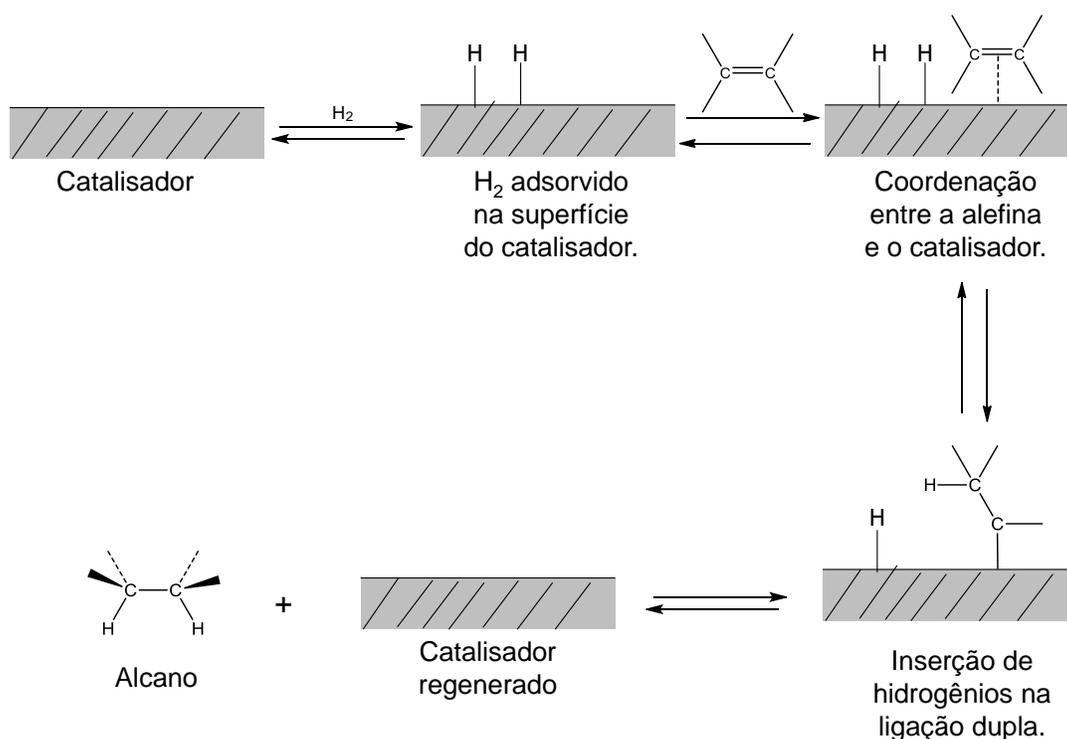


**Figura 28: Hidrogenação de uma ligação dupla de um alceno na presença de um catalisador.**

Os catalisadores mais utilizados no processo são a platina e o paládio. O paládio é usado na forma de um pó muito fino “suportado” sobre um material inerte como carvão (Pd/C) com o objetivo de aumentar a superfície de contato entre o catalisador e o substrato. O processo ocorre na superfície das partículas sólidas

do catalisador e geralmente ocorre com a adição dos átomos de hidrogênio no mesmo lado da ligação dupla, ou seja, o processo ocorre com uma estereoquímica *syn*. (McMURRY, 2005)

A primeira etapa do processo é a adsorção de  $H_2$  sobre superfície do catalisador. Em seguida, ocorre a complexação entre o catalisador e a olefina através da interação do orbital vazio do metal com o orbital  $\pi$  preenchido do alceno. O hidrogênio é, então, inserido na ligação dupla e o produto formado é desorvido do catalisador. A Figura 29 resume o processo.

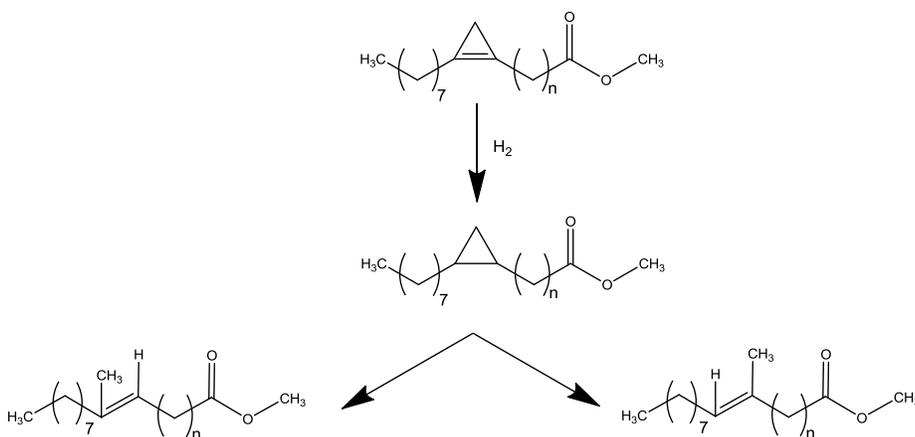


**Figura 29: Mecanismo de hidrogenação de olefinas. Adaptado de McMurry. (McMurry, 2005)**

Rubin e colaboradores afirmam que a reação de hidrogenação de ciclopropenos, na presença de catalisadores heterogêneos de platina suportados em sólidos como o carbonato de sódio ( $CaCO_3$ ) ou carbono, é muito eficiente. Os autores reportam, ainda, que o uso de paládio suportado em carbono, como

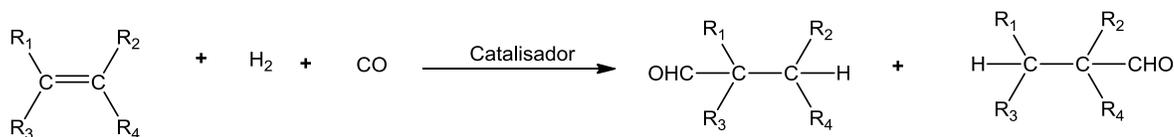
catalisador, nesse processo é considerado muito promissor na ruptura do anel. (Rubin *et al.*, 2007)

Hudaya e colaboradores realizaram estudos da hidrogenação de grupos ciclopropenos presentes no biodiesel de sumaúma (*Ceiba pentandra*) em baixas condições de temperatura e pressão. Os autores relatam que estruturas contendo ciclopropeno apresentam alta reatividade quando são submetidas à reação de hidrogenação. Isso pode resultar em processos de adição à dupla com a formação do ciclopropano e, dependendo de condições reacionais, posterior abertura do anel conforme mostrado na Figura 30. (HUDAYA *et al.*, 2013)



**Figura 30: Reações de hidrogenação que resultam na adição e abertura do anel proposta por Hudaya e colaboradores. Éster metílico derivado do ácido malvático (n = 6) e éster metílico derivado do ácido estercúlico (n = 7) Adaptado de Hudaya e colaboradores. (Hudaya *et al.*, 2013.)**

A hidroformilação é um exemplo de reação de carbonilação que consiste na adição de uma molécula de CO e um átomo de hidrogênio a dupla ligação da olefina. Esse processo ocorre na presença de um catalisador homogêneo, normalmente complexos de cobalto, ródio e rutênio, e resulta na síntese de dois aldeídos conforme mostrado na Figura 31. Pode haver também reações paralelas levando a formação de álcoois, devido a hidrogenação de aldeídos, e de produtos originados da isomerização ou hidrogenação da olefina.



**Figura 31: Reação de hidroformilação de uma olefina.**

Sabe-se que os catalisadores de ródio são mais ativos no processo do que os complexos de cobalto. Tal vantagem se deve ao fato dos complexos de ródio serem mais eficientes em condições mais brandas de temperatura e pressão além de serem mais seletivos e levarem a maior conversão nos produtos. (Marters, 1981) A adição de ligantes como trifenilfosfina ou trifenilfosfito aumenta a seletividade do catalisador para formação de aldeídos lineares. (PARSHALL e ITTEL,1992.) Muitos complexos de ródio contendo fosfinas terciárias, como por exemplo,  $RhCl(CO)L_2$ ,  $L = P Bu_3$  ou  $PPh_3$ ,  $HRh(CO)(PPh_3)_3$ ,  $RhCl(PPh_3)_2$ , são utilizados como precursores catalíticos. No processo de hidroformilação esses compostos geram a espécie ativa  $HRh(CO)_2L_2$  a qual o olefina se coordena. (Marters, 1981) A presença de ligantes como a trifenilfosfina tem, como função, ajudar a estabilização do complexo de ródio, orientar a coordenação da olefina no sítio vacante do metal e inibir reações paralelas como a isomerização do substrato. (BANNWART, 2011)

A reação de hidroformilação ocorre em sete etapas conforme ilustrado na Figura 32. O processo se inicia com a dissociação do complexo com a perda de uma fosfina (I). Em seguida ocorre a coordenação da olefina com o sítio vacante do metal (II) seguida pela migração do hidrogênio que pode se ligar ao carbono  $\alpha$  (adição Markovnikov) ou ao carbono  $\beta$  (adição anti-Markovnikov) para formar o produto iso alquila (III) ou o produto alquila (IV). Eletronicamente, era esperado que a adição ocorresse pelo carbono  $\alpha$  resultando no produto ramificado. Entretanto, por motivos estéricos, os grupos volumosos ligados ao metal preferem ficar ligados ao carbono menos substituído formando, assim, produto alquila. (Marters, 1981) Na etapa V ocorre a inserção de uma molécula de CO ao metal seguida pela migração do grupo alquila para o grupo carbonil formando a espécie

acila (VI). A etapa VII é caracterizada pela adição de dois átomos de hidrogênio ao centro metálico seguida pela transferência de um hidreto para o grupo carbonil que se dissocia do metal formando assim, o aldeído linear e restaurando a molécula do catalisador.

Rubin e colaboradores reportaram que a hidroformilação estequiométrica de compostos contendo ciclopropeno em suas estruturas a partir do uso de catalisadores como  $\text{HMn}(\text{CO})_5$  ou  $\text{HCo}(\text{CO})_5$  produz, como principal produto, a espécie ciclopropil carboxaldeído. Os autores chegaram a essa conclusão a partir da análise da reação de hidroformilação do 1,2-difenil-3,3-di-metil-ciclo-propeno com  $\text{HMn}(\text{CO})_5$ , conforme ilustrado na Figura 33. (Rubin *et al.*, 2007)

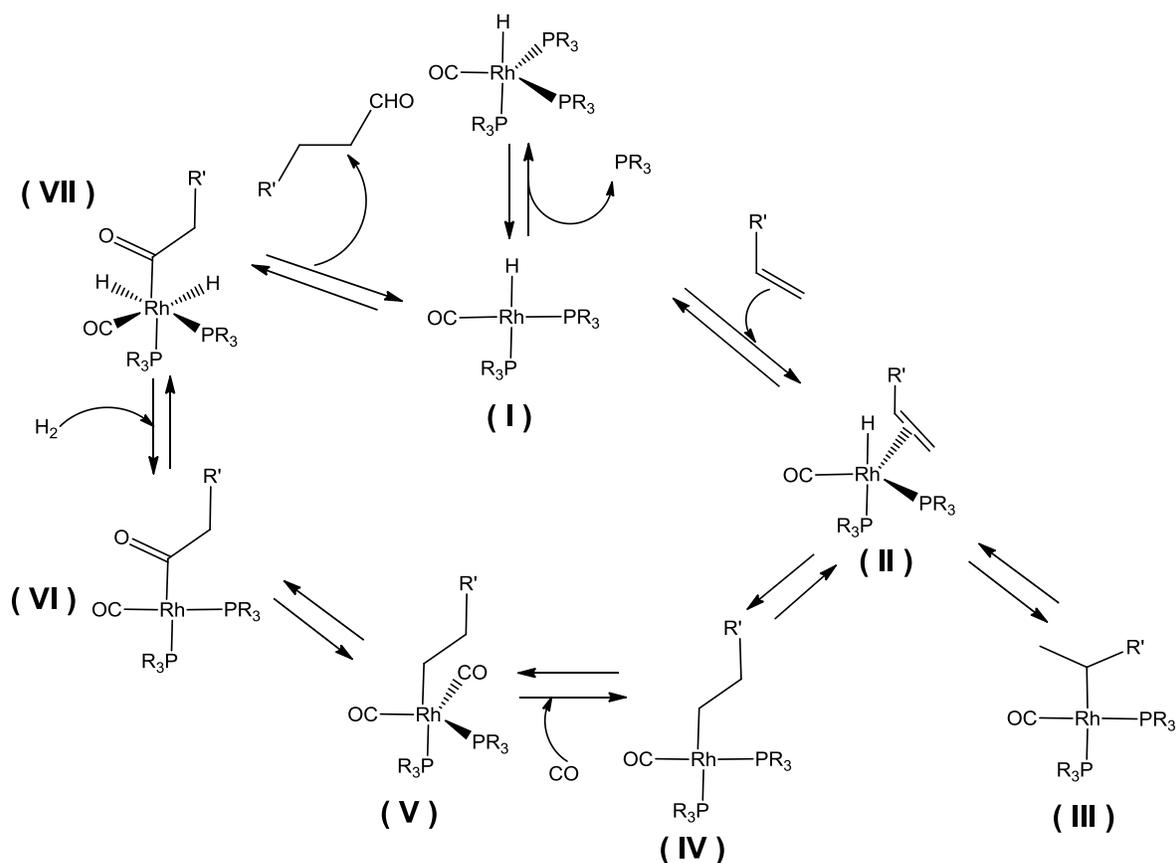
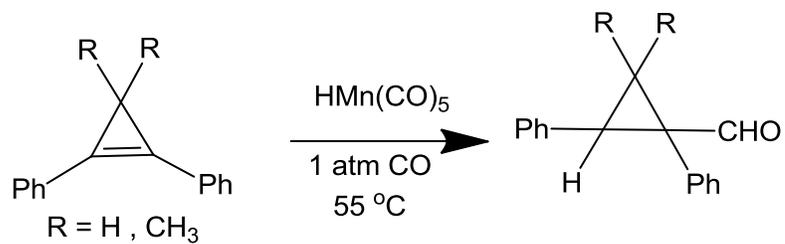


Figura 32: Ciclo catalítico da reação de hidroformilação de olefinas.



**Figura 32: Reação de hidroformilação do 1,2-difenil-3,3-dimetilciclopropeno com  $\text{HMn(CO)}_5$  . Adaptado de Rubin *et al.* .(Rubin *et al.*, 2007)**

## Material e Métodos

### Reagentes:

Foram adquiridos da VETEC Química Ltda os seguintes reagentes: *n*-hexano 97%; hidróxido de potássio (KOH) 85%; ácido fosfórico (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) 85%; sulfato de magnésio (MgSO<sub>4</sub>) 99,0%; metanol (CH<sub>3</sub>OH) 99,0%. Os cilindros de gás de hidrogênio grau analítico e gás hélio grau industrial foram da White Martins. O reagente acetato de cobre (II) monohidratado (Cu(CO<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O) PA foi adquirido da Sigma-Aldrich. As análises cromatográficas utilizaram os seguintes solventes com grau U.V espectroscópico: acetonitrila 99,5 %, álcool isopropílico 98 %, hexano 97 % e metanol 99%.

### Extração do óleo de *Sterculia striata*:

O processo de extração do óleo a partir das sementes de *Sterculia striata* foi realizado no Laboratório de Separação e Processo da Universidade Federal de Alagoas (UFAL).

As sementes de *S. striata* foram submetidas a uma secagem prévia em forno a uma temperatura desejada, durante 24 h. Em seguida, o óleo foi extraído por uma combinação de extração mecânica e por solvente. A extração mecânica das sementes com ou sem casca foi realizada utilizando prensa hidráulica TE-098 (Tecnal) sob pressão de 412,5 ou 495 kgf/cm<sup>2</sup> durante 2 h. Após a prensagem, o óleo residual no bolo foi extraído em Soxhlet usando *n*-hexano como solvente. Os componentes da mistura, óleo e *n*-hexano, foram separados em rota evaporador a vácuo.

## Reação de Transesterificação:

A reação consistiu na diluição do hidróxido de potássio em metanol, sob agitação, para formar metóxido de potássio. Em seguida, o produto foi adicionado ao óleo de *Sterculia striata* em um balão volumétrico. (Figura 34. IA) O sistema foi agitado por 2 h, ininterruptamente em refluxo a 60 °C. Ao final, separou-se a mistura de duas fases, com auxílio de um funil de separação, sendo que a parte superior era o biodiesel (Figura 34. IIB) e a inferior era a de glicerol. (Figura 34.II. C) O biodiesel foi lavado ainda no funil de separação, com solução aquosa de ácido fosfórico 5 % e, depois, com água destilada.

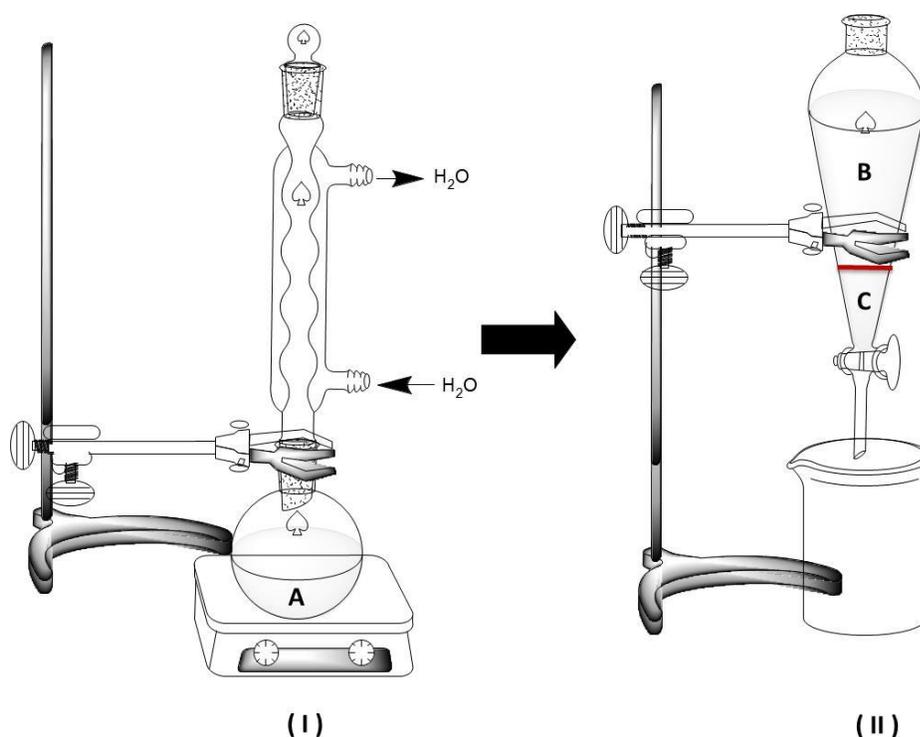
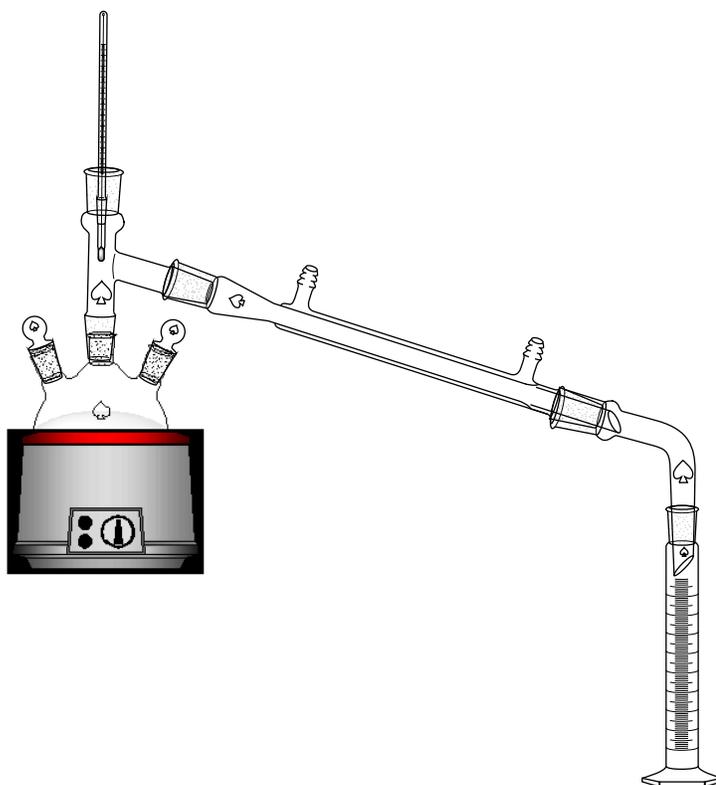


Figura 34: Sistemas utilizados na reação de transesterificação do óleo de *Sterculia striata*. (I.A) Mistura: óleo de *S. striata* e metóxido de potássio. (II. B) Fase do biodiesel. (II. C) Fase do glicerol.

### **Craqueamento térmico do óleo de *Sterculia striata*:**

O processo de craqueamento do óleo de *Sterculia striata* foi executado em um balão de três bocas, conforme montagem mostrada na Figura 35. Uma massa de 175 g de óleo foi aquecida até 400 °C por meio de uma manta de aquecimento. A temperatura dentro sistema foi controlada por meio de um termopar. Quando o sistema atingiu a temperatura de 350 °C, teve início o processo de craqueamento, com a formação de vapores que foram condensados em um frasco coletor. A reação foi cessada quando se detectou a redução de cerca de 80% de massa inicial de óleo dentro do balão reacional.



**Figura 35: Sistema utilizado no processo craqueamento térmico do óleo de *Sterculia striata*.**

## **Caracterização do óleo, do biodiesel e do bio-óleo de *Sterculia striata***

A caracterização química do óleo, do bio-óleo e do biodiesel de *Sterculia striata* foi realizada por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN  $^1\text{H}$ ).

Análises de HPLC foram utilizadas para quantificar a quantidade de mono, di e triacilglicerídeos no óleo de *Sterculia striata* bem como quantificar quantidade de éster metílico obtido a partir da transesterificação do óleo. Essas análises foram executadas utilizando um cromatógrafo Shimadzu CTO-20A com um detector UV-vis com comprimento de onda de 205 nm, equipado com uma coluna Shim-Pack VPODS (C-18, 250 nm, 4,6 mm de diâmetro interno). Os solventes foram filtrados através de um filtro Milipore (0,45  $\mu\text{m}$ ) antes de serem usados. O volume de injeção do solvente foi 10  $\mu\text{L}$  com um fluxo da fase móvel de 1 mL/min em todas as análises. A temperatura da coluna foi mantida constante a 40  $^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram dissolvidas em uma solução de 2-propanol/hexano na proporção 5:4 (v/v). O método utilizado foi baseado na metodologia proposta por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, MENDONÇA, *et al.*, 2012) A análise foi executada com um gradiente do solvente que consistiu em 100% de metanol e 0% da mistura 2-propanol/hexano na proporção 5:4 (v/v) no início. A concentração da mistura aumentou gradativamente até 10 min da análise onde foi atingida a proporção com metanol de 50/50 (v/v). Essa proporção foi mantida constante até 17 min da análise quando a concentração de metanol foi elevada a 100 % até o término da corrida (23 min).

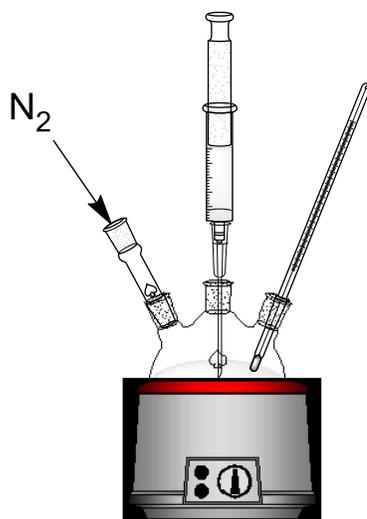
Os espectros de FT-IR foram feitos no equipamento Shimadzu IR Prestige-21 utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que cobre as regiões de 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , equipado com um detector DLATGS. A resolução espectral utilizada foi de 4  $\text{cm}^{-1}$  e foram acumulados 32 interferogramas.

As análises de RMN -  $^1\text{H}$  foram realizadas em aparelho Varian de 300 MHz a 20 °C. As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) com tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ) como padrão interno.

A determinação das características físico-químicas do óleo, do bio-óleo e do biodiesel de *Sterculia striata* foi feita mediante os métodos relacionados no Regulamento Técnico nº 4/2012, parte integrante dessa Resolução ANP nº 14 de 11 de Maio de 2012. (AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO Nº 14 DE 11 DE MAIO DE 2012) As propriedades analisadas foram: viscosidade (ASTM D445); ponto de fulgor (ASTM D93); índice de acidez (AOCS CD 3d-63); densidade a 20 °C ( NBR 7148); entupimento de filtro a frio (ASTM 63710; resíduo de carbono (ASTM D189); calor de combustão (ASTM D240); destilação automática (ASTM D613) e corrosão ao cobre (ASTM D130).

### **Estudo do Comportamento térmico do óleo de *Sterculia striata*:**

O comportamento térmico do óleo de *Sterculia striata* foi avaliado através de um sistema equipado com um balão de três bocas sob atmosfera de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) e aquecido em uma manta de aquecimento. (Figura 36) A temperatura do meio reacional foi controlada através de um termopar. Cerca de 75,0 g de óleo foi aquecido até 410 °C usando uma taxa de aquecimento de 15 °C/min. Amostras foram coletadas a cada 5 °C de aumento de temperatura do sistema reacional e foram colocadas em frascos de eppendorf de 2 mL de capacidade. Os frascos foram mantidos a baixa temperatura e sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . Em um segundo momento, as amostras foram analisadas por espectroscopia de infravermelho (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ).



**Figura 36** Sistema montado para o estudo do comportamento térmico do óleo de *Sterculia striata*.

O comportamento térmico do óleo foi avaliado através de análise Termogravimétrica (TG) e por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC). As análises de TG foram executadas em um analisador térmico Shimadzu modelo TGA-60. Uma massa de 2,0 mg do óleo foi submetida a uma variação de temperatura entre 30 e 600 °C em atmosfera de N<sub>2</sub> com fluxo de 50 mL/min e razões de aquecimento de 5, 10,15 e 20 °C/min. A estabilidade térmica foi determinada a partir da análise dos termogramas que registraram a perda de massa de óleo durante o período de aquecimento. As análises de DSC foram realizadas em um analisador térmico Shimadzu DSC-60 sob fluxo de N<sub>2</sub> (50 mL/min). 1,0 mg do óleo foi submetida a uma variação de temperatura de 30 a 410 °C usando diferentes razões de aquecimento (5, 10,15 e 20 °C/min).

### **Reações de Modificação Química do biodiesel de *Sterculia striata***

As reações de modificação química foram realizadas utilizando o éster metílico obtido do processo de transesterificação do óleo de *Sterculia striata* conforme descrito anteriormente.

## **Reação de Hidrogenação**

Realizou-se a reação de hidrogenação do biodiesel sobre pressão de H<sub>2</sub> (grau analítico) em um reator do tipo autoclave de capacidade 100 mL munido de um manômetro. 10 g do biodiesel e 1% (m/m) do catalisador de paládio suportado em carbono (Pd/C - 5%) foram adicionados ao reator sob atmosfera de N<sub>2</sub>. O reator foi, então, pressurizado com uma pressão de 75 Kgf cm<sup>2</sup> de H<sub>2</sub>. O sistema reacional foi colocado em banho de areia para que a temperatura se mantivesse constante a 80 °C e sob agitação magnética. Após 4 h de reação, o reator foi depressurizado e aberto para a separação do biodiesel hidrogenado e do catalisador. O produto foi caracterizado por cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC), espectroscopia de infravermelho em transformada de Furrier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - <sup>1</sup>H) e de carbono (RMN - <sup>13</sup>C).

Análises HPLC foram executadas utilizando um cromatógrafo Shimadzu CTO-20A com um detector UV-vis com comprimento de onda de 205 nm, equipado com duas colunas em série Shim-Pack VPODS (C-18, 250 nm, 4,6 mm de diâmetro interno). Os solventes e as amostras foram filtrados através de um filtro Milipore (0,45 µm) antes de serem usados. O método utilizado foi baseado na metodologia proposta por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, MENDONÇA, *et al.*, 2012) Segundo os autores, o método consiste de um fluxo de 1 mL min<sup>-1</sup> com eluição isocrática de acetonitrila por 34 min e volume de injeção de 10 µL. As amostras do biodiesel e do biodiesel hidrogenado foram diluídas em acetonitrila e injetadas diretamente na coluna. Esse procedimento foi utilizado para comparar a quantidade de insaturações presentes no biodiesel puro e após a reação de hidrogenação.

Os espectros de FT-IR foram feitos no equipamento Shimadzu IR Prestige-21 utilizando uma célula de ATR (Reflectância Total Atenuada) horizontal de 7 cm de comprimento (10 reflexões) da Pike Technologies, que cobre as

regiões de 650 - 4000  $\text{cm}^{-1}$ , equipado com um detector DLATGS. A resolução espectral utilizada foi de 4  $\text{cm}^{-1}$  e foram acumulados 32 interferogramas.

As análises de RMN -  $^1\text{H}$  e de RMN-  $^{13}\text{C}$  foram realizadas em aparelho Varian de 600 MHz a 20  $^{\circ}\text{C}$ . As amostras foram dissolvidas em clorofórmio deuterado ( $\text{CDCl}_3$ ) com tetrametilsilano ( $\text{Me}_4\text{Si}$ ) como padrão interno.

### ***Reação de Hidroformilação***

A reação de hidroformilação do biodiesel ocorreu sobre pressão de  $\text{CO}/\text{H}_2$  em um reator do tipo autoclave de capacidade 100 mL munido de um manômetro. O sistema reacional consistiu de 10 g do biodiesel e 1% (m/m) do catalisador  $\text{HRh}(\text{CO})(\text{PPh})_3$  sob atmosfera de  $\text{N}_2$ . O reator foi, então, pressurizado com uma pressão de 40.8  $\text{Kgf cm}^2$  da mistura  $\text{CO}/\text{H}_2$  (2:1). O sistema reacional foi colocado em banho de areia para que a temperatura se mantivesse constante a 100  $^{\circ}\text{C}$  e sob agitação magnética. Após 24 h de reação, o reator foi despressurizado e aberto para a separação do biodiesel hidroformilado e do catalisador. O produto foi caracterizado espectroscopia de infravermelho em transformada de Furrier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN -  $^{13}\text{C}$ ), conforme metodologia descrita anteriormente.

### ***Reação de Amidação do óleo de Sterculia striata em Líquido Iônico***

A síntese do líquido iônico *bis*-(trifluorometilsulfunil)imida de 1-n-butil-3-metilimidazólio ( $\text{BMI.NTf}_2$ ) e a reação de amidação do óleo foram realizadas conforme metodologia descrita por Oliveira e colaboradores. (OLIVEIRA, *et al.*, 2011.) A reação de amidação ocorreu em um sistema de refluxo a 60  $^{\circ}\text{C}$  por um período de 24 h. Utilizando um balão de fundo redondo de uma boca, foram adicionados 1 0,8 g de óleo, 2 mmol de pirrolidina, 1 mL de  $\text{BMI.NTf}_2$  e 0,05 mmol

de CdO. Após 24 h de reação o sistema foi deixado resfriar a temperatura ambiente e o produto foi extraído do meio reacional com hexano. O produto foi caracterizado espectroscopia de infravermelho em transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN -  $^{13}\text{C}$ ), conforme metodologia descrita anteriormente.

### ***Reação de Modificação Química do Biodiesel de Sterculia striata com Acetato de Cobre (II) monohidratado***

A reação ocorreu em um reator do tipo autoclave de capacidade 100 mL. O sistema reacional consistiu de 10 g do biodiesel, 1% (m/m) de acetato de cobre (II) monohidratado e 4,0 mL de metanol. O reator foi, então, fechado e o sistema foi colocado em banho de areia para que a temperatura se mantivesse constante a 100 °C e sob agitação magnética. Após 2 h de reação, o reator foi aberto para a separação do produto e do sólido vermelho formado. O produto foi caracterizado espectroscopia de infravermelho em transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN -  $^1\text{H}$ ) e de carbono (RMN -  $^{13}\text{C}$ ) conforme metodologia descrita anteriormente. O sólido vermelho foi caracterizado por difração de raios X (DR-X). Os ensaios foram realizados em um difratômetro. Rigaku, Miniflex 300, com gerador de raios-X de 300 W (30 kV -10 mÅ). Os dados de DR-X foram coletados nas seguintes condições:  $\Theta$  -  $2\Theta$ : 5° a 80°; step: 0,05; velocidade: 0,25° /min. As análises de cromatografia gasosa (CG) foram realizadas em um equipamento CG-EM-QP5050 da Shimadzu utilizando uma coluna capilar do tipo CBPI PONA com 50 m de comprimento, 0,15 mm de diâmetro e 0,42  $\mu\text{m}$  de espessura. Mantendo-se o injetor a uma temperatura constante de 250 °C, a temperatura da coluna foi variada de 60 a 250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min, totalizando 39 min.

## Resultados e Discussão:

### Caracterização Química do óleo, do bio-óleo e do biodiesel de *Sterculia striata*:

O método cromatográfico proposto por Carvalho e colaboradores (CARVALHO, MENDONÇA, *et al.*, 2012) permitiu determinar os valores totais de monoglicerídeos, diglicerídeos, triglicerídeos, ácidos graxos livres e ésteres metílicos resultantes da transesterificação de diferentes óleos. O cromatograma obtido a partir do óleo de *Sterculia striata* mostra que o óleo contém elevada quantidade de triacilglicerídeos (cerca de 99%) e 1 % de ácidos graxos livres. (Figura 37)

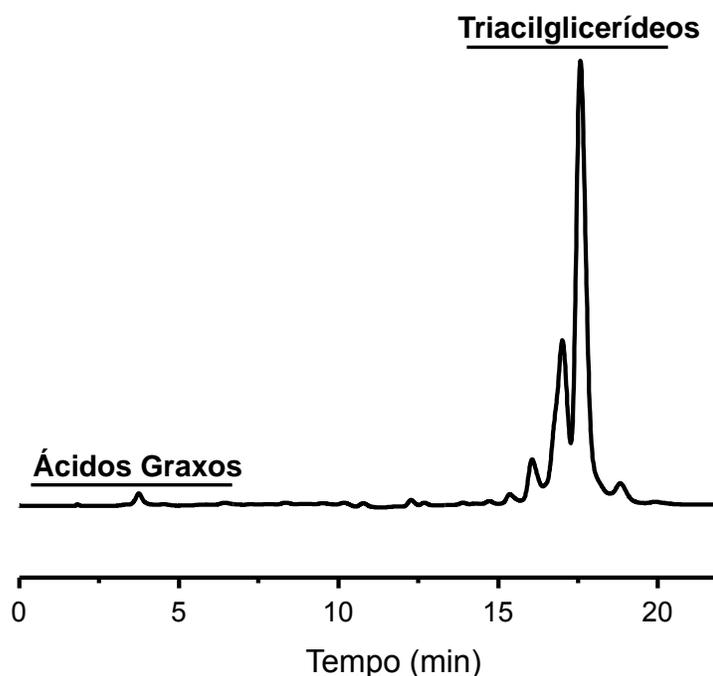
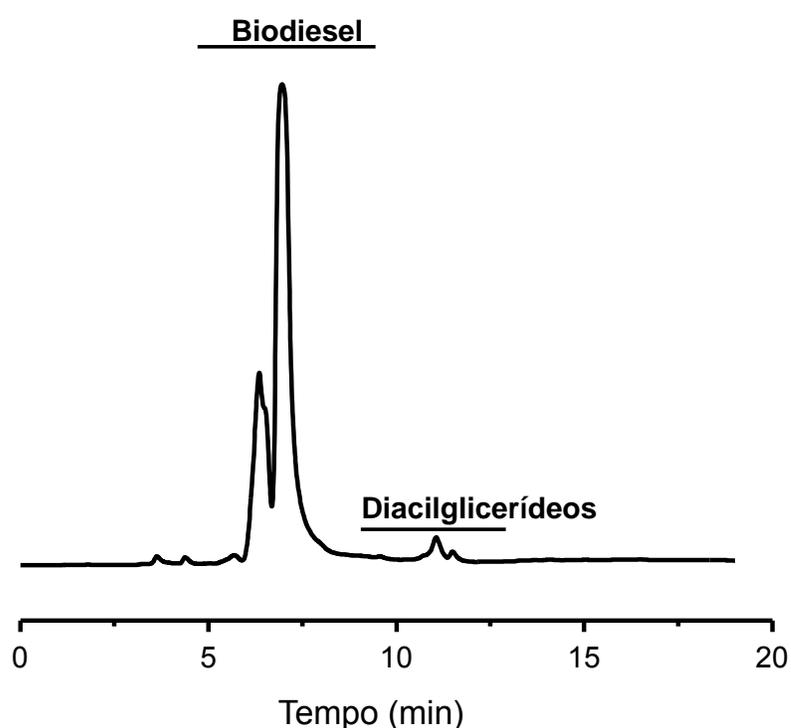


Figura 37: Cromatograma do óleo de *Sterculia striata* obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores.

O cromatograma obtido do produto resultante da transesterificação do óleo de *Sterculia striata* (Figura 38) mostra o desaparecimento dos picos

localizados entre 15 e 20 min, associados aos triacilglicerídeos (Figura 37), e o aparecimento de picos entre 5 e 8 min, correspondentes a ésteres metílicos e entre 10 e 13 min associados a diacilglicerídeos. Constata-se, assim, que o processo de transesterificação do óleo resultou na conversão dos triacilglicerídeos em diacilglicerídeos e em ésteres metílicos. O rendimento de biodiesel calculado a partir desse resultado foi em torno de 98%. É importante destacar que a Resolução nº 45 da ANP especifica que o teor de ésteres metílicos deve ser superior a 96,5%.



**Figura 38: Cromatograma do biodiesel de *Sterculia striata* obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, MENDONÇA, *et al.*, 2012)**

O espectro de RMN –  $^1\text{H}$  do óleo apresentou multipletos característicos da presença de grupos  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  e  $\text{HC}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  do fragmento do glicerol de triacilglicerídeos na região entre 4,32 e 4,11 ppm. (Figura 39 A). O espectro de RMN - $^1\text{H}$  do biodiesel indica que os hidrogênios do átomo de carbono ligado ao átomo de oxigênio do grupo éster estão representados em um pico único em torno

de 3,7 ppm. (Figura 39B) Os hidrogênios  $\alpha$  no éster (ligados ao carbono adjacente ao grupo C=O) estão desblindados devido ao campo anisotrópico criado pelo grupo carbonila (PAVIA, 2010) e aparecem na forma de um multipletto em 2,8 ppm. Um tripleto em 0,8 ppm representa o grupo metila terminal da cadeia do biodiesel.(Figura 38D) Um singletto a 0,76 ppm relacionado aos dois hidrogênios do anel ciclopropeno é observado nos espectros do óleo e do biodiesel. (Figura 39C) Contudo, o mesmo não é observado no espectro do bio-óleo, indicando que, durante o processo de craqueamento térmico, houve a decomposição dessa estrutura.

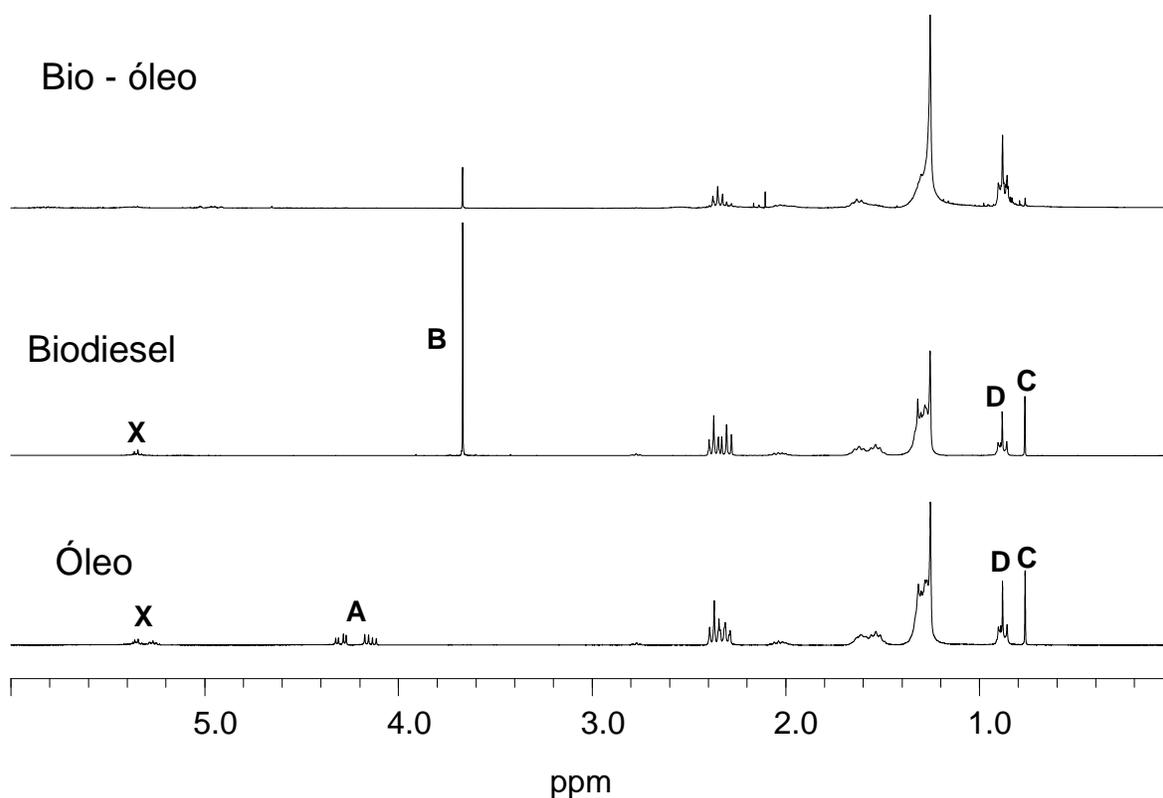


Figura 39: Espectro de RMN –  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do óleo, biodiesel e bio-óleo de *S. striata*. (A) grupos  $\text{H}_2\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  e  $\text{HC}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  do fragmento do glicerol de triacilglicerídeos; (B) grupo  $\text{H}_3\text{C}-\text{O}-\text{C}=\text{O}$  do éster metílico; (C) Grupo  $\text{CH}_2$  do anel ciclopropeno; (D)  $\text{CH}_3$  terminal da cadeia carbônica do éster metílico.

O espectro de RMN- $^1\text{H}$  do bio-óleo apresentou um singletto em 3,66 ppm que pode estar relacionado a um grupo metila ligado a um grupo éster. A presença

de um éster na composição do bio-óleo poderia ser atribuída ao fato que, após a etapa de eliminação dos hidrogênios na posição beta ao grupo carbonila (Figura 9), pode ter ocorrido a hidrólise do produto formado. Assim, como resultado deste processo poderia ocorrer a formação de diglicerídeos e /ou monoglicerídeos. O fato de a intensidade desse pico ser menor do que a intensidade do pico análogo encontrado no espectro do óleo e do biodiesel permite inferir que a concentração dessas espécies na composição do bio-óleo é pequena.

A porcentagem de ácidos graxos contendo anel ciclopropeno (%AGC) no óleo, no biodiesel e no bio-óleo foi calculada a partir do método proposto por Chaves e colaboradores, utilizando os valores das áreas dos picos C ( $a_C$ ) e D ( $a_D$ ) da Figura 39 de acordo com a seguinte equação: (CHAVES, BARBOSA, *et al.*, 2004)

$$\%AGC = \frac{a_C}{a_D} \times 150 \quad (\text{Equação 1})$$

As porcentagens encontradas para o óleo, para o biodiesel e para o bio-óleo são mostradas na Tabela 6. O valor encontrado para o óleo (51,8%) é maior do que aqueles encontrados para *S. striata St. Hill. et Naud* (15,5%) (CHAVES, BARBOSA, *et al.*, 2004), para *Sterculia tomentosa species* (17,3 %) (MIRALLES, BASSENE e GAYDOU, 1993) e *Sterculia foetida* (49,2%) (PAWLOWSKY, NIXON e SINNHUBER, 1972), todos determinados por RMN  $^1H$ . Diferenças nas composições dos óleos vegetais são comumente reportadas na literatura e são associadas a variações de fatores edafoclimáticos e a fatores genéticos. A presença de um singlete em 0,76 ppm no espectro do biodiesel indica que a estrutura do anel permanece após a transesterificação (cerca de 53,4%). É importante notar que isso não foi observado no espectro de bio-óleo. Nesse caso, observa-se um forte decréscimo do sinal em 0,76 ppm indicando que menos que 3% de fragmentos contendo anel ciclopropeno permanecem após o processo de craqueamento térmico. (Tabela 6)

**Tabela 6: Valores utilizados para o cálculo da porcentagem de ácidos graxos contendo anel ciclopropeno no óleo, no biodiesel e no bio-óleo.**

	Área do pico a 0,76ppm	Área do pico a 0,88ppm	Porcentagem de estruturas contendo anel ciclopropeno* (%)
<b>Óleo</b>	0,345	1,000	51,8
<b>Biodiesel</b>	0,356	1,000	53,4
<b>Bio-óleo</b>	0,020	1,000	3,0

\*Valores calculados a partir da Equação 1.

A presença do anel ciclopropeno no óleo e no biodiesel também foi confirmada por FT-IR. (Figura 40). Em ambos os espectros é possível observar uma banda a  $1870\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de alongamento da ligação C=C e outra em  $1008\text{ cm}^{-1}$  relacionada a um dos modos de flexão do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) do anel. (EGGERS, SCHULTZ, *et al.*, 1967)

O espectro do bio-óleo (Figura 39) mostra o desaparecimento das bandas relacionadas com o anel ciclopropeno. Este resultado confirma o que foi observado no seu espectro de RMN- $^1\text{H}$ , ou seja, o anel ciclopropeno sofreu decomposição durante o craqueamento térmico.

Os espectros do óleo e do biodiesel apresentaram uma banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  característica do estiramento da ligação C=O presentes em grupos carboxilas de ésteres. Observando a mesma banda no espectro do bio-óleo, percebe-se que ela sofreu um deslocamento para um número de onda menor ( $1709\text{ cm}^{-1}$ ) do que os observados para o óleo e para o biodiesel. A presença dessa banda nessa região é característica de grupo carboxila presente em ácidos carboxílicos. Tal observação confirma os relatos de Doll e colaboradores que afirmam que durante a primeira etapa do processo de pirólise há a formação de ácidos graxos a partir da eliminação dos hidrogênios beta, conforme demonstrado na Figura 9.

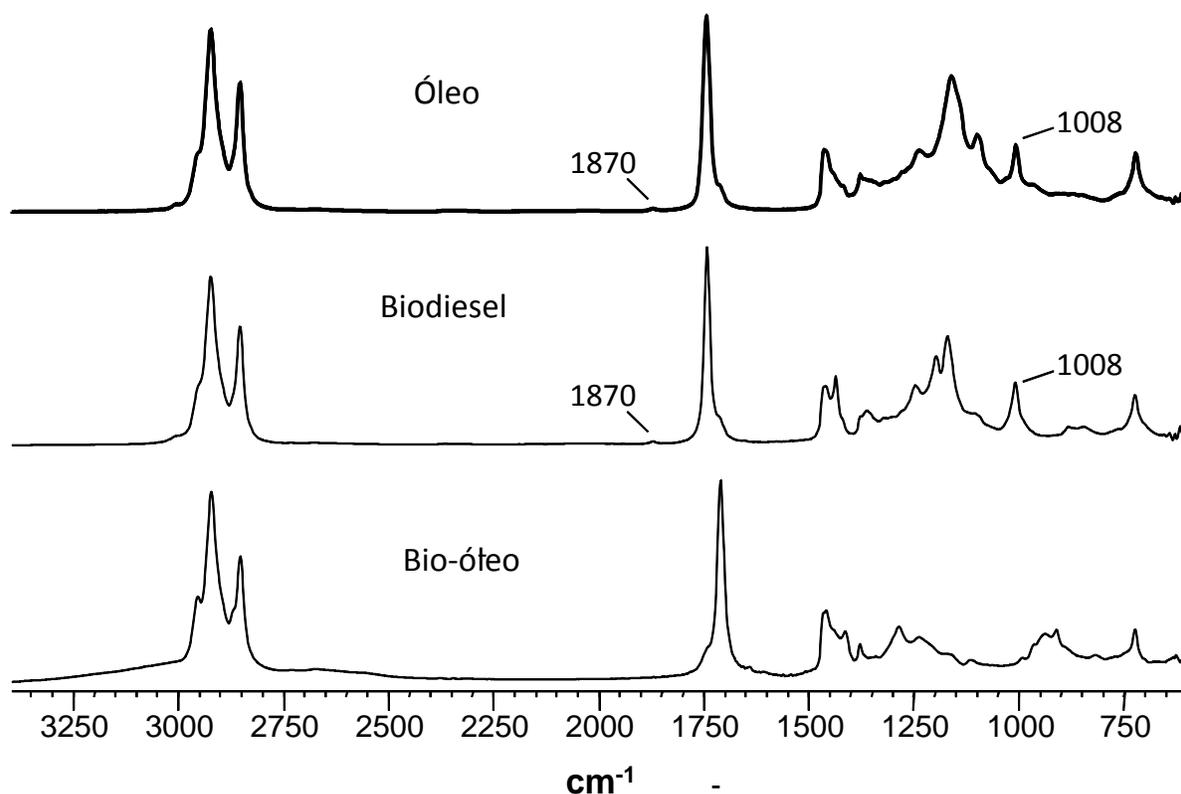


Figura 40: Espectro de FT IR- do óleo, biodiesel e bio-óleo de *Sterculia. striata*.

A presença de ácidos carboxílicos também é confirmada pelo alargamento da base das bandas entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$ . Tal fenômeno se deve à deformação axial da ligação O-H em dímeros de ácidos carboxílicos que pode ser detectada pelo aparecimento de uma absorção intensa e larga entre  $3300\text{ cm}^{-1}$  e  $2500\text{ cm}^{-1}$ . As bandas entre  $2935\text{ cm}^{-1}$  e  $2852\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas às absorções de carbonos  $\text{sp}^3$  e  $\text{sp}^2$  que se superpõem à banda larga de O-H resultando numa elevação dessas bandas.

O espectro de FT-IR do biodiesel (Figura 41) também mostra bandas características do grupo éster em:  $1750\text{ cm}^{-1}$ , relacionada ao estiramento C=O;  $1195\text{ cm}^{-1}$  e  $1169\text{ cm}^{-1}$  relacionadas ao estiramento C—O.

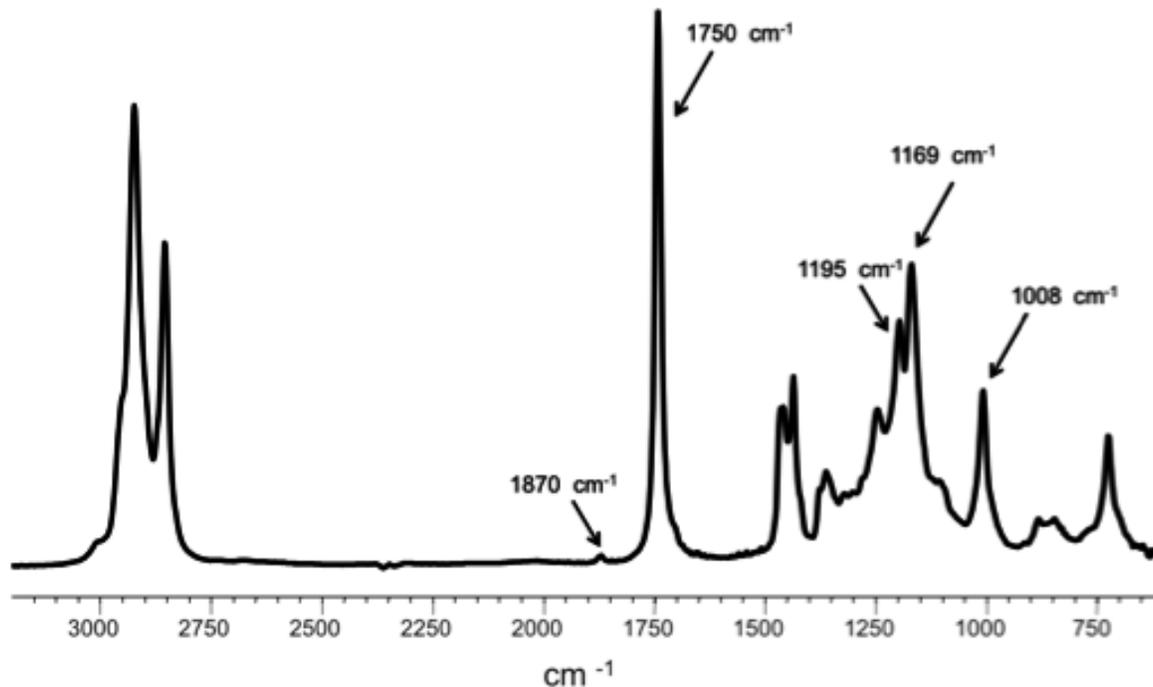


Figura 40: Espectro de IR- FT do biodiesel de *Sterculia striata*.

### Determinação das propriedades do óleo, do biodiesel e do bio-óleo de *Sterculia striata*

As Tabelas 7 e 8 resumizam as características físico-químicas do óleo, do biodiesel e do bio-óleo de *Sterculia striata*, bem como as especificações definidas pela ANP e os métodos utilizados para determiná-las.

O valor determinado para o índice de acidez do óleo foi muito baixo, considerando que foi extraído de sementes coletadas de árvores silvestres (diferentes graus de maturação) e de sementes em condições de armazenamento não controlado. A viscosidade e a densidade apresentam valores mais baixos do que os normalmente observados para óleos vegetais não comestíveis conforme mostrado na Tabela 9. Os baixos valores para estas propriedades podem ser relacionados com a presença do anel ciclopropeno que está presente em mais de 50% das cadeias de triacilglicerídeos que compõem o óleo. A presença dessa

estrutura impede o empacotamento eficaz das cadeias levando a menores interações inter e/ou intramoleculares.

A maioria das características físico-químicas do biodiesel de *Sterculia striata* (densidade, índice de acidez, ponto de fulgor, entupimento de filtro a frio, corrosão ao cobre e calor de combustão) apresentaram valores que estão de acordo com as especificações exigidas pela ANP para este biocombustível. No entanto, o valor de resíduo de carbono ficou acima do limite estabelecido. Esse resultado compromete o seu uso como combustível uma vez que a quantidade de resíduos gerados prejudicaria o desempenho de partes importantes do motor como bombas injetoras e câmaras. A formação de resíduos pode estar relacionada com a instabilidade do anel ciclopropeno frente a processos envolvendo elevadas temperaturas. Essa instabilidade pode provocar a ruptura do ciclo e até mesmo a quebras das cadeias do éster levando a formação de novos compostos.

Tabela 7 - Características físicas químicas do óleo e do biodiesel de *Sterculia striata*.

Característica	Óleo	Biodiesel	Especificação do biodiesel ANP <sup>a</sup>	Método <sup>a</sup>
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	16,14	5,39	3,0 a 6,0	ASTM D445
Ponto de fulgor ( ° C )	-	209	100	ASTM D93
Índice de acidez (mg KOH/g óleo)	8,05	0,01	0,50	AOCS CD 3d-63
Densidade a 20 °C (gcm <sup>-3</sup> )	0,86	0,89	0,85 a 0,9	NBR 7148
Entupimento a frio ( ° C)	14	2	9	ASTM 6371
Resíduo de carbono (% massa)	3,89	0,51	0,050	ASTM D189
Calor de combustão (MJ kg <sup>-1</sup> )	32,8	42,3	-	ASTM D240
Corrosividade ao cobre	-	1A	1A	ASTM D130

<sup>a</sup> Métodos de acordo com as especificações da ANP. (ANP, RESOLUÇÃO N°45 DE 25 DE AGOSTO DE 2014.).

Tabela 8 - Características físicas químicas do óleo e do bio-óleo de *Sterculia striata*.

Característica	Óleo	Bio-óleo	Especificação do Óleo Diesel ANP <sup>b</sup>	Método <sup>b</sup>
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	16,14	4,46	2,0 a 5,0	ASTM D445
Ponto de Fulgor ( °C )	-	59	38	ASTM D93
Índice de acidez ( mg KOH/g óleo )	8,05	180	-	AOCS CD 3d-63
Densidade a 20 °C (g cm <sup>-3</sup> )	0,86	0,90	0,82 a 0,88	NBR 7148
Entupimento a Frio( °C )	14	19	5	ASTM 6371
Resíduo de Carbono( % )	3,89	1,42	0,25	ASTM D189
Calor de Combustão ( MJ kg <sup>-1</sup> )	32,8	44,4	-	ASTM D240
Destilação Automática ( °C )	-	308 (50%) 354 (85%) 359 (90%)	245 a 310(50%) 360 a 370 (85%) Anotar (90%)	ASTM D-86
Corrosividade ao Cobre	-	1A	1	ASTM D130

<sup>b</sup> Métodos de acordo com as especificações da ANP. (ANP, RESOLUÇÃO N°15 DE 17 DE JULHO DE 2006.).

Tabela 9 - Características físico químicas dos óleos de *Sterculia striata*, de *Astrocaryum aculeatum*, de *Raphanus sativus* e de *Acrocomia aculeata*.

Característica	<i>Sterculia Striata</i> (Chichá)	<i>Astrocaryum aculeatum</i> (Tucumã) <sup>c</sup>	<i>Raphanus sativus</i> (Nabo Forrageiro) <sup>c</sup>	<i>Acrocomia aculeata</i> (Macaúba) <sup>c</sup>
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	16,14	30,55	26,70	41,93
Índice de acidez ( mg KOH/g óleo )	8,05	11,42	37,15	112,02
Densidade a 20 °C (g cm <sup>-3</sup> )	0,86	-	0,91	0,92
Resíduo de Carbono( % )	3,89	3,38	9,54	2,7
Calor de Combustão ( MJ kg <sup>-1</sup> )	32,8	29,37	37,54	34,12

<sup>c</sup> Valores obtidos de IHA, 2010. (IHA, 2010)

Uma vez que não há especificação na legislação brasileira para o bio-óleo e como sua composição é principalmente formada por hidrocarbonetos, comparamos os valores obtidos das propriedades com as especificações para o diesel fóssil que foram estabelecidas pela ANP em sua Resolução N°45 (ANP, RESOLUÇÃO N°15 DE 17 DE JULHO DE 2006). Os valores encontrados para as características físico químicas do bio-óleo podem ser encontradas na Tabela 8. As propriedades viscosidade, destilação automática e corrosividade ao cobre apresentaram valores dentro dos limites considerados pela ANP. A densidade do bio-óleo ficou um pouco acima da especificação desejada. Os valores encontrados para o ponto de fulgor e para o entupimento de filtro a frio ficaram a cima dos valores estabelecidos pelas normas regulamentares. O valor divergente do entupimento a frio indica que o uso do bio-óleo não seria apropriado em motores principalmente em países de temperatura média anual abaixo de 20 °C. O elevado índice de acidez do bio-óleo (180 mg de KOH/g) pode ser atribuído à presença de diferentes compostos oxigenados, principalmente ácidos carboxílicos. Os mesmos compostos podem ser também responsáveis por um elevado valor de entupimento a frio (19 °C). Os baixos valores atribuídos a essas propriedades podem ser justificados pela presença de fracas interações inter e intra-molecular entre as cadeias devido à formação de ligações de hidrogênio. Entretanto, esse problema poderia ser reduzido com a utilização de catalisadores em de atmosfera inerte ou de H<sub>2</sub>. Em alguns estudos disponíveis na literatura foi mostrado que alguns sistemas catalíticos são capazes de provocar a desoxigenação dos produtos de craqueamento de diversas matérias-primas.(SINGH e SINGH, 2010;QUIRINO, TAVARES, *et al.*, 2009;EGGERS, SCHULTZ, *et al.*, 1967)

Cabe salientar que não foi possível calcular o número de cetano do bio-óleo, devido ao seu elevado ponto de fusão o qual impossibilita a determinação da sua densidade, a 15 ° C, como exigido pelo procedimento ASTM D613.

## Estudo da degradação térmica do óleo de *Sterculia striata*

Inicialmente, foram realizadas análises termogravimétricas (TG) (Figura 42) e calorimétricas (DSC) (Figura 43) do óleo usando diferentes razões de aquecimento (5, 10, 15 e 20 °C/min).

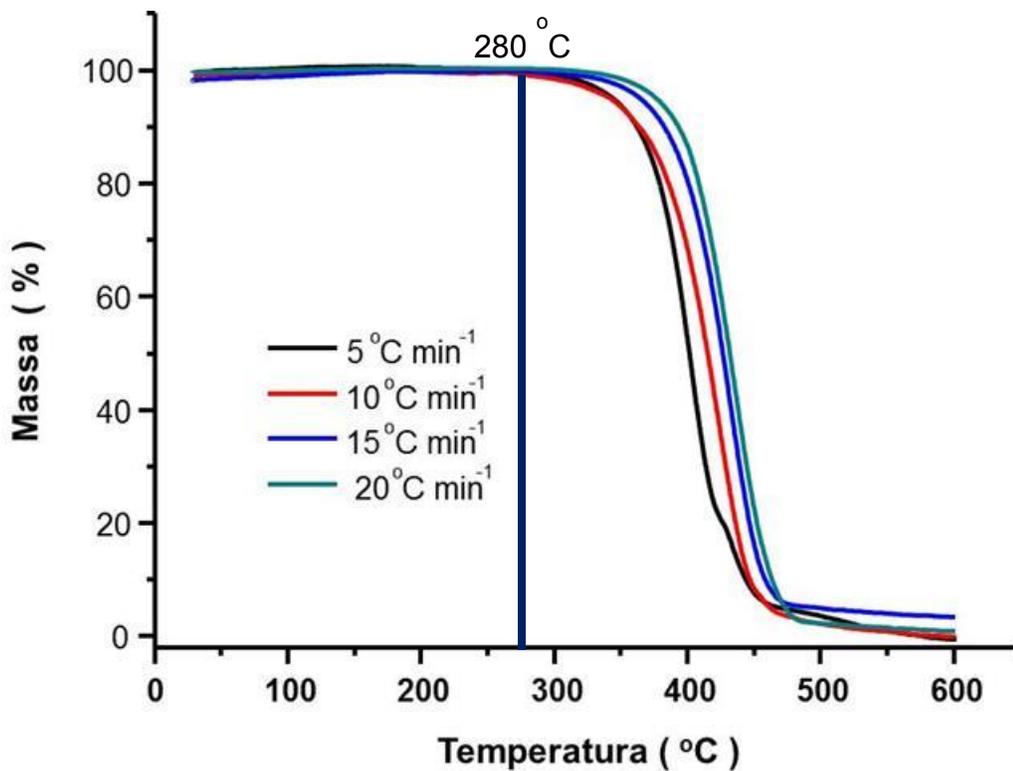


Figura 42: Análise Termogravimétrica (TG) do óleo de *Sterculia striata* utilizando diferentes razões de aquecimento.

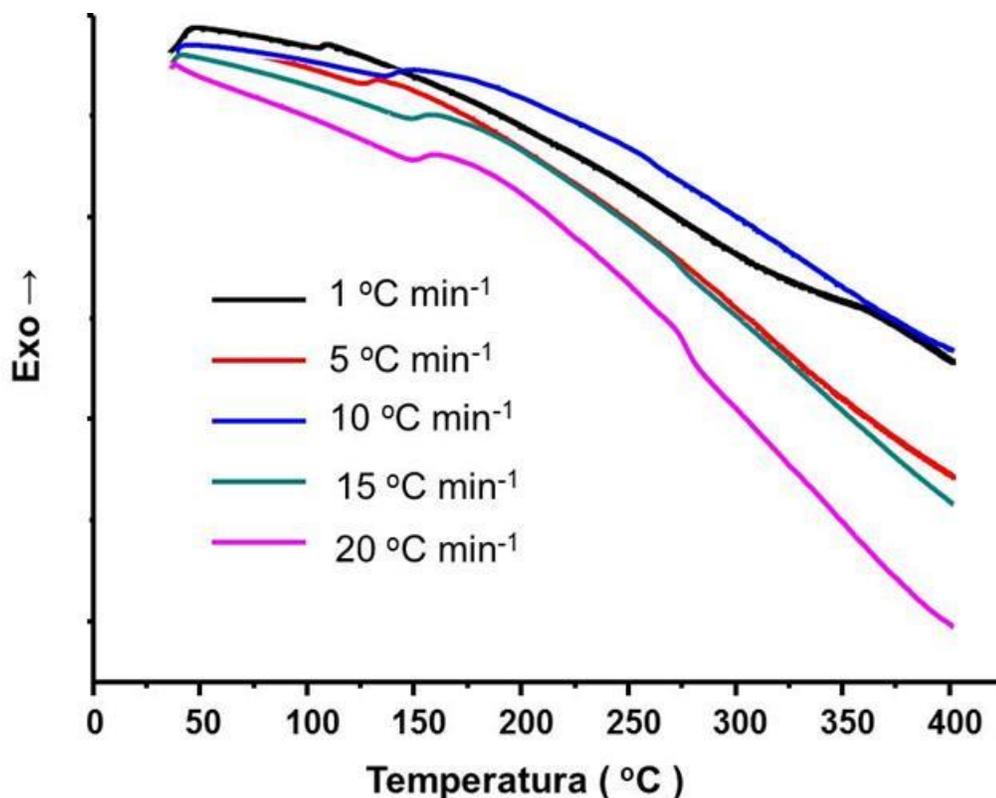


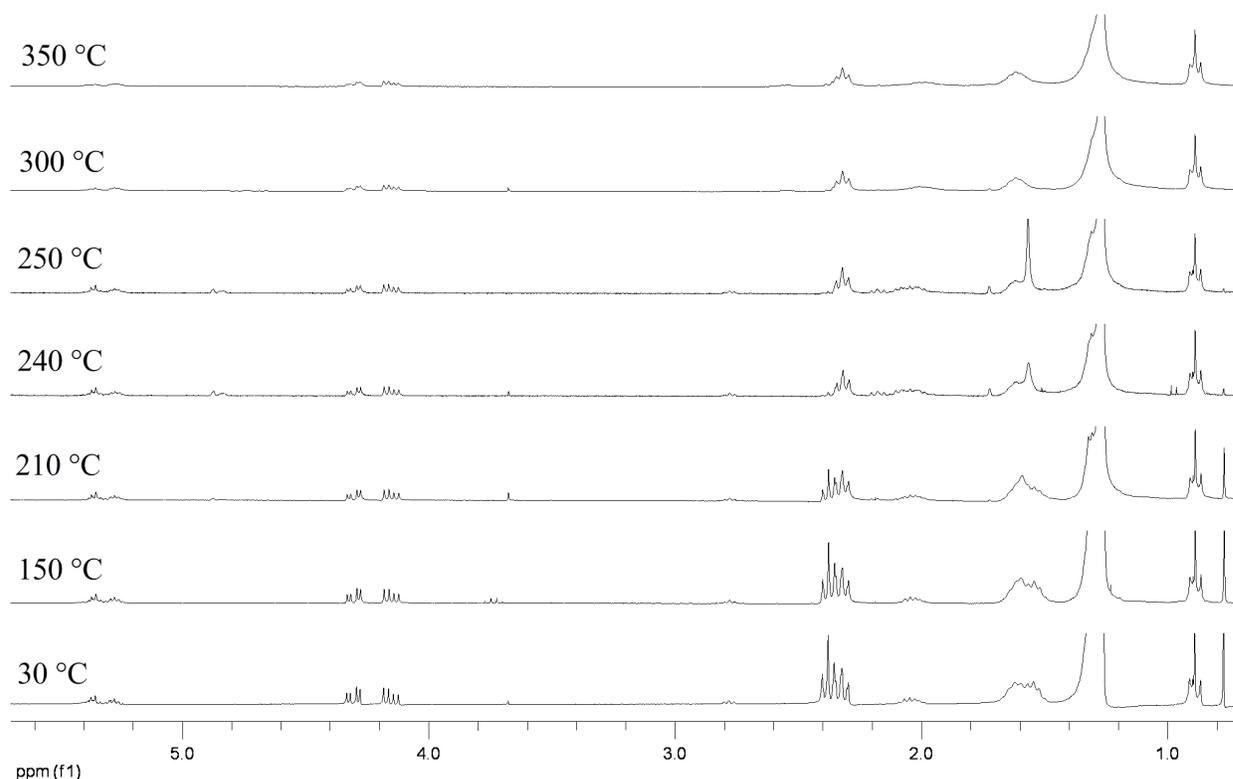
Figura 43: Análise calorimetria exploratória diferencial (DSC) do óleo de *Sterculia striata* utilizando diferentes razões de aquecimento.

A análise das curvas obtidas por TG (Figura 42) mostra que o óleo sofreu apenas uma perda de massa a temperaturas acima de 280 °C em todas as razões de aquecimento. Esse resultado corrobora com as conclusões de Diniz *et al.* (DINIZ, BORA, *et al.*, 2008) no estudo da estabilidade térmica do óleo extraído de sementes de *Sterculia striata* coletadas na estação experimental da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA – meio norte) localizada em Teresina – Piauí onde, segundo os autores, o óleo foi estável até 284 °C. É importante mencionar que quase nenhum resíduo foi encontrado quando se utilizou razão de aquecimento mais lenta (5 °Cmin<sup>-1</sup>) e que houve um aumento da quantidade de resíduos para as razões mais elevadas, o que ocorre, provavelmente, devido à formação de coque.

Por outro lado, as análises de DSC (Figura 43) indicaram dois eventos exotérmicos em temperaturas dependentes da taxa de aquecimento. O primeiro evento ocorreu entre 125 °C e 170 °C, dependendo da razão de aquecimento. Esse evento exotérmico pode ser relacionado com a ruptura do anel ciclopropeno. Segundo Baird, a presença do anel ciclopropeno na estrutura de um composto faz com que ele adquira certa instabilidade principalmente em condições de elevadas temperaturas. O pesquisador ainda afirma que quando estas estruturas são submetidas a um processo nestas condições, frequentemente, elas sofrem a abertura do anel. (BAIRD, 2003) O segundo processo aconteceu entre 270 °C e 370 °C, dependendo da razão de aquecimento. Esse evento pode ser associado a processos de oxidação e decomposição dos triacilglicerídeos que compõem o óleo. Esse resultado pode ser confirmado com a perda de massa observada por TG (Figura 42). Estes resultados estão de acordo com os já descritos na literatura para óleos que contêm ácidos estercúlico e malvático em sua composição. (DINIZ, BORA, *et al.*, 2008)

A fim de obter uma melhor compreensão do mecanismo envolvido na decomposição térmica do óleo observada durante os estudos de TG e DSC, uma grande quantidade de óleo foi aquecido em um balão de três bocas, utilizando uma taxa de aquecimento constante (15 °C/min) até 410 °C. Amostras foram coletadas a cada 5 °C de aumento da temperatura do sistema reacional e posteriormente foram analisadas por RMN de <sup>1</sup>H e por FT-IR.

A Figura 44 mostra os espectros de RMN-<sup>1</sup>H obtidos para as amostras recolhidas quando o sistema reacional se encontrava nas temperaturas 30 °C, 150 °C, 210 °C, 240 °C, 250 °C, 300 °C e 350 °C.



**Figura 44: Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) de amostras coletadas entre 30 °C e 350 °C.**

Os principais picos observados foram:  $\text{CH}_2$  do anel ciclopropeno (0,76 ppm, singleto);  $\text{CH}_3$  terminal (0,88 ppm, multipeto);  $\text{CH}_2$  na cadeia cadeia (1,2 ppm, multipeto);  $\text{CH}_2$  ( $\text{C}_\beta$ ) ao grupo éster (1,56 ppm, multipeto);  $\text{CH}_2$  em  $\text{C}_\alpha$  ao anel ciclopropeno (2,3 ppm, multipeto);  $\text{CH}_2$  ( $\text{C}_\alpha$ ) ao grupo éster (2,7 ppm, multipeto);  $\text{CH}_2$  (4,1-4,2 ppm, multipeto) e  $\text{CH}$  (5,2-5,4ppm, multipeto) presentes no fragmento do glicerol.

Os espectros das amostras do óleo submetidas a temperaturas de 30 °C e 150 °C são muito similares. Essa observação sugere que nenhuma alteração na composição do óleo acontece nesse intervalo. Os espectros de amostras aquecidas a temperaturas entre 150 °C e 250 °C, apresentam um decréscimo do pico a 0,76 ppm relacionado ao grupo  $\text{CH}_2$  do anel ciclopropeno e no infravermelho da amostra aquecida a 300 °C, ele desaparece. Também se observa que o pico referente aos hidrogênios ligados ao  $\text{C}_\beta$  ao grupo éster também diminuíram a sua intensidade. Ao mesmo tempo, novos picos são

observados nos espectros obtidos das amostras aquecidas no intervalo entre 150 °C e 300 °C, provavelmente relacionados aos produtos formados após a degradação do anel. Dentre os novos sinais são observados, pode-se citar em 4,8 ppm (duplete), em 2,2 ppm (multiplete), em 1,7 ppm (singleto) e um pico intenso em 1,55 ppm (singleto). As evidências da presença desses novos produtos possuem maior intensidade na amostra submetida a 250 °C. Após essa temperatura, observa-se a redução de todos os sinais inclusive aqueles relacionados aos novos produtos. Essa redução provavelmente está relacionada à quebra das cadeias para formar produtos voláteis (UZUN, PÜTÜN e PÜTÜN, 2006) como ácidos graxos de cadeias pequenas, acroleína, hidrocarbonetos, água, monóxido de carbono e dióxido de carbono. É interessante notar que pela perspectiva da técnica de TG, tal como aqui observado e por *Diniz et al.*, houve uma discreta decomposição de óleo de *Sterculia striata* abaixo de 190 °C. (DINIZ, BORA, *et al.*, 2008) No entanto, torna-se claro por RMN que, embora não haja perda de massa abaixo desta temperatura, nota-se que o anel ciclopropeno sofreu decomposição.

As amostras coletadas nos intervalos de temperatura também foram analisadas por FT-IR cujos espectros obtidos são mostrados na Figura 45.

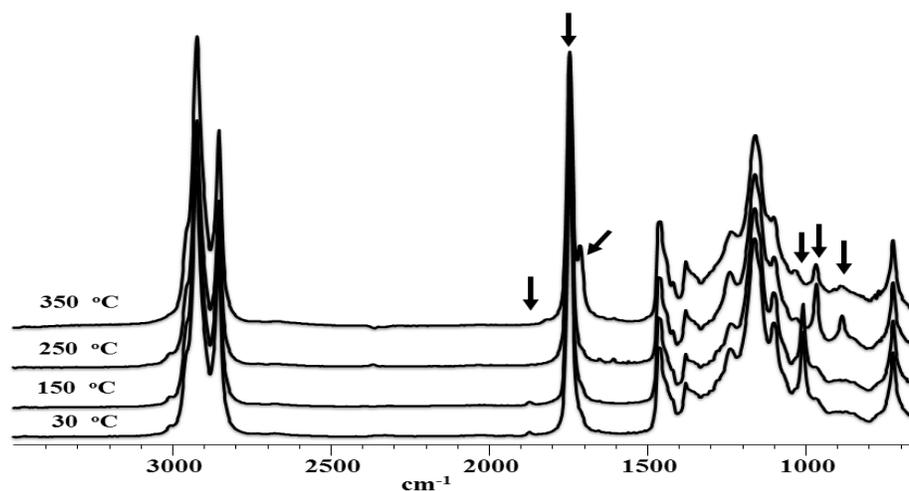


Figura 45: Espectros de FT-IR das amostras coletadas durante a decomposição térmica do óleo de *S. striata* a 30 °C, 150 °C, 250 °C, e 350 °C.

As principais bandas encontradas foram: ligação dupla no anel ciclopropeno ( $1871\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{C}$ ); grupo carboxílico em compostos ésteres ( $1753\text{ cm}^{-1}$ ,  $\nu\text{C}=\text{O}$ ); grupos carboxílicos em compostos de ácidos graxos ( $1708\text{ cm}^{-1}$ ,  $\sigma\text{C}=\text{O}$ ); grupo metileno do anel ciclopropeno ( $1008\text{ cm}^{-1}$ , o modo de flexão do grupo  $\text{CH}_2$ ); dupla ligação *trans* em alquenos dissubstituídos ( $964\text{ cm}^{-1}$ , deformação fora do plano em  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ) e em vinilidenos ( $880\text{ cm}^{-1}$ , balanço fora do plano do grupo  $\text{CH}_2$  em  $\text{CH}_2=\text{CRR}'$ ).

A Figura 46 mostra o perfil da absorvância das bandas em  $1753\text{ cm}^{-1}$ ;  $1708\text{ cm}^{-1}$ ;  $1008\text{ cm}^{-1}$  e  $880\text{ cm}^{-1}$  em todas as amostras coletadas durante o processo de aquecimento da amostra.

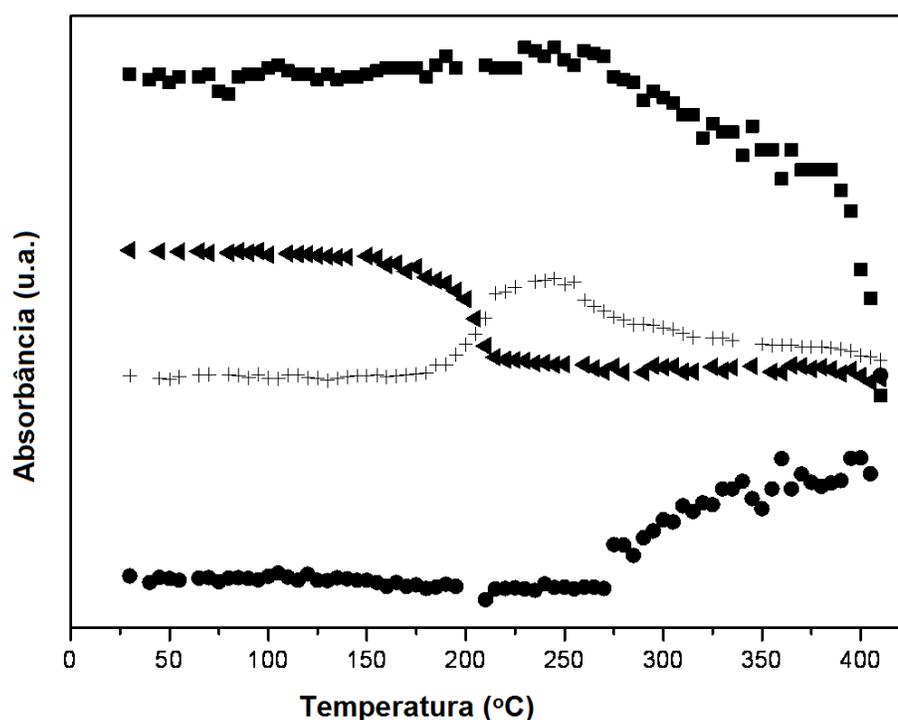


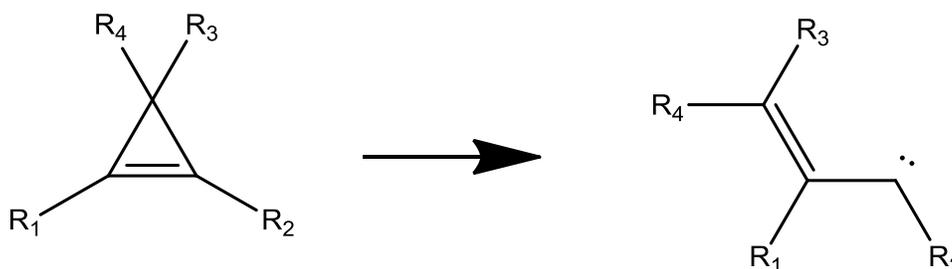
Figura 46: Perfil das absorvâncias das bandas encontradas em  $1753\text{ cm}^{-1}$  (■); em  $1709\text{ cm}^{-1}$  (●); em  $1008\text{ cm}^{-1}$  (◀) e em  $880\text{ cm}^{-1}$  (+) nos espectros obtidos por análises de FT-IR das amostras coletadas durante o tratamento térmico do óleo de *S. striata* entre  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Percebe-se que, entre  $30\text{ }^{\circ}\text{C}$  e  $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ , não foram detectadas importantes mudanças na absorvância dos números de onda selecionados, sugerindo que não

houve alteração significativa da estrutura dos triacilglicerídeos que compõem o óleo.

A partir de 150 °C até 250 °C, observa-se uma queda contínua na absorvância a 1008 cm<sup>-1</sup>, atribuída ao anel ciclopropeno, o que confirma a sua decomposição acima de 150 °C. Por outro lado, no mesmo intervalo de temperatura, a frequência relacionada a ligação dupla na cadeia (880 cm<sup>-1</sup>) e a banda atribuída à ligação dupla *trans* em alquenos dissustituídos (964 cm<sup>-1</sup>) aumenta até 250 °C, conforme mostrado nas Figuras 45 e 46. O espectros obtidos a partir de 300 °C mostram o decréscimo dessas bandas indicando que, a partir dessa temperatura, inicia-se processos de decomposição dos triacilglicerídeos. Nota-se, ainda, que, a partir de 280 °C, a banda atribuída ao grupo C=O de ésteres (1753 cm<sup>-1</sup>) diminui enquanto que observa-se o aparecimento de uma banda a 1709 cm<sup>-1</sup>, provavelmente relacionada a um grupo C=O de ácidos carboxílicos, sugerindo a decomposição pirolítica do triacilglicerol para formar ácidos carboxílicos.

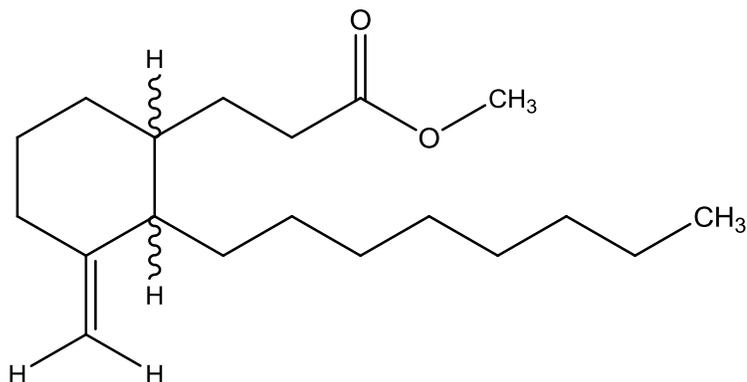
Baird afirma que processo de abertura do anel ciclopropeno a elevadas temperaturas procede através da quebra da ligação simples C–C formando um intermediário vinilcarbeno conforme mostrado na Figura 47. (BAIRD, 2003) Este intermediário pode sofrer rotações em torno das ligações e rearranjos de sua cadeia resultando em uma estrutura mais estável.



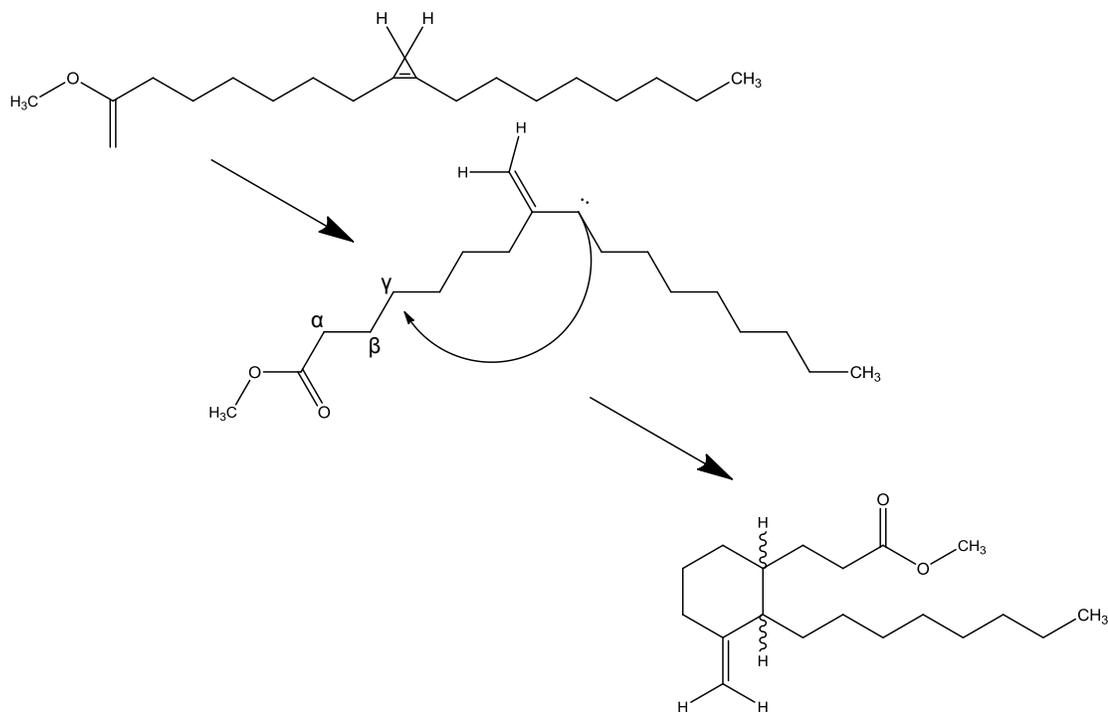
**Figura 47: Estrutura do intermediário vinilcarbeno formado a partir da quebra do anel ciclopropeno durante o tratamento térmico.**

Assim, a partir do que foi proposto por Baird e de uma análise mais minuciosa dos espectros de FT-IR e RMN-<sup>1</sup>H, sugere-se que durante a decomposição térmica do óleo de *Sterculia striata*, houve a clivagem do anel

ciclopropeno, resultando na formação de um produto que pode apresentar a estrutura mostrada na Figura 48.



**Figura 48: Estrutura do possível produto formado após a decomposição do anel ciclopropeno**



**Figura 49: Mecanismo proposto para um dos possíveis produtos obtido a partir da ruptura do anel ciclopropeno durante o tratamento térmico.**

Assim, propõem-se no presente estudo que, após a ruptura do anel, a formação de um anel de seis membros pode acontecer através de uma reação

radicalar. Durante esse processo, o par de elétrons situado sobre o C<sub>2</sub> do anel ciclopropeno ataca o carbono localizado na posição gama (C<sub>γ</sub>) em relação ao grupo carbonila da função éster conforme mostrado na Figura 50.

A análise do espectro de RMN <sup>1</sup>H da amostra tratada a 250 °C mostra a redução do pico relacionado aos dois hidrogênios metilênicos do anel (0,76 ppm) e aparecimento de um sinal a 1,5 ppm e um outro a 2,2 ppm que pode ser relacionado aos hidrogênios na posições 2 a 3 do anel formado. A análise revelou também que houve a migração da ligação dupla do anel ciclopropeno para um grupo terminal de vinilideno (4,8 ppm), que também foi observado por FT-IR. A Figura 49 mostra a comparação dos espectros de RMN-<sup>1</sup>H das amostras coletadas a 150 °C e 250 °C.

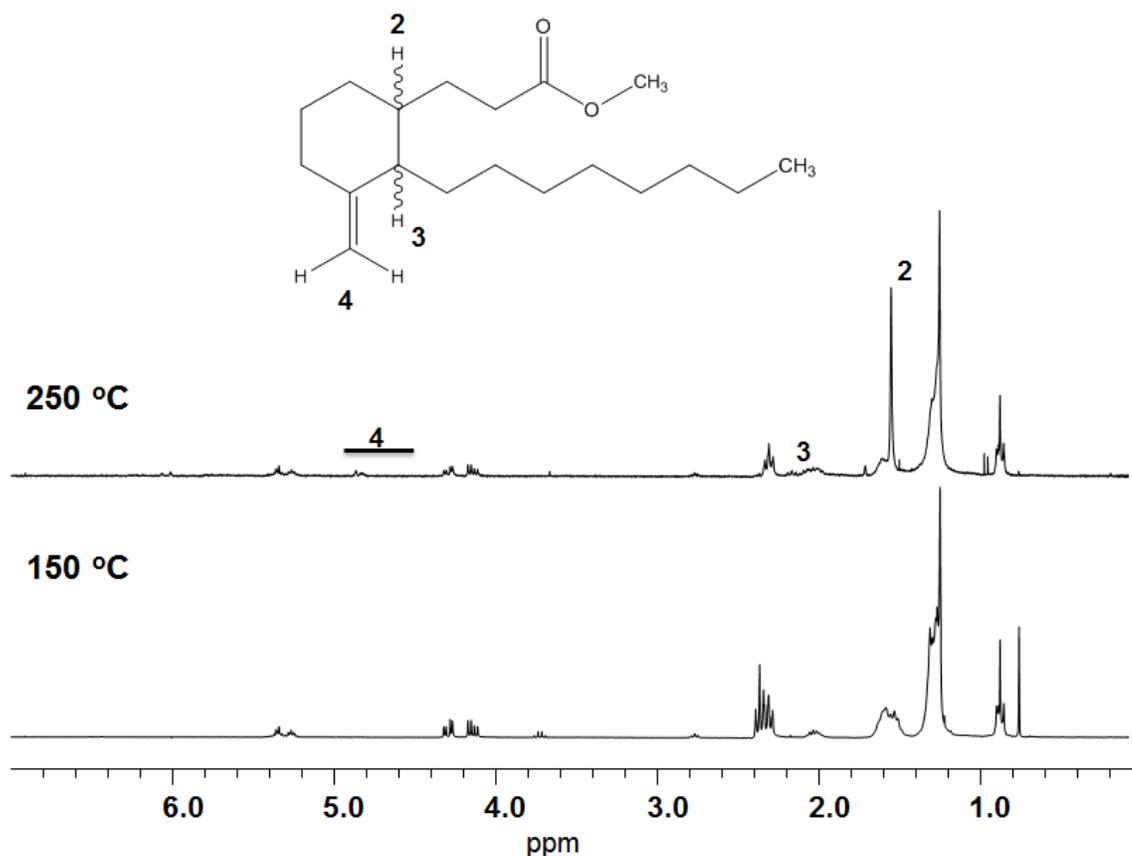


Figura 50: Espectros de RMN -<sup>1</sup>H (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) das amostras coletadas a 150 °C e 250 °C e os principais picos observados após a decomposição do anel ciclopropeno.

## **Reações de Modificação Química do Biodiesel e do Óleo de *Sterculia striata*.**

O óleo e biodiesel de *Sterculia striata* apresentam, em suas estruturas, o anel ciclopropeno. O anel possui uma reatividade considerável graças à elevada tensão do anel de três membros ( $E_{\text{tensão}} = 50 \text{ kcal/mol}$ ). (RIMER e ANTEBI, 1980) Assim, essa estrutura pode servir de material de partida na síntese de novos compostos químicos ou até mesmo compostos modificados que apresentem propriedades, como viscosidade e estabilidade, melhores do que o material de origem. Partindo dessa hipótese, foram realizadas reações de modificação do biodiesel e do óleo a fim de, a partir da ruptura do anel, introduzir grupos funcionais a cadeia para produzir produtos modificados que possam atuar como aditivos e/ou biocidas. As reações químicas promovidas com o biodiesel foram a Hidrogenação, a Hidroformilação e a Reação com Acetato de cobre(II) monohidratado. Além dessas, foi realizado, também, a reação de aminólise do óleo.

### **Reação de Hidrogenação do Biodiesel de *Sterculia striata***

A partir da reação de hidrogenação do biodiesel, obteve-se uma mistura formada por um sólido branco e o catalisador. A mistura foi aquecida em banho maria, uma vez que o sólido se apresentava no estado líquido a  $40 \text{ }^{\circ}\text{C}$ . Após o aquecimento, o conjunto foi centrifugado e a fase líquida (produto) foi separada com o auxílio de uma pipeta pasteur, obtendo-se o produto em 96 % de rendimento. O catalisador foi recuperado através de algumas lavagens com hexano e secado em um dessecador. O produto sólido apresentou solubilidade em hexano, em metanol, em clorofórmio e em acetonitrila, contudo, não se solubilizou em água e sua caracterização procedeu-se por HPLC, FT-IR e RMN ( $600 \text{ MHz}$ ) de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ .

O método de análise cromatográfico do biodiesel e do produto hidrogenado utilizado foi baseado no que foi proposto por Carvalho e colaboradores.

(CARVALHO, et al., 2012) A Figura 51 mostra o perfil cromatográfico do biodiesel de *Sterculia striata*.

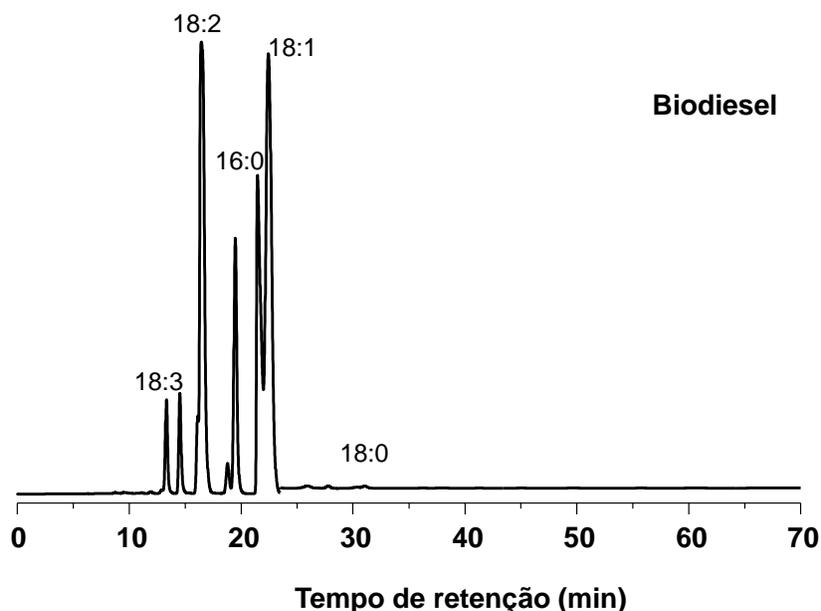
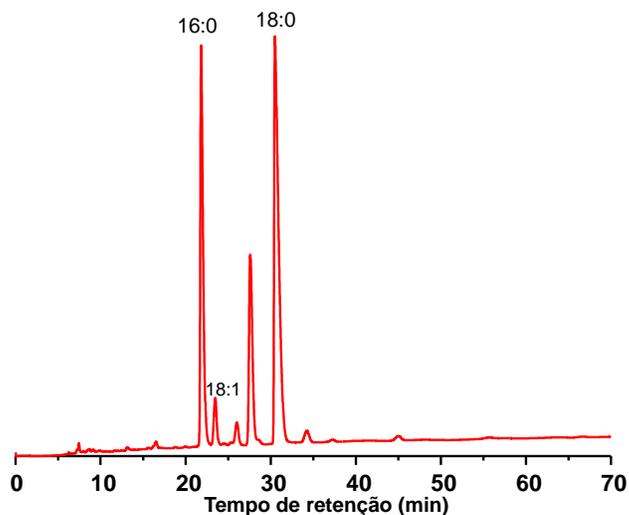


Figura 51: Perfil cromatográfico do biodiesel de *Sterculia striata* obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, et al., 2012)

O cromatograma do biodiesel mostra um pico em 13 min referente a presença de ésteres metílicos 18:3. Os ésteres 18:2 foram detectados a partir da existência de um pico em 16 min e os ésteres 16:0 e 18:1 apresentaram picos característicos em 21 e 22 min, respectivamente. O éster metílico 18:0 foi detectado após 31 min de análise. Observam-se também dois picos localizados entre 18 e 20 min de análise que podem ser relacionados aos ésteres metílicos derivados dos ácidos estercúlico e malvático. Estes achados estão de acordo com o que é reportado por estudos que avaliaram a composição dos ésteres metílicos de espécies da mesma família. (BINDHU, et al., 2012; C.; DINIZ, et al., 2008; AUED-PIMENTEL, et al., 2004.) Segundo os autores, os óleos e seus ésteres metílicos de espécies dessa família apresentam, em sua composição, derivados dos ácidos palmítico (16:0), esteárico (18:0), oléico (18:1), linoléico (18:2) e linolênico (18:3), além dos ácidos estercúlico e o malvático.

O cromatograma do produto hidrogenado é mostrado na Figura 52. Percebe-se que os picos referentes aos ésteres 18:3, 18:2 e 18:1 apresentaram uma diminuição em suas intensidades, o que indica uma queda das concentrações dessas espécies no produto devido ao processo de hidrogenação das insaturações presentes em suas estruturas. Isso é comprovado pela elevação da intensidade do pico relativo ao 18:0, inferindo o aumento da concentração dessa espécie no produto hidrogenado. Os picos atribuídos aos derivados dos ácidos estercúlico e malvático desapareceram, o que pode ser um indicativo que houve a hidrogenação da instauração presente no anel. Essas conclusões ficam mais claras quando se sobrepõem os cromatogramas do biodiesel e do produto hidrogenado conforme mostrado na Figura 53.



**Figura 52: Perfil cromatográfico do biodiesel hidrogenado de *Sterculia striata* obtido a partir do método proposto por Carvalho e colaboradores. (CARVALHO, et al., 2012)**

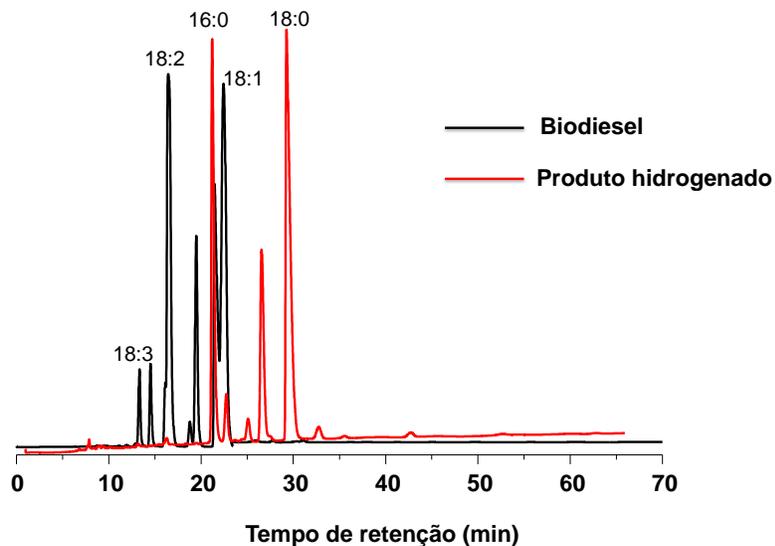


Figura 53: Comparação dos cromatogramas do biodiesel e do produto hidrogenado

A Figura 54 mostra os espectros de RMN  $^1\text{H}$  do biodiesel e do produto hidrogenado.

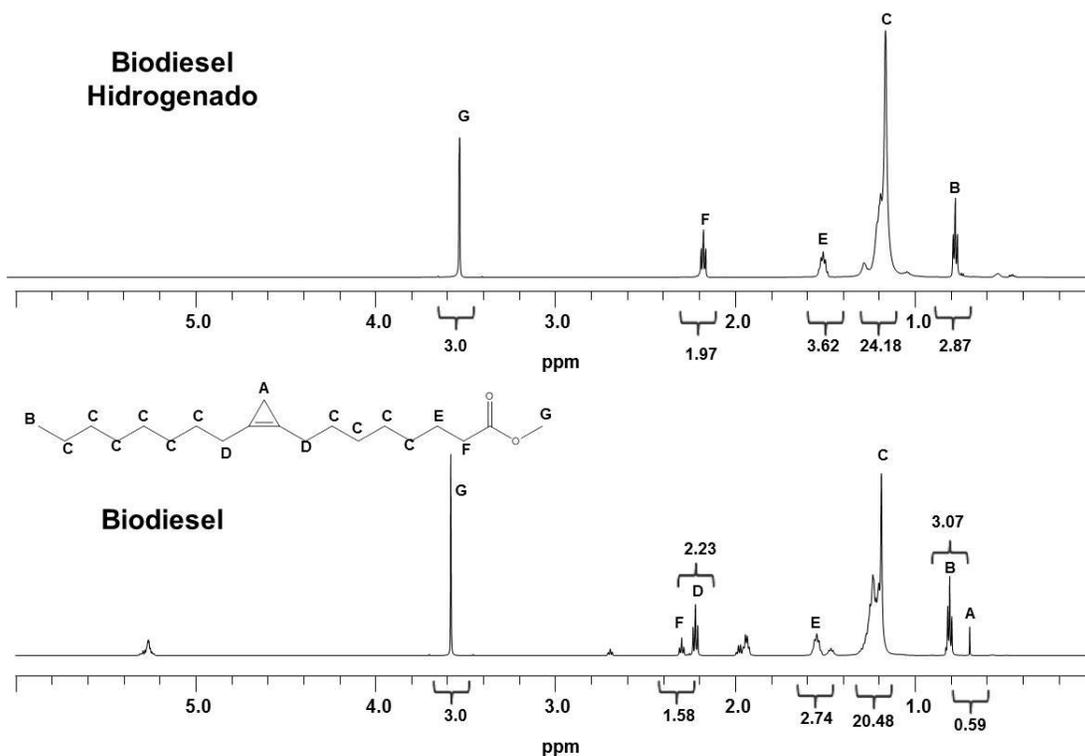


Figura 54: Espectros de RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto hidrogenado.

A comparação dos espectros indica que o pico atribuído ao grupo metileno do ciclopropeno (0,76 ppm) não está mais presente na estrutura do produto hidrogenado, ou seja, houve alteração do ambiente químico desse grupo. O mesmo pode ser observado para os hidrogênios ligados aos carbonos adjacentes à dupla do anel (2,18 ppm). Percebe-se também que o grupo metílico (G) ligado ao grupo éster (3,6 ppm) e grupo metílico terminal (B) (0,88 ppm) permaneceram após a hidrogenação do biodiesel.

Os sinais dos dois espectros foram integrados tendo como referencial o sinal associado ao grupo metílico ligado ao grupo éster o qual foi atribuído o valor de três hidrogênios conforme mostrado na Figura 54. A diferença entre as integrações dos sinais relacionados aos grupos CH<sub>2</sub> internos nos dois espectros (C) foi igual a quatro. Esse valor indica que ocorreu um aumento do número de grupos CH<sub>2</sub> internos a cadeia do éster metílico após o processo de hidrogenação. A elevação do número de grupos metilênicos pode estar associada ao fato que após a hidrogenação da dupla ligação do anel ciclopropeno houve alteração do ambiente químico dos grupos CH<sub>2</sub> adjacentes ao anel tornando-os quimicamente equivalentes aos grupos CH<sub>2</sub> internos a cadeia (C).

Partindo do pressuposto que há a abertura do anel após a hidrogenação da ligação dupla, como proposto por Hudaya e colaboradores, era esperado que aparecesse um singleto em 1,8 ppm referente ao grupo metílico ligado a dupla ligação e um duplete em 5,2 ppm atribuído ao hidrogênio do carbono da olefina. (HUDAYA, *et al.*, 2013) Contudo, estes indícios não são observados no espectro obtido do produto da hidrogenação. Assim, pode-se supor que o processo de hidrogenação do biodiesel de *Sterculia striata* resultou, apenas, na adição à dupla ligação do anel. Isso pode ser confirmado pelo multiplete que aparece entre 0,70 ppm e 0,50 ppm referente aos hidrogênios presentes no anel ciclopropano formado conforme mostrado na Figura 55.

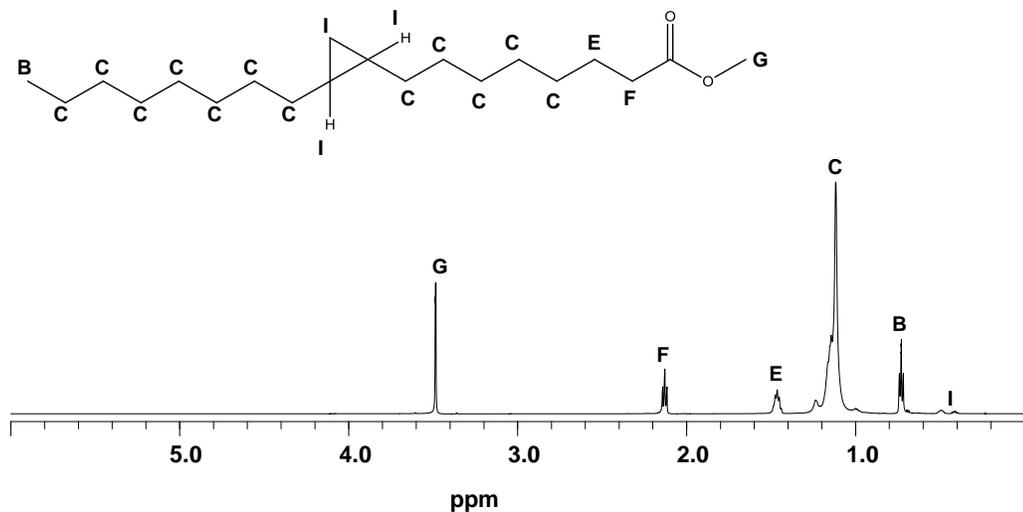


Figura 55: Espectro de RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do produto hidrogenado.

A Figura 56 mostra os espectros do RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel e do produto hidrogenado. Ao compará-los, percebe-se que os carbonos envolvidos na ligação dupla no anel (110,0 ppm) sofrem um deslocamento para um campo mais alto (19,6 ppm) após a reação. Tal deslocamento pode ser relacionado ao fato de que esses carbonos apresentavam hibridização do tipo  $\text{sp}^2$  no anel ciclopropeno. Após a reação, com a adição de dois hidrogênios à dupla ligação há formação de um anel ciclopropano, assim, esses átomos adquirem uma hibridização  $\text{sp}^3$ . Observa-se, ainda, nos dois espectros que não houve alterações significativas nos deslocamentos químicos dos outros carbonos que compõem a estrutura do biodiesel após a reação de hidrogenação.

É importante observar que os ângulos internos C-C-C do ciclopropano impõe ângulos de  $60^\circ$ , o que é um desvio significativo do ângulo do tetraedro regular de  $109,5^\circ$ . McMurry afirma que os orbitais se sobrepõem um sobre o outro formando um ângulo menor do que observado para os ângulos de ligação normal ( $109,5^\circ$ ). (McMurry, 2005)

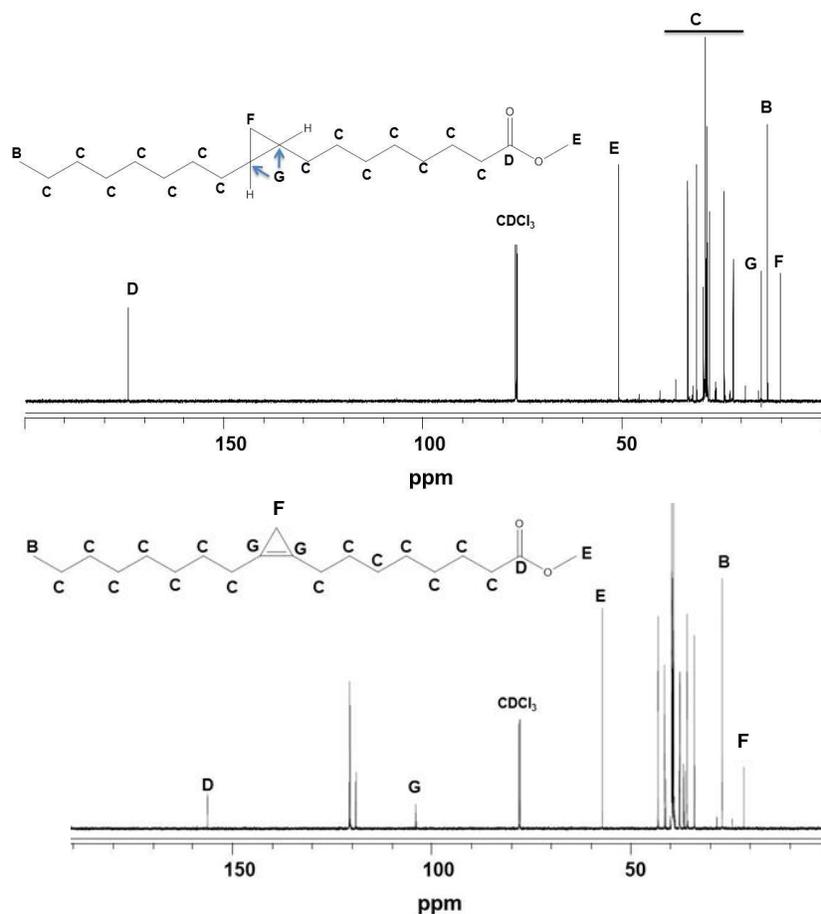


Figura 56: Espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do seu produto hidrogenado

A ausência do anel ciclopropeno no produto foi confirmada por análise de por FT-IR conforme mostrado na Figura 57. Observa-se que a banda em  $1870\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento da ligação  $\text{C}=\text{C}$  e outra em  $1008\text{ cm}^{-1}$  relacionada os modos de flexão do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) do anel no biodiesel não estão presentes no espectro do produto hidrogenado.

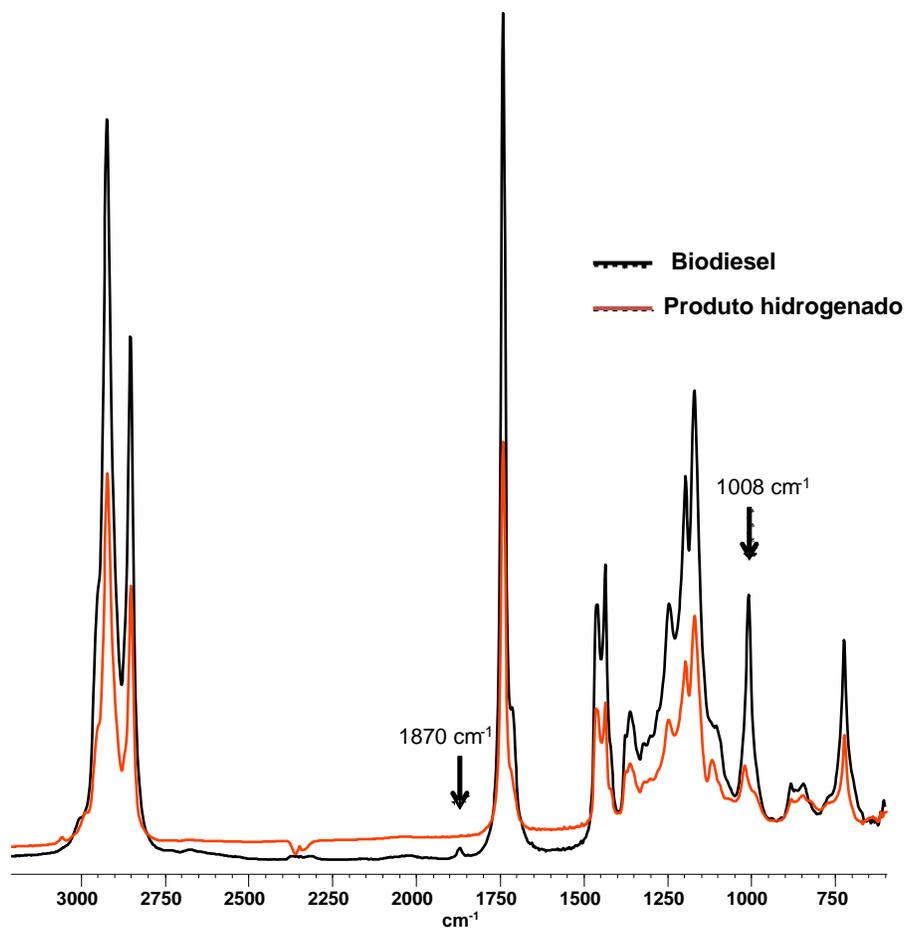
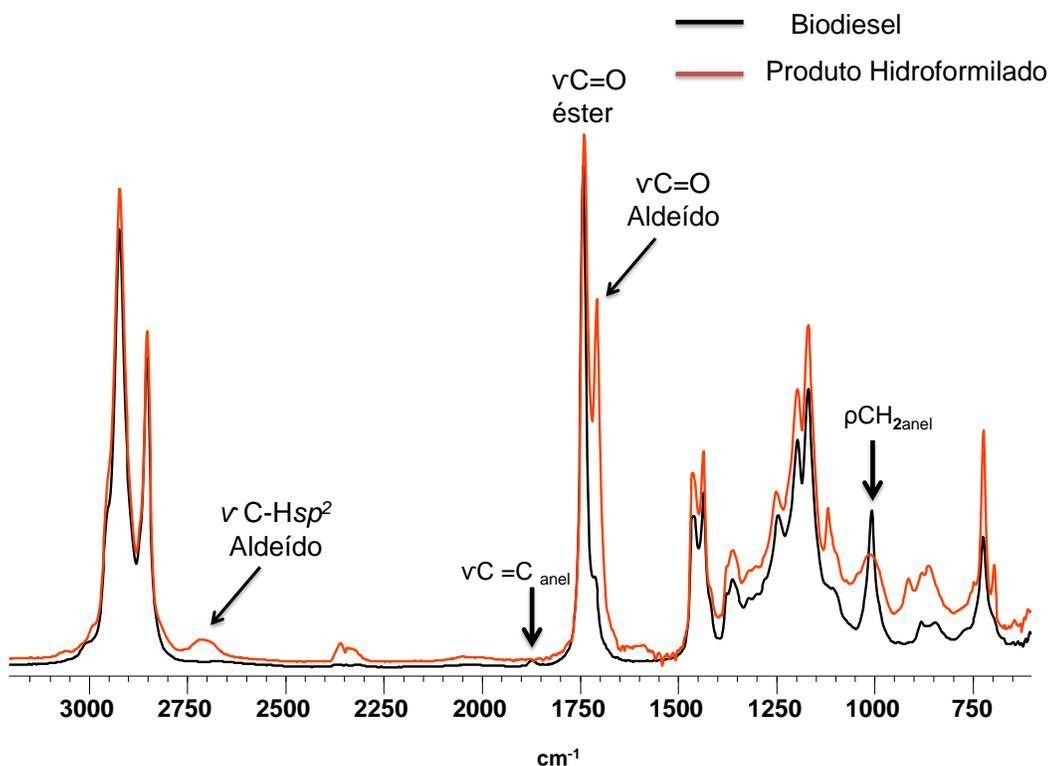


Figura 56: Espectro de FT-IR do biodiesel e do produto hydrogenado.

### Reação de Hidroformilação do Biodiesel de *Sterculia striata*

A partir da reação de hidroformilação do biodiesel, obteve-se uma mistura formada pelo biodiesel modificado e o catalisador. O produto foi separado do catalisador através de centrifugação, obtendo-se o produto em 98 % de rendimento. O biodiesel modificado foi caracterizado por FT-IR e RMN de  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . A Figura 58 mostra os espectros obtidos por infravermelho do biodiesel e do produto hidroformilado.



**Figura 58: Espectros de FT-IR do biodiesel e do produto hidroformilado.**

Percebe-se o aparecimento de uma banda em  $2700\text{ cm}^{-1}$  relacionada ao estiramento da ligação C-H de aldeído (-CHO) e uma banda em  $1740\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento C=O do grupo -CHO. Nota-se, também, que a banda que representa o estiramento C=O em ésteres foi mantida em ambos os espectros indicando que essa estrutura permaneceu após a reação. A banda em  $1870\text{ cm}^{-1}$  atribuída às vibrações de estiramento da ligação C=C e outra em  $1008\text{ cm}^{-1}$  relacionada aos modos de flexão do grupo metileno ( $\text{CH}_2$ ) do anel no biodiesel não estão presentes no espectro do produto hidroformilado.

A Figura 59 reproduz os espectros de RMN  $^1\text{H}$  obtidos para o biodiesel e o produto de sua hidroformilação. A comparação dos espectros indica que o pico atribuído ao grupo metileno do anel ciclopropeno ( $0,76\text{ ppm}$ ) não está mais presente na estrutura do produto hidroformilado, ou seja, houve alteração do ambiente químico desse grupo. O mesmo pode ser observado para os hidrogênios

ligados aos carbonos adjacentes (2,18 ppm). Percebe-se, também, que o grupo metila (G) ligado ao grupo éster (3,6 ppm) e grupo metila terminal (B) (0,88 ppm) permaneceram após a hidroformilação. Os sinais dos dois espectros foram integrados tendo como referencial o sinal associado ao grupo metílico ligado ao grupo éster o qual foi atribuído o valor de três hidrogênios conforme mostrado na Figura 59.

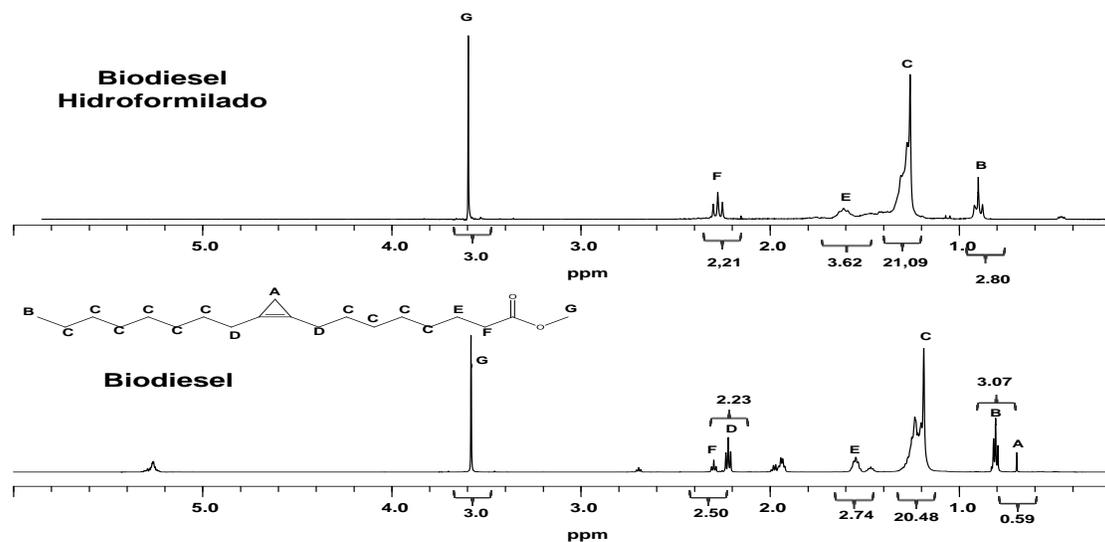
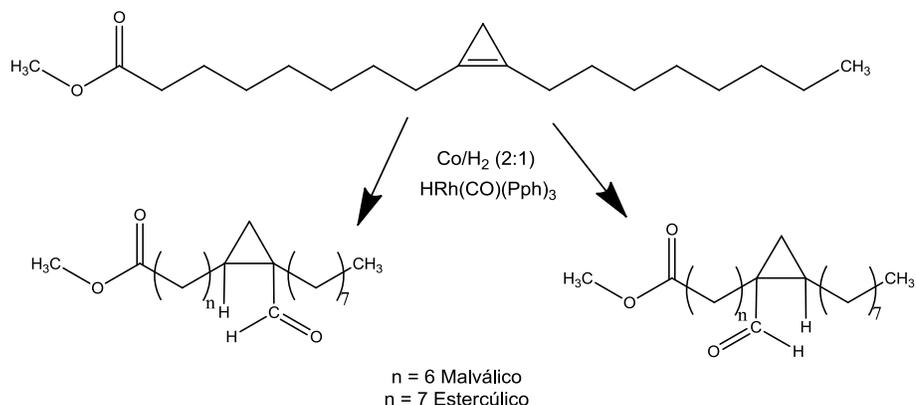


Figura 59: Espectro de RMN <sup>1</sup>H (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do biodiesel e do produto hidroformilado.

Partindo da hipótese que a reação de hidroformilação do biodiesel ocorreu através da adição à ligação dupla do anel, os possíveis produtos que podem ser formados são apresentados na Figura 60.



**Figura 60: Possíveis produtos da reação de hidroformilação do biodiesel de *Sterculia striata*.**

O espectro de RMN  $^1\text{H}$  do produto (Figura 61), mostra um multipletto entre 0,50 ppm e 0,2 ppm, que pode ser relacionado com os hidrogênios do ciclopropano formado. Percebem-se, ainda, alterações no sinal relacionado aos grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes ao anel. Antes da reação, os hidrogênios eram quimicamente equivalentes e apresentavam o mesmo deslocamento químico em 2,18 ppm. A adição de um grupo  $-\text{CHO}$  e um hidrogênio aos carbonos 1 e 2 do anel resultou na alteração dos ambientes químicos ao redor dos grupos  $\text{CH}_2$ . O grupo  $\text{CH}_2$  adjacente ao carbono que recebeu um hidrogênio passa a ter um deslocamento em 1,25 ppm enquanto que o outro, adjacente ao carbono ligado ao grupo aldeído, aparece em 1,54 ppm. Este efeito pode ser percebido na região onde se existia um tripleto em 1,64 ppm ( $\text{CH}_2\beta$ ) antes da reação onde há formação de um multipletto que pode ser o resultado da sobreposição desse pico com o sinal do grupo  $\text{CH}_2$  adjacente ao anel após a reação.

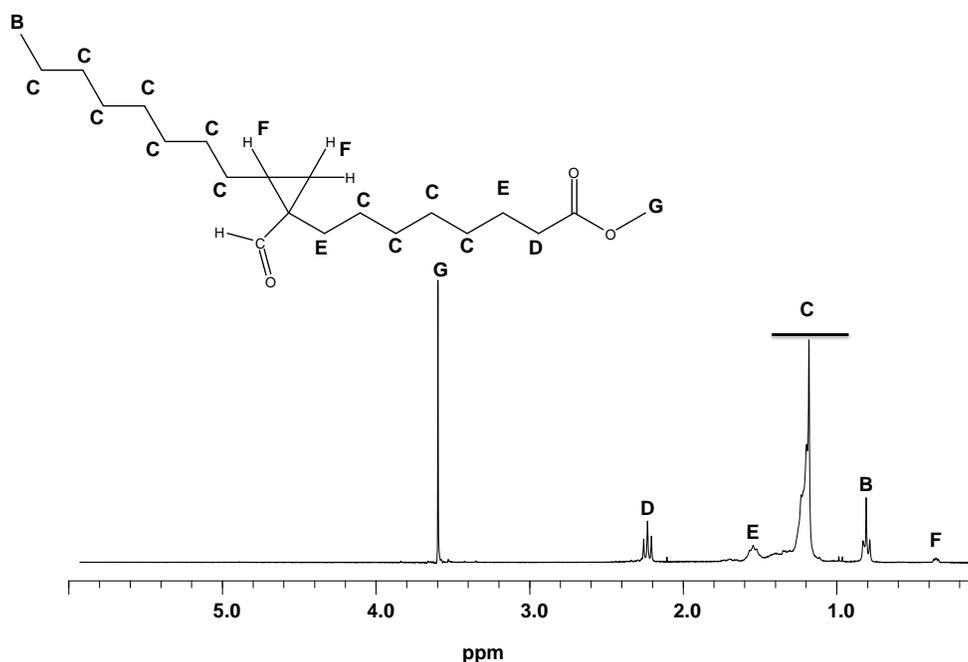
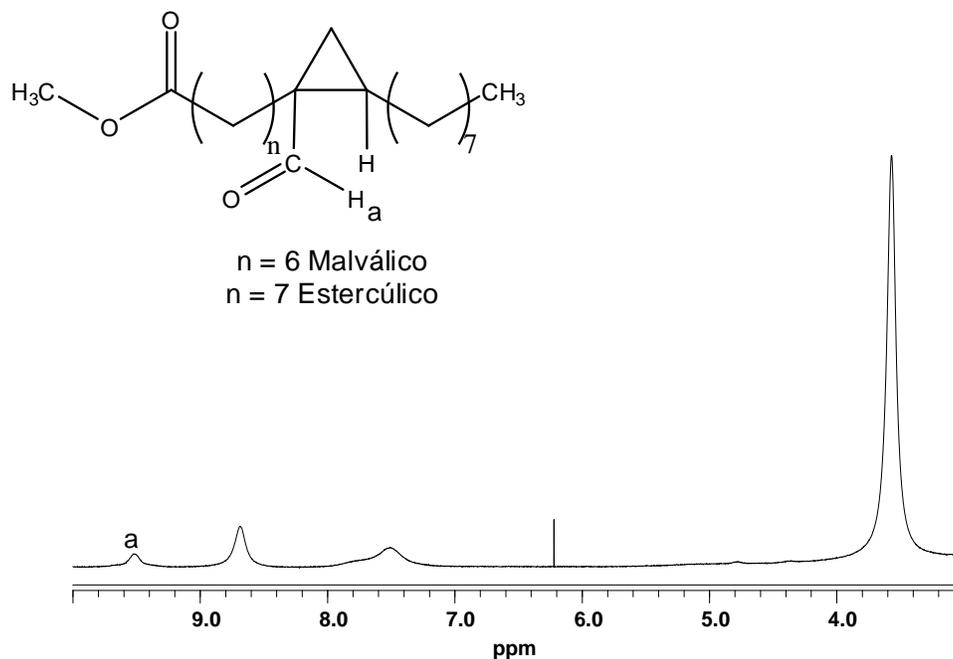


Figura 61: Possível estrutura do produto de hidroformilação do biodiesel de *Stercua striata* e seu espectro de RMN  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ).

Não foi possível detectar o hidrogênio da função aldeído através de RMN de  $^1\text{H}$  (600 MHz) como foi detectado por infravermelho. O hidrogênio desse grupo é considerado ácido graças à presença do oxigênio e a sua capacidade de retirar a densidade eletrônica da ligação. Quando compostos com átomos de hidrogênios ácidos são misturados a solventes deuterados, como  $\text{CDCl}_3$ , ocorre a troca desses átomos com o deutério. Como resultado dessa troca, os picos decorrentes dos átomos trocados “desaparecem” do espectro de RMN de  $^1\text{H}$ . Para contornar esse problema, foi utilizado um espectrômetro de 60 MHz utilizando como substância padrão, o tetrametilsilano (TMS). O espectro mostrado na Figura 62 indica a presença de um sinal em 9,5 ppm característico do hidrogênio da função aldeído.



**Figura 62: Espectro de RMN 1H (60 MHz, TMS) do produto obtido da reação de hidroformilação do biodiesel de *Sterculia striata*.**

A Figura 63 mostra os espectros do RMN  $^{13}\text{C}$  do biodiesel e do produto hidroformilado. Após a reação, o sinal referente ao carbono do grupo metileno do anel, que aparecia em 7,9 ppm antes da reação, é detectado em 29,4 ppm. Os carbonos 1 e 2 do anel, localizados inicialmente em 109,6 ppm, com a formação do anel ciclopiano, passam a absorver na região entre 35,0 ppm e 36 ppm. O carbono pertencente ao grupo aldeído é detectado por um pico em 202,7 ppm. De um modo geral, não foi observado mudanças significativas dos deslocamentos químicos dos outros átomos de carbono que constituem o esqueleto carbônico biodiesel após a reação de hidrogenação.

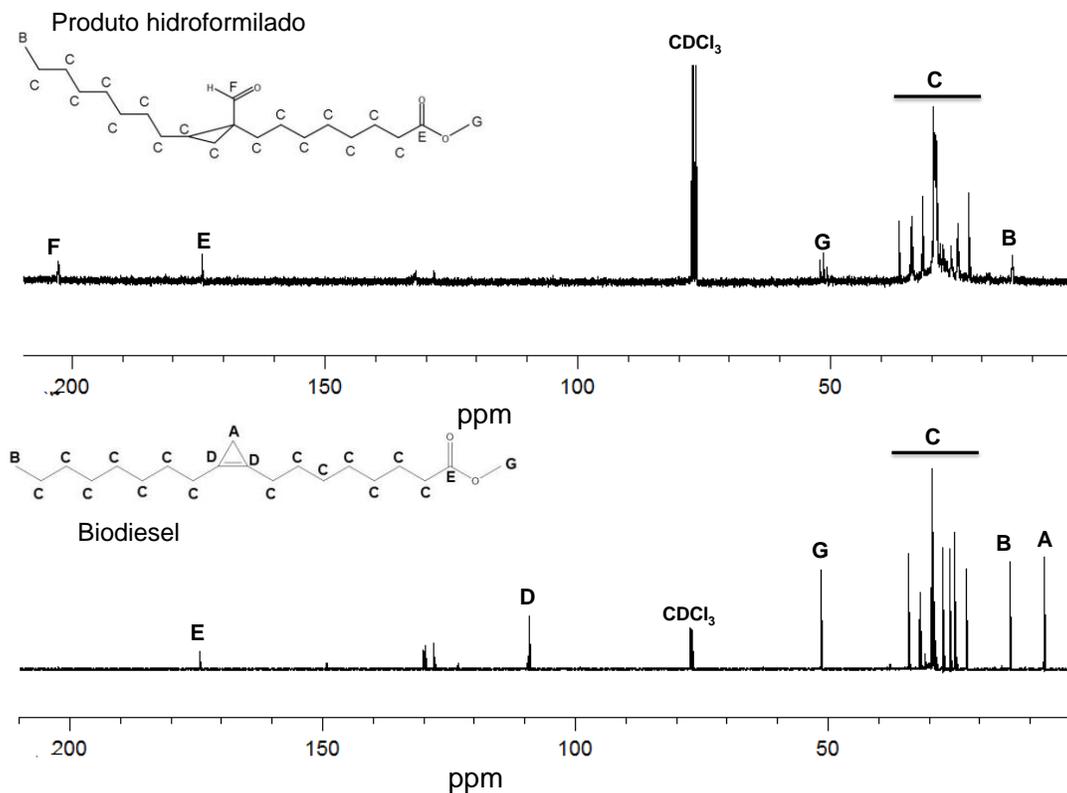


Figura 63 Espectros de RMN <sup>13</sup>C (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>) do biodiesel e do produto hidroformilado.

### Reação de Aminólise do Óleo de *Sterculia striata*

O produto obtido da aminólise do óleo de *Sterculia striata* foi caracterizado por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) e ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN - <sup>1</sup>H) e de carbono (RMN - <sup>13</sup>C), conforme metodologia descrita anteriormente. Obteve-se 98 % de rendimento do biodiesel modificado.

O espectro de infravermelho do produto mostrado na Figura 64 evidencia que os grupos ésteres presentes no óleo foram convertidos a amidas. Isso é verificado pelo desaparecimento da banda em 1740 cm<sup>-1</sup> característica do estiramento da ligação C=O em ésteres e o aparecimento de uma banda em 1639 cm<sup>-1</sup> atribuída ao estiramento da ligação C=O em amidas. Outra observação

importante, é que as bandas de absorção atribuídas ao anel ciclopropeno,  $1870\text{ cm}^{-1}$  ( $\nu\text{C}=\text{C}$ ) e  $1008\text{ cm}^{-1}$  ( $\rho\text{CH}_2$ ), permaneceram após a reação, ou seja, o anel continua existindo na estrutura da amida formada.

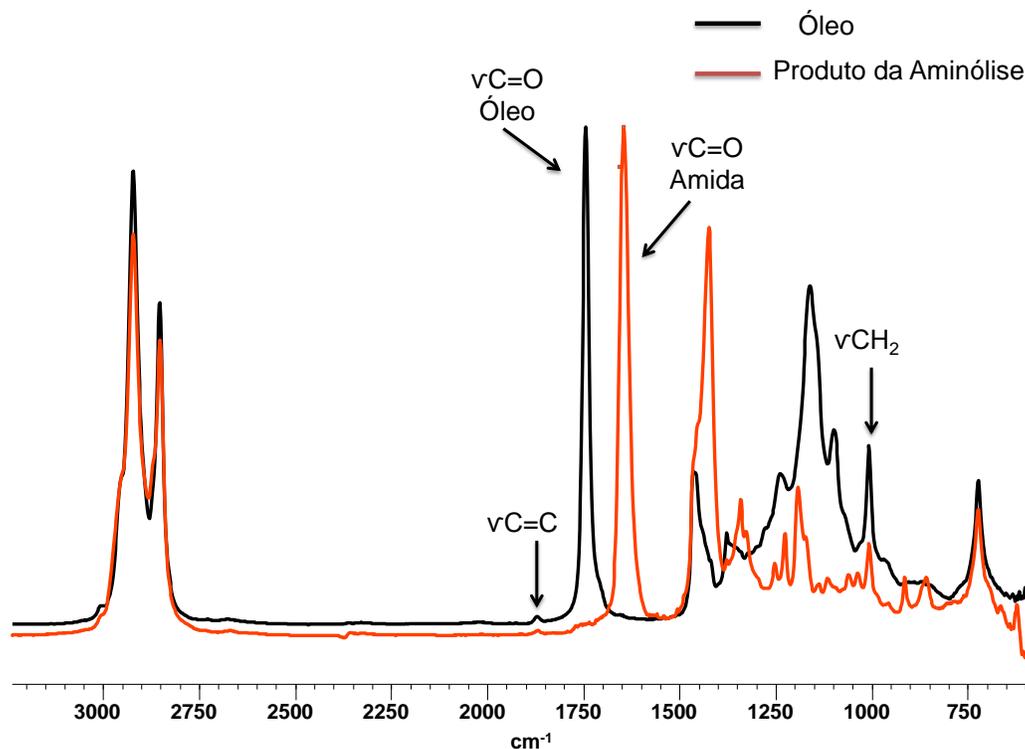


Figura 64: Espectros de FT-IR do óleo de *Sterculia striata* e o produto da aminólise.

Os mesmos achados foram confirmados pelo espectro obtido por análise de RMN  $^1\text{H}$  que é mostrado na Figura 65. O pico em 0,76 ppm relacionado aos hidrogênios do grupo metileno do anel ainda é encontrado no espectro do produto indicando que essa estrutura permaneceu após o processo. Verifica-se, também, que os multipletos que apareciam na região entre 5,0 ppm e 4,0 ppm do espectro do óleo (Figura 26) relacionados ao fragmento do glicerol dos triacilglicerídeo não existe mais no produto amidado. Os sinais dos grupos  $\text{CH}_2\alpha$  (2,32 ppm) e  $\text{CH}_2\beta$  ao grupo carbonila, dos grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes ao anel (2,18 ppm) e o do grupo  $\text{CH}_3$  terminal (0,88 ppm) permaneceram na estrutura do composto após a reação. Os

hidrogênios da pirrolidina foram detectados em 3,09 ppm e em 1,83 ppm. Assim, houve a quebra do fragmento do glicerol e a inserção do anel da pirrolidina.

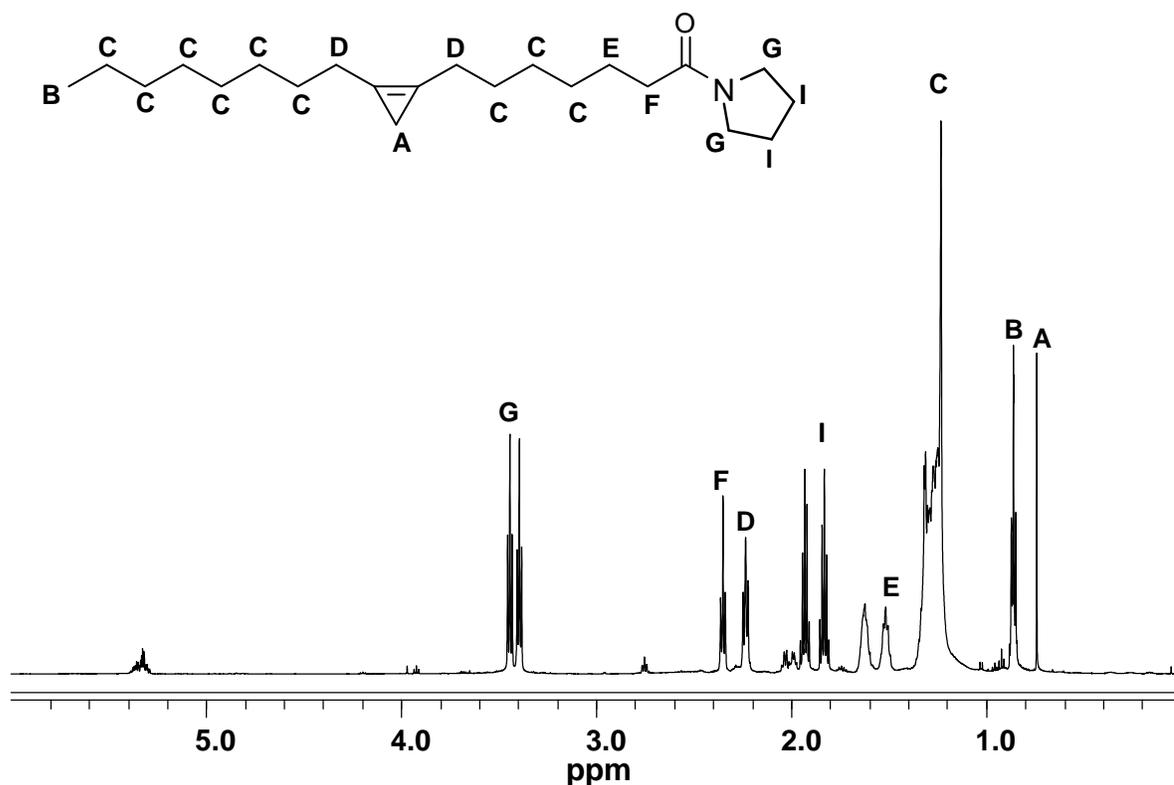


Figura 65: Espectro de RMN -  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido por aminólise do óleo de *Sterculia striata*.

Os resultados da análise de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto confluíram para os mesmos achados das análises descritas anteriormente. Os seguintes sinais foram determinados:  $\text{C}=\text{O}$  (171,89 ppm); grupos  $\text{CH}_2$  internos a cadeia (30 ppm a 20 ppm), grupos  $\text{CH}_2$  adjacentes ao anel (35,3 ppm);  $\text{CH}_2$  do anel (7,4 ppm);  $\text{CH}_2\beta$  (30,3 ppm);  $\text{CH}_2\alpha$  (34,3 ppm);  $\text{CH}_3$  terminal (14,1 ppm) e os carbonos da pirrolidina (49,0 ppm e 25,4 ppm). A Figura 66 mostra o espectro de RMN  $^{13}\text{C}$  do produto obtido.

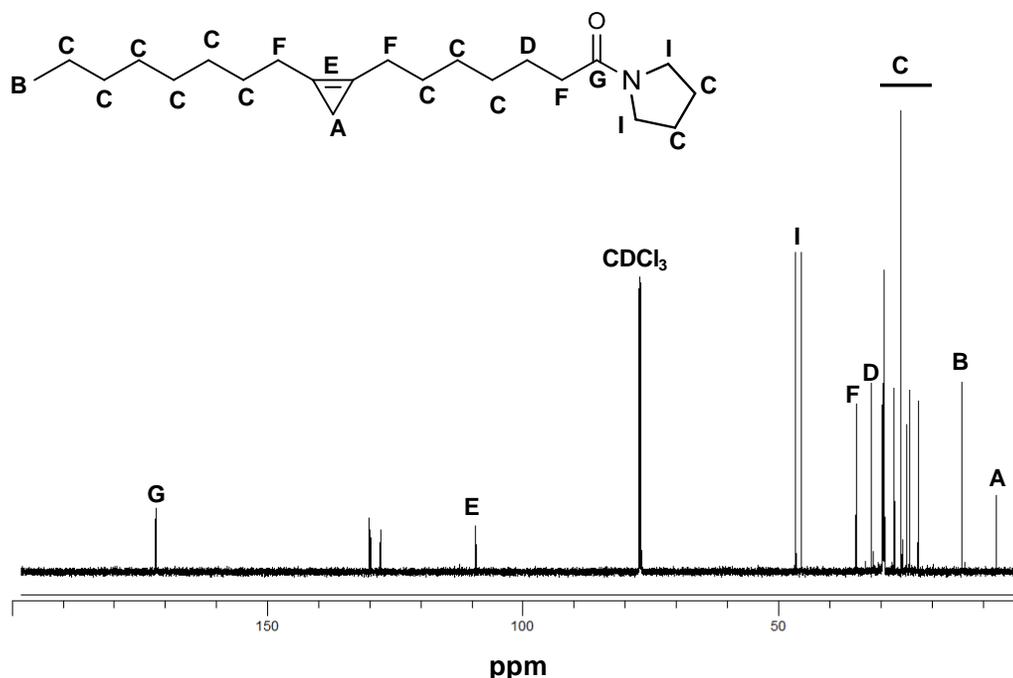


Figura 66: Espectro de RMN –  $^{13}\text{C}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do produto obtido por aminólise do óleo de *Sterculia striata*.

### Reação de Modificação Química do Biodiesel de *Sterculia striata* com acetato de cobre (II) monohidratado.

Ao final da reação, obteve-se uma mistura composta por um sobrenadante e um sólido vermelho. Os componentes da mistura foram separados por centrifugação. O sobrenadante que continha o biodiesel modificado foi seco a vácuo e obteve-se 95 % de rendimento do produto. O biodiesel modificado foi caracterizado por infravermelho e RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ . O sólido vermelho foi caracterizado por DR-X.

A Figura 67 apresenta o espectro de infravermelho obtido para o biodiesel modificado. Sua análise revelou que, o grupo éster manteve-se na estrutura do produto. Esse entendimento é reforçado pela permanência da banda relacionada ao grupo carbonila em éster ( $1742\text{ cm}^{-1}$ ). Outra banda que permaneceu no produto foi a que aparece em  $3008\text{ cm}^{-1}$  atribuída ao estiramento da ligação  $=\text{C-H}$  em

hidrocarbonetos insaturados. A absorção que aparece em  $1870\text{ cm}^{-1}$  relacionada à ligação C=C do anel no biodiesel não mais aparece no espectro do produto indicando que o anel ciclopropeno não está mais presente na nova estrutura. Essa consideração é confirmada pelo desaparecimento da banda em  $1008\text{ cm}^{-1}$  atribuída estiramento da ligação do grupo  $\text{CH}_2$  do anel. A comparação dos espectros do biodiesel e do produto mostrada na Figura 66 também revela o aparecimento de quatro novas absorções o que indica que novos grupos funcionais estão presentes na estrutura do produto. A primeira aparece em  $1601\text{ cm}^{-1}$  que, segundo Silverstein, pode ser atribuída à absorção de deformação axial da ligação C=C com geometria cis em sistemas cíclicos formados por cinco átomos de carbono. (SILVERSTEIN, 2010) A segunda banda aparece em  $1015\text{ cm}^{-1}$  e pode ser associada à deformação fora do plano da ligação =CH em compostos vinilílicos. A banda que aparece em  $968\text{ cm}^{-1}$  é correlacionada com a deformação fora do plano da ligação =C-H em alquenos dissustituídos. A última nova banda observada aparece na região de  $883\text{ cm}^{-1}$  que pode ser relacionada à flexão fora do plano da ligação H-C=C.

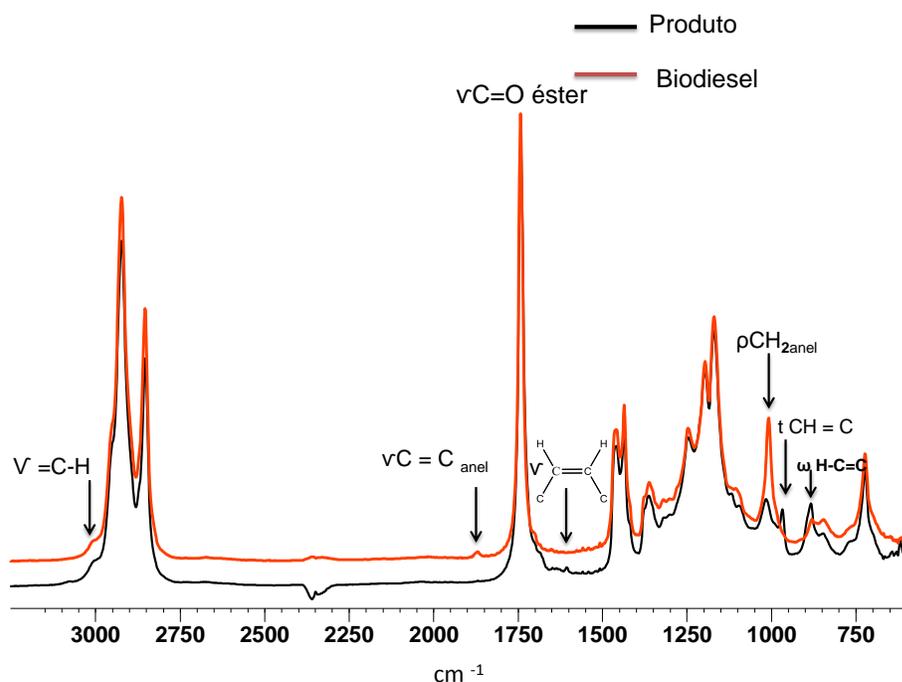


Figura 67: Espectros de FT-IR do biodiesel de *Sterculia striata* e do produto da reação com  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

A análise do espectro de RMN  $^1\text{H}$ , mostrado na Figura 68, indica que o grupo metila do éster (G) e o outro grupo terminal (B) foram mantidos após a reação, pois aparecem na forma de um singlete em 3,65 ppm e um tripleto em 0,88 ppm respectivamente. Essa evidência confirma a observação feita por infravermelho quanto à manutenção do grupo éster na estrutura do produto. Observa-se também, presença de dois multipletos na região entre 6.1 ppm e 6,0 ppm que é uma região característica de absorções de hidrogênios ligados diretamente a uma ligação dupla (hidrogênios vinila). Segundo Pavia, o hidrogênios ligados ao carbono adjacente a uma ligação dupla (hidrogênios alílicos) devem absorver em campo mais baixo (1,6 ppm a 2,6 ppm). (PAVIA, 2010) Observando essa região no espectro, é possível notar um multipeto entre 2,3 ppm e 2,2 ppm que pode ser relacionado à hidrogênios alílicos na estrutura do produto obtido. O grupo metileno, que antes da reação fazia parte do anel ciclopropeno e era caracterizado por um singlete em 0,76 ppm no espectro do biodiesel, após a reação, não é mais observado evidenciando a mudança no ambiente químico ao redor desses hidrogênios. Estimativas do novo deslocamento químico para esses hidrogênios, indicam que o sinal pode aparecer na região compreendida entre 1,75 ppm a 1,50 ppm. Ao verificar essa região no espectro do produto percebe-se a presença de um multipeto. A existência do multipeto pode ser justificada pela sobreposição do sinal dos hidrogênios considerados e o sinal referente aos hidrogênios ligados ao carbono  $\beta$  ao grupo éster (1,64 ppm) que também dever aparecer na forma de um multipeto. Os hidrogênios ligados ao carbono  $\alpha$  ao grupo éster ainda são percebidos na forma de um tripleto em 2,3 ppm.

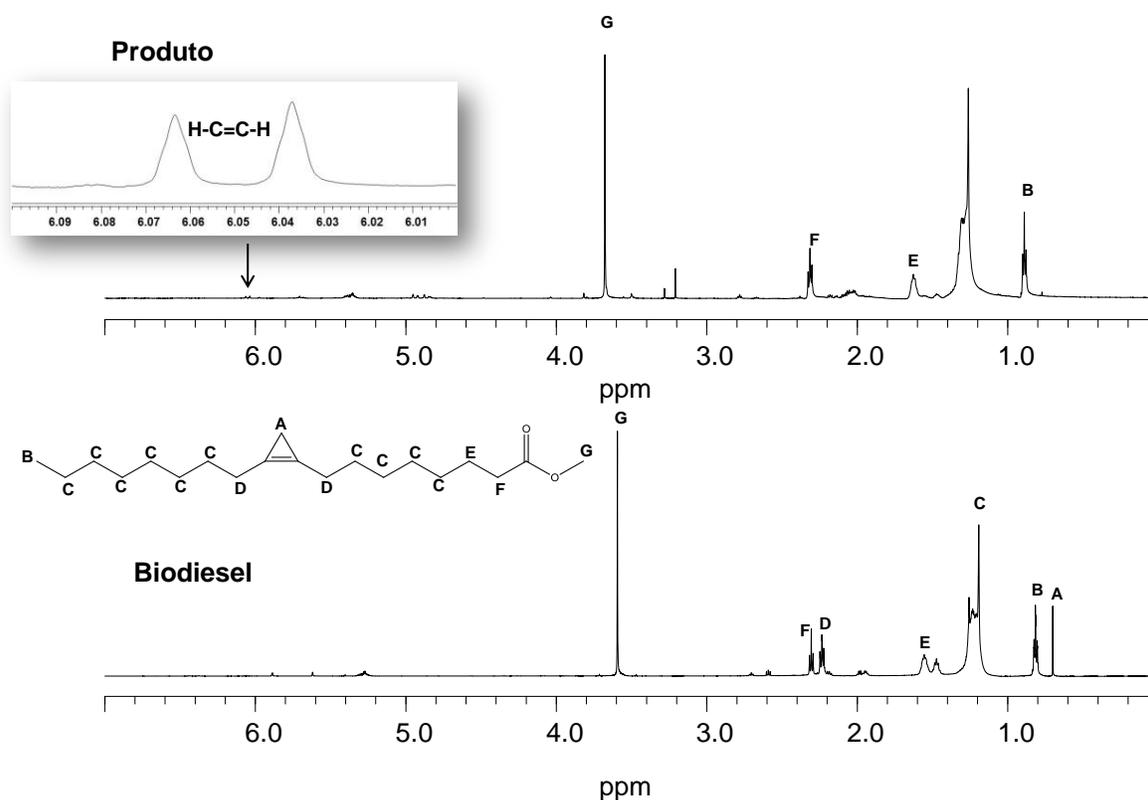


Figura 68: Espectros de RMN  $^1\text{H}$  ( 600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto obtido.

A Figura 69 destaca os espectros de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto obtido e do biodiesel. A comparação dos dois espectros evidencia a manutenção dos picos atribuídos ao carbono do grupo éster (174,4 ppm), ao carbono do grupo metila ligado ao grupo carboxil (51,3 ppm) e ao carbono do grupo metila terminal (14,0 ppm). Essa observação sugere que essas estruturas foram mantidas após a reação. Contudo, percebe-se o desaparecimento do pico em 109,2 ppm e 7,3 ppm atribuídos aos carbonos da dupla ligação e ao carbono do grupo metileno do anel, indicando que houve a ruptura do anel ciclopropeno. Nota-se também, o aparecimento de um pico em 132,1 ppm que é uma região típica de carbonos não saturados ( $\text{sp}^2$ ). Essa evidência confirma a informação da existência de hidrogênios vinílicos na estrutura do produto conforme observação feita a partir do RMN de  $^1\text{H}$ .

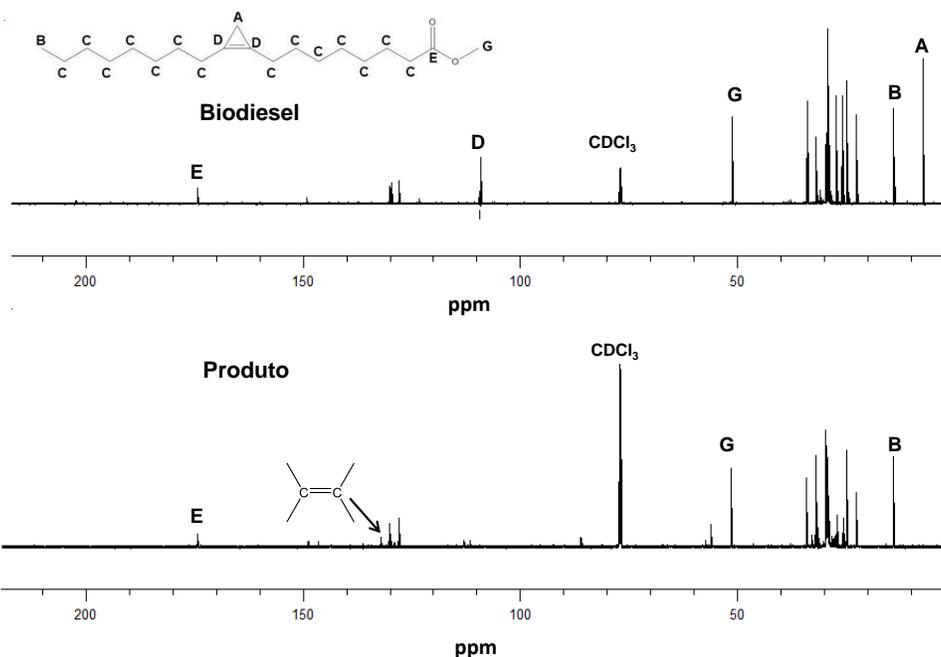


Figura 69: Espectros de RMN  $^{13}\text{C}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel e do produto obtido.

O segundo produto obtido na reação foi um sólido vermelho com aspecto amorfo. A Figura 70 exibe a comparação física entre o catalisador  $(\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  utilizado na reação e o sólido obtido. A caracterização do sólido foi feita em função da sua estrutura física por difratometria de Raios X (DR-X).

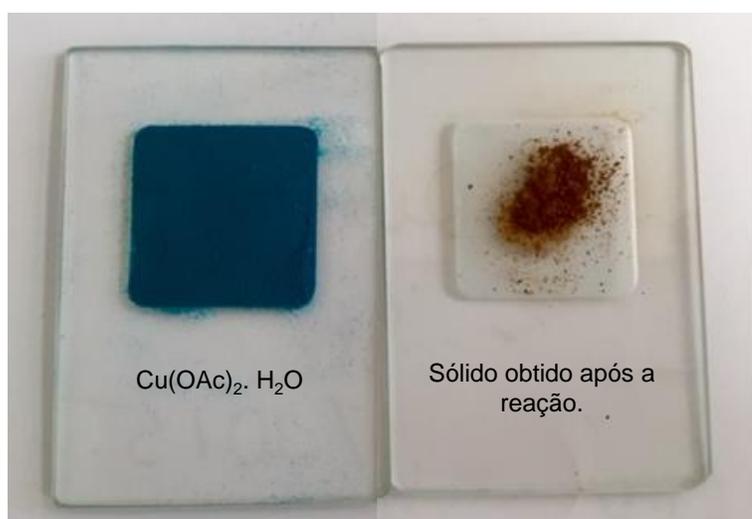


Figura 70: Comparação dos estados físico do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilizado e o sólido obtido obtido ao final da reação.

A Figura 71 compara o difratograma obtido por DRX do sólido vermelho com difratograma do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . Percebe-se, a partir da análise dos dois difratogramas, que o produto apresenta um perfil difratométrico diferente do descrito pelo composto  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A consulta à biblioteca de pesquisa do difratômetro indicou que o sólido vermelho apresenta um perfil muito semelhante ao da cuprita cuja fórmula é  $\text{Cu}_2\text{O}$ . O difratograma do produto apresenta quatro picos referentes aos ângulos  $29,46^\circ$ ,  $36,28^\circ$ ,  $42,20^\circ$  e  $61,31^\circ$  cujos valores são muito próximos aos valores encontrados por Granato e colaboradores no estudo sobre a corrosão atmosférica de peças feitas de latão e identificaram que o primeiro produto de oxidação formado na superfície das amostras foi a cuprita, identificada por DRX. (GRANATO, *et al.*, 2007) A Tabela 10 compara os valores dos ângulos obtidos por este trabalho e os valores observados por Granato e colaboradores.

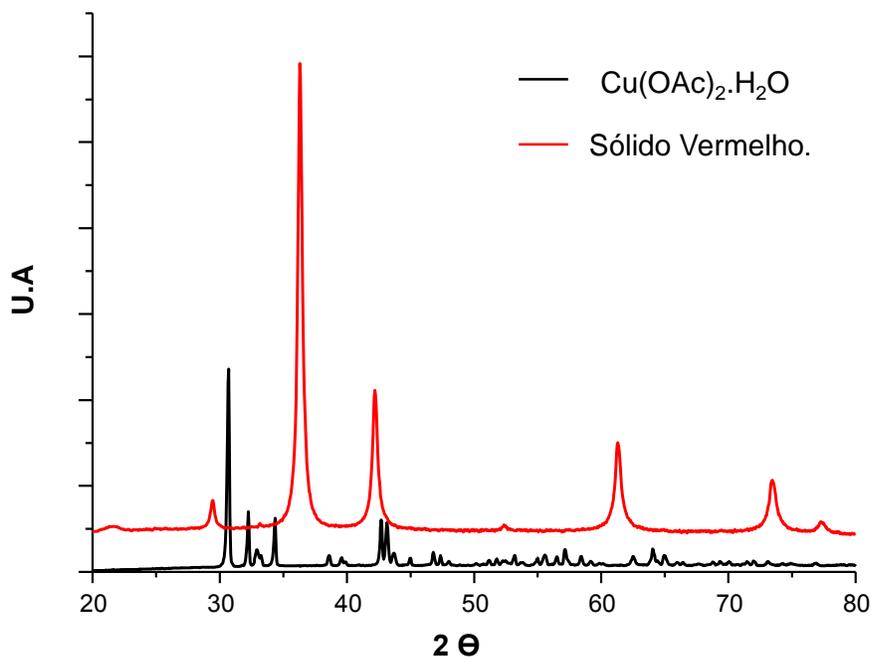


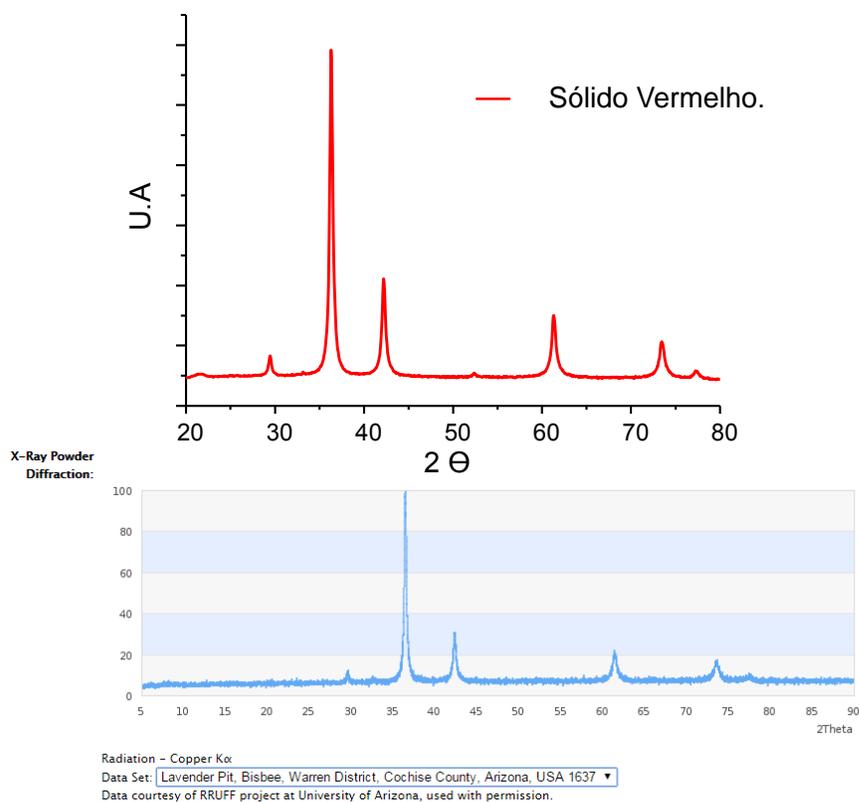
Figura 71: Difratogramas do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e do sólido obtido na reação.

Tabela 10: Comparação dos ângulos relacionados ao composto  $\text{Cu}_2\text{O}$  observados por Granato e colaboradores e por este trabalho.

Ângulo aproximado <sup>a</sup> (°)	Ângulo observado por Granato e colaboradores <sup>b</sup> (°)	Valor Tabelaado <sup>b</sup> (°)
29,46	29,5	29,69
36,28	36,5	32,38
42,20	42,2	42,21
61,31	61,5	61,23

<sup>a</sup> Valores obtidos por este trabalho. <sup>b</sup> Valores obtidos de Granato e colaboradores. (Granato *et al.*, 2007)

Para confirmar as evidências acima, foi consultada a base de dados do Mindat.org que é uma conceituada fonte pública de dados do mundo da mineralogia. (Mindat.org, Acessado em 29/04/2015.) Comparou-se, então, o difratograma do sólido com os dados da cuprita catalogados nessa plataforma. A Figura 72 ilustra o confronto entre o difratograma obtido por este trabalho e difratograma encontrado na citada fonte. A comparação dos dois difratogramas mostra que a substância obtida apresenta um perfil muito parecido com a cuprita.



**Figura 72: Comparação entre o difratograma obtido por este trabalho e difratograma encontrado no site Mindat.org. (Mindat.org, Acessado em 29/04/2015.)**

Assim, diante das evidências indicadas por DR-X acreditamos que o sólido vermelho obtido é a substância  $\text{Cu}_2\text{O}$ . Isso significa que durante a reação houve a redução dos íons  $\text{Cu}^{2+}$  a íons  $\text{Cu}^+$ . Na literatura, há relatos da síntese de  $\text{Cu}_2\text{O}$  a partir de sais de do íon  $\text{Cu}^{2+}$  e que envolve a redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  com agentes redutores. Zhang e colaboradores descreveram a redução de íons  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^0$  em uma solução de etilenodiamina (en;  $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_2-\text{NH}_2$ ) o qual possui dois sítios coordenantes, os grupos amino, que se ligam ao íon metálico a  $160^\circ\text{C}$ . Os autores concluíram que a redução ocorreu através da transferência de elétrons do ligante para o íon  $\text{Cu}^{2+}$ . (ZHANG, *et al.*, 2005.)

Para entender o que aconteceu no meio reacional, foram realizados experimentos, sob as mesmas condições na ausência e na presença da olefina conforme mostrado na Tabela 11.

Tabela 11: Reações realizadas variando os reagentes.

Reação	Substrato 1	Substrato 2
1	Biodiesel	Metanol
2	Biodiesel	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$
3	Metanol	$\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

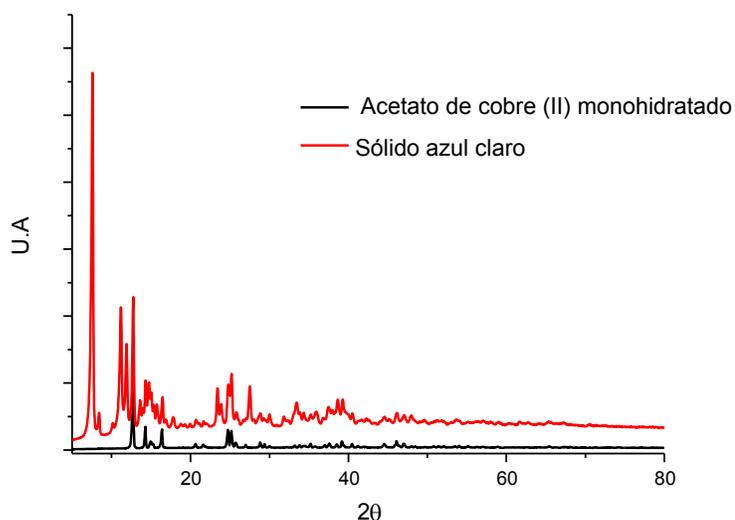
A análise de infravermelho das misturas obtida após o término das reações 1 e 2 revelaram que a estrutura do biodiesel permaneceu inalterada. Após o término da reação 3, durante a abertura do reator, foi detectado um odor característico de ácido acético. Dentro do reator, havia uma mistura formada por um sólido azul claro e um sobrenadante de cor azul. O sólido foi separado do sobrenadante por centrifugação e os dois componentes da mistura foram analisados por infravermelho. O sólido azul também foi analisado por DR-X.

A Figura 73 mostra a comparação física entre o catalisador ( $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) utilizado na reação; o sólido vermelho obtido em condições normais de reação e o sólido azul claro obtido na reação 3.



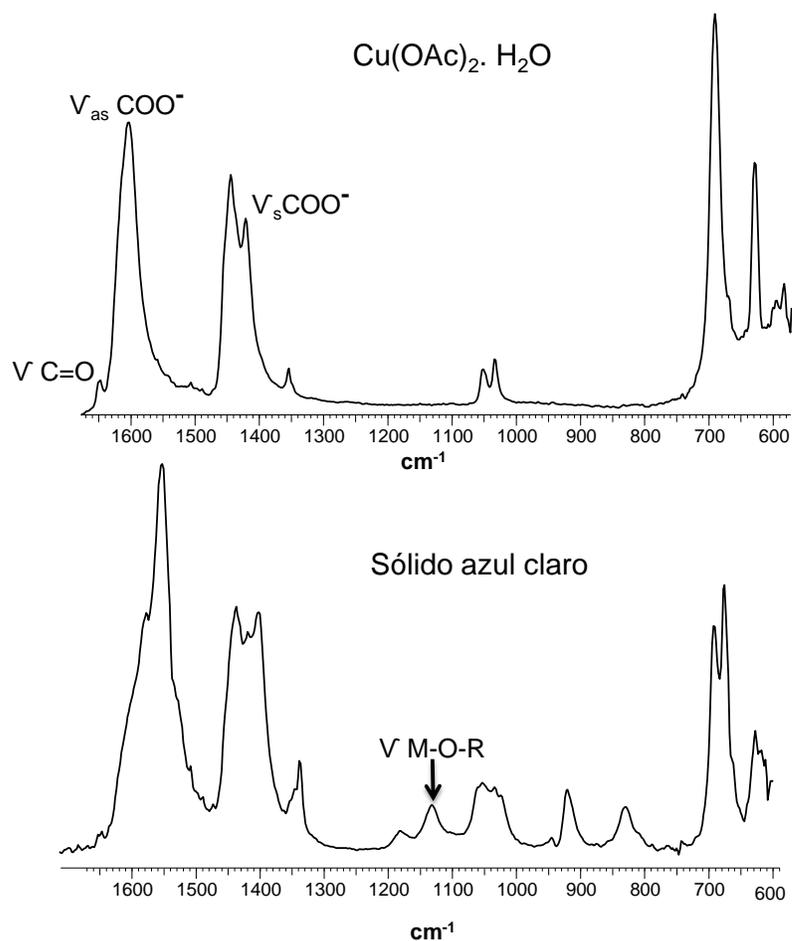
Figura 73: Comparação dos estados físico do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  utilizado, sólido obtido em condições normais de reação e o sólido obtido a partir da reação em ausência de metanol.

O difratograma do sólido azul claro mostrou um perfil diferente do observado para o  $(\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O})$  conforme mostrado da Figura 74. Indicado que o produto obtido na reação 3 apresenta uma estrutura diferente do composto de cobre (II) inicial.



**Figura 74: Difratogramas do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  e do sólido azul obtido na reação.**

A comparação dos espectros de infravermelho do sólido azul claro e do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  é ilustrado na Figura 75. O confronto dos dois espectros evidencia que a banda atribuída ao estiramento antissimétrico ( $\nu_{\text{as}}$ ) do grupo  $\text{COO}^-$  ( $1602 \text{ cm}^{-1}$ ) não está presente no espectro do sólido obtido na reação 3. Além disso, no espectro do sólido, percebe-se que na região de  $1132 \text{ cm}^{-1}$  aparece uma banda de absorção que, segundo Brubaker e colaboradores, pode ser atribuída ao estiramento de grupos alcóxidos do tipo  $\text{M}-\text{O}-\text{R}$  (onde  $\text{M} = \text{Cu}$ ) terminais. (BRUBAKER e WICHOLAS, 1965).



**Figura 75: Comparação dos espectros de infravermelho do sólido azul claro e do  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

O sobrenadante obtido apresentou uma coloração azul o que evidencia a presença de íons  $\text{Cu}^{2+}$  na mistura. A solução foi analisada por infravermelho e por CG-MS. A Figura 76 exibe o espectro de FT-IR obtido da mistura. As bandas de absorção que aparecem em  $3329 \text{ cm}^{-1}$  e em  $1428 \text{ cm}^{-1}$  são, respectivamente, características do estiramento simétrico e da deformação assimétrica (balanço) da ligação O-H. As bandas encontradas em  $2943 \text{ cm}^{-1}$  e  $2831 \text{ cm}^{-1}$  representam os estiramentos assimétrico e simétrico de  $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$  e a banda localizada em  $1022 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento da ligação C-O. Percebe-se que na região entre  $1750 \text{ cm}^{-1}$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  há uma elevação da linha de base que pode sugerir a presença de grupos carbonílicos presentes na mistura.

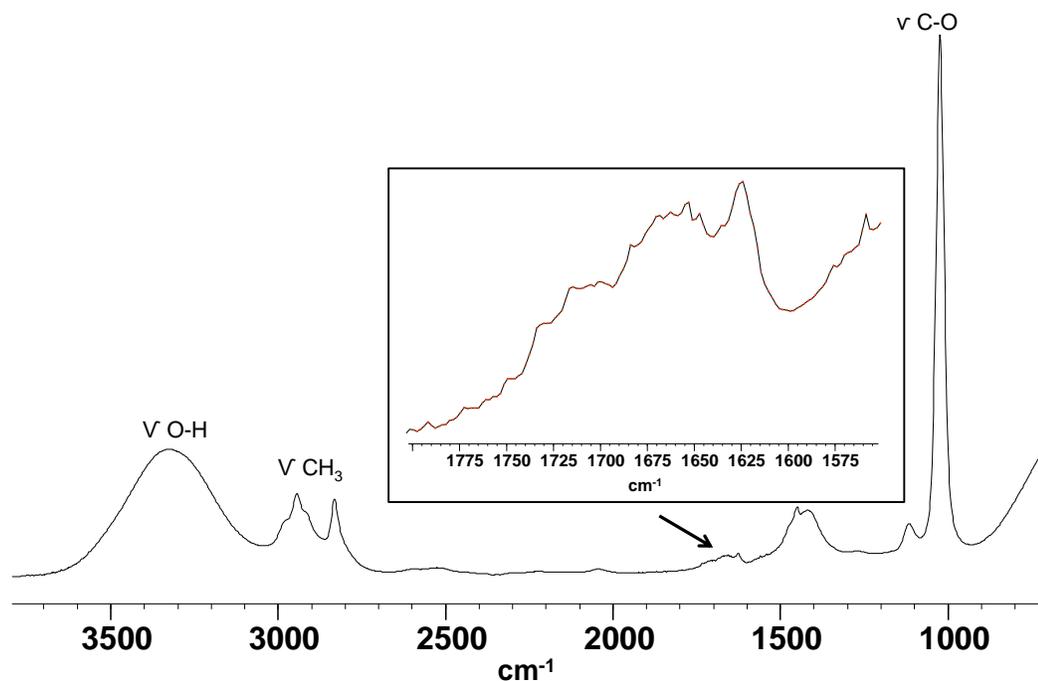
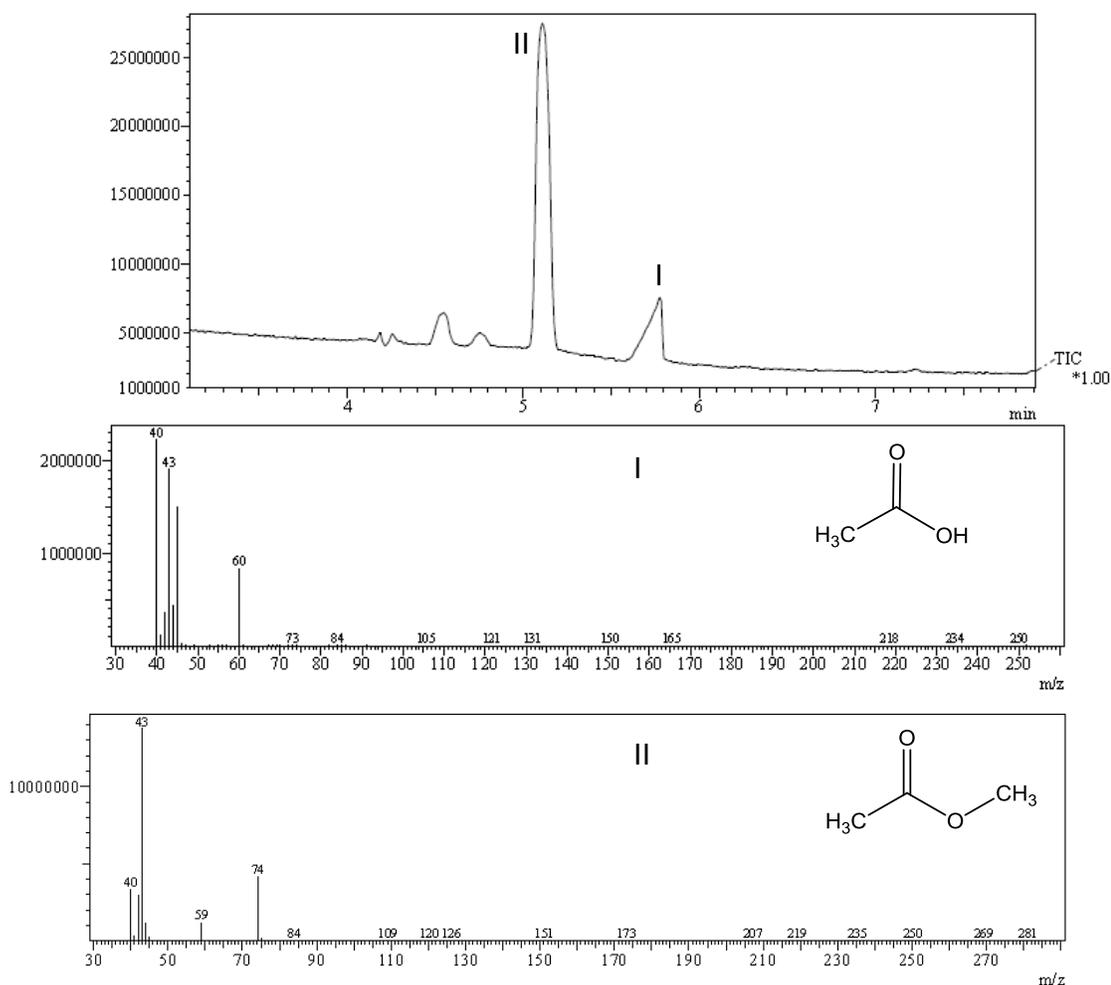


Figura 76: Espectro de FT-IR do sobrenadante obtido da reação entre metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .

A Figura 77 apresenta o cromatograma obtido por CG-MS do sobrenadante. O espectro de massa da mistura apresentou um pico num tempo de retenção de 5,75 min ( I ) que foi atribuído ao ácido acético devido a presença de fragmentações em  $m/z = 60$  (pico molecular) e em  $m/z = 43$  (fragmentação do grupo  $-\text{OH}$ ) conforme mostrado no espectro de fragmentação do referido pico. O segundo pico (II) aparece no tempo de retenção de 5,11 min e foi atribuído ao acetato de metila devido às fragmentações em  $m/z = 74$  (pico molecular) e em  $m/z = 43$  (fragmentação do grupo  $-\text{OCH}_3$ ) presentes em seu espectro de fragmentação.

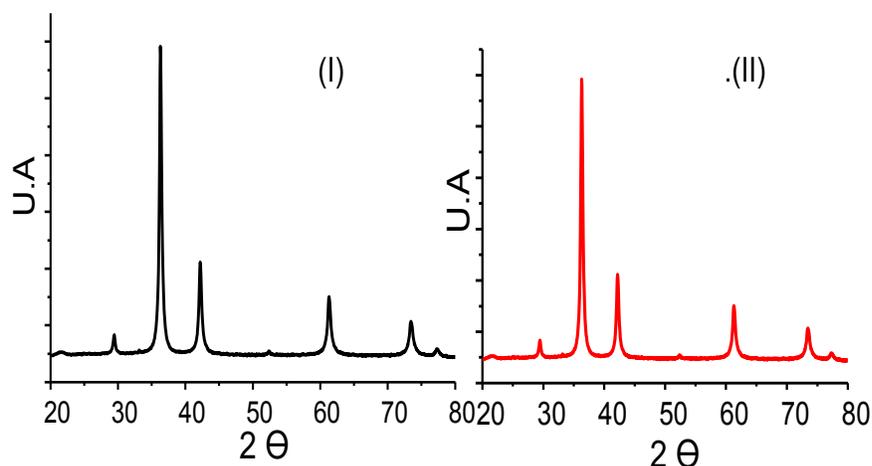


**Figura 77: Cromatograma de SG-MS do sobrenadante da reação do metanol com  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .**

O sólido azul foi testado em uma reação com o biodiesel na ausência de metanol sob as mesmas condições reacionais (reação B). Ao final do experimento, foi obtida uma mistura composta por um sobrenadante, onde estava o biodiesel modificado, e um sólido vermelho. Os componentes da mistura foram separados por centrifugação e analisados posteriormente.

O sólido vermelho foi analisado por DR-X e o difratograma obtido podem ser observados na Figura 78. Essa análise indicou que o sólido apresenta o mesmo perfil encontrado para o óxido de cobre (I) obtido na reação entre biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (reação A). Essa evidência é comprovada

através da comparação dos difratogramas obtidos dos dois sólidos, ilustrada na Figura 78.



**Figura 78:** Análise de DR-X dos sólidos obtidos na reação entre biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (I) na reação entre o biodiesel e o sólido azul na ausência de metanol (II).

O biodiesel modificado foi caracterizado por infravermelho e RMN -  $^1\text{H}$ . A Figura 79 exibe os espectros de infravermelho do biodiesel obtido e o biodiesel modificado por meio da Reação A. A análise do espectro revelou que, após o processo, houve a preservação das bandas de absorção características do grupo éster ( $1740\text{ cm}^{-1}$ ) e desaparecimento das bandas relacionadas ao anel ciclopropeno ( $1870\text{ cm}^{-1}$  e  $1008\text{ cm}^{-1}$ ). A comparação com o espectro do biodiesel modificado através da rota biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  mostra que as duas reações seguiram o mesmo caminho, ou seja, preservação do grupo éster e ruptura do anel ciclopropeno. É possível observar no espectro da reação B, o aparecimento de quatro novas absorções da mesma forma que foi observado para o biodiesel obtido através da reação A (Figura 66). A primeira aparece em  $1601\text{ cm}^{-1}$  atribuída à absorção de deformação axial da ligação  $\text{C}=\text{C}$  com geometria cis em sistemas cíclicos formados por cinco átomos de carbono. A segunda banda aparece em  $1015\text{ cm}^{-1}$  associada à deformação fora do plano da ligação  $=\text{CH}$  em compostos vinilílicos. A banda que aparece em  $968\text{ cm}^{-1}$  é correlacionada com a

deformação fora do plano da ligação =C-H em alquenos dissustituídos. A última nova banda observada aparece na região de  $883\text{ cm}^{-1}$  relacionada à flexão fora do plano da ligação H-C=C.

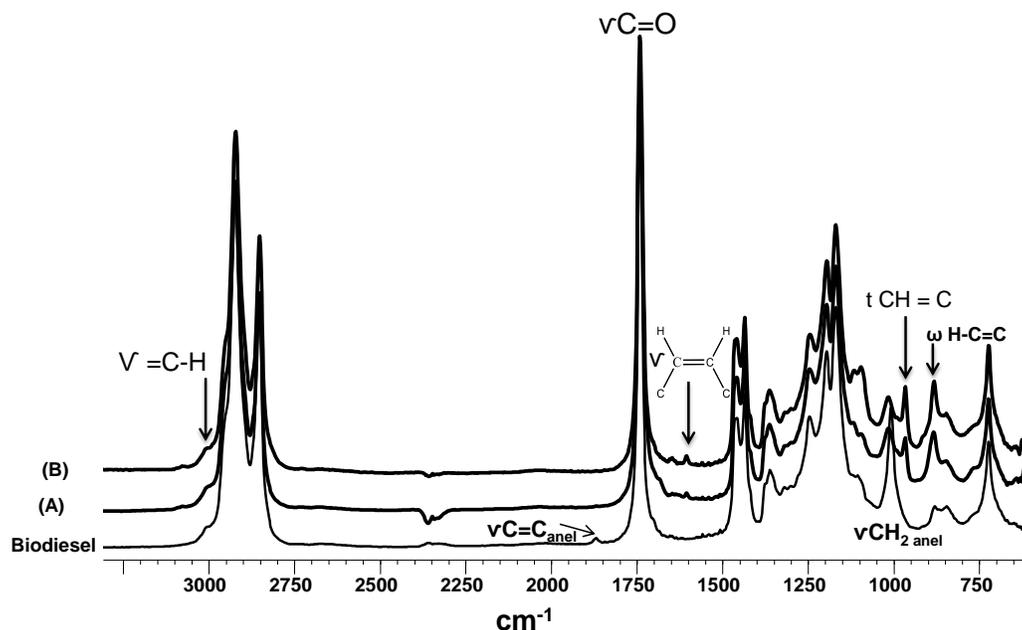


Figura 79: Espectros de FT-IR do biodiesel modificado através da reação biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A) e pela reação na ausência de metanol (B) e do biodiesel original.

O espectro de RMN -  $^1\text{H}$  do produto da reação B é apresentado na Figura 80. Sua análise aponta que o pico em 0,76 ppm relacionado aos hidrogênios do grupo metileno do anel desapareceu confirmando ruptura do ciclopropeno durante o processo. A preservação do grupo éster é confirmada pela presença do pico em 3,6 ppm atribuído aos hidrogênios do grupo metila próximo ao grupo funcional. Observa-se também multipletos na região entre 6.1 ppm e 6,0 ppm que é uma região característica de absorções de hidrogênios ligados diretamente a uma ligação dupla (hidrogênios vinila). Esses picos também foram identificados no espectro do biodiesel modificado pela rota biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (Figura 67).

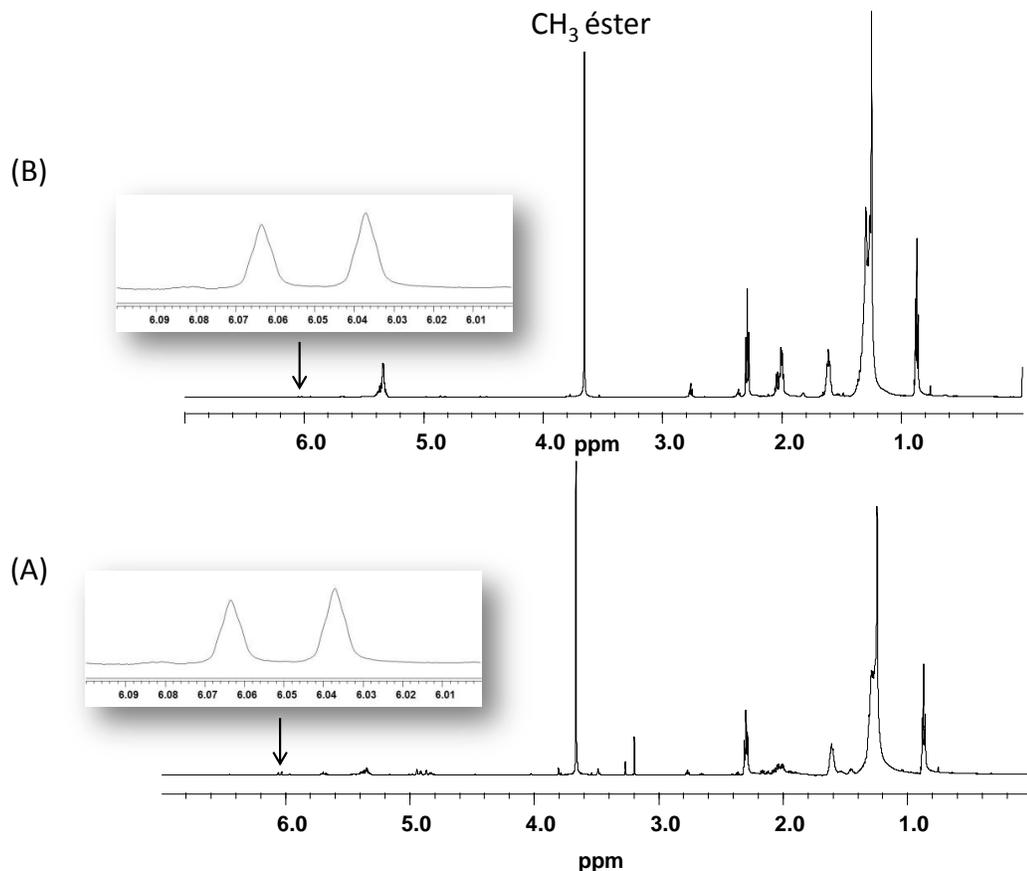
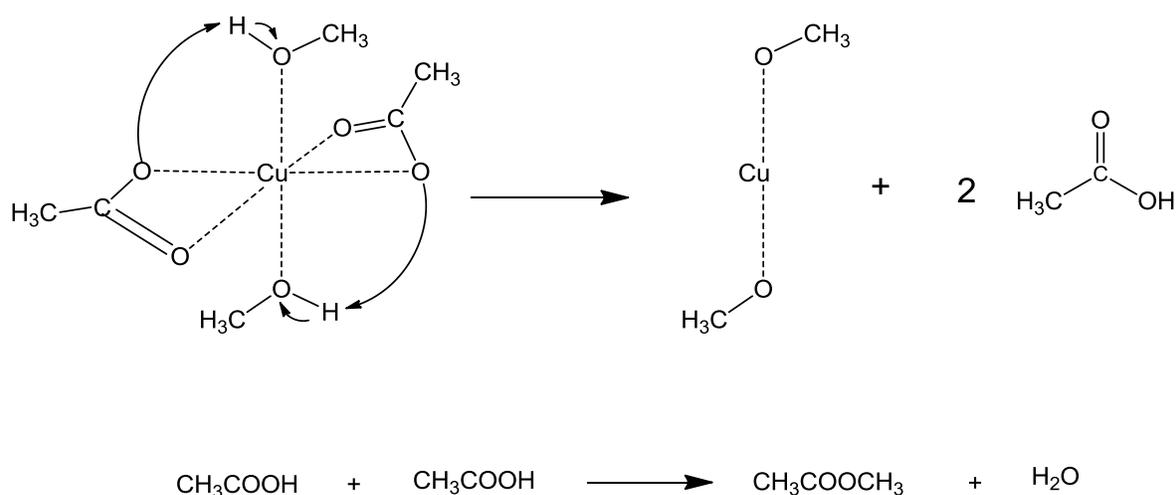


Figura 80: Espectro de RMN -  $^1\text{H}$  (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) do biodiesel modificado do biodiesel modificado através da reação biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  (A) e pela reação na ausência de metanol (B).

As evidências obtidas pelos por FT-IR e RMN -  $^1\text{H}$  sugerem que os produtos obtidos em ambas as reações apresentam a mesma estrutura. No caso da reação na ausência de metanol, a espécie catalítica que atua no rompimento do anel ciclopropeno provavelmente é o sólido azul claro. Assim, pode-se admitir também, que essa mesma substância é formada em algum momento no meio reacional da reação entre biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ . A presença de ácido acético no sobrenadante da reação B, detectada por CG-MS, indica que houve a desprotonação do metanol provocada por íons acetatos, produzindo íons metóxido e ácido acético. Isso poderia justificar o odor acético detectado durante a abertura do reator. Os íons metóxido, por sua vez, reagem com os íons  $\text{Cu}^{2+}$  para formar o

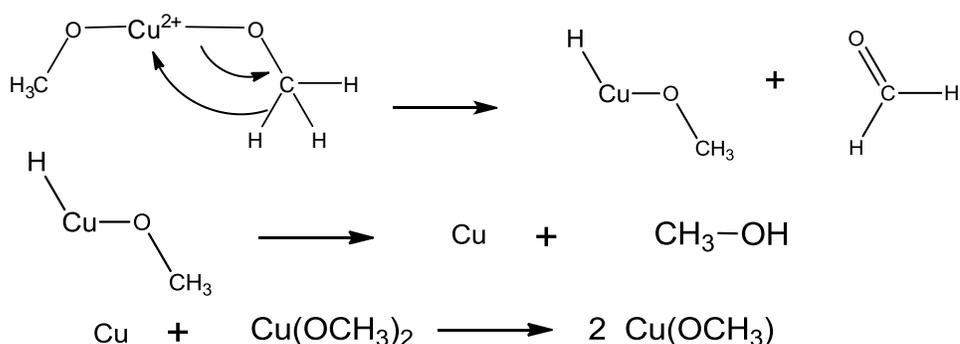
metóxido de cobre (II). A presença de acetato de etila, observada pela mesma técnica espectroscópica, pode ser justificada pela reação de condensação entre o ácido acético e o metanol resultando na eliminação de água e formação do éster. É importante salientar que o essas reações devem acontecer no âmbito da esfera de coordenação do cátion metálico  $\text{Cu}^{2+}$ . Similar reação foi relatada por Nelson e colaboradores ao sintetizar e caracterizar o metóxido de cobre(II) a partir de acetato de cobre e metanol a 110 °C em autoclave. (NELSON, *et al.*, 2002.) A rota de obtenção do metóxido de cobre (II) proposta por este estudo pode ser sumarizada na Figura 81.



**Figura 81: Reação de síntese do metóxido de cobre (II).**

A caracterização por DR-X do sólido vermelho como sendo óxido de cobre (I) sugere que íons  $\text{Cu}^+$  devem estar presentes no meio reacional e podem atuar no processo da ruptura do anel ciclopropeno. A redução de  $\text{Cu}^{2+}$  a  $\text{Cu}^+$  pode ter ocorrido através da transferência de um dos hidrogênios do grupo metóxido para o metal resultando na oxidação desse grupo formando metanal conforme proposto na Figura 82. Como o ponto de ebulição do aldeído é baixo (-19 °C), não foi possível a sua detecção no produto final uma vez que a reação acontece a 100 °C. O comportamento do metanol como um agente redutor também foi observado

por do Santos e colaboradores ao avaliarem a aplicação de complexos de ferro (III) com marcadores iônicos na redução de líquidos iônicos sob condições oxidativas. Segundo os autores, o processo de oxidação não ocorre sem a presença de ar sintético, pois a mistura gasosa é necessária para forçar a oxidação (pelo oxigênio) do centro metálico ( $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{\text{IV}}$ ) para formar a espécie hidreto do metal através da oxidação do álcool primário. (dos Santos, *et al.*, 2012) Contudo, diferente do observado por dos Santos e colaboradores, no sistema reacional analisado pelo presente estudo, aparentemente, os processos de oxidação do metanol e redução do íon metálico aconteceram dentro do reator em atmosfera normal.



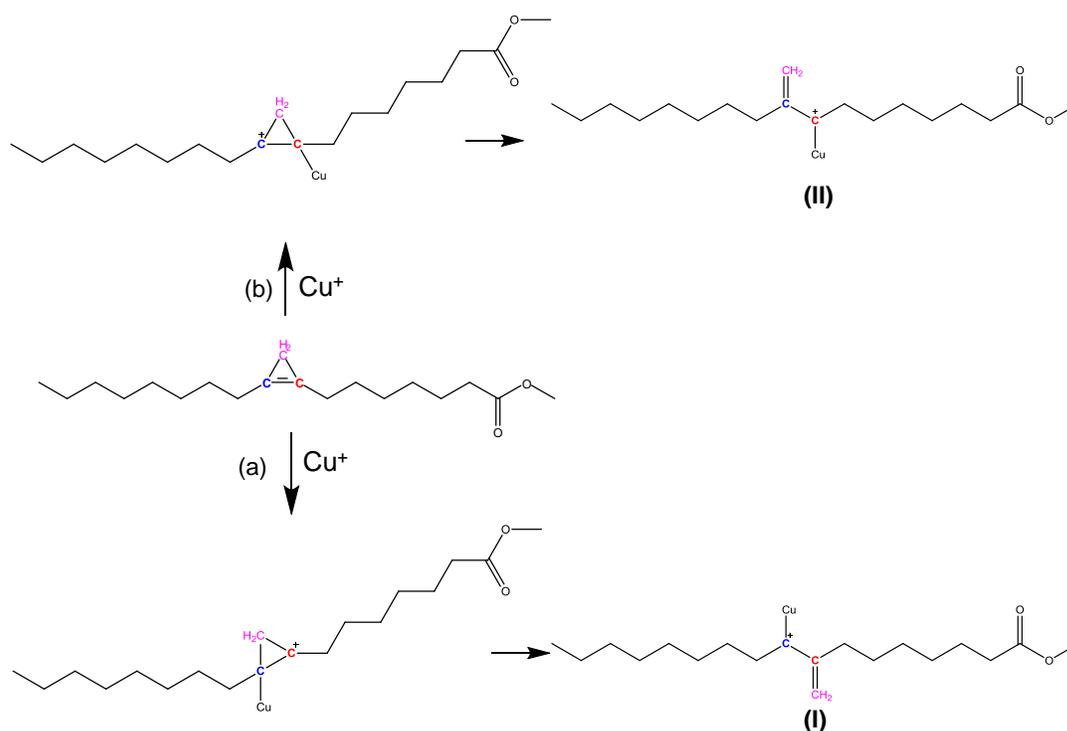
**Figura 82: Proposta de reação para formação da espécie  $\text{Cu}^+$ .**

O hidreto de cobre formado sofre uma eliminação redutiva formando cobre (0) e metanol. Em seguida, pode haver a oxidação do cobre metálico na presença de outra espécie hidreto, formando metóxido de cobre(I).

Após a formação da espécie  $\text{Cu}^+$  provavelmente ocorre a adição eletrofílica do íon  $\text{Cu}^+$  à ligação  $\pi$  da olefina seguida pela ruptura do anel. O ciclopropeno apresenta uma ligação  $\sigma$  consideravelmente tensa e alguns estudos da literatura postulam que a ruptura do anel ocorre preferencialmente por essa ligação. (McKENNA, *et al.*, 1995; STECHL, 1964; LEFTIN e GIL-AV, 1972; SHIRAFUJI, *et al.*, 1973) As evidências desses estudos mostram que há formação de uma ligação coordenada entre a olefina e o íon metálico gerando um carbeno.

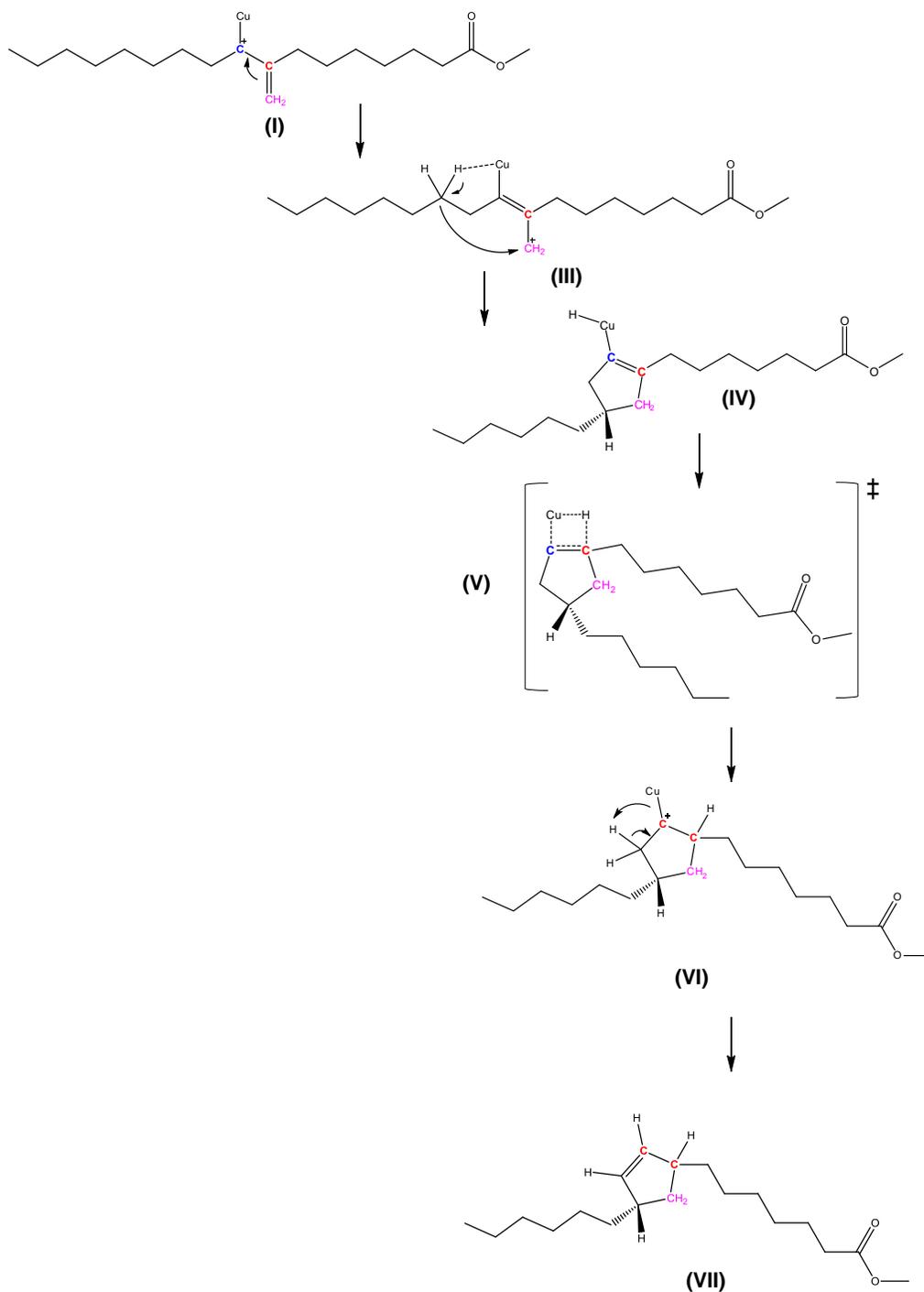
Assim, o íon  $\text{Cu}^+$  se comporta como um ácido de Lewis ao se coordenar com a dupla ligação do ciclopropeno. Esse processo pode acontecer através de dois caminhos diferentes, a e b, conforme mostrado na Figura 83.

A adição eletrofílica do íon metálico à ligação  $\pi$  seguida pela rápida ruptura do anel pode gerar as estruturas I e II. Padwa e colaboradores afirmam que quando o ciclopropeno é assimetricamente substituído, como por exemplo, no 1,2,3-trifenil-3-benzilciclopropeno, é possível distinguir entre as duas possibilidades de mecanismo. Em todos os casos estudados por esses pesquisadores, o produto de maior rendimento foi aquele derivado da quebra da ligação mais próxima do grupo fenil. (Padwa et al., 1982) No caso do sistema olefinico considerado no presente estudo, como as substituições apresentam uma certa simetria, acreditamos que a ruptura do anel poderá acontecer tanto pelo caminho **a** quanto pelo caminho **b**.



**Figura 83:** Formas de ruptura do ciclopropeno após a coordenação do íon  $\text{Cu}^+$  à olefina.

Assim, utilizando o caminho **a** como ponto de partida, propomos que a ruptura do anel resulta na formação da estrutura **I**. Em seguida, acontece a movimentação da dupla ligação para formar a estrutura **III**. Há, então, uma mudança de conformação na molécula de modo a possibilitar a interação de um dos hidrogênios ligados ao carbono na posição  $\beta$  a ligação dupla, com o sítio vacante da esfera de coordenação do íon metálico. A intensidade dessa nova interação resulta no enfraquecimento da ligação entre esse hidrogênio e o carbono  $\beta$  levando a sua ruptura e, ao mesmo tempo, fazendo que o carbono  $\beta$  ataque o grupo  $\text{CH}_2$  resultando no intermediário cíclico **IV**. Simultaneamente, pode haver uma interação entre o  $\text{C}_2$  da ligação dupla com o hidrogênio ligado ao íon metálico formando o intermediário **V**. A ligação  $\pi$  C-C e a ligação Cu – H são rompidas através da formação das ligações  $\sigma$  metal-carbono e C-H produzindo a estrutura **VI**. Finalmente, ocorre um rearranjo de ligações na estrutura e a saída do íon metálico produzindo o produto **VII**. A Figura 84 ilustra o mecanismo proposto por este estudo para reação entre biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ .



**Figura 84: Proposta de mecanismo para a reação entre biodiesel, metanol e  $\text{Cu}(\text{OAc})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$**

A Figura 85 destaca o espectro de RMN de  $^{13}\text{C}$  do produto obtido. A análise do espectro revelou que há picos em 132,1 ppm, 42,1 ppm, e 37,8 ppm

que podem ser relacionados aos carbonos 4, 5 e 6 respectivamente. O desaparecimento do pico em 109,2 ppm e 7,3 ppm atribuídos aos carbonos da dupla ligação e ao carbono do grupo metileno do anel reforça a ruptura do anel. A manutenção dos picos atribuídos ao carbono do grupo éster e ao carbono do grupo metila terminal sugere que essas estruturas foram mantidas após a reação conforme mostrado na Figura 69.

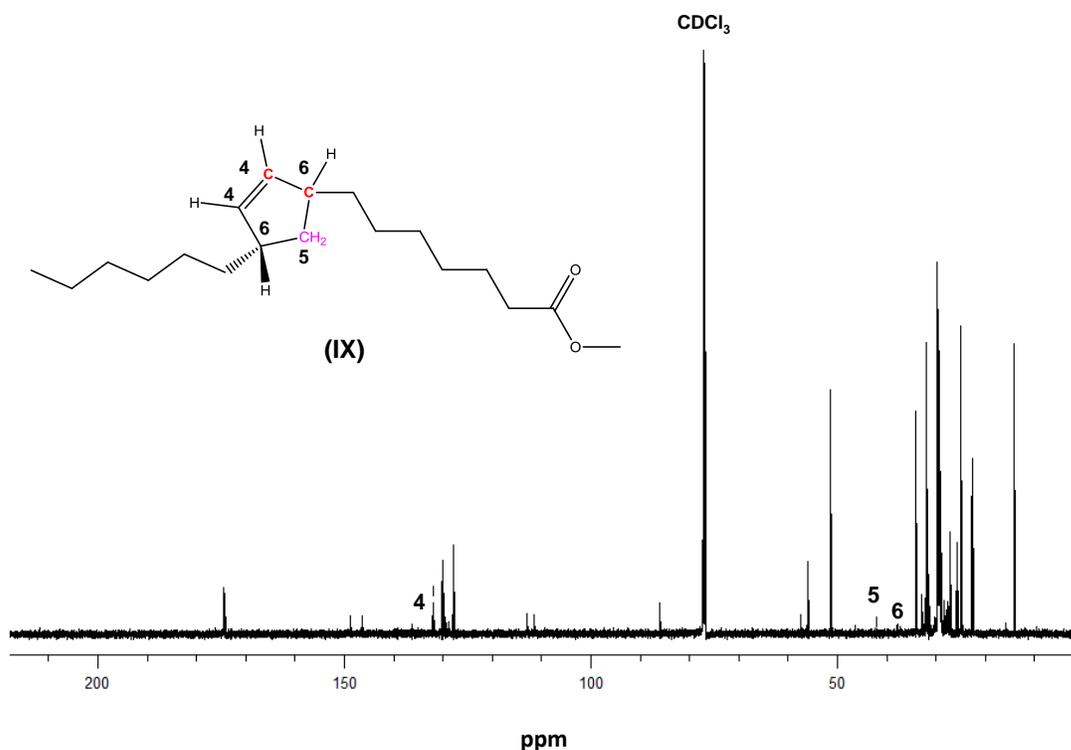


Figura 85: Espectro de RMN -<sup>13</sup>C do produto obtido (600 MHz, CDCl<sub>3</sub>)

A análise do espectro de RMN <sup>1</sup>H do biodiesel modificado, mostrado na Figura 86, revelou a presença de dois multipletos na região entre 6,1 ppm e 6,0 ppm que podem ser relacionados às absorções dos hidrogênios (L) ligados diretamente a uma ligação dupla (hidrogênios vinila). O multipletto entre 2,3 ppm e 2,2 ppm que pode ser relacionado aos hidrogênios alílicos (I) na estrutura proposta. O grupo metileno, que antes da reação fazia parte do anel ciclopropreno e era caracterizado como um singlete em 0,76 ppm no espectro de <sup>1</sup>H do

biodiesel, após a reação, aparece na forma de um multipletto em 2,3 ppm. A presença do multipletto pode ser justificada pelo estabelecimento de um acoplamento de longo alcance com os outros hidrogênios presentes no novo anel formado.

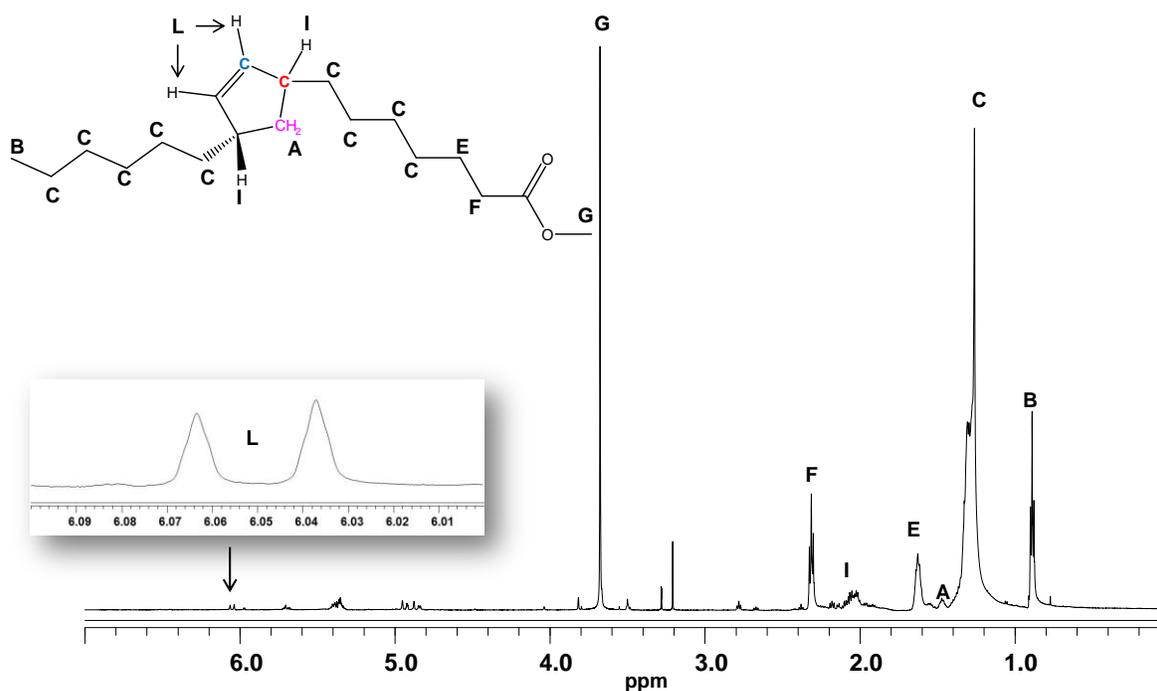


Figura 86: Espectro de RMN -  $^1\text{H}$  do produto obtido (600 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )

Diante das evidências obtidas a partir das análises de RMN de  $^1\text{H}$  e de  $^{13}\text{C}$  acreditamos que o produto obtido possui similaridade com a estrutura proposta por este estudo. Contudo, a síntese do óxido de cobre (I) ainda não está clara, pois não conseguimos identificar a fonte de oxigênio para formar o composto. Assim, consideramos a necessidade de estudos mecanísticos para entender melhor o que acontece durante a reação e identificar as espécies químicas que pode atuar na formação do óxido.

### ***Considerações Finais***

As reações realizadas com o biodiesel e com o óleo de *Sterculia striata* possibilitaram a modificação química das suas estruturas. As propriedades dos produtos obtidos a partir desses processos serão avaliadas em estudos que já estão em andamento no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC).

## Conclusões

O presente trabalho investigou o potencial do óleo de Chichá (*Sterculia striata*) como matéria-prima para obtenção de biocombustíveis, principalmente biodiesel (obtido pela transesterificação do óleo) ou diesel renovável (obtido por processo de craqueamento térmico do óleo). Além disso, avaliou o comportamento térmico do óleo através de estudos termogravimétricos e espectroscópicos.

O óleo de *S. striata* é constituído por 99% triacilglicerídeos. A porcentagem de triacilglicerídeos derivados de ácidos graxos contendo em sua estrutura um anel ciclopropeno encontrada foi 51,8 %.

O processo de transesterificação do óleo resultou na conversão dos triacilglicerídeos em ésteres metílicos (98 %) e na manutenção do anel ciclopropeno nas cadeias carbônicas. As propriedades avaliadas do biodiesel atenderam as especificações da ANP.

O processo de craqueamento térmico do óleo resultou em uma mistura de compostos orgânicos (bio-óleo) cujas estruturas carbônicas não apresentam o anel ciclopropeno. As propriedades ponto de fulgor, densidade, entupimento de filtro a frio e residuo de carbono não atenderam as especificações estabelecidas pelas normas regulamentares.

O estudo do comportamento térmico do óleo de *S. striata* sugere que é estável a temperaturas menores do que 150 °C. Em temperaturas superiores a essa, ocorre a ruptura do anel ciclopropeno e formação de diferentes produtos.

As reações de hidrogenação e de hidroformilação do biodeisel de *S. striata* ocorreram através da adição a dupla ligação do anel sem causar sua ruptura e formando um ciclopropano na estrutura do éster metílico.

A aminólise do óleo de *S. striata* resultou na completa conversão dos grupos ésteres presentes nos triacilglicerídeos em grupos amidas e manutenção do anel ciclopropeno.

A reação entre o biodiesel de *S. striata*, metanol e acetato de cobre (II) resultou na ruptura do anel ciclopropeno e originando um anel de cinco membros com uma insaturação. A síntese do óxido de cobre (I) ainda não está clara, pois não possível identificar a fonte de oxigênio para formar essa espécie. Assim, serão necessários estudos mais aprofundados da reação para melhor entendimento da reação.

## Perspectivas

Diante dos resultados obtidos até o momento, pretende-se avaliar a utilização dos produtos obtidos da modificação química do biodiesel e do óleo de *Stercúlia striata* como aditivos e/ou biocidas. Assim, já estão sendo realizados estudos no Laboratório de Materiais e Combustíveis (LMC/UnB) que irão determinar as propriedades físico-químicas dessas substâncias a fim de determinar a sua capacidade de atuar em uma dessas aplicações.

## Referencias Bibliográficas

Abreu, F. R.; Lima, D. G.; Hamú, E. H.; Wolf, C.; Suarez, P. A. Z. **J. Mol. Catal. A: Chem**, v. 209, n. 4, p. 29-33.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL RESOLUÇÃO N° 14 DE 11 DE MAIO DE 2012. **Resolução nº 14 de 11 de Maio de 2012**. Dispõem a especificação do biodiesel e as obrigações quanto ao controle da qualidade a serem atendidas pelos diversos agentes econômicos que comercializam o produto em todo o território nacional. [S.l.]: [s.n.].

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS - ANP. Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. **Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP**, 2013. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23/02/2014.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIODIESEL, RESOLUÇÃO N°45 DE 25 DE AGOSTO DE 2014 – DOU 26.08.2014 Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23/03/2015.

AGÊNCIA NACIONAL DE PETRÓLEO E GÁS NATURAL , Resolução N° 15 DE 17 DE JULHO DE 2006 - dou 19.07.2006. Disponível em: <www.anp.gov.br>. Acesso em: 23/03/2015.

Agra, M. F.; Freitas, P. F.; Barbosa-Filho, J. M. 2007. Synopsis of the plants known as medicinal and poisonous in Northeast of Brazil. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, 17: 114 - 140.)

Almeida, S. P.; Proença, C. E. B.; Sano, S. M.; Ribeiro, J. F. 1998. Cerrado: espécies vegetais úteis. Planaltina: Embrapa, 464 pp.

Araújo, E. C. E. Chicha (*Sterculia striata*. St. Hill. ET Naud.): Uma nova opção para o mercado nacional e internacional de nozes. **Informativo SBS**, Brasília, v. 16, n. 4, p. 13-15, 1997.

Atabani, A.E.; Silitonga, A.S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T.M.I.; Masjuki, H.H.; Mekhilef; S.; **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, 2012. 2070–2093.

Aued-Pimentel, A., Lago, J.H.G.; Chaves, M.H.; Kumagaia, E.E.; Evaluation of methylation procedure to determine cyclopropenoids fatty acids from *Sterculia striata* St. Hil. Et. Nauds seed oil. *Journal of Chromatography A*, 2004, 1054, 235-238.

Bailey, A. V., Magne, F.C., Boudreaux, G.J., Skau, E.L., Reaction of cyclopropenenoide fatty acids derivatives with hydrogen halides. *J. Am. Oil Chem.Soc.*1963, 40, 69-70.

Baird, M.S., Thermally Induced Cyclopropene-Carbene Rearrangements:An Overview, *Chem. Rev.* 2003, 103, 1271-1294.

Bannwart, S.C.; Reativação *in situ* de um catalizador industrial de hidroformilação de olefinas (Rh/TPP). 2011.54f. (Mestrado em Química Inorgânica) –Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

Bergmann, J.C; Tupinamba, D.D; Costa, O.Y.A; Almeida, J.R.M; Barreto, C.C, Quirino, B.F. **Renewable and Sustainable Energy Reviews** , v. 21, p. 411–420, 2013.

BIODIESELBR.COM. **BiodieselBR.com.** Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/biodiesel/motor-diesel/motor-diesel.htm>>. Acesso em: 25 Fevereiro 2014.

BRASIL. **Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005.** Dispõe sobre a introdução do biodiesel na matriz energética brasileira e dá outras providências. [S.I.]: [s.n.]. Lei nº 11.097 de 13 de Janeiro de 2005.

BRASIL. **Lei nº 9.478.** Dispõe sobre a política energética nacional, as atividades relativas ao monopólio do petróleo, institui o Conselho Nacional de Política Energética e a Agência Nacional do Petróleo e dá outras providências. [S.I.]: [s.n.]. Lei nº 9.478 de 6 de agosto de 1997.

Bauer, J.T.; Hadfield,M.S.; Lee, A.-L.; *Chem. Commun.*,2008, 6405-6407.

Bindhu, C.; Reddy, J.R.C.;Rao, B.V.S.K.; Ravinder, T.; Chakrabarti, P.P.; Karuma, M.S.L.; Prasad, R.B.N.; Preparation and Evaluation of Biodiesel from Sterculia foetida Seed Oil. *J.Am. Oil. Chem. Soc.*, 2012 , 89, 891 - 896.

Brubaker, C.H.; Wicholas, M.; Copper(II) Alkoxides-Halides, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1965, 27, p. 59.

Canakci, M.; Van Gerpen, J. **Transactions of the ASAE**, v. 42, p. 1203–1210, 1999.

Carey, F. A. **Organic Chemistry**. 4th. ed. [S.I.]: McGraw-Hil, 2000. 71-72 p.

Carvalho, M.S.; Mendonça, M.A.; Pinho, D.M.M.; Resck, I.S.; Suarez, P.A.Z. **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 23, n. 4, p. 763 – 769, 2012.

Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. **Materiais Avançados 2010-2022**. Brasília: [s.n.], 2010.

Chang, C. C.; Wan, S. W. **Article. Ind. Eng. Chem**, v. 39, p. 1543, 1947.

Carter, F.L.; Frampton, V.L., Review of the chemistry of cyclopropene compounds. *Chem. Rev.* 1964, 497-525.

Chavanne, G. BE 422,87 (CA 1938, 32, 4313), 1937.

Chaves, M. H.; Barbosa, A. S.; Moita Neto, J. M.; Pimentel, S. A.; Lago, J. H. G. **Química Nova**, v. 27, n. 3, p. 404-408, 2004.

CONPET. **Programa Economizar - Óleo Diesel**. Programa Nacional de Racionalização do Uso de Derivados do Petróleo e do Gás Natural. [S.l.], p. 7. [www.conpet.gov.br](http://www.conpet.gov.br).

Costa, D. A.; Chaves, M. H.; SILVA, W. C.S.; Charllyton, L. S. Constituintes químicos, fenóis totais e atividade antioxidante de *Sterculia striata* St. Hil. et Naudin. **Acta Amaz. [online]**. 2010, vol.40, n.1, pp. 207-212. ISSN 0044-5967.

Costa Neto, P. R.; Rossi, L. F. S.; Zagonel, G.F.; Ramos, L. P. **Química Nova**, v. 23, p. 222-231, 2000.

Dasgupta, A.; Banerjee, P.; Malik, S. **Chem. Phys. Lipids**, 62, 1992. 281-291.

Demirbas, A. **Energy Convers. Manage**, v. 44, p. 2093-2109, 2003.

Demirbas, A. **Energy Conversion and Management**, v. 50, p. 14–34, 2009.

Diniz, Z.N.; Bora, P.S.; Neto, V.Q; Cavaleiro, J.M.O. **Grasas Aceites**, n. 59, p. 160–165, 2008.

Doll, K. M.; Sharma, B. K.; Suarez, P.A.Z.; Erhan, S. Z.I. **Energy Fuels**, v. 22, p. 2061-2066, 2008.

dos Santos, I.C.F.; de Carvalho, S.H.V.; Soletti, J.I.; Ferreira de la Salles, W.; Teixeira da Silva, K.; Meneghetti, S.M.P. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 6545-6549, 2008.

dos Santos, M.R.; Gomes, A.F.; Gozzo, F.B.; Suarez, A.Z.; Neto, B.A.D. Iron Complex with Ionic Tag-Catalyzed Olefin Reduction under Oxidative Conditions –A Different Reaction for iron., *ChemSusChem*, 2012, 5, 2383 – 2389.

Ech-Chahad, A.; Minassi, A.; Berton, L.; Appendino, G.; *Tetrahedron Lett.* 2005, 46, 5113.

Eckey, E. W. **Journal of the American Oil Chemists Society**, v. 33, n. 11, p. 575-579, 1956.

Eggers, D.F.; Schultz, J.W.; Wiberg, K. B.; Wagner, E.L.; Jackman, L.M.; Erskine, R.L. **The J. Chemical Physics**, v. 43, n. 6, p. 946-95, 1967.

Eisele, T.A.; Loveland, P.M.; Kruk, D.L.; Meyers, T.R.; Sinnhuber, R.O. Effect of cyclopropenoid fatty acids on the hepatic microsomal mixed-function-oxidase system and aflatoxin metabolism in rabbits. *Fd Chem. Toxic.* Vol 20, pp 407-412, 1982).

EMBRAPA. **Relatório Técnico**. Embrapa Meio Norte. [S.l.], p. 5. 2002.

Faria, A. A.; LeleS, M. I. G.; Ionashiro, M., **Eclética Química**, São Paulo v. 27, p. 111-119, 2002.

Feuge, R. O.; Codifer, L. P.; Zeringue, H. J. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 58, p. 718, 1981.

Fonseca, M. M.; Yoshida, M. I. **Vértices**, v. 11, p. 61-75, 2009.

Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. Transesterification kinetics of soybean oil. **Journal of American Oil Chemistry Society**, v. 63, p. 1375-1380, 1986.

Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 61, n. 10, p. 1638-1643, 1984.

Fukuda, H.; A., K.; H., N. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 92, n. 5, p. 405-416, 2001.

Giakoumis, E. G. **Renewable Energy**, v. 50, p. 858-878, 2013.

Giese, J. **Food Technology. Especial Repot**, v. 50, n. 4, p. 77-83, 1996.

Granato, M., Santos, L. R.; Miranda, L. R. M.; Estudos sobre a corrosão do latão em ambiente interno de um museu. *Revista CPC*, São Paulo, n. 4, p.114-138, maio/out. 2007.

Goodwin, J.G.; Lotero, E.; Loiu, Y.; Suwannakarn, D.E.,K.; Bruce, D. A. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, 44, 5353-5363, 2005.

GRT Óleo Vegetal. 2013. Disponível em: <<http://www.grtoleovegetal.com.br/historia-e-biodiesel/>>. Acesso em: 3 Março de 2014.

Gusmão, J.; Brodzki, D.; Djéga-Mariadassou, G.; Fretty, R. **Catalysis Today**, v. 5, p. 533, 1989.

Lorenzi, H. **Arvores Brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arbóreas nativas do Brasil**. Nova Odesa: Editora Plantarum Ltda, 1992.

Hassan, M. H.; Kalam, M. A. **Procedia Engineering**, v. 56, p. 39 - 53, 2013.

Huaping, Z.; Zongbin, W.; Yuanxiong, C.; Ping, Z.; Shijie, D.; Xiaohua, L.; Zongqiang, M. **Chinese Journal of Catalysis**, v. 27, p. 391 - 396, 2006.

Hudaya, T.; Soerawidjaja, H.L.; Soerawidjaja, H.T.; A study on low temperature and pressure hydrogenation of cyclopropenoid-group containing non-edible oil for biodiesel feedstock. *Energy Procedia*, 2013, 32, 209 – 215.

Idem, R. O.; Katikaneni, S. P. R.; Bakhshi, N. **Energy Fuels**, v. 10, p. 1150, 1996.

IHA, O. K.; PRODUÇÃO E ANÁLISES DE BIO-ÓLEO E BIODIESEL UTILIZANDO OLEAGINOSAS QUE POSSAM CONTRIBUIR PARA O AUMENTO DA MATRIZ ENERGÉTICA RENOVÁVEL BRASILEIRA. 2010. 92f.(Mestrado em Química) -Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasília, 2010.

Kai, Y., Pryde, E. H., Production of branched-chain fatty acids from *Sterculia oil*. *J. Am. Oil Chem. Soc.* 1982, 59, 300–305

Kai, Y., Pride, E. H., U.S. Patent 4 321 210, 1982.

Kawashima, A.; Matsubara, K.; Honda, K. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3439-3443, 2008.

Kazunori, W. Nakamura, A.; Iida, A.; Nakatani, N.; Nishii, Y.; Fukushima, S.; Tanabe, Y. *Tetrahedron*, 2003, 59, 5337 – 5345.

Keim, G. I. US patent 2,383-601 (CA 1946, 40, 4617), 1945.

Knothe, G.; Gerpen, J.V.; Krahl; Ramos, L.P. **Manual de Biodiesel**. 1ª ed. São Paulo: Editora Blucher, 2005.

Leclerco, E.; Finiels, A.; Moreau, C. **Journal American Oil Chemistry Society**, v. 78, p. 1161-1165, 2001.

Leftin, J.H.; Gil-av, G.; *Tetrahedron Lett.* 1972, 3367.

Lehninger, A.; Nielson, D.C.; Cox, M.M.; 4ed.; 344p., 2006. **Biochemistry**. 4 ed. New York: [s.n.], 2006.

Li, C.; Zeng, Y.; Wang, J.; Au-catalyzed isomerization of cyclopropenes: a novel approach do indene derivatives. *Tetrahedron Letters*, 2009, 50, 2956 - 2959)

Lima, D. G.; Soares, V.C.D.; Ribeiro, E.B.; Carvalho, D.A.; Cardoso, E.C.V.; Rassi, F.C.; Mundin, K.C.; Rubin, J.C.; Suarez, P.A.Z. **J. Anal.Appl. Pyrolysis**, v. 71, p. 987- 996, 2004.

Liu, K. S. **J. Am. Oil Chem Soc**, v. 71, p. 1179-1187, 1994.

Liu, Y.; Lotero, E.; Goodwin, J. G. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical** , v. 245, p. 132-140, 2006.

Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. **Química Nova**, v. 32, n. 6, p. 1596-1608, 2009.

Lopes, C. R.; Montes D'Oca, C. D. R.; Duarte, R. C.;Kurz, M. H. S.;Primel, E.G.;Clementin, R.M.;Villarreyes, J. A. M.;Montes D'Oca, M. G.. Síntese de Novas Amidas Graxas a partir da Aminólise de Ésteres Metílicos.,2010, Quim. Nova, Vol. 33, No. 6, 1335 - 1341.

López, D. E.; Goodwin, J. . J. G.; BRUCE, D. A. **Journal of Catalysis**, v. 245, p. 381-391, 2007.

Lorenzi, H. **Arvores Brasileiras: Manual de identificação e cultivo de plantas arboreas nativas do Brasil**. Nova Odesa: Editora Plantarum Ltda, 1992.

Ma, F.; Clements, L. D.; Hanna, M. A. **Ind. Eng. Chem. Res.**, v. 37, p. 3768-3771, 1998.

Ma, F.; Hanna, M. A. **Bioresour. Technol.**, 70, n. 1, 1999. 1-15.

McKenna, M.-C.; Kim, R.J.; McKenna, C. E.; Silver-Promoted Conversion of Cyclopropene to Allylic Products.*Tetrahedron Letters*, Vol.36, N<sup>o</sup>.13, pp.2223-2226,1995.

Mallégol, J.; Lemaire, J.; Gardette, J. L. **Progress in Organic Coatings**, v. 39, p. 107-113, 2000.

Manurung, R., Daniel, L., van de Bovenkamp, H.H., Buntara, T., Maemunah, S., Kraai, G. , Makertihartjha, I.G.B.N., Broekhuis, A.A., Heeres, H.J., Chemical modifications os Sterculia foetia L. oil to Branched ester derivatives. *European Journal of Lipid Science and Technology*. 114, 1, 2012, p. 31-48 18 p

Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. **Renewable and Sustentainable Energy Rewiews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

Martins, G. B. C.; Mello, V. M.; Suarez, P. A. Z. Processos Térmicos em Óleos e gorduras. **Revista Virtual de Química**, v. 4, n. 12, 2012.

Masters, C.; Homogeneous Transition-Metal Catalysis – a gentle art. Science Paperbacks, Chapman and Hall Ltd, 1981, London, pp. 5-8)

McMurry, J. Química Orgânica, Volume 1, 6ª Edição, 2010, Cengage Learning, São Paulo.

Medrano, M.F. Avaliação da Sustentabilidade do Biodiesel de Soja no Brasil. 2007. Dissertação de Mestrado em Desenvolvimento Sustentável; Centro de Desenvolvimento Sustentável - Universidade de Brasília; Brasília. Disponível em [http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1984/1/Dissert\\_Magaly%20Medrano.pdf](http://repositorio.unb.br/bitstream/10482/1984/1/Dissert_Magaly%20Medrano.pdf). Acessado em 10/09/215.

Meneghetti, S.M.P; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Silva, E.C.; Lima, G.E.S.; Coimbra, M.A.; Soletti, J.I.; Carvalho, S.H.V. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 83, p. 819-822, 2006a.

Meneghetti, S.M.P.; Meneghetti, M.R.; Wolf, C.R.; Silva, E.C.; Lima, G.E.S.; Silva, L.L. Serra, T.M.; Cauduro, F.; Oliveira, L.G. **Energy & Fuels**, v. 20, p. 2262-2265, 2006b.

Meneghetti, S. P.; Meneghetti, M. R.; Brito, Y. C. **Revista Virtual de Química** , v. 5, n. 1, p. 63-73, 2013.

Mindat.org, <http://www.mindat.org/min-1172.html>. Acessado em 29/04/2015.

Miralles, J.; Bassene, E.; Gaydou, E. M. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 70, p. 205-206, 1993.

Misra, R. D.; Murthy, M. S. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, n. 14, p. 3005-3013, 2010.

Montalbetti, C.A.G.N.; Falque, V.; Tetrahedron, 2005,61, 10827

Müller, P.; Gränicher, C.; Helv. Chim. Acta, 1995,78,129-144.

Nelson, K.J.; Guzei, I.A.; Lund, G.S.; McGaff, R.W.; Copper(II) methoxide: direct solventothermal synthesis and X-ray crystal structure, *Polyhedron* , 2002, 21, 2017 – 2020.

Nixon, J.E.; Eisele, T.A.; Wales, Sinnhuber, R.O. Effect of subacute toxic levels of dietary cyclopropenoid fatty acids upon membrane function and fatty acid composition in the rat. 1974, *Lipids*, 9, 314.

- Nunn, J.R., The Structure of sterculic acid; J.Chem.Soc. 1952, 313-318.
- Oliveira, J.T.A.; Vasconcelos, I.M.; Bezerra, L.C.N.M.; Silveira, S.B.; Monteiro, A.C.O.; Moreira, R.A. **Food Chem.**, v. 70, p. 185-191, 2000.
- Oliveira, V.M. ; Silva de Jesus, R. ; Gomes, A. F. ; Gozzo, F. C. ; Umpierre, A.P. ; Suarez, P.A. Z. ; Rubim, J. C. ; Neto, B. A. D. . Catalytic Aminolysis (Amide Formation) from Esters and Carboxylic Acids: Mechanism, Enhanced Ionic Liquid Effect, and its Origin. CHEMCATCHEM, v. 3, p. 1911-1920, 2011
- Padwa, A. Blacklock, T.J.;Loza, R.; J. Am.Chem.Soc.,1981,103,2404-2405.
- Parshall, G.; Ittel, S.D.; Homogeneous Catalysis – The Applications and Chemistry of Catalysis by Soluble Transition Metal Complexes., 2<sup>nd</sup> ed. 1992, Wiley-Interscience, USA, 106 -110 pp
- Padwa, A.;Kassir, J.M.;Xu,S.L.; J. Org. Chem. 1991, 56, 1233-1241.
- Ranger, C. M.; Winter, R. E. K.; Rottinghaus, G. E.; Backus, E. A.;Johnson, D. W.; Phytochemistry 2005, 66, 529.
- Rimer, F. Antebi, A. Photooxidation of strained olefins.4.Cyclopropenes; J. Org.Chem. 1980, 45, 2334-2340.
- Rinehart, K.L.Jr.; Goldberg,S.I.; Tarimu, C.L, Culbertson,T.P., *Cyclopropene rearrangement in the polymerization of sterculic acid*. J. Am. Oil Chem.Soc.1961, 83, 225-231.
- Rubin, M.; Rubina, M., Gevorgyan, V.; Transitional Metal Chemistry of Cyclopropenes and Cyclopropanes. Chem. Rev., 2007, 107, 3117 – 3179.
- Serkov, I.; Bezuglov, V.V.; Chem. Nat. Compd. 2007, 43, 103.
- Shirafuji, T.; Nozaki, H.; Cleavage of Cyclopropene Ring by means of Transitional Metal Salts., Tetrahedron, Vol. 29; pp.77-80,1973.
- Stechl, H.H.; Chem. Ber.1964, 97, 2681.
- Suarez, P.A.Z., Pousa G.P.A.G. Santos A.L.F. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.
- Park, J.Y.; Kim, D.K.; Lee J. P., Park, S.C., Kim Y.J.; Lee, J.S. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 1196–1203, 2008.
- Park, S. W.; Rhee, K. C. **J. Food Sci.**, v. 53, p. 1497, 1988.

Pavia, D. L. E. A. **Introdução à espectroscopia**. 4a ed. ed. São Paulo: CENGAGE Learning, 2010. 700 p.

Pawlowski, N. E.; Hendricks, J. D.; Bailey, M. L.; Nixon, J. E.; Bailey, G. S. **J. Agric. Food Chem.**, v. 33, p. 767, 1985.

Pawlowsky, N. E.; Nixon, J. E.; Sinnhuber, R. O. **J. Am. Oil Chem. Soc.** , v. 49, p. 387, 1972.

Phelps, R.A.; Shenstone, F.S.; Kemmerer, A.E; Evans, R.J.; A Review of Cyclopropenoid Compounds: Biological Effects of Some Derivatives,1965, Poults.Sci. 44, 358.

Pinto, A. C.; Guarieiro, L. L. N.; Rezende, M. J. C.; Ribeiro, N. M.; Torres, E. A.; Lopes, W. A.; Pereira, P. A.P.; de Andrade, J.B. **J. Braz. Chem. Soc.**, 16, n. 68, 2005. 1313-1330.

Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z. **Energy Policy**, v. 35, p. 5393-5398, 2007.

Quirino, R.L.; Tavares, A.P.; Peres, A.C.; Rubin, J.C.; Suarez, P. A.Z **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 86, p. 167-172, 2009.

Ramalho, H. F.; Suarez, P. A. Z.. A Química dos Óleos e Gorduras e seus Processos de Extração e Refino. **Revista Virtual de Química**, v. 5, p. 2-15, Janeiro - Fevereiro 2013.

Ramos, L.P.; Kucek, K. T.; Domingos, A. K.; Wilhelm, H. M. **Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento** , n. 31, Julho/dezembro 2003.

Reda, S. Y.; Carneiro, P. I. B. **Revista Analytica**, v. 27, p. 60-67, 2007.

Samios, D.; Pedrotti, F.; Nicolau, A.; Reiznautt, Q.B.; Martini, D.D.; Dalcin, F.M. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 599-605, 2009.

Sanchez, F.; Vasudevan, P. T. **Enzyme, applied Biochemistry and biotechnology**, v. 135, p. 1-14, 2006.

Schuchardt, U.; Sercheli, R.; Vargas, R. M. **J. Braz. Chem. Soc.**, 9, n. 1, 1998. 199-200.

Schwab, A. W.; Bagby, M. O.; Freedman, B. **Fuels**, v. 66, p. 1372-1378, 1987.

SEBRAE. **Biodiesel**. [S.l.]: SEBRAE, 2012.  
[http://www2.ba.sebrae.com.br/banco/documentos/biblioteca/cartilha\\_biodiesel.pdf](http://www2.ba.sebrae.com.br/banco/documentos/biblioteca/cartilha_biodiesel.pdf)

Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; Kiemle, D.J.; Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos. Tradução Ricardo Bicca de Alencastro, Rio de Janeiro, LTC, 2010, pp. 121.

Singh, S. P.; Singh, D. **Renewable and Sustainable Energy reviews** , v. 14, p. 200, 2010.

Srivastava, A.; Prasad, R. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

Suarez, P.A.Z.; Meneghetti, S.M.P; Meneghetti, M.R.M.; Wolf, C.R. **Química Nova**, v. 30, p. 667-676, 2007.

Suarez, P. A. Z.; Santos, A.L.F.; Rodrigues, J.P.; ALVES, M. B. **Química Nova**, v. 32, n. 3, p. 768-775, 2009.

Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 667-676, 2006.

Suarez, P. A. Z.; Meneghetti, S. M. P.; Ferreira, V. F. **Química Nova**, v. 29, p. 1157, 2006.

Suarez, P. A. Z.; Rubin, J. C.; Múndin, K. C. INPI 0204019-0, 2002.

Taufiqurrahmi, N.; Bhatia, S. Catalytic cracking of edible and non-edible oils for the production of biofuels. **Energy and Environment Science**, v. 4, p. 1087 - 1112, 2011.

Teixeira, M. C.; Taouil, D. S. G. **VÉRTICES**, 12, n. 3, Setembro/Dezembro 2010. 17-40.

Tupinamba, J.C; Costa, D.D; Almeida, O.Y.A; Barreto, J.R.M; Quirino, B.F. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 21, p. 411 – 420, 2013.

Urbani, P.; Cavallo, P.; Cascio, M. G.; Buonerba, M.; De Martino, G.; Di Marzo, V.; Saturnino, C.; *Bioorg. Med. Chem. Lett.* 2006, 16, 138.

Uzun, B. B.; Pütün, A. E.; Pütün, E. **Bioresour. Technol.**, v. 97, p. 569–576, 2006.

Vicente, G.; Martínez, M.; Aracil, J. **Bioresource Technology**., v. 92, n. 3, p. 297-305, 2004.

Vickery, J. R. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 57, p. 87-91, 1980.

Zhang, Y.C., Wang, G.Y., Hu, X.Y., Xing, R.; *J Solid State Chem.*, 2005; 178, 1609 – 1613

Zhu, Z.-B.; Shi, M.; Chem. Eur.J., 2008, 10919 – 10222. Müller, P.; Gränicher, C.;  
Helv. Chim. Acta, 1995,78,129-144.