



**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FUP- FACULDADE UNB PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**



INGRID DOS SANTOS CAVALCANTI

**Síntese de Híbridos Nanopartículas Magnéticas – Peptóides para a
Aplicação como Catalisadores na Síntese de Biodiesel**

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Otilie Eichler Vercillo

Co-orientadora: Dr^a. Itânia Pinheiro Soares

Brasília, 2016.

**UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE UNB – PLANALTINA
MESTRADO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS**

ALUNA: INGRID DOS SANTOS CAVALCANTI

**Síntese de Híbridos Nanopartículas Magnéticas – Peptóides para a
Aplicação como Catalisadores na Síntese de Biodiesel**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

ORIENTADORA: OTILIE EICHLER VERCILLO, DR^a.

CO-ORIENTADORA: ITÂNIA PINHEIRO SOARES, DR^a.

Brasília, 2016.

Universidade de Brasília
Mestrado em Ciência de Materiais

INGRID DOS SANTOS CAVALCANTI

Termo de Aprovação

**Síntese de Híbridos Nanopartículas Magnéticas – Peptóides para a
Aplicação como Catalisadores na Síntese de Biodiesel**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciências de Materiais da Universidade de Brasília, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências de Materiais.

Aprovado em 20 de julho de 2016.

Banca Examinadora

Prof^a. Dr^a. Otilie Eichler Vercillo
Presidente

Prof^a. Dr^a Renata Aquino da Silva
Membro Titular

Prof^a. Dr^a. Grace Ferreira Ghesti
Membro Titular

Prof^a. Dr^a. Juliana Petrocchi Rodrigues
Membro Suplente

Dedico este trabalho ao verdadeiro Mestre, para Ele que me honra com seu amor incondicional, meu tudo, minha vida, a ti tudo que tenho, ou melhor: devolvo uma pequena parte da benção que me concedeste.

A minha mãe, como não poderia deixar de ser. Pois me orgulho de ti e quero que se orgulhe de mim. A você minha melhor amiga, que sempre está comigo, te daria o céu se possível fosse.

Dedico aos incrédulos, pois isso talvez possa norteá-los, que sirva como fonte inspiradora na busca de algo maior do que a mente medíocre lhes impõe.

Tudo é possível ao que crê.

AGRADECIMENTOS

Eis a minha satisfação e agradecimentos a Deus, meu Senhor e Salvador, que antes de tudo me dá a graça em está concluindo este mestrado nesta renomada universidade.

À minha mãe, Celina dos Santos Cavalcanti, que me apoia e incentiva em cada decisão de minha parte, com seu amor, admiração, por suas palavras que me levam a ser determinada mesmo diante de qualquer dificuldade.

À minha orientadora, professora Dra. Otilie Eichler Vercillo, meu profundo carinho, respeito e admiração. Que me recebeu com muito carinho, em um momento único de sua vida, a maternidade. E que mesmo em um momento tão especial, demonstrou a mim total disponibilidade e preocupação. Demonstrando realmente ser a pessoa maravilhosa de quem sempre ouvi falar e tive o prazer em conhecer.

À minha coorientadora, Dr. Itânia Pinheiro Soares, pesquisadora da Embrapa Agroenergia, meu profundo carinho, admiração e respeito, por sua ajuda, paciência, dedicação e por ter me recebido desde o início do projeto de pesquisa com total atenção e fez-se uma amiga nessa caminhada.

À Embrapa Recursos Energéticos, por sua colaboração em minha pesquisa disponibilizando seus laboratórios, equipamentos e subsídios necessários à realização da mesma.

Ao IQ/UnB, LaQMOS, LabCat/UnB, Capes, MAPA, por apoiar e/ou financiar a pesquisa.

Aos meus amigos, familiares, servidores da secretária de pós-graduação e em especial: Jorivê Sardinha da Costa, Aristides Alvares Dourado Junior que tornaram-se amigos.

A Rodrigo B. Cesarino Dutra por sua amizade, colaboração, apoio e companhia, a Patrícia P. Kalil Gonçalves Costa, pesquisadora da Embrapa

Agroenergia, por seu auxílio nas análises de HPLC e índice de acidez e a Munique Gonçalves Guimarães por sua colaboração nas análises de RMN.

Aos professores da FUP-UnB, aos demais servidores, colegas da UnB e Embrapa que de alguma forma mesmo que anonimamente contribuíram dedicando seu tempo, prestando seus serviços cumprindo seus labores diários.

Porque sem Deus nada somos. Mas com Deus tudo podemos, e Ele envia anjos para que nunca estejamos sós em nossa jornada da vida. E sendo assim, posso crer que nunca estive sozinha, pois Deus, me presenteou com verdadeiros anjos, que são essas pessoas aqui citadas e as anônimas também, digo que todas são bênçãos que o Senhor colocou em minha vida.

A todos o meu muitíssimo obrigada!

Resumo

A nanotecnologia traz para as diversas áreas da ciência um grande desafio no estudo de novos materiais. O comportamento diversificado para materiais em escala nanométrica é a nova fonte de conhecimento a ser explorada. Um grande número de materiais nanométricos já são usados. O grande desafio está no fato que um mesmo material pode ser usado em diferentes áreas de aplicabilidade, além do fato que os nanomateriais magnéticos são amplamente explorados no contexto da nanotecnologia.

O desenvolvimento desses materiais é de grande importância para processos de produção que devem ser cada vez mais sustentáveis. O mundo busca fontes de energia renováveis e o biodiesel é uma dessas fontes. A sua produção exige catalisadores cada vez mais eficientes, a excelência no processo de sua produção, ocorrerá quando encontrado um catalisador eficiente e também sustentável.

A catálise heterogênea é sem dúvida a porta para este acontecimento. E usando um nanocatalisador magnético se ampliam as vantagens na produção do biodiesel por serem recicláveis, econômicos, reutilizáveis e deste modo mais sustentáveis.

Este trabalho mostra a síntese de um híbrido de nanopartícula magnética, criada a partir de óxido de ferro e funcionalizada com peptóide, através da reação de Ugi (reação multicomponente, 4RMC, U-4CR), que posteriormente foi utilizado como catalisador heterogêneo em reação de transesterificação e esterificação para obtenção de biodiesel. Através de técnicas de IV, DRX, RMN e HPLC foram feitas análises para a caracterização da nanopartícula de óxido de ferro, do peptóide bem como do biodiesel.

Nas condições reacionais que foram utilizadas, foi observada uma baixa conversão de óleo em biodiesel as condições reacionais devem ser modificadas ou a superfície ativa do nanocatalisador magnético peptóide deve ser alterada, podendo ser explorada para estudo uma superfície de natureza básica ou realizar estudo como catalisador em outros materiais.

Palavras - Chaves: nanopartículas magnéticas, óxido de ferro, reação Ugi, peptóides, biodiesel, transesterificação, esterificação, catálise heterogênea.

ABSTRACT

Nanotechnology brings to the various areas of science a major challenge in the study of new materials. The diverse behavior for materials gauge scale is the new source of knowledge to be exploited. A large number of gauge materials are already used. The challenge lies in the fact that the same material can be used in different areas of applicability, furthermore magnetic nanomaterials are widely exploited in the context of nanotechnology.

The development of these materials is of great importance for production processes to be more sustainable. The world seeks renewable energy sources and biodiesel is one of those sources. Its production requires more efficient catalysts, excellence in the process of production will occur when found an efficient and also sustainable catalyst.

Heterogeneous catalysis is undoubtedly the door for this event. And using a magnetic nano-catalyst to extend the advantages in the biodiesel production by being recyclable, economical, reusable and thus more sustainable way.

This work shows the synthesis of a hybrid magnetic nanoparticle, created from iron oxide and functionalized with peptoid by Ugi reaction (multicomponent reaction 4RMC U-4CR), which was subsequently used as heterogeneous catalyst in reaction transesterification and esterification reactions to obtain biodiesel. Techniques using IR, XRD, NMR and HPLC were done to characterize the iron oxide nanoparticle, the peptoid as well the biodiesel.

On the reaction conditions used herein, a low conversion of oil into biodiesel was observed the reaction conditions should be modified or the active surface of the magnetic nano-catalyst peptoid should be changed and can be exploited to study the basic nature of surface or perform study as a catalyst in other materials.

Key - words: magnetic nanoparticles, iron oxide, Ugi reaction, peptoids, biodiesel, transesterification, esterification, heterogeneous catalysis.

SUMÁRIO

Resumo	VI
Lista de Abreviaturas.....	X
Índice de Figuras.....	XI
Índice de Esquemas	XIV
Índice de Tabelas	XV
1 Introdução.....	19
2 Objetivo.....	22
3 Referencial Teórico.....	23
3.1 Nanopartículas magnéticas	23
3.1.1 Composição das Nanopartículas Magnéticas de Óxido de Ferro ...	23
3.1.2 Funcionalização da nanopartícula (Peptóide)	26
3.2 Reação de Ugi.....	27
3.3 Catálise.....	29
3.4 Biodiesel	30
3.4.1 Reação de Transesterificação	31
3.4.2 Reação de Esterificação	32
4 Materiais e Métodos.....	33
4.1 Infravermelho.....	33
4.2 Difração de raios-X(DRX)	34
4.3 Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC).....	35
4.4 Densidade, viscosidade e índice de acidez dos óleos usados	37
4.5 Métodos de Síntese Química na Produção da Nanopartícula	38
4.6 Método de Funcionalização da NPM para a Obtenção do Peptóide	39
4.7 Síntese da Nanopartícula Magnética de Óxido de Ferro-Fe ₂ O ₄ (NPM)....	40
4.8 Procedimento da Síntese da NPM.....	41
4.8.1 Procedimento da Reação de Ugi	44
4.8.2 Desproteção do Grupo OCH ₃	44
4.9 Método de Síntese do Biodiesel	45

4.9.1	Procedimento Geral para a Síntese do Biodiesel Catálise Homogênea (KOH).....	45
4.9.2	Procedimento Geral para a Síntese do Biodiesel Catálise Heterogênea (NCMP).....	46
4.9.3	Produção de Biodiesel Utilizando NCMP.....	46
4.9.3.1	Testes com o NCMP.....	48
4.9.3.2	Produção de Biodiesel utilizando NCMP e NPM.....	52
5	Resultados e Discussão.....	54
5.1	Resultado da (DRX) realizada na NPM e NCMP.....	54
5.2	Resultado da (IV) realizada na NPM e NCMP.....	55
5.3	Resultados índice de acidez dos óleos usados.....	56
5.4	Resultados das reações.....	58
5.4.1	Resultados das reações nas amostras R1,R2,R3 e R4 catalise homogênea (KOH e metanol).....	58
5.5	Recuperação do Catalisador.....	66
6.	Conclusão e Perspectivas.....	71
7.	Referências.....	73
8.	Anexos.....	83

LISTA DE ABREVIATURAS

- Boc** *t*-Butoxicarbonila
***t*-Bu** *terc*-Butila
DCM Diclorometano
DRX Difração de raios X
HPLC Cromatografia líquida de alta eficiência
IV Infravermelho
Me Metila
MeOH Metanol
NPMs Nanopartículas Magnéticas
NCMP Nanocatalizador Magnético Peptóide
RMC Reação Multicomponente
RMCI Reação Multicomponente de Isocianetos
RMN Ressonância Magnética Nuclear
TA Temperatura ambiente
TFA Ácido trifluoroacético
THF Tetraidrofurano
U-4CR Reação de Ugi de 4 componentes

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Estrutura cristalina da hematita	24
Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita	25
Figura 3. Estrutura cristalina da magnetita	26
Figura 4. Estrutura cristalina da magnetita	27
Figura 5. Estrutura de peptídeo e peptóide	27
Figura 6. Multiviscosímetro (modelo-HVM472-1)	37
Figura 7. Nanopartícula de óxido de ferro com agrupamento amino	39
Figura 8. Estrutura do híbrido nanopartícula-peptóide	40
Figura 9. Síntese da Nanopartícula Fe_3O_4	42
Figura 10. Lavagem com acetona, água e metanol	42
Figura 11. Nanopartícula Fe_3O_4 (úmida)	43
Figura 12. Nanopartícula Fe_3O_4 (seca) em temperatura ambiente	43
Figura 13. Síntese do ácido 4-metoxi 4-oxibutanóico	44
Figura 14. Desproteção do grupo OCH_3	45
Figura 15. Condensador artesanal	47
Figura 16. Síntese do biodiesel no micro sistema com catalisador (KOH), óleo de soja e metanol	47
Figura 17. Preparando amostra no micro sistema- Pesando catalisador magnético, óleo e metanol	48
Figura 18. O magnetismo do NCMP	49
Figura 19. DRX Nanopartícula	54
Figura 20. DRX NCMP.	55
Figura 21. Espectro de Infravermelho da Nanopartícula ($Fe_3O_4NH_2$)	55

Figura 22. Espectro de Infravermelho do Peptóide	56
.....	
Figura 23. Espectro de infravermelho biodiesel de óleo de soja catálise homogênea com KOH em micro sistema comparada com espectro de infravermelho do biodiesel da base de dados da Embrapa Agroenergia	58
Figura 24. Espectro de infravermelho comparação da síntese de biodiesel catálise heterogênea (NCMP) com o óleo de soja e biodiesel	60
.....	
Figura 25. Cromatograma HPLC da amostra bionano 1 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC	61
.....	
Figura 26. Cromatograma HPLC da amostra bionano 2 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC	61
.....	
Figura 27. Cromatograma HPLC da amostra Biopeptóide 1 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC	62
.....	
Figura 28. Cromatograma HPLC da amostra PJ8 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC	62
.....	
Figura 29. Amostras da síntese com NCMP, óleo de soja e palma sintetizadas em balão de condensação	63
.....	
Figura 30. Espectro de H ¹ RMN (300 MHz, CDCl ₃) da reação 1, Bionano1	64
.....	
Figura 31. Espectro de H ¹ RMN (300 MHz, CDCl ₃) da reação 2	65
.....	
Figura 32. Espectro de H ¹ RMN (300 MHz, CDCl ₃) da reação 5	66
.....	
Figura 33. Infravermelho da amostra de resíduo PJ1	67
.....	
Figura 34. Infravermelho da amostra de resíduo PJ2	67
.....	
Figura 35. Infravermelho da amostra de resíduo PJ3	67
.....	
Figura 36. Infravermelho da amostra de resíduo PJ8	68
.....	
Figura 37. Infravermelho da amostra de resíduo Bionano1	69
.....	

Figura 38. Infravermelho da amostra de resíduo Biopeptóide1	69
Figura 39. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.	83
Figura 40. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P2 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.	83
Figura 41. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.	84
Figura 42. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.....	84
Figura 43. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.	85
Figura 44. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	85
Figura 45. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa	86
Figura 46. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	86
Figura 47. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1.A (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.	87
Figura 48. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.	

.....	87
Figura 49. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ2 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	88
Figura 50 Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	88
Figura 51. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	89
Figura 52. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ5 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	89
Figura 53. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ6 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	90
Figura 54. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ7 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	90
Figura 55. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ8 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa	
.....	91
Figura 56. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ9 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa	
.....	91
Figura 57. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ10 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.....	92
Figura 58. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ11 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.	
.....	92

Figura 59. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ12 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa..... 93

Índice de Esquemas

Esquema 1. Mecanismo proposto para a reação de Ugi.....	28
Esquema 2.. Reação Geral de Transesterificação	31
Esquema 3 Reação geral de esterificação	32
Esquema 4. Síntese de preparo do peptóide	39
Esquema 5. Desproteção dos grupos ácidos do peptóide	40
Esquema 6: Estrutura da nanopartícula revestida com o grupamento amino	40

Índice de Tabelas

Tabela 1: Resumo das reações de síntese do biodiesel.....	49
Tabela 2: Parâmetros de planejamento para síntese do biodiesel	52
Tabela 3. . Resumo das Reação de Síntese de Biodiesel	53
Tabela 4. Resultados das análises de índice de acidez; densidade e viscosidade	57
Tabela 5. Caracterização de constituintes do biodiesel por FT-IR (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000)	57
Tabela 6. Resultados da triplicata da análise de índice de acidez.....	57
Tabela 7. Valores de Referência para óleo de soja : The United States Pharmacopeia - USP 27; RDC Nº482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.....	59

1. Introdução

Pesquisas contemporâneas de materiais nanoestruturados, estão sendo desenvolvidas em diversas áreas de aplicações tecnológicas. O interesse em nanomateriais é devido ao fato de que materiais em escala nanométrica apresentam propriedades químicas e físicas peculiares, podendo apresentar tolerância à temperatura, cores, reatividade química, condutividade elétrica, ou mesmo exibir força de intensidade extraordinária. Os comportamentos na nanoescala não são necessariamente previstos a partir daqueles observados em escala macroscópica. E são causados não pela ordem de grandeza da redução no tamanho, mas pelos novos fenômenos observados, que são intrínsecos ou se tornam influentes na nanoescala (CUNHA, 2014). A convergência entre diferentes áreas da ciência como a química, física, biologia, sobre a nanotecnologia gera ampla possibilidade de aplicações na produção de materiais, chips de computadores, materiais para diagnóstico, energia, exploração espacial, segurança e muitas outras (ALICE, RUPPENTHAL, BECK, 2011).

Como vantagem complementar, as nanopartículas apresentam a possibilidade de modificação dos grupos funcionais da sua superfície, de forma a atribuir-lhes outras características (CUNHA, 2014). As nanopartículas magnéticas funcionalizadas ou quimicamente modificadas são criadas basicamente por um núcleo magnético, envolvido por uma camada polimérica, com ou sem centros ativos, e que podem ancorar metais ou compostos orgânicos seletivos. Estas nanopartículas em particular podem ser consideradas como materiais híbridos orgânico/inorgânicos de grande interesse em aplicações comerciais devido às propriedades obtidas que não são observadas nos materiais convencionais. Os materiais híbridos orgânicos/inorgânicos visam ser uma alternativa para a produção de novos materiais multifuncionais específicos com uma ampla gama de aplicações.

Uma das formas de se funcionalizar as nanopartículas são as reações multicomponentes (RMCs), que são sínteses convergentes, partindo de três ou mais reagentes, que possuam características de transferência de todos os átomos dos reagentes aos produtos, sendo caracterizada como uma reação de alta economia atômica (BATALHA, 2013).

Uma das RMCs de grande importância e que será utilizada neste trabalho é a reação de Ugi, a reação foi descrita em 1959 por Ugi e colaboradores (MAYER, NEVEU E CABUIL, 2002), sendo classificada como uma reação de multicomponentes a base de isocianeto. A reação geralmente é preparada com um solvente polar prótico como metanol, devido ao mecanismo iônico da reação. Os produtos da reação Ugi apresentam uma grande variedade de substituição, decorrente de uma cascata de reações químicas elementares, que procedem para um passo irreversível, originando o produto final.

Para a utilização prática das nanopartículas magnéticas, a modificação da superfície com grupos atrativos é importante, pois é a base para a sua funcionalidade. Dois grupos funcionais muito utilizados para a modificação da superfície para moléculas de interesse são os grupos carboxila e o grupo amino primário (WUANG, 2009).

De acordo com Vasconcelos (2014), as nanopartículas magnéticas (NPM's) apresentam características químicas de ácidos ou bases de Lewis ou Brønsted e permitem seu uso em diversos processos, por exemplo, na síntese de biocombustíveis (VASCONCELOS et. al., 2014). Os nanocatalisadores magnéticos proporcionam um aumento da razão área superficial/volume, levando a elevadas atividades catalíticas, quando comparados aos tradicionais catalisadores com largos cristais, resultando assim em alta reatividade química (MOSHFEGH, 2009).

Outra vantagem para o uso é que no processo de separação, as NPMs são facilmente removidas de uma suspensão com aplicação de um campo magnético, eliminando a etapa da centrifugação ou filtração. A remoção das NPMs carregadas do meio em que estão, por separação magnética, é relativamente rápida e de fácil operação, requerendo equipamentos simples (SAFARIK e SAFARIKOVÁ, 1999). Estas características tornam as NPM's extremamente atrativas para aplicações em catálise, principalmente por apresentarem elevada área superficial, que segundo Tristão (2010), provoca um aumento significativo na sua reatividade, desempenhando um papel eminente em processos químicos, pelo aumento dos sítios catalíticos na superfície do catalisador.

Estas características têm colocado as NPM's como um grupo de materiais largamente utilizado como catalisadores em processos para obtenção de biocombustíveis, tais como biodiesel, bioetanol, bio-óleo e hidrogênio.

Além destes biocombustíveis o biodiesel também necessita de catalisador em sua síntese. O método industrial mais utilizado para a síntese do biodiesel, é a transesterificação via catálise básica, utilizando metóxido de sódio (CH_3ONa) como catalisador químico homogêneo e metanol como álcool.

Na catálise homogênea o catalisador não é recuperado. Em consequência, uma quantidade significativa de efluentes é gerada no processo de purificação.

As reações de transesterificação e esterificação poderiam ser conduzidas na ausência de catalisadores. Entretanto, o tempo e o custo energético envolvido, para sua produção em grande escala ainda não é economicamente viável (OTERA e NISHIKIDO, 2010).

A catálise heterogênea tem grande potencial para contornar esses problemas, a utilização dessa via catalítica poderá se tornar viável técnico e economicamente se encontrado um catalisador que garanta eficiência na conversão dos triacilgliceróis em éster; apresente certa estabilidade, permitindo sua reutilização (COSTA, 2011); possibilite uma fácil reativação, no caso de perda de atividade por lixiviação; e que o aproveitamento da glicerina seja facilitado, comparado ao da glicerina obtida pela via homogênea.

A utilização de catalisadores heterogêneos aplicados à produção de biodiesel pode reduzir os custos de produção e assim pode se tornar competitivo com o diesel do ponto de vista econômico (GHESTI, 2009).

2. Objetivo

Na busca de novos materiais para a catálise heterogênea de biocombustíveis e com o intuito de minimizar os problemas associados ao processo de catálise homogênea, este trabalho teve como objetivo principal sintetizar um híbrido de nanopartícula magnética (NPM) de óxido de ferro com agrupamento amino, realizar através da reação de Ugi (U-4CR) a funcionalização da nanopartícula, formando um híbrido nanopartícula-peptóide, através do método de coprecipitação para em seguida, utilizá-lo como catalisador na síntese de biodiesel utilizando óleo de soja e palma.

Outros objetivos do trabalho são:

- Fazer as caracterizações comprovando o êxito da síntese da nanopartícula e do peptóide;
- Verificar através de técnicas analíticas a obtenção do biodiesel;
- Recuperar o catalisador e caracterizá-lo, verificando se ocorreram mudanças em sua estrutura, características e funcionalidade.

3. REFERENCIAL TEÓRICO

3.1. Nanopartículas magnéticas

Nanopartículas magnéticas (NPMs) são sistemas formados por grãos da ordem de nanômetros (10^{-9} m) que, por encontrarem-se entre o estado molecular e atômico, possuem propriedades físicas e químicas bastante diferentes das observadas em materiais macroscópicos. Essas propriedades dependem fortemente do tamanho, morfologia e estrutura cristalina (FRANCISQUINI, SCHOENMAKER, SOUZA, 2015), do material de origem.

Dentre os vários nanomateriais magnéticos, as nanopartículas a base de óxido de ferro são bastante estudadas, devido à sua múltipla aplicabilidade, não toxicidade, fácil preparação, suas propriedades elevadas de magnetismo e material abundante.

Suas propriedades magnéticas resultam de suas características intrínsecas e das interações entre partículas, e são afetadas pela sua estrutura microscópica (SIQUEIRA, 2014).

3.1.1. Composição das nanopartículas magnéticas de óxido de ferro

Os óxidos de ferro (ferritas) apresentam-se de formas variadas. A magnetita (Fe_3O_4), a gama - maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e alfa - hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) são as formas mais comuns. Estes óxidos possuem uma química muito interessante devido às suas propriedades magnéticas, elétricas, físico-químicas e morfológicas podendo formar uma enorme variedade de compostos com diferentes estruturas. As ferritas são um grupo de materiais que possuem magnetização espontânea à temperatura ambiente, com estruturas cristalinas e composições químicas variadas.

Hematita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A hematita (Figura 1) é o mais conhecido óxido de ferro, presente em grande variedade de solos e rochas, sendo ainda muito utilizada como pigmento. Esse óxido pode apresentar coloração avermelhada, negra ou cinza metálico. A hematita possui

a mesma fórmula que a maghemita, porém com estruturas cristalinas diferentes. A fase alfa ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) é isoestrutural com o coríndon (Al_2O_3), apresentando célula unitária hexagonal formada por pares de grupos $\text{Fe}(\text{O})_6$ octaédricos ligados entre si.

Ela pode ser obtida a partir do tratamento térmico da fase gama ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), que provoca a mudança da estrutura cúbica para hexagonal (VERWEY, 1939). Diferente da magnetita e da maghemita, a hematita à temperatura ambiente é um óxido fracamente ferromagnético ($T_c = 683\text{ °C}$), outros exemplos de óxidos de ferro são wüstita (Fe_{1-x}O), goetitas, ferritas ($\text{MxFe}_{3-x}\text{O}$) entre outros.

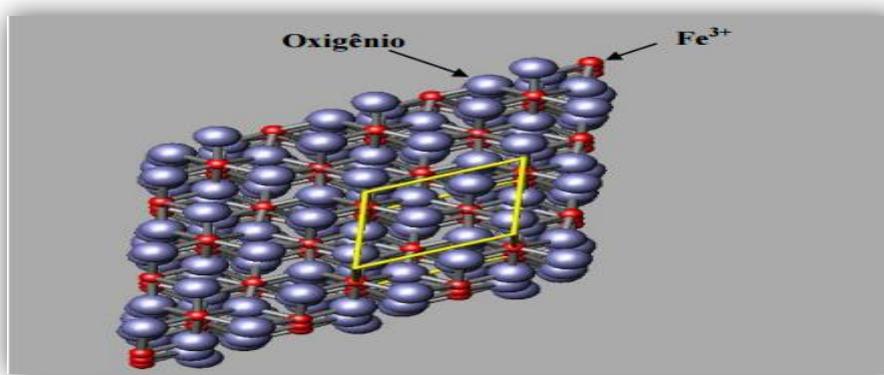


Figura 1. Estrutura cristalina da hematita (MAGALHÃES, 2008).

Cristalograficamente, as ferritas podem ser divididas em quatro sub-grupos: espinélios, magnetoplumbitas, granadas e perovskitas. Dentre os grupos citados acima, o de maior interesse para o desenvolvimento deste trabalho é o sub-grupo espinélio.

No sub-grupo espinélio, íons com diferentes estados de oxidação estão presentes tanto em sítios tetraédricos como em octaédricos, podendo se apresentar de duas maneiras: espinélio normal e espinélio invertido. Onde a estrutura espinélio normal os íons divalentes ocupam as posições tetraédricas e os íons trivalentes ocupam as posições octaédricas. Já no caso do espinélio invertido os íons trivalentes ocupam as posições tetraédricas enquanto os íons divalentes e trivalentes dividem a ocupação das posições octaédricas.

Magnetita ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$)

A magnetita (Figura 2) possui um sistema de cristalização cúbica, apresentando estrutura do tipo espinélio invertida, é um óxido de ferro que apresenta coloração preta, sendo representada pela expressão Fe_3O_4 como fórmula ideal e possui parâmetro de rede $a^0 = 8,394 \text{ \AA}$. Apresentando como principal vantagem a capacidade de oxidação completa de contaminantes a compostos simples.

A magnetita difere dos outros óxidos por possuir em sua estrutura ferro (II) e ferro (III). Possui sistema de cristalização cúbico com estrutura do tipo espinélio invertido. Ela possui célula unitária cúbica de face centrada, com oito íons Fe^{3+} localizados no sítio tetraédrico (sítio A), dezesseis átomos de ferro localizados no octaédrico (sítio B, sendo oito íons Fe^{3+} e oito Fe^{2+}) e trinta e dois átomos de oxigênio (O^{2-}) (SIQUEIRA, 2014).

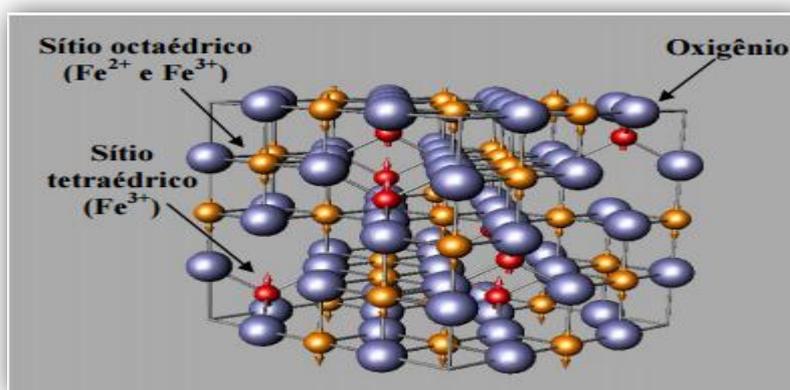


Figura 2. Estrutura cristalina da magnetita (MAGALHÃES, 2008).

A maghemita, $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, é obtida pelo processo de oxidação (natural ou induzido) da magnetita, possui estrutura cristalina cúbica de face centrada e coloração marrom-avermelhada. Tanto a magnetita quanto a maghemita apresentam propriedades físicas similares e o mesmo tipo de estrutura cristalina.

A magnetita, Fe_3O_4 cristaliza com a estrutura de espinélio (Figura 3). Os grandes íons de oxigênio estão perto embalados em um arranjo cúbico e os íons Fe menores preenchem as lacunas. As lacunas são de dois tipos:

Sítio tetraédrico: íon Fe está rodeado por quatro oxigênios

Sítio octaédrico: íon Fe é rodeado por seis átomos de oxigênio

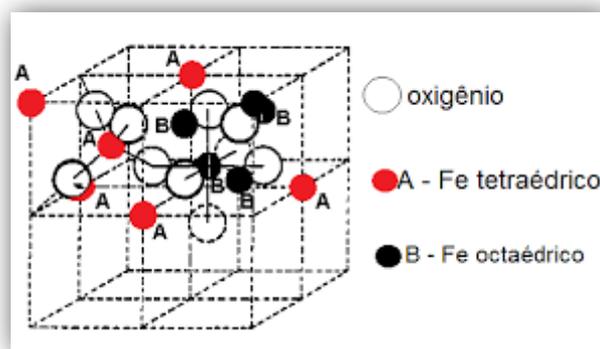


Figura 3. Estrutura cristalina da magnetita (SAKO, PANDOLFELLI, 2014).

3.1.2. Funcionalização da nanopartícula (Peptóides)

A funcionalização de nanopartícula, através da reação de Ugi, para a obtenção de um peptóide foi realizada de acordo com a metodologia (SIQUEIRA, 2014) desenvolvida anteriormente em nosso grupo de pesquisa, bem como a sua caracterização. Esta reação envolve a condensação de quatro componentes: um isocianeto, componentes carbonílicos ou oxo (como aldeídos ou cetonas), um ácido carboxílico e uma amina primária, obtendo como produto uma diamida também chamada de peptóide (COSTA, 2015).

Os peptóides são uma família de moléculas não-naturais (BARRETO, 2013), e são compostos atrativos, pois apresentam diversas vantagens, tais como maior estabilidade em relação à proteólise de peptídeos naturais, elevada flexibilidade, grande variabilidade de grupos funcionais, ausência de restrições espaciais presentes em peptídeos devido à quiralidade do carbono α , entre outros (VERCILLO, 2007).

Os peptóides são isômeros estruturais dos peptídeos e se diferem devido a suas cadeias laterais estarem conectadas ao átomo de nitrogênio, diferentemente dos peptídeos, nos quais estão conectadas ao átomo de carbono α (COSTA, 2015) (Figura 4).

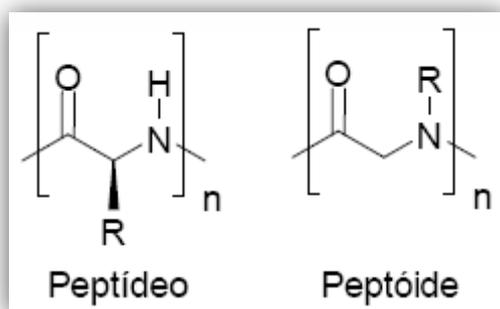


Figura 4. Estrutura de peptídeo e peptóide (BARRETO, 2013).

A combinação de nanopartículas, que possuem propriedades eletrônicas, fotônicas e catalíticas únicas, com biomateriais, que possuem propriedades de reconhecimento, catálise e inibição únicas, leva ao desenvolvimento de nanomateriais híbridos nanopartículas-biomoléculas que incorporam as propriedades altamente seletivas catalíticas e de reconhecimento dos biomateriais, como proteínas e DNA, com as características especiais das nanopartículas (SIQUEIRA, 2014) de acordo com a Figura 5.

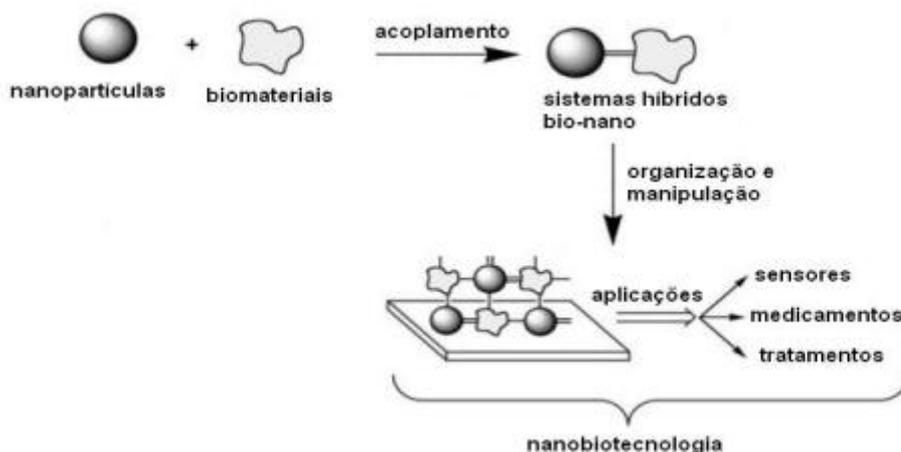


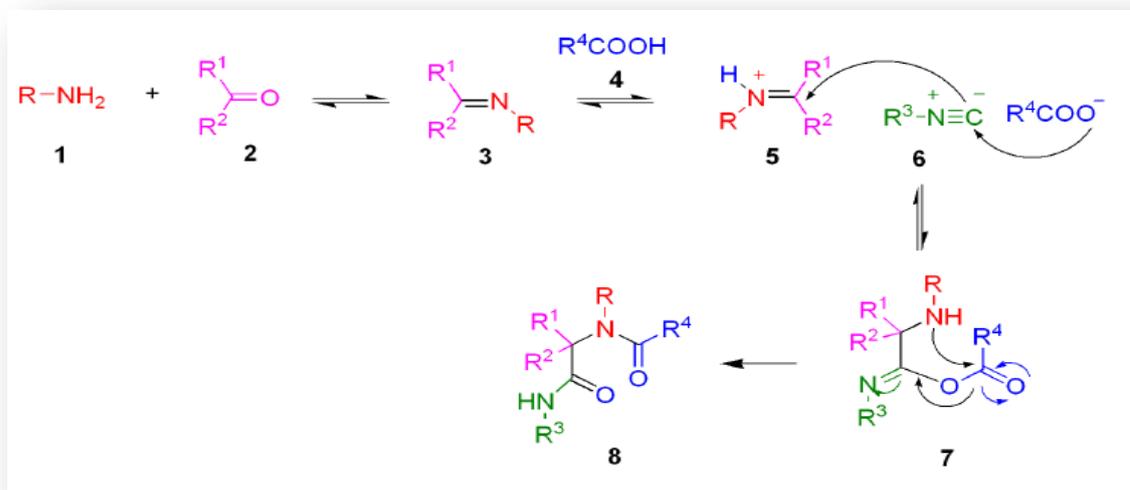
Figura 5. Representação esquemática dos híbridos nanopartículas-biomoléculas (SIQUEIRA, 2014).

3.2. Reação de Ugi

Na reação de Ugi, os componentes não são convertidos simultaneamente em um único passo. Nessa reação, ocorre a formação de intermediários até a obtenção

do produto, mas os quatro componentes são suficientes para gerar o intermediário acíclico, sem precisar adicionar outros reagentes. O mecanismo proposto para a reação de Ugi pode ser acompanhado no Esquema 1.

Na primeira etapa, a amina **1** e o (aldeído, cetona, componente oxo) **2** se condensam para a formação de um intermediário imina **3**. Esse intermediário é, em seguida, protonado pelo ácido carboxílico **4**. A protonação da imina **3**, formando um íon imínio **5**, proporciona um aumento da eletrofilicidade da ligação carbono-nitrogênio. O ânion carboxilato adiciona-se ao carbono do isocianeto, e este se adiciona ao carbono do intermediário **6**. O aduto α **7**, então formado, pode ser visto como um hetero-análogo de um anidrido de ácido, que seria uma “troca” de um átomo de oxigênio pelo grupo NR^3 . Os anidridos são agentes de acilação fortes, assim como os hetero-análogos formados, que reagem rapidamente com o átomo acilante mais próximo: o átomo de nitrogênio proveniente da imina inicial. Após a acilação intramolecular, conhecida como rearranjo de Mumm, é obtido o produto estável **8** da reação de Ugi (VERCILLO, 2007) de acordo com o Esquema 1:



Esquema 1. Mecanismo proposto para a reação de Ugi (VERCILLO, 2007).

3.3. Catálise

As reações que envolvem catalisadores podem ser classificadas em catálise homogênea – quando o catalisador e os reagentes constituem uma só fase – e catálise heterogênea – quando o catalisador e os reagentes apresentam mais de uma fase – sendo que esses catalisadores podem ter natureza ácida ou básica.

A catálise homogênea utiliza catalisadores presentes na mesma fase que os reagentes. E a estequiometria da reação é de três mols de metanol para um de triglicerídeo. Entretanto, utiliza-se um excesso de álcool para garantir eficiência na conversão (razão molar óleo/álcool 1:6), uma vez que o equilíbrio é deslocado, obtendo-se a produção de ésteres metílicos com alto rendimento, em condições reacionais amenas, atingindo-se o rendimento máximo em cerca de uma hora (MEHER et al. 2006).

A catálise homogênea básica é preferível em processos industriais, pois o rendimento da transesterificação é elevado – mesmo em temperatura ambiente, é mais rápida, quando comparada com a catálise homogênea ácida – além dos catalisadores alcalinos serem mais facilmente manipuláveis e menos corrosivos que os catalisadores ácidos porém, de acordo com Costa (2011), a catálise básica, possui a desvantagem de produzir sabões, tanto pela neutralização dos ácidos graxos livres quanto pela saponificação dos glicerídeos e/ou dos ésteres monoalquílicos formados (COSTA, 2011).

Na catálise homogênea ácida, Os ácidos de Brønsted são os mais utilizados dentre os quais se incluem os ácidos clorídrico, sulfúrico (anídros) e sulfônicos (KILDIRAN et al., 1996; SILER-MARINKOVIC; TOMASEVIC,1998).

Esse método para a síntese de biodiesel pode ser empregado quando o óleo utilizado como matéria-prima possui alto teor de ácidos graxos livres e água. A transesterificação em meio ácido fornece alto rendimento em ésteres monoalquílicos, entretanto, possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool/óleo, e de ser lenta, demandando longos períodos de síntese (COSTA, 2011).

De acordo com Ghesti (2009), houve um aumento nas pesquisas no campo da catálise heterogênea e vem aumentando ao longo dos anos, devido ao fato de que os melhores catalisadores devem apresentar diversas qualidades como: catalisar reação de esterificação e esterificação, não desativar na presença de água,

ser estável, não apresentar alto teor de lixiviação, ser ativo a baixas temperaturas (<100 °C), apresentar alta seletividade (GHESTI, 2009) entre outros.

O desempenho dos catalisadores heterogêneos está naturalmente relacionado com a natureza dos sítios ácidos ou básicos encontrados nestes materiais (DI SERIO et al., 2008).

Para maior eficiência, os catalisadores heterogêneos devem apresentar elevada quantidade de sítios básicos na superfície (KIM et al., 2004), quando se trata da transesterificação básica, e uma elevada acidez superficial (MBARAKA et al., 2003), quando se refere à transesterificação ácida.

3.4. Biodiesel

No Brasil, o biodiesel foi introduzido na matriz energética em 2005, após ter sido implementado o Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB) em 2004. A mistura de biodiesel no diesel de petróleo passou a ser compulsória em 2008, com percentual de 2 % v/v. Em 2014, passou a vigorar no país a mistura de 7%v/v. Para fins de comercialização o biodiesel produzido nas usinas deve atender aos parâmetros estabelecidos na resolução 45/2014 da Agência Nacional de Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis – ANP. Essa resolução determina as normas para realização de ensaios de qualidade do biodiesel, bem como os limites exigidos.

O biodiesel é um combustível proveniente de fontes renováveis, como óleos vegetais e gordura animal. O biodiesel é um monoalquil éster de cadeia longa, derivado de ácidos graxos, originando-se em processo de transesterificação/esterificação.

A transesterificação envolve a substituição do grupo alquil do éster pelo grupo alquil (metil ou etil) do álcool em um processo similar à hidrólise (SRIVASTAVA et al., 2000). O processo de transesterificação é preferível à esterificação devido a maior disponibilidade de matérias-primas, mas o processo de esterificação, é importante por possibilitar a utilização de matérias primas ricas em ácidos graxos livres presentes em resíduos e subprodutos de processamentos industriais da biomassa, como óleos brutos, borras ácidas, óleos usados em frituras

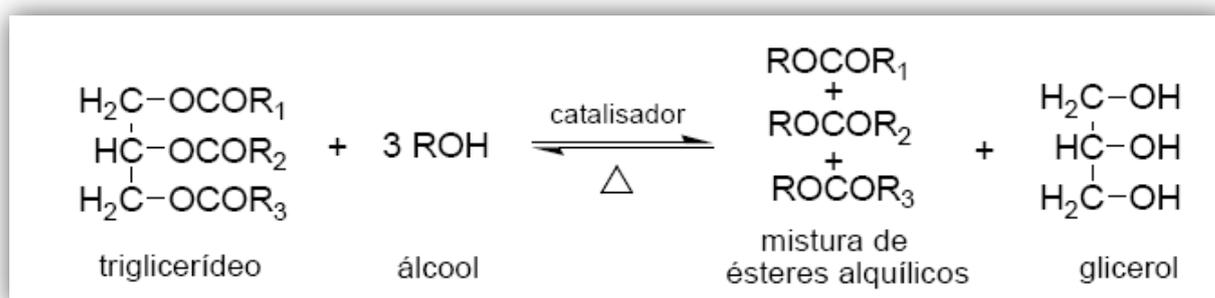
e produtos de origem animal (JUAN; ZHANG; YARMO, 2007; MARCHETTI; ERRAZU, 2008; XU et al., 2008).

O metanol é geralmente empregado na produção de biodiesel devido à simplicidade do processo, ou seja, tempo de reação reduzido, separação espontânea da glicerina dos ésteres metílicos e alta conversão dos triglicerídeos em ésteres.

3.4.1. Reação de Transesterificação

Na reação de transesterificação o triglicerídeo reage com três moléculas de álcool na presença de um catalisador para a obtenção de ésteres (o biodiesel). A reação é reversível e seu rendimento depende da relação molar entre óleo e o álcool, da quantidade e tipo de catalisador e do tempo de reação (MA; HANNA, 1999, MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006).

Na reação são necessários três mols de álcool para cada mol de triglicerídeo. Como a reação é reversível, faz-se necessário um excesso de álcool para forçar o equilíbrio para o lado dos produtos e aumentar o rendimento dos ésteres. O Esquema 2, mostra a reação geral de transesterificação:



Esquema 2. Reação Geral de Transesterificação.

As etapas da reação são: primeiro o triglicerídeo reage com uma molécula de álcool produzindo diglicerídeo e a primeira molécula de ácido graxo. Na segunda etapa, o diglicerídeo reage com outra molécula de álcool produzindo monoglicerídeo e a segunda molécula do éster. A última etapa consiste na reação do

monoglicerídeo com outra molécula de álcool produzindo a última molécula de éster do ácido graxo e formando a glicerina (VIEIRA, 2011).

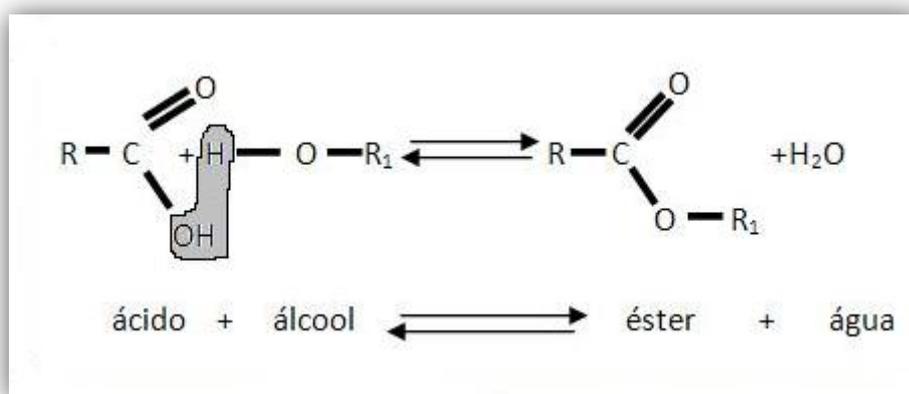
3.4.2. Reação de Esterificação

A formação de ésteres por meio da reação entre um ácido graxo livre e um álcool de cadeia curta (metanol etanol) na presença de um catalisador ácido é chamada de esterificação (ARANDA et al., 2009).

A reação de esterificação é uma reação reversível, cuja cinética é regida pelo princípio de Le Chatelier (ATKINS, 2001):

“Se for imposta uma alteração, de concentrações ou de temperatura, a um sistema químico em equilíbrio, a composição do sistema deslocar-se-á no sentido de contrariar a alteração a que foi sujeita.”

Na reação de esterificação, o ácido graxo é protonado por um ácido de Brönsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool à carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguido da perda da molécula de água e formando uma molécula de éster (VIEIRA, 2011), como no Esquema 3.



Esquema 3. Reação geral de esterificação.

Quando o óleo apresenta acidez elevada, costuma-se proceder a uma etapa adicional no processo, que é a catálise homogênea ácida. A catálise homogênea, no entanto, apresenta alguns inconvenientes como: o número de etapas necessárias

para a purificação do biodiesel e da glicerina, gerando com isso, uma quantidade considerável de efluentes e elevado gasto energético; reações indesejáveis de saponificação devido à presença de ácidos graxos livres no óleo; a possibilidade de corrosão do reator, quando se trata de transesterificação ácida, também chamada de esterificação; e a impossibilidade de reutilização do catalisador. Sendo assim, além do processo de produção, merece atenção também a matéria-prima oleaginosa ácida, como o óleo de palma, no sentido do desenvolvimento de catalisadores que possibilitem que ocorra a transesterificação e esterificação em uma única etapa.

4. Materiais e Métodos

Equipamentos utilizados: Espectrofotômetro Infravermelho - Médio com transformada de Fourier- Modelo: Affinity1- Marca: Shimadzu (utilizado na caracterização do peptóide e nanopartícula magnética; Espectrofotômetro Infravermelho FTIR – Modelo: Spectrum Two (utilizado na caracterização do biodiesel e óleo) balança semi analítica – Modelo MS3002/A01; Marca Metter Toledo, placa de aquecimento com agitação magnética - Modelo C MAGHS7, rotaevaporador Buchi R210 e mufla.

Na análise de RMN realizada no Instituto de Química da UnB foi usado um espectrômetro Varian Mercury Plus 300 MHz, 7,05 T, para se obter espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ^1H , 300 MHz). Deslocamentos químicos (δ) foram reportados em partes por milhão (ppm) relativos ao sinal do TMS (^1H RMN) e ao sinal do solvente: clorofórmio deuterado.

4.1. Infravermelho

Foram realizadas caracterizações através de infravermelho, com pastilhas de brometo de potássio (KBr) puro, as frequências de absorção são expressas em cm^{-1} .

A espectroscopia de infravermelho é uma técnica capaz de apresentar informações quanto aos grupos funcionais presentes em um determinado composto, utilizada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra (COSTA, 2015).

O espectro foi obtido passando um feixe de radiação de infravermelho pela amostra comprimida em pastilha de KBr, por ser a mais recomendada para a análise de sólidos, com a faixa de irradiação 4000 - 400 cm^{-1} .

4.2. Difração de raios X (DRX)

As medidas de difração de raios – X foram realizadas em um difratômetro D8 Focus (pelo Laboratório de DRX- Central Analítica da UnB – Instituto de Química) no intervalo de 10 a 70 graus em 2θ com a velocidade de varredura de 1,2/ min.

Pela análise do difratograma utilizada para identificar, caracterizar os compostos cristalinos e determinar o tamanho das nanopartículas magnéticas e peptóides. O tamanho médio foi calculado com o auxílio do programa Origin® com base na largura a meia altura de um pico de difração, utilizando a Equação de Scherrer (HALL, 2000).

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos\theta}$$

Em que D é o diâmetro da nanopartícula, k é a constante de proporcionalidade que depende da forma da partícula, assumindo como sendo esférica com valor igual a 0,9, λ é o comprimento de onda incidente da radiação Cu com valor de 1,5406 Å, β é a largura a meia altura do pico de difração em radianos e θ é o ângulo de difração onde a intensidade é máxima. No entanto é necessário fazer a correção na largura do pico utilizando a equação:

$$\beta = \sqrt{(B^2 - b^2)}$$

Na largura a meia altura do pico observada da amostra está presente a largura da linha instrumental, que necessita ser extraída da seguinte forma: B é a largura a meia altura observada na amostra de interesse e b é a largura a meia altura da amostra padrão de alta cristalinidade. Utilizou-se o Silício como padrão.

Os espectros de difratogramas foram obtidos entre $2\theta = 10$ e 70° com a velocidade de varredura de 1,2/ min.

Os picos podem ser indexados a um padrão característico da estrutura da magnetita (JCPDS No. 75-0033) (JIA, CHEN, JIAO, ZHAI, 2009), sendo que os picos são característicos e relativos às famílias do plano (hkl) da estrutura cristalina. Assim o alargamento dos picos está relacionado ao tamanho das partículas. Utilizando as fórmulas acima foi calculado o diâmetro da amostra, vale ressaltar que essa técnica foi utilizada por se tratar de uma técnica mais acessível.

4.3. Cromatografia líquida de alta eficiência (HPLC)

Entre os diferentes tipos de cromatografia, a cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE, em inglês: *High performance liquid chromatography*, HPLC) tem sido amplamente utilizada como uma ferramenta na bioquímica e análise de separação, identificação e quantificação de compostos ativos (HAYES et al., 2014).

A bomba, movimenta a fase móvel e a amostra através da coluna; uma coluna, que contém a fase estacionária, geralmente formada por partículas de sílica, porosas, esféricas e diâmetro em torno de 35 μm , e um detector que mostra os tempos de retenção das moléculas, sendo que o tempo de retenção varia de acordo com as interações da amostra com as fases estacionária e móvel (MALVIYA et al., 2010).

O detector cromatográfico é um dispositivo conectado logo após a coluna cromatográfica que quando em contato com os analitos presentes no eluente, emite sinais elétricos que são registrados na forma de picos. Através deste registro, podem-se obter dados qualitativos e quantitativos sobre os analitos presentes na amostra.

Existem vários tipos de detectores, sendo que a escolha dependerá fortemente das características químicas ou físicas das espécies a se detectar. Os detectores de HPLC devem possuir várias características, entre elas:

Alta sensibilidade, seletividade, linearidade (correspondente a aumento da concentração do analito), pouco sensível às variações de temperatura e fluxo, preciso e com reprodutibilidade. Assim, o detector ideal é aquele adequado ao seu sistema cromatográfico, a fase móvel (eluente) utilizada e principalmente as propriedades dos analitos alvos presentes na análise.

O objetivo é avaliar os teores de mono-, di-, triacilglicerídeos e de biodiesel (ésteres metílicos), o cromatograma é integrado no intervalo de 1,0 a 20,0 min, tempos de retenção correspondentes ao miristato de metila (C14:0) e ao nervonato de metila (C24:1), respectivamente. Este intervalo deve abranger os picos da maior parte dos ésteres derivados de fontes graxas.

Através das áreas relativas dos picos obtidos no cromatograma é possível obter a participação de cada éster graxo na composição do biodiesel. O biodiesel de óleo de soja é composto majoritariamente por ésteres de ácidos graxos insaturados, tais como oleato de metila e linoleato de metila. (MARQUES, SILVA, NACIUK e FONTOURA, 2008).

O pico mais próximo ao do padrão interno corresponde ao do linoleato de metila. Para fins quantitativos, uma resolução de 1,25 é considerada suficiente (COLLINS, BRAGA E BONATO, 2006), especialmente em cromatogramas de misturas complexas, como é o caso do biodiesel.

O intervalo de 2 a 25 minutos apresentado mostra apenas os tempos de retenção dos ésteres graxos que mais contribuem para a composição do biodiesel de soja. Padrões destes ésteres foram injetados e o tempo de retenção de cada um foi determinado. Assim, os picos encontrados foram atribuídos ao palmitato de metila (2,5 min), estearato de metila (3,8 min), oleato de metila (4,1 min), linoleato de metila (4,6 min) e linolenato de metila (5,3 min), oleato de etila é eluído a 4,4 min.

A concentração de biodiesel ($C_{biodiesel}$) é estimada através da Equação, na qual, A_T é a área total integrada, A_{PI} é a área do pico do padrão interno e C_{PI} , a concentração do padrão interno (COLLINS, BRAGA E BONATO, 2006).

$$C_{biodiesel} = \frac{(A_T - A_{PI})}{A_{PI}} \times C_{PI}$$

A amostra de biodiesel metílico de soja teve a sua pureza estimada usando-se o oleato de etila como padrão interno.

O heptadecanoato de metila é usado como padrão uma vez que se encontra ausente no biodiesel derivado da maior parte dos óleos. Além disso, atende aos

principais requisitos de um padrão interno quando usado na determinação da pureza do biodiesel: é estável, tem estrutura química semelhante aos analitos e tempo de retenção compatível com estes últimos. A propósito, sua escolha vem do fato de ser um éster de um ácido graxo de cadeia com número ímpar de carbonos, o que é pouco comum em triglicerídeos de origem natural.

4.4. Densidade, viscosidade e acidez dos óleos utilizados

A densidade do óleo foi analisada por um densímetro digital (modelo-DDM2911). As amostras de óleo de soja e palma analisadas mostram valores muito próximos aos da Tabela 5, (Valores de Referência: The United States Pharmacopeia - USP 27; RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.) e os valores referentes às análises realizadas estão na Tabela 6 que mostra os resultados das análise de índice de acidez e viscosidade.

A viscosidade dos óleos de soja e palma foram verificadas através de um multiviscosímetro (modelo-HVM472-1) Figura 6.

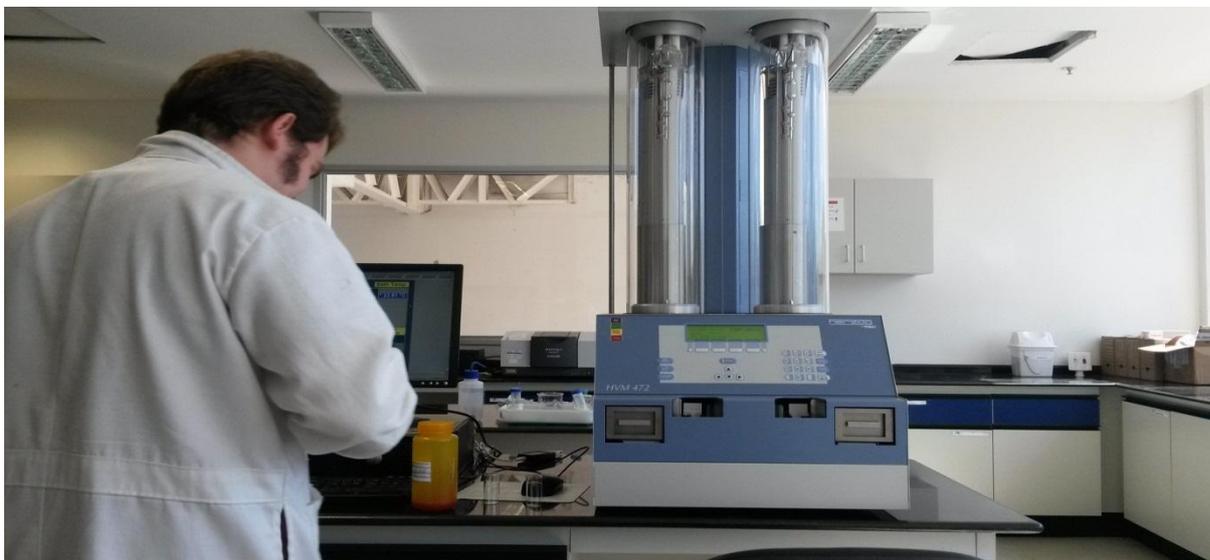


Figura 6. Multiviscosímetro (modelo-HVM472-1).

Para o índice de acidez, foi realizado o método de titulação potenciométrica. Foi seguida a metodologia desenvolvida na Embrapa Agroenergia - Metodologia

Índice de acidez em óleos e gorduras (MET-CAT-030). Os resultados em triplicata desta análise estão na tabela 1.

A determinação da acidez pode fornecer um dado importante na avaliação do estado de conservação do óleo. Um processo de decomposição, seja por hidrólise, oxidação ou fermentação, altera quase sempre a concentração dos íons hidrogênio.

A decomposição dos glicerídeos e acelerada por aquecimento e pela luz, sendo a rancidez quase sempre acompanhada pela formação de ácidos graxos livres. Estes são frequentemente expressos em termos de índice de acidez, podendo sê-lo também em mL de solução normal por cento ou em g do componente ácido principal, geralmente o ácido oléico. Os regulamentos técnicos costumam adotar esta última forma de expressão da acidez. O índice de acidez é definido como o número de mg de hidróxido de potássio necessário para neutralizar um grama da amostra. O método é aplicável a óleos brutos e refinados, vegetais e animais. Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular, com soluções de alcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios. (LUTZ, 2008).

A amostra foi dissolvida no solvente de titulação de hidróxido de potássio alcohólico, etanol anidro (0,1M), foi preparado um padrão primário de fitalato ácido de potássio ($\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$) com 24 horas de descanso desta solução, usada água destilada livre de CO_2 .

4.5. Métodos de síntese química na produção da nanopartícula magnética

Existem variados métodos para a síntese de nanopartículas magnéticas. E destacam-se a coprecipitação por hidrólise em meio aquoso, microemulsão, decomposição térmica, processo sol-gel, precipitação, deposição de vapor, sendo que cada tipo de síntese determina a forma e a uniformidade dos tamanhos das nanopartículas (REJANDRAN e PULLAR, 2001).

A metodologia adotada neste trabalho (BOOKER, et. al. 1991), para a obtenção da nanopartícula, foi de coprecipitação de soluções aquosas de sais de Fe^{2+} em atmosfera inerte, livre de oxigênio, com adição de uma base, a dodecilamina.

Esse método apresenta as seguintes vantagens: baixo custo, rápido e de fácil preparo, fornece amostras hidrofílicas mas, geralmente a pouco controle no tamanho, distribuição, forma e cristalinidade das NPs. A (Figura 7) mostra a estrutura da nanopartícula de óxido de ferro com agrupamento amino.

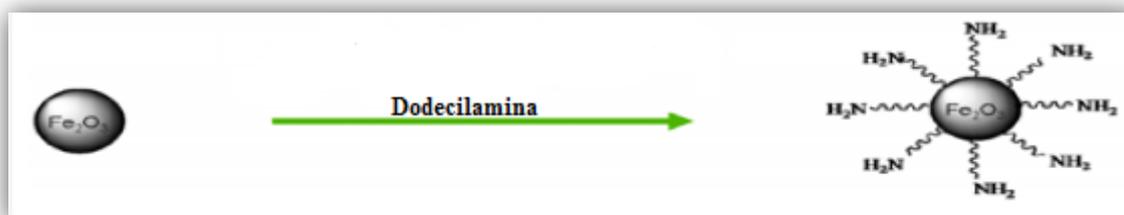
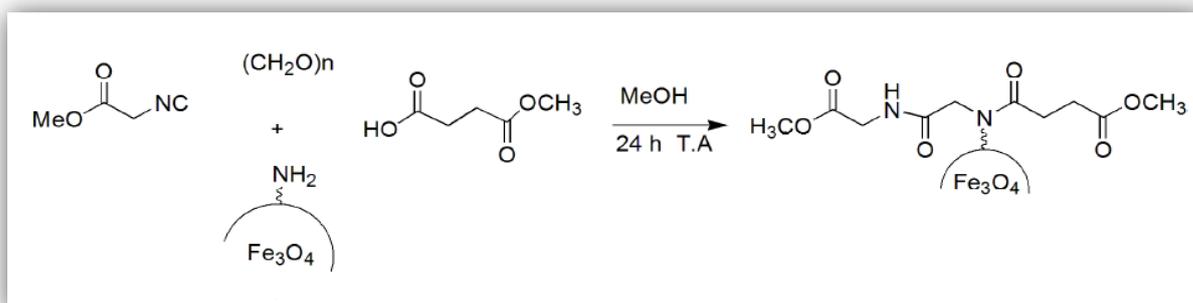


Figura 7. Nanopartícula de óxido de ferro com agrupamento amino.

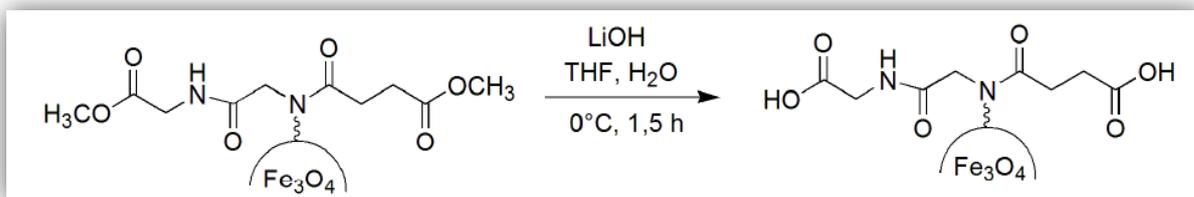
4.6. Método de funcionalização da NPM para obtenção do peptídeo

A metodologia de funcionalização da superfície da nanopartícula com agrupamento amino, foi realizada por meio da reação de Ugi, em que um ácido carboxílico, isocianoacetato de metila e paraformaldeído são utilizados conforme o Esquema 4 gerando o produto de Ugi (SIQUEIRA, 2014).



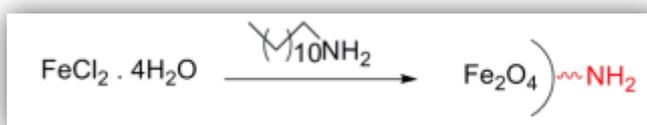
Esquema 4. Síntese de preparo do peptídeo (COSTA, 2015).

Após a síntese, foi feita a desproteção dos grupos OCH_3 , para ativar os grupos ácidos como mostra o Esquema 5.



Esquema 5. Desproteção dos grupos ácidos do peptóide (COSTA, 2015).

Usando o método de coprecipitação foi realizada a síntese da nanopartícula magnética de óxido de ferro com grupamento amino (Esquema 6), de acordo com o procedimento existente na literatura (BAJAJ, MALHOTRA, CHOI, 2010). A caracterização foi feita por meio do espectro de infravermelho e DRX, confirmando a estrutura da nanopartícula magnética.



Esquema 6: Estrutura da nanopartícula revestida com o grupamento amino (COSTA, 2015).

Em seguida, foi realizada a funcionalização da nanopartícula através da reação de Ugi, conforme Esquema 4 e realizada a desproteção do grupo OCH_3 , Esquema 5, para a obtenção do híbrido de nanopartícula magnética de óxido de ferro - peptóide, que foi caracterizada através do infravermelho e DRX, com os dados do DRX e o espectro do infravermelho, foi confirmada a estrutura do peptóide, agora denominado neste trabalho de **Nanocatalisador Magnético Peptóide (NCMP)**. Cujá estrutura final está na Figura 8:

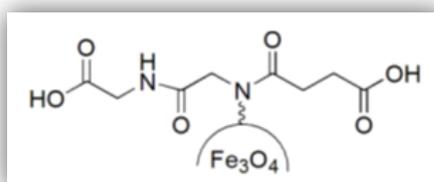


Figura 8. Estrutura do híbrido nanopartícula-peptóide após desproteção (COSTA, 2015).

4.7. Síntese de Nanopartícula Magnética de Óxido de Ferro (Fe_2O_4) - NPM

Os reagentes e materiais que foram utilizados para a síntese, foram reagentes comerciais da marca Sigma-Aldrich, os reagentes comerciais não sofreram processo de purificação prévia. E são: Cloreto de ferro II - FeCl_2 ; Dodecilamina; Acetona; Metanol; Água destilada; N_2 este para criar atmosfera inerte.

Posteriormente, foi realizada a reação de Ugi para a obtenção do peptídeo, onde ficou em agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Em seguida, foi decantada e lavada de acordo com os procedimentos que estão descritos a seguir.

4.8. Procedimento da Síntese de NPM

Em um balão de fundo redondo (Figura 9) foi colocada dodecilamina (0,7414 g; 2,0 mmol) e fundida a 40°C , em seguida foi adicionada uma solução de $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (0,198 g ; 0,5 mmol) em água destilada (10 mL), previamente borbulhada com N_2 gasoso. Deixou-se sob agitação a 90°C por 3 horas (Figura 33). A solução foi deixada em repouso até o sistema atingir a temperatura ambiente para decantar o sobrenadante com auxílio do imã.



Figura 9. Síntese da Nanopartícula Fe_3O_4 .

Posteriormente o sistema foi lavado com acetona, água destilada e metanol por três vezes cada reagente (Figura 10).



Figura 10. Lavagem com acetona, água e metanol.



Figura 11. Nanopartícula Fe_3O_4 (úmida).



Figura 12. Nanopartícula Fe₃O₄ (seca) em temperatura ambiente.

Inicialmente foi produzido o ácido 4-metoxi-4-oxibutanóico. Para isso foi utilizada uma solução de anidro succínico (Figura 13) em metanol (25,5 g; 0,2 mol) (140 mL) foi submetida a refluxo durante 3 horas, foi concentrada, obtendo-se dessa forma o ácido.

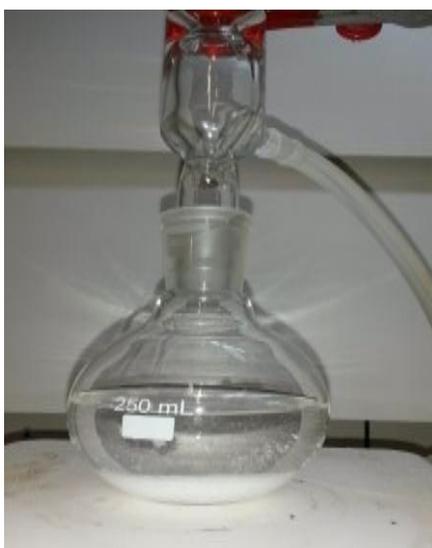
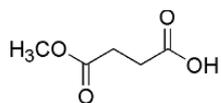


Figura 13. Síntese do ácido 4-metoxi 4-oxibutanóico.

Ácido 4-metoxi-4-oxibutanóico



4.8.1 Procedimento da Reação de Ugi

Nanopartícula $\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$ (0,651; 9,0 mmol) e paraformaldeído (0,27g; 9,0 mmol) em metanol 5 mL. O ácido 4-metoxi-4-oxibutanóico e o isocianeto foram adicionado após 15 minutos, e a mistura foi agitada por 24 horas a temperatura ambiente. Posteriormente decantada com a ajuda de um ímã e lavado com metanol e acetona por três vezes.

4.8.2 Desproteção do grupo OCH_3

Foi adicionado LiOH (3 mmol; 0,179g) a uma solução do peptóide (3 mmol; 0,217 g) em THF/ H_2O (2:1; 70 mL; 30 mL). Agitar por 1 hora e 30 min a 0°C . A solução foi acidificada a pH 2 com uma solução de NaHSO_4 2M e extraída com éter dietílico (2x 25 mL). A fase aquosa foi decantada com auxílio de um ímã. A Figura 38 mostra o momento da desproteção do grupo OCH_3 .



Figura 14. Desproteção do grupo OCH_3 .

Após o preparo e caracterização, o híbrido foi utilizado na síntese do biodiesel de óleo de soja e óleo de palma, como agente catalisador heterogêneo ácido, da síntese.

4.9. Método de síntese do biodiesel

Não existe restrição quanto a rota tecnológica para a síntese do biodiesel, sendo possível utilizar como biodiesel os produtos obtidos tanto pelo processo de esterificação quanto pelo processo de transesterificação (SUAREZ; MANEGHETTI, 2007).

Atualmente, o biodiesel é obtido através de reações de transesterificação entre um óleo vegetal e um álcool de cadeia curta na presença de catalisador. (MA & HANNA, 1999; FUKUDA et al., 2001). Sendo este o método que foi utilizado no trabalho.

4.9.1 . Procedimento geral para síntese do biodiesel com catálise homogênea (KOH).

Foi adicionado KOH (% variável) ao óleo de soja, a razão molar óleo / metanol (1:6), 60 °C, por 1 hora sob agitação no sistema de condensação. Após esfriar à TA separou-se as fases. (se houver).

4.9.2 . Procedimento geral para a síntese do biodiesel com catálise heterogênea (NCMP)

Foi adicionado NCMP (% variável) ao óleo de soja ou palma, a razão molar óleo / metanol (1:6), 60 °C, por 1 hora sob agitação no sistema de condensação. Após esfriar em TA separaram-se as fases. (se houver).

Observação: Todas as condições na reação são variáveis (tempo, razão molar, temperatura, % de catalisador).

4.9.3 Produção de biodiesel utilizando o catalisador magnético - peptóide. (NCMP)

Utilizou-se na síntese do biodiesel de óleo de soja e palma, o híbrido de nanopartícula magnética de óxido de ferro, **Nanocatalisador Magnético Peptóide (NCMP)**, como agente catalisador ácido heterogêneo da síntese, com diferentes parâmetros a serem testados.

Inicialmente foi criado um micro sistema (Figura 15), com o intuito de maximizar a reação e obter economia no uso do catalisador. Ele consiste em um condensador artesanal, que foi produzido com os seguintes materiais: uma bolsa de gelo, mangueira em silicone, vidros com tampas rosqueáveis e cola plástica para vedações.

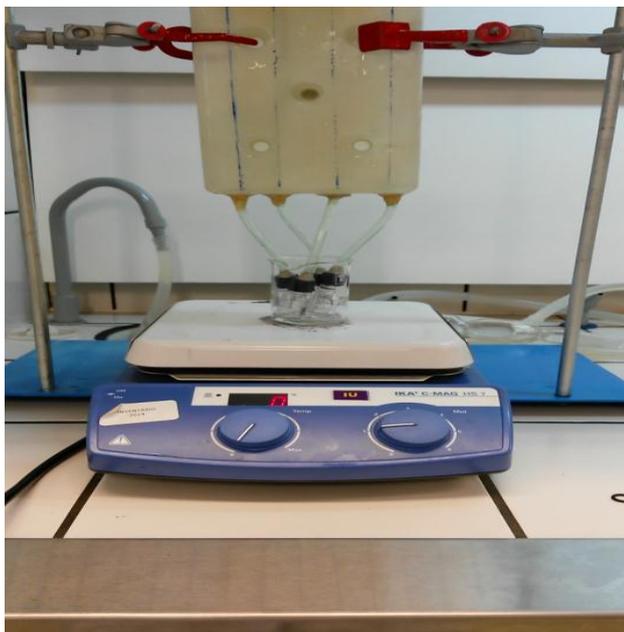


Figura 15. Condensador artesanal.

Para garantir o êxito das reações, foram feitos teste de produção de biodiesel no micro sistema (Figura 16), com o óleo de soja e KOH, razão molar óleo / metanol (1:6), 60 °C, 1 hora de reação seguindo procedimento descrito na literatura (MEHER et al. 2006) e comparadas aos biodiesel de óleo de soja. Foram feitas 4 reações de teste: denominadas de R1, R2, R3 e R4 respectivamente.



Figura 16. Síntese do biodiesel no micro sistema com catalisador (KOH), óleo de soja e metanol.

4.9.3.1 Testes com catalisador peptóide (NCMP)

Foram sintetizadas as amostras sendo utilizado o catalisador heterogêneo – NCMP – que seguiram os seguintes parâmetros:

- 1) Porcentagens de catalisador – 1, 2, 3 e 5%;
- 2) Temperaturas – 60, 80 e 100 °C;
- 3) Tempo de reações variando de 1:00 hora a 1:30 hora;
- 4) Razão molar óleo/álcool de 1/6 e 1/9.

As Figuras 17 e 18 abaixo, mostram o sistema de síntese com o catalisador magnético no micro sistema de condensação.

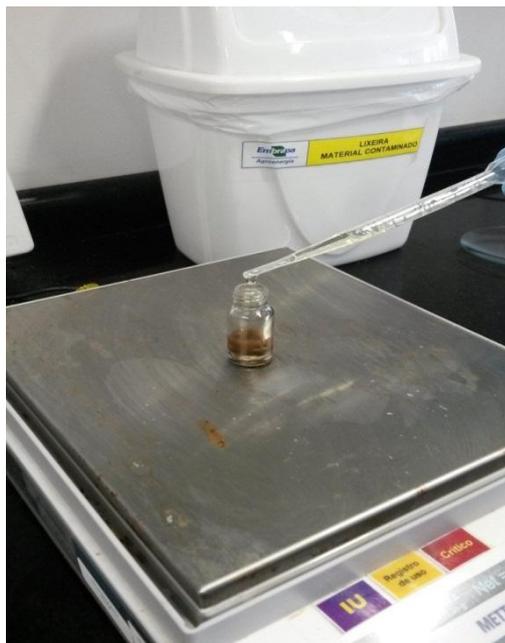


Figura 17. Preparando amostra no micro sistema- Pesando catalisador magnético, óleo e metanol.

No momento em que foram colocadas as barras magnéticas para agitação do sistema, o catalisador demonstrou suas propriedades magnéticas. Nota-se na imagem (Figura 12), que o catalisador foi atraído magneticamente.

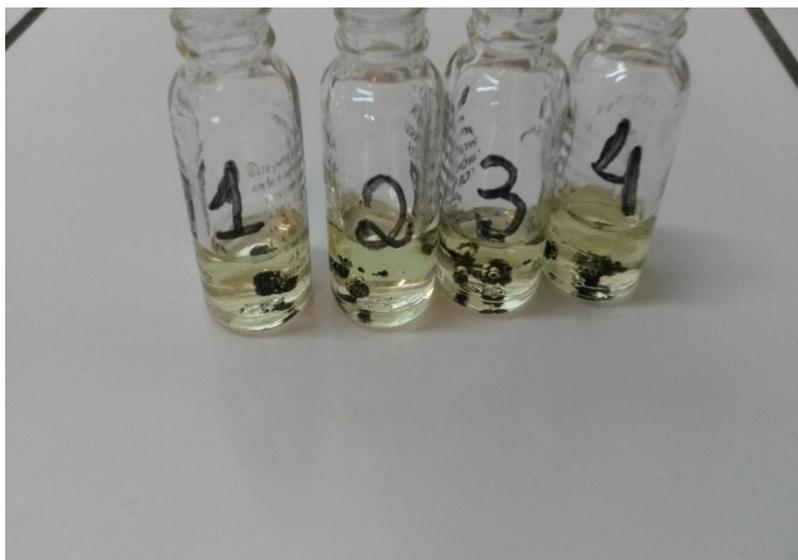


Figura 18. O magnetismo do NCMP.

A Tabela 1 a seguir mostra um resumo das primeiras reações que foram realizadas com NCMP, a tabela está dividida em dois blocos: Bloco A e Bloco B, onde, no bloco A está em destaque (cor azul escura) para salientar a mudança na porcentagem de NCMP que é a variável deste bloco. No bloco B, está em destaque (cor roxa escura) o aumento do tempo de reação.

Tabela 1. Resumo das reações de síntese do biodiesel.

RESUMO DAS REAÇÕES						
	Amostras	% de NCMP	NCMP (gramas)	Temperatura (°C)	Razão molar óleo /metanol	tempo de reação (horas)
BLOCO A	P1	1	0,01	60	1/6	01:00
	P2	2	0,02	60	1/6	01:00
	P3	3	0,03	60	1/6	01:00
	P4	5	0,05	60	1/6	01:00
BLOCO B	P1.1	1	0,01	80	1/9	01:00
	P1.2	2	0,02	80	1/9	01:00
	P1.3	3	0,03	80	1/9	01:00
	P1.4	5	0,05	80	1/9	01:00
	P1A	1	0,01	80	1/9	01:30
	P2A	2	0,02	80	1/9	01:30
	P3A	3	0,03	80	1/9	01:30
	P4A	5	0,05	80	1/9	01:30

Amostras: P1, P2, P3 e P4;

- Em **P1**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 1%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 60 °C, tempo de reação: 1 hora.

- Em **P2**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 2%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 60 °C, tempo de reação: 1 hora.

-Em **P3**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 3%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 60 °C, tempo de reação: 1 hora.

- Em **P4**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 5%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 60 °C, tempo de reação: 1 hora.

As amostras foram colocadas no micro condensador, e agitadas com auxílio de barras magnéticas. Após a síntese as amostras foram analisadas por IV. Em que o espectro está sendo comparado com o espectro de óleo de soja comercial nas Figuras 21, 22, 23 e 24 (Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1, P2, P3 e P4 (síntese de biodiesel – catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial).

Após a análise, observou-se que os espectros das amostras eram praticamente idênticos ao espectro do óleo de soja, exceto na amostra P4 (vermelho), pois apresentou um pico diferente.

Amostras: P1.1, P1.2, P1.3 e P1.4;

- Em **P1.1**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 1%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1 hora.

- Em **P1.2**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 2%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1 hora.

- Em **P1.3**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 3%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1 hora.

- Em **P1.4**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 5%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1 hora.

As amostras foram colocadas no micro condensador, e agitadas com auxílio de barras magnéticas. Após a síntese as amostras foram analisadas por IV. Em que o espectro está sendo comparado com o espectro de óleo de soja comercial nas Figuras 25, 26, 27 e 28 (Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1.1, P1.2, P1.3 e P1.4 (síntese de biodiesel – catálise heterogênea com (NCMP))

com o óleo de soja comercial), os espectros das amostras e do óleo foram idênticos exceto em P1.1 onde nota-se uma pequena mudança de pico.

Amostras: P1A, P2A, P3A e P4A;

- Em **P1A**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 1%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1:30 hora.

- Em **P2A**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 2%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1:30 hora.

- Em **P3A**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 3%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1:30 hora.

- Em **P4A**, foi sintetizado biodiesel de óleo de soja, utilizando como catalisador o peptóide 5%, razão molar óleo / álcool: 1/6, temperatura: 80 °C, tempo de reação: 1:30 hora.

As amostras foram colocadas no micro condensador, e agitadas com auxílio de barras magnéticas e permaneceram com os mesmos espectros das amostras anteriores exceto em P1A, como mostra o espectro de IV (Figura29).

- **Planejamento – Produção de biodiesel utilizando o catalisador magnético – peptóide (NCMP)**

Para uma melhor efetividade dos resultados, foi elaborado um planejamento experimental 2³, com quatro repetições no ponto central. As reações foram denominadas por PJ1, PJ2, PJ3, PJ4, PJ5, PJ6, PJ7, PJ8, PJ9, PJ10, PJ11, PJ12.

Nesta etapa do trabalho foi utilizado o óleo de soja, o NCMP e metanol. A tabela 2 mostra os parâmetros de síntese que foram feitos.

Tabela 2. Parâmetros de planejamento para síntese do biodiesel.

	-1	0	1
Temperatura	60	80	100
Catalisador	1	5,5	10
álcool	9	13,5	18

Experimento	Temperatura	Catalisador	Óleo: álcool
1	-1	-1	-1
2	-1	-1	1
3	-1	1	-1
4	-1	1	1
5	1	-1	-1
6	1	-1	1
7	1	1	-1
8	1	1	1
9	0	0	0
10	0	0	0
11	0	0	0
12	0	0	0

4.9.3.2 Produção de biodiesel utilizando o catalisador magnético – peptóide (NCMP) e nanopartícula magnética antes da funcionalização.

Como os testes no microssistema não foram bem sucedidos, decidiu-se fazer as reações em um sistema maior utilizando balão de condensação normal. Também foi testada a reação apenas com a nanopartícula de ferro recoberta com grupos NH₂. As reações foram feitas seguindo os parâmetros abaixo (Tabela 3).

Tabela 3. Resumo das Reação de Síntese de Biodiesel

Resumo das Reação de Síntese de Biodiesel							
Reação	Nome da amostra	Tipo de catalisador	Tipo de Óleo	Quantidade de Catalisador(%)	temperatura °C	Razão Molar óleo/metanol	Tempo (hora)
1	Bionano 1	nanopartícula	soja	0.8	60	1/6	1
2	Bionano 2	nanopartícula	soja	5	120	1/9	4
3	Biopeptóide	NCMP	soja	5	120	1/18	4
4	Biopeptóide 2	NCMP	soja	5	120	1/9	4
5	Nanopalma	nanopartícula	palma	5	120	1/9	4
6	Peppalma	NCMP	palma	5	120	1/9	4

Reação 1) Síntese de Biodiesel Utilizando Nanopartícula Magnética com Óleo de soja: Quantidade de Óleo: 5 gramas; Quantidade de Catalisador: 0,8 %; Razão Molar óleo/metanol: 1/6; Temperatura: 60 °C e Tempo: 1 hora.

Reação 2) Síntese de Biodiesel Utilizando Nanopartícula Magnética com Óleo de soja: Quantidade de Óleo: 5 gramas; Quantidade de Catalisador: 5 %; Razão Molar óleo/metanol: 1/9; Temperatura: 120 °C; Tempo:4 horas.

Reação 3) Síntese de Biodiesel Utilizando Peptóide com Óleo de soja: Quantidade de Óleo: 2 gramas; Quantidade de Catalisador: 5%; Razão Molar óleo/metanol: 1/18; Temperatura: 120 °C; Tempo: 4 horas.

Reação 4) Síntese de Biodiesel Utilizando Peptóide com Óleo de soja: Quantidade de Óleo: 2 gramas; Quantidade de Catalisador: 5%; Razão Molar óleo/metanol: 1/9; Temperatura: 120 °C; Tempo: 4 horas.

Reação 5) Síntese de Biodiesel Utilizando Nanopartícula Magnética com Óleo de palma: Quantidade de Óleo: 8 gramas; Quantidade de Catalisador: 5%; Razão Molar óleo/metanol: 1/9 ; Temperatura: 120 °C; Tempo: 4 horas.

Reação 6) Síntese de Biodiesel Utilizando Peptóide com Óleo de palma: Quantidade de Óleo: 8 gramas; Quantidade de Catalisador: 5%; Razão Molar óleo/metanol: 1/9; Temperatura: 120 °C; Tempo: 4 horas.

5. Resultados e Discussão

5.1. Resultados da DRX realizada na NPM e no NCMP

As Figuras 19 e 20 mostram o resultado da DRX para a nanopartícula e do híbrido nanopartícula-peptóide.(NCMP), mostram que os picos são referentes ao grupo espinélio. De acordo com os dados do DRX e a coloração obtida na síntese foi confirmada a estrutura da magnetita.

O tamanho do diâmetro da nanopartícula magnética de óxido de ferro e do peptóide que foram sintetizados para este trabalho são 17,5 nm e 20,14 nm respectivamente.

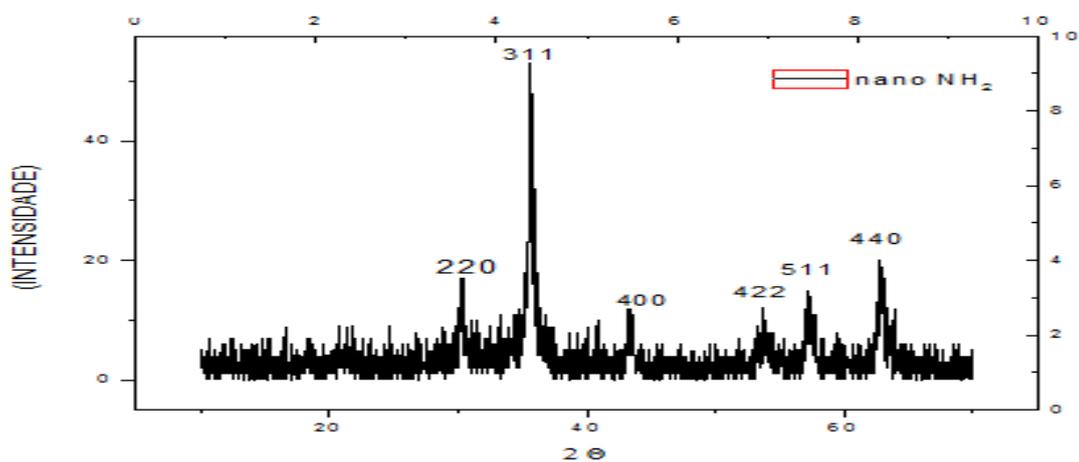


Figura 19. DRX Nanopartícula.

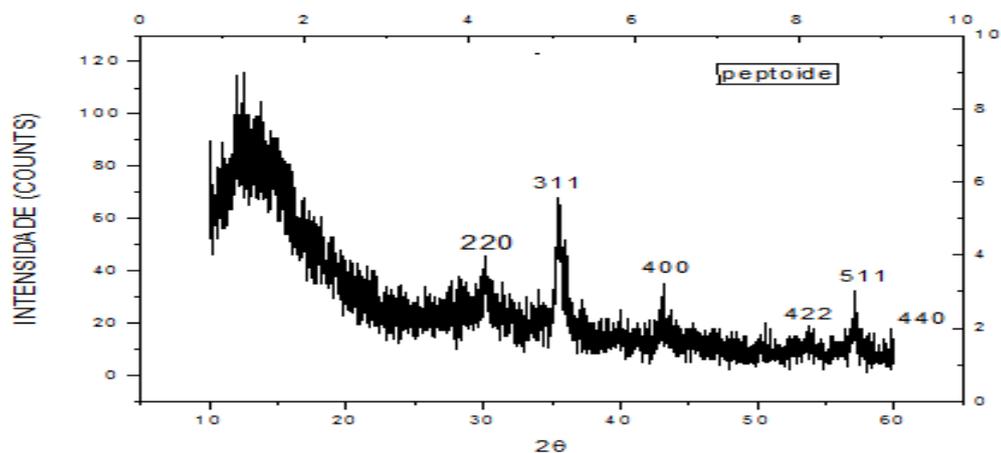


Figura 20. DRX NCMP.

5.2. Resultado do IV realizada na NPM e no NCMP

As principais bandas observadas no espectro da nanopartícula (Figura 21) foram: 2921 cm^{-1} indicando o estiramento da ligação $-\text{CH}_2$ proveniente da dodecilamina, 1616 cm^{-1} a banda referente a presença do grupo NH_2 é indicativa da função amina evidenciando a presença do grupamento amino na nanopartícula e 569 cm^{-1} banda referente às vibrações da ligação de Fe-O (SAKANEL; CARDOSO ; JUNIOR e UEHARA, 2011).

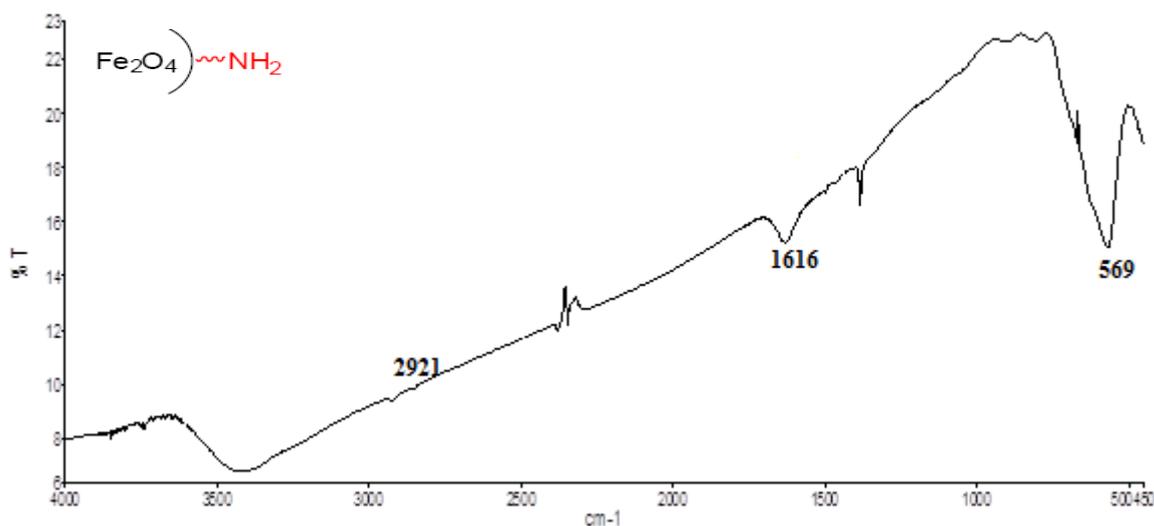


Figura 21. Espectro de Infravermelho da Nanopartícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$).

As principais bandas observadas no espectro do peptóide (Figura 22) foram: 3440 cm^{-1} que está associada à presença de grupos OH, 1615 cm^{-1} referente ao estiramento da ligação C=O – mostrando a incorporação do peptóide à nanopartícula, 1129 cm^{-1} deformação da ligação C-N das ligações amida, 935 cm^{-1} característico da deformação angular da ligação N-H do peptóide e 585 cm^{-1} banda referente às vibrações da ligação de Fe-O.

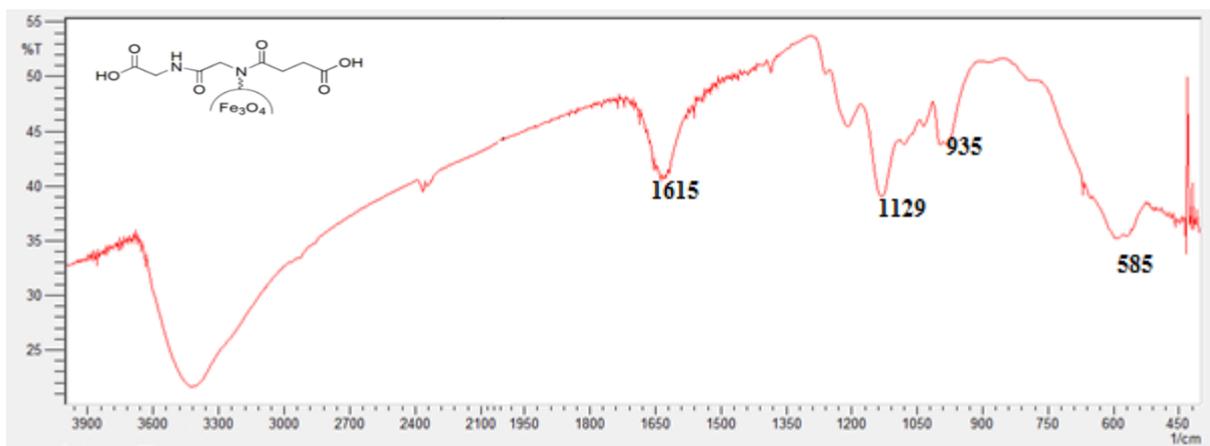


Figura 22. Espectro de Infravermelho do Peptóide.

5.3. Resultados - Índice de acidez do óleo

Para o índice de acidez, os resultados em triplicata desta análise estão na tabela 4 a seguir.

Tabela 4: Resultados da triplicata da análise de índice de acidez.

Results					
Fc		1,1396			
Statistical data					
Method		Fatoração KOH 0,1M			
Number of single determinations		3			
Result name	n	Mean value	s +/-	s rel	
Fc	3	1,1268	0,01126	1,00 %	
Statistics overview					
Index	ID1	Sample number	Sample size	Unit	Fc
1	R1	1	204,72	mg	1,1183
2	R2	2	204,72	mg	1,1226
3	R3	3	204,72	mg	1,1396

Características físico-químicas do óleo de soja de acordo com a legislação estão na Tabela 5 com adaptações.

Tabela 5. Valores de Referência do óleo de soja: The United States Pharmacopeia – USP 27; RDC N°482, de 23/09/1999, da Agência Nacional da Vigilância Sanitária – ANVISA.

ÍNDICES	Unidades	Valores de referência
Peso Específico (25°C)	g/c m ³	0,916 – 0,922
Acidez, óleo refinado	g ácido oleico/100g	< 0,3
Acidez, óleo bruto	g ácido oleico/100g	< 2,0

Tabela 6. Resultados das análises de índice de acidez; densidade e viscosidade.

Óleos	Índice de Acidez mg KOH/grama		Densidade g/cm ³	Viscosidade mm ² /s
Soja	R1 = 0,103	R2 = 2,304	0,91976	31,47
Palma	R1 = 9,442	R2 = 10,136	0,91351	39,768

5.4. Resultados das reações

5.4.1. Resultados das reações nas amostras R1, R2, R3 e R4 (catálise homogênea com KOH e metanol)

As amostras R1, R2 e R3 se mostraram de acordo com as características do biodiesel e as análises de IV (Figura 23) mostram compatibilidade com o IV do biodiesel de óleo de soja catálise homogênea com KOH, exceto R4 em que ocorreu uma mudança de pico. Com isso, o sistema foi revisto e corrigida a possível contaminação.

A presença de longas cadeias carbônicas é verificada pela vibração C-H de alifáticos entre 3000 e 2800 cm^{-1} , e pela deformação C-H em 1515 cm^{-1} e 1463 cm^{-1} . A banda em 1750 cm^{-1} representa o estiramento C=O indicando a presença de éster. As bandas entre 1300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. A presença de mais de quatro carbonos sp^2 conjugado é indicado pela banda correspondente ao movimento tesoura ordenado das ligações C-H em movimento sincronizados entre $750\text{-}700\text{ cm}^{-1}$ (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

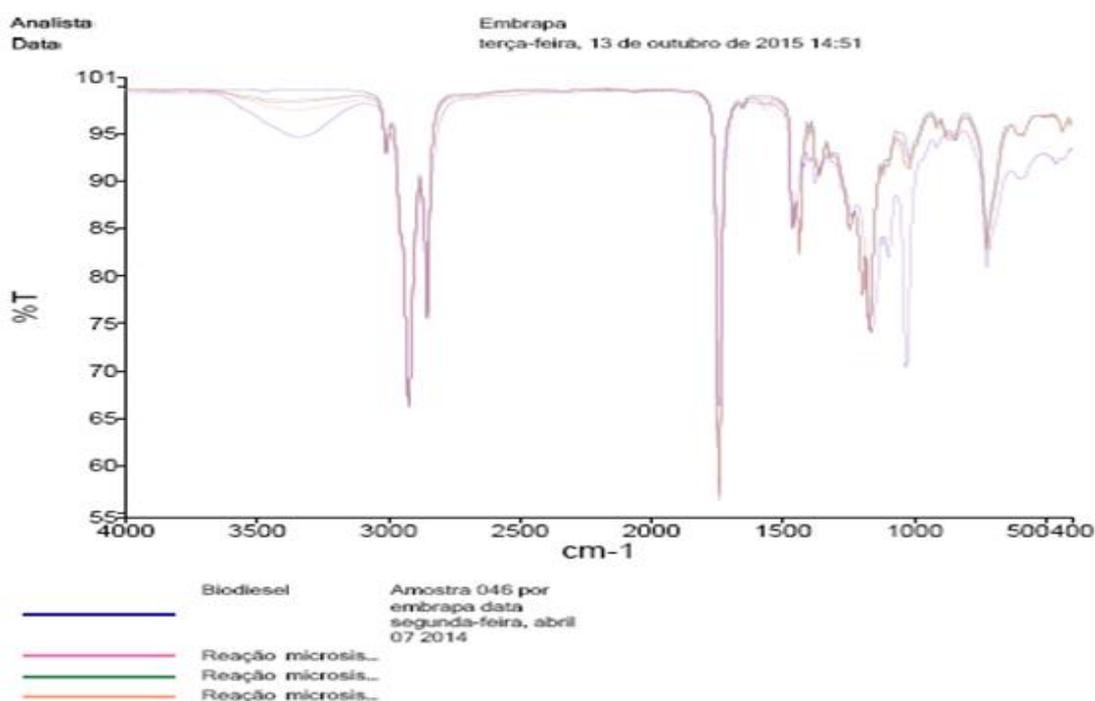


Figura 23. Espectro de infravermelho biodiesel de óleo de soja catálise homogênea com KOH em micro sistema comparada com espectro de infravermelho do biodiesel da base de dados da Embrapa Agroenergia.

O espectro de infravermelho das amostras P1A, P2A, P3A e P4A foram comparadas com espectros de IV do óleo de soja e do biodiesel, e não se mostram compatíveis com o biodiesel e sim com o espectro do óleo de soja, pode se concluir que não houve conversão de éster(biodiesel), chama a atenção para P1A (verde) (Figura 24), que apresentou um pico aproximadamente em 1000 cm^{-1} , e de acordo com SILVERSTEIN e WEBSTER, as bandas entre 1300 cm^{-1} e 950 cm^{-1} são decorrentes do estiramento C-O de ácidos carboxílicos e ésteres. a Tabela 7, demonstra a classe de compostos que cada banda referente ao IV do biodiesel e seus respectivos número de onda e o grupo a que se refere.

Tabela 7. Caracterização de constituintes do biodiesel por FT-IR (SILVERSTEIN e WEBSTER, 2000).

nº de onda (cm^{-1}) (literatura)*	nº de ondas (cm^{-1}) Biodiesel	Grupo característico	Classe dos compostos
3600-3300	3420	O-H	Ácidos carboxílicos, álcoois
3000-2840	3010, 2940, 2821	C-H	Alcanos
1750-1730	1750	C=O	Ester
1500-1400	1485, 1365	C-H	Alcanos
1300-1000	1185, 1054	C-O	Ácidos carboxílicos, esteres
750-700	740	C-H	Carbono sp^2 conjugado

O espectro de infravermelho comparação da síntese de biodiesel catálise heterogênea (NCMP) com o óleo de soja e biodiesel, foi escolhida a amostra P1A

P1A

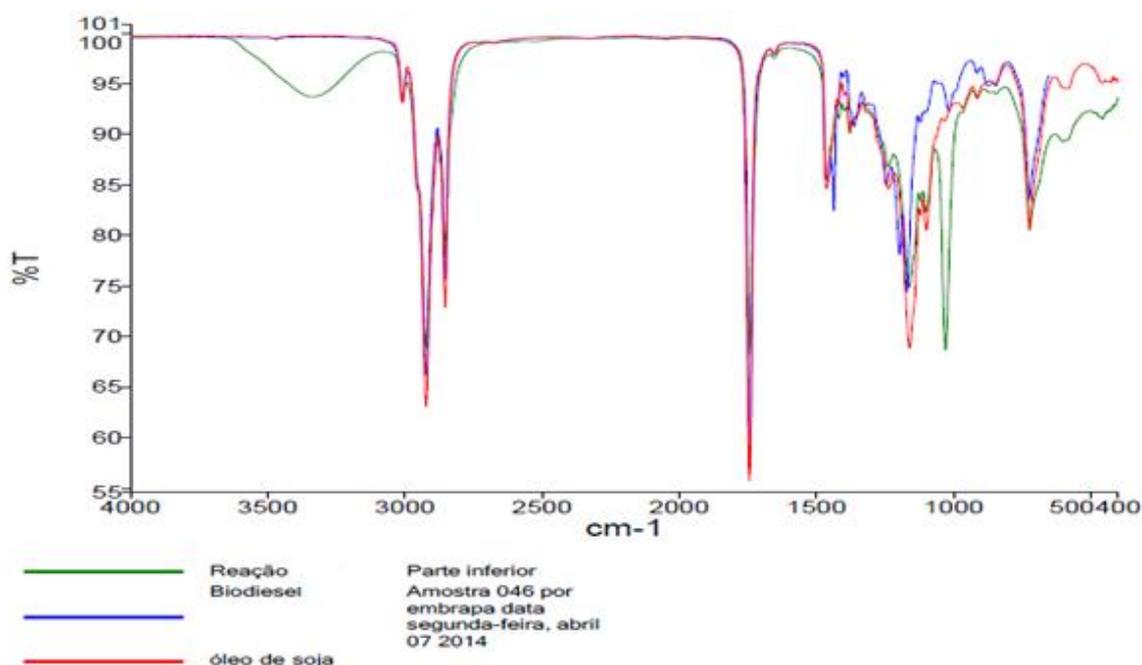


Figura 24. Espectro de infravermelho comparação da síntese de biodiesel catálise heterogênea (NCMP) com o óleo de soja e biodiesel.

Mesmo notando que em algumas amostras ocorreu uma mudança de pico, não foi possível afirmar que se tratava de conversão do óleo em biodiesel. Quando foram comparadas com os espectros do biodiesel da base de dados da Embrapa Agroenergia, observou-se que os IV não eram compatíveis com os do biodiesel e sim com o do óleo de soja. Em anexo estão os IV referentes as reações que foram realizadas. Como estas análises não foram conclusivas, foi elaborado um planejamento de testes, e novas sínteses foram realizadas.

Em seguida, foram realizadas análises de infravermelho e os espectros de IV do biodiesel (catálise heterogênea (NCMP)) com comparação ao IV do óleo de soja e biodiesel da base de dados da Embrapa Agroenergia, realizada em todas as amostras do planejamento, cujo os espectros estão em Anexo, foram denominadas por (PJ1, PJ2, PJ3, PJ4, PJ5, PJ6, PJ7, PJ8, PJ9, PJ10, PJ11, PJ12) Figuras 30, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40 e 41 respectivamente . Em nenhuma das amostras, pode - se afirmar que houve conversão em biodiesel.

Mesmo após o planejamento, as reações não foram bem sucedidas de acordo com as análises de IV. Como os espectros de IV das amostras e do óleo estavam parecidos, optou-se por realizar a caracterização através de análise por HPLC de algumas amostras selecionadas. Os cromatogramas das amostras 1, 2, 3 e PJ8 mostram a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC das seguintes amostras: Amostra 1. Bionano 1; Amostra 2. Bionano 2; Amostra 3. Biopeptóide 1 e Amostra PJ8 - Amostra do planejamento

Cromatogramas do HPLC das Amostras selecionadas que mostram a área em destaque (rosa) referente aos ésteres.

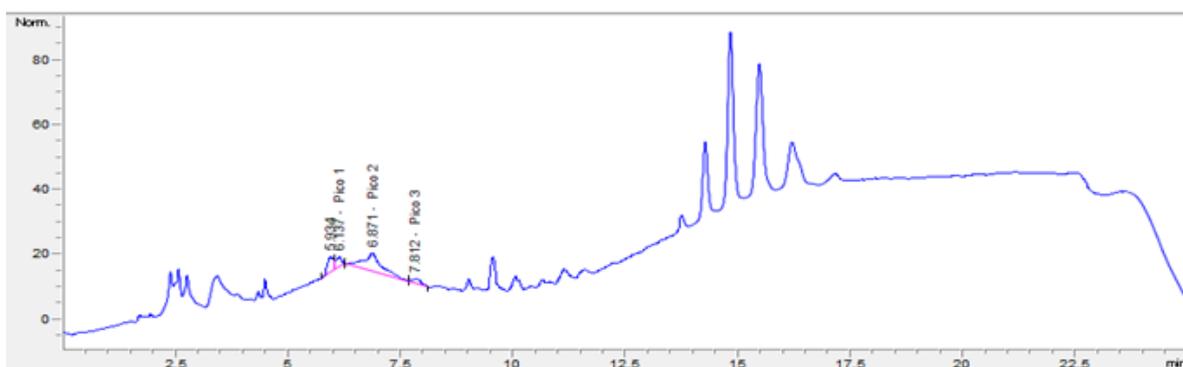


Figura 25. Cromatograma HPLC da amostra bionano 1 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.

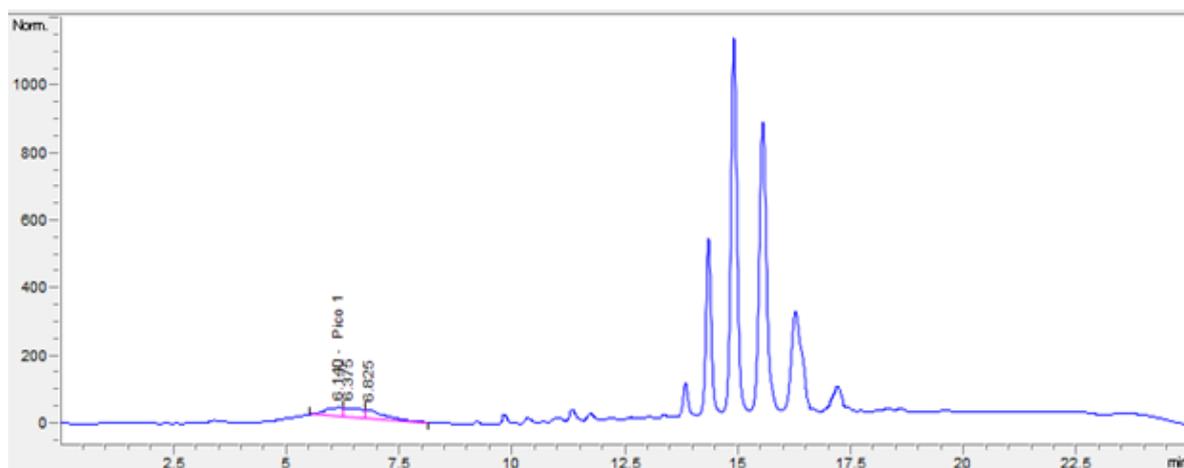


Figura 26. Cromatograma HPLC da amostra bionano 2 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.

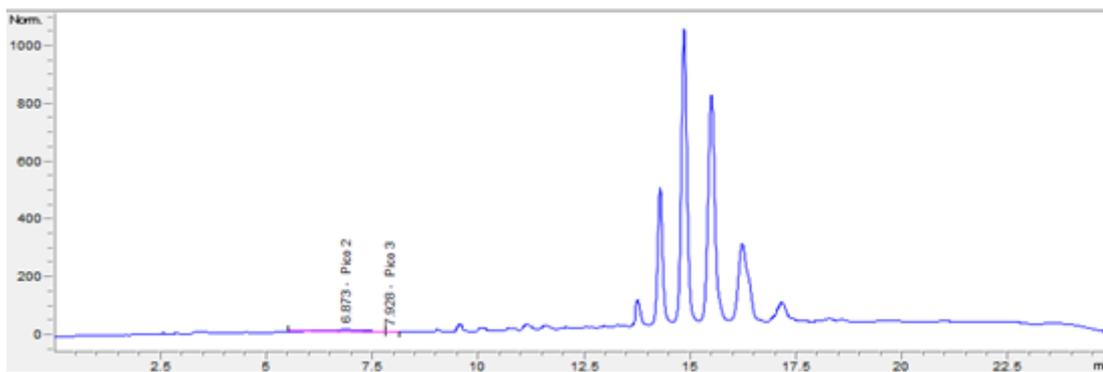


Figura 27. Cromatograma HPLC da amostra Biopeptídeo 1 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.

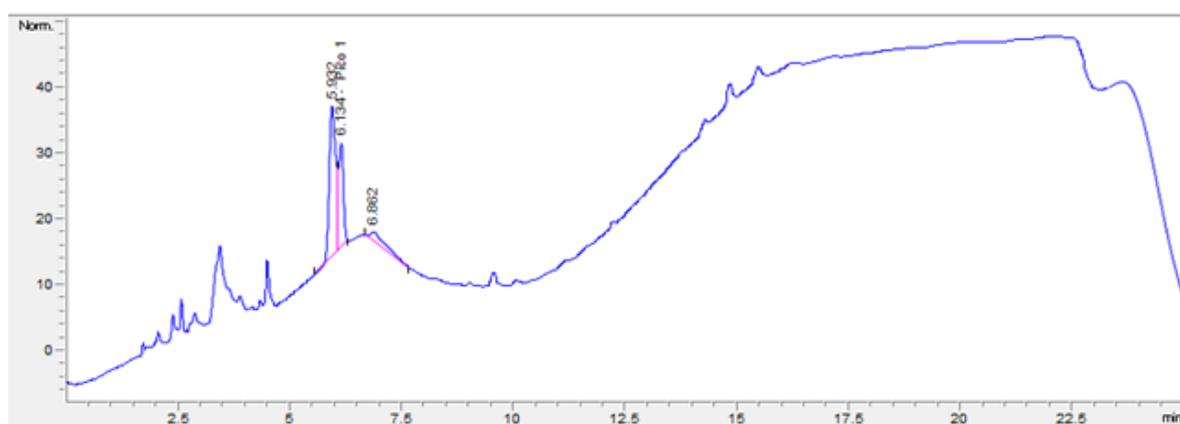


Figura 28. Cromatograma HPLC da amostra PJ8 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.

Através dos espectros de HPLC verificou-se baixíssima conversão de ésteres. As análises das amostras do planejamento com exceção PJ8, não demonstram picos na região de interesse por esse motivo não foi apresentado cada cromatograma de HPLC das amostras que foram analisadas. No anexo estão alguns cromatogramas e mostram que não existem picos na região de ésteres.

A Figura 29 mostra as amostras de biodiesel. Na amostra biopeptídeo 2 (Reação 4), observou-se que ela adquiriu uma cor que não condiz com o óleo usado para sua síntese, neste caso o óleo de soja, que pode ser um indício de oxidação do NCMP. Esta imagem foi feita logo após a síntese, as amostras ainda

não haviam passado por nenhum processo de filtragem, centrifugação ou concentração, a segunda fase que pode ser observada na maioria das amostras trata-se de excesso de metanol e não de glicerina.

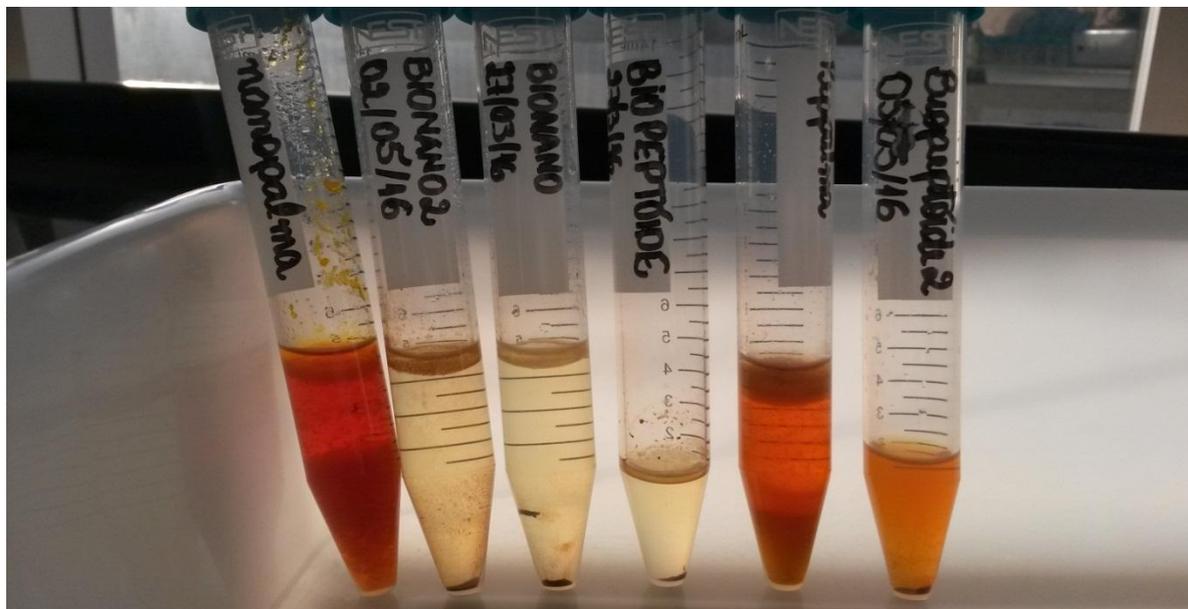


Figura 29. Amostras da síntese com NCMP, óleo de soja e palma sintetizadas em balão de condensação.

Todas as reações foram analisadas por RMN, uma vez que as análises por IV e HPLC não foram conclusivas.

Pelos espectros de RMN das amostras das reações em condições normais, viu-se que o óleo de soja não foi convertido em biodiesel em nenhuma das reações.

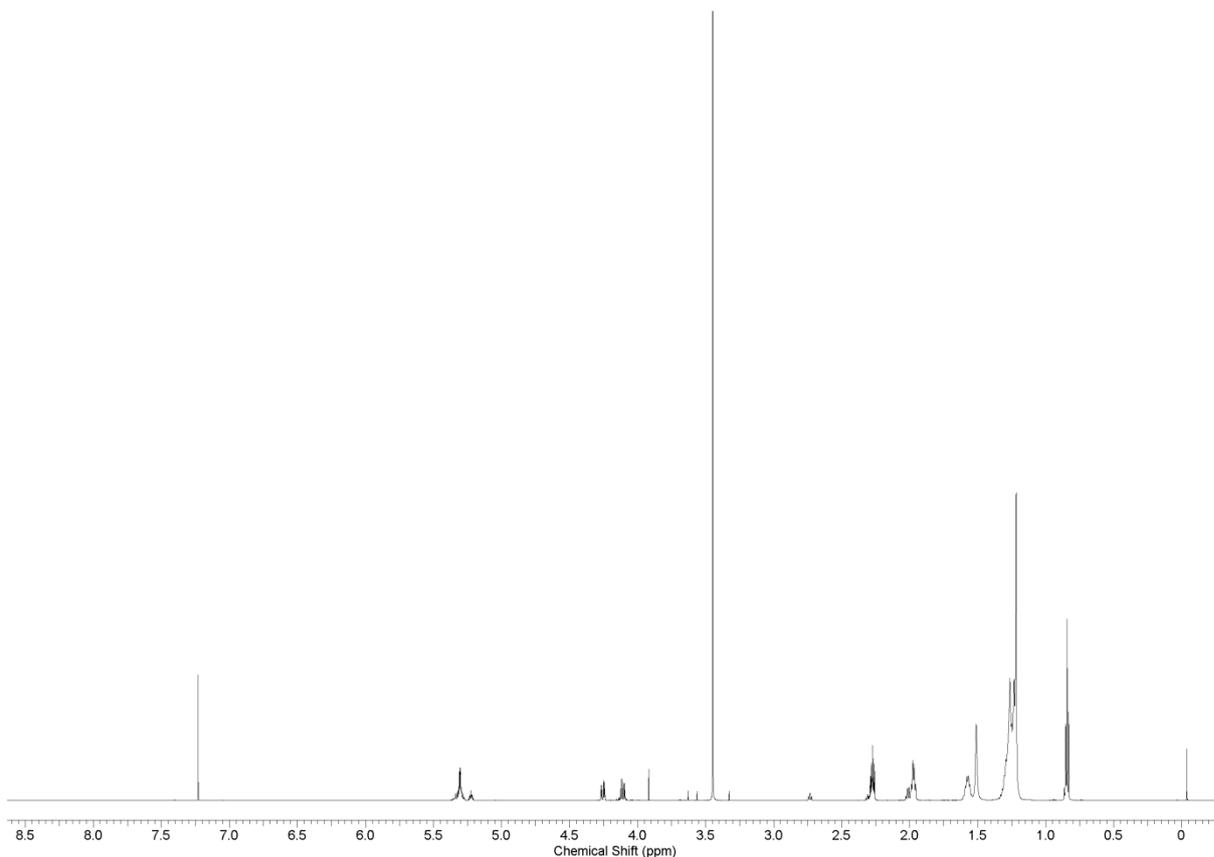


Figura 30. Espectro de H¹ RMN (300 MHz, CDCl₃) da reação 1, Bionano1.

No espectro da reação 1 (Figura 30) nota-se que os picos referentes aos hidrogênios da porção glicerol do óleo ($\delta= 4,11$ e $4,26$ ppm) ainda estão presentes. Além disso não é observado o pico referente à metoxila do biodiesel que, segundo a literatura, (MIYAKE et al, 1998) aparece em $\delta= 3,6$ ppm. O que nos leva à conclusão de que não houve conversão.

O mesmo foi observado nos espectros de RMN das reações 3 e 6, que se encontram no anexo.

Na reação 2 (Figura 31), observou-se um pequeno pico na região de 3,6 ppm, o que pode evidenciar uma pequena conversão do óleo em biodiesel. Pela integração dos picos dos sinais dos hidrogênios do glicerol e da metoxila temos uma razão de 1:0,02.

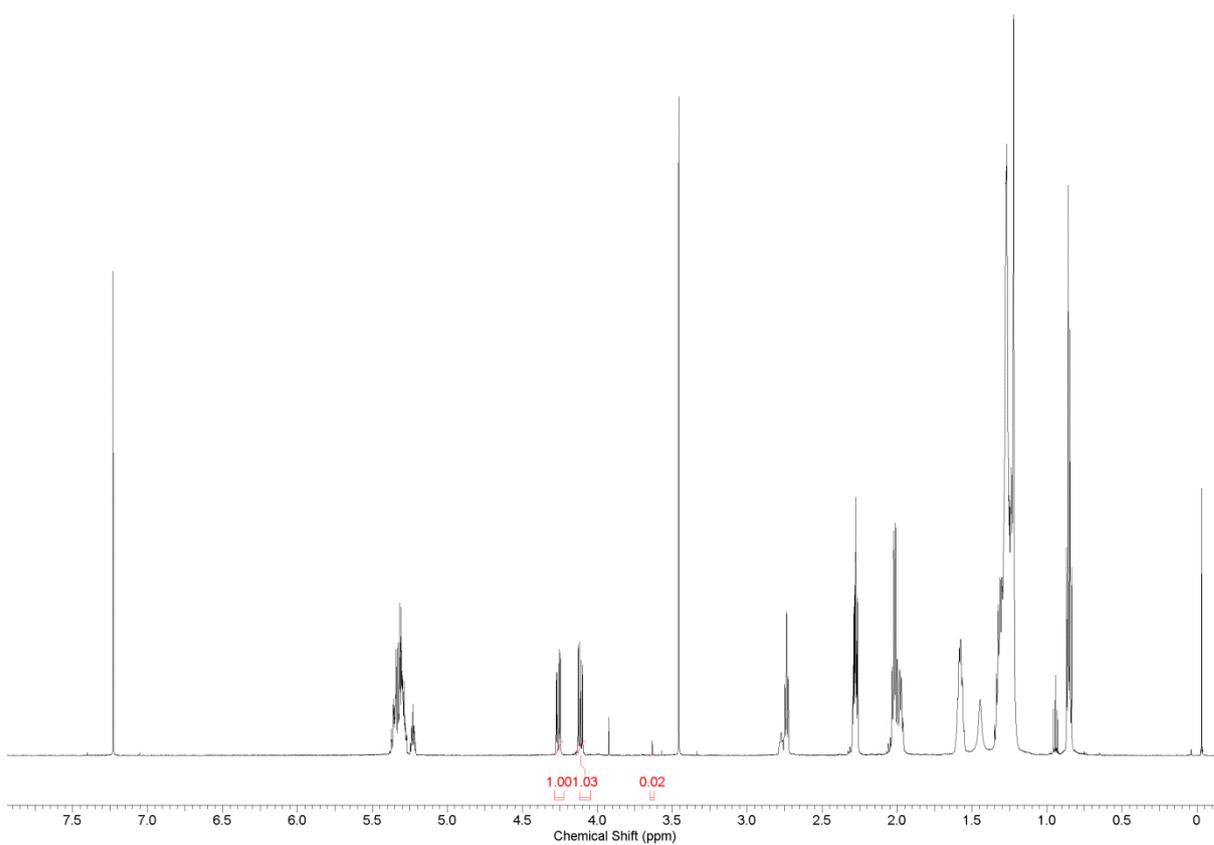


Figura 31. Espectro de H¹ RMN (300 MHz, CDCl₃) da reação 2.

Essa pequena conversão também foi observada no espectro da reação 5, com uma proporção das integrais de 1:0,05 (Figura 32).

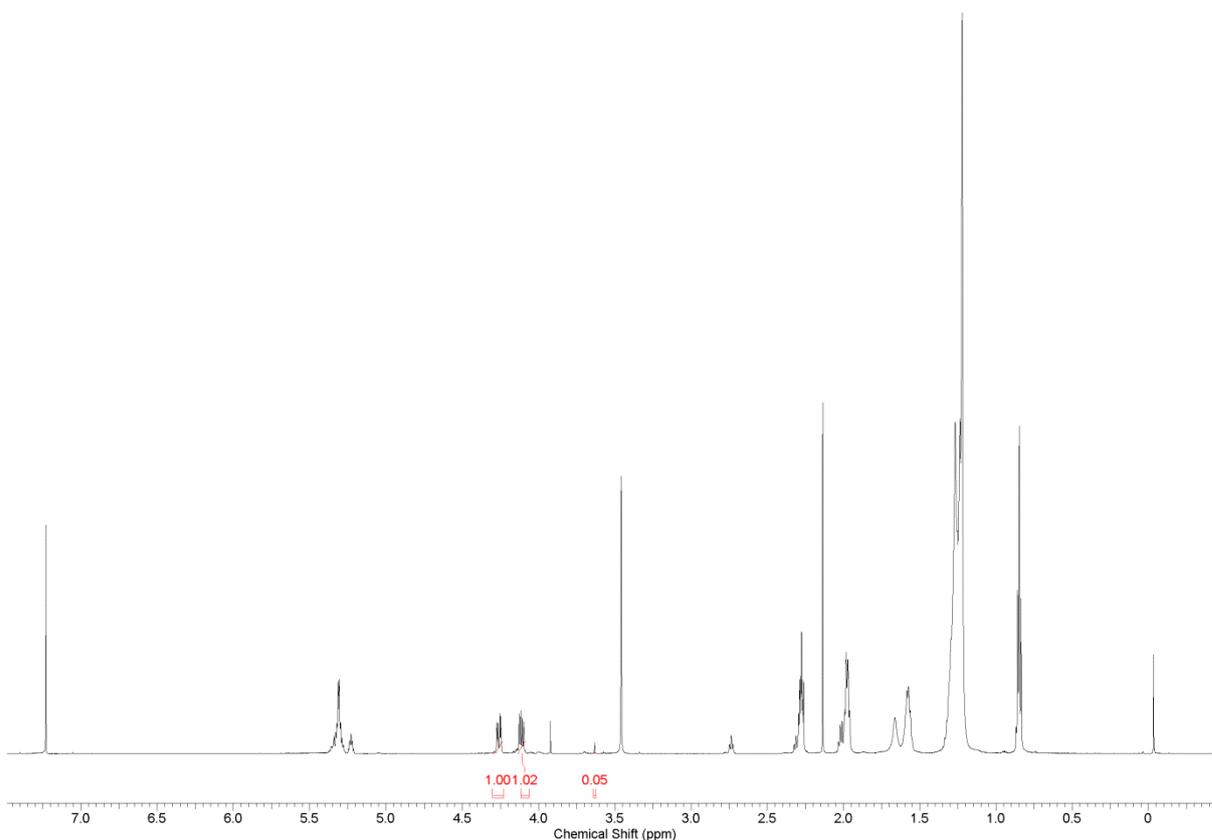


Figura 32. Espectro de H^1 RMN (300 MHz, $CDCl_3$) da reação 5.

5.5. Recuperação do catalisador

Após a síntese de diversas amostras de biodiesel, algumas foram escolhidas para se realizar a recuperação do catalisador. As amostras que foram escolhidas são: PJ1, PJ2, PJ3, PJ8, bionano 1 e biopeptóide 1.

O **NCMP**, foi recuperado com auxílio de um ímã, lavado com acetona por três vezes cada e, seco à T.A.

Com as amostras de NCMP secas, foram realizadas análise de IV utilizando pastilhas de KBr, nas Figuras (33, 34, 35, 36, 37, 38) que são das seguintes amostras de biodiesel: PJ1, PJ2, PJ3, PJ8, bionano 1 e biopeptóide 1 respectivamente. Os espectros de IV mostram que houve mudança nos picos e que o espectro não permanece com as mesmas características e estrutura inicial mostrada nos espectros da nanopáticula e peptóide (Figuras 21 e 22), principalmente nas amostras PJ1, PJ2, PJ3 e PJ8.

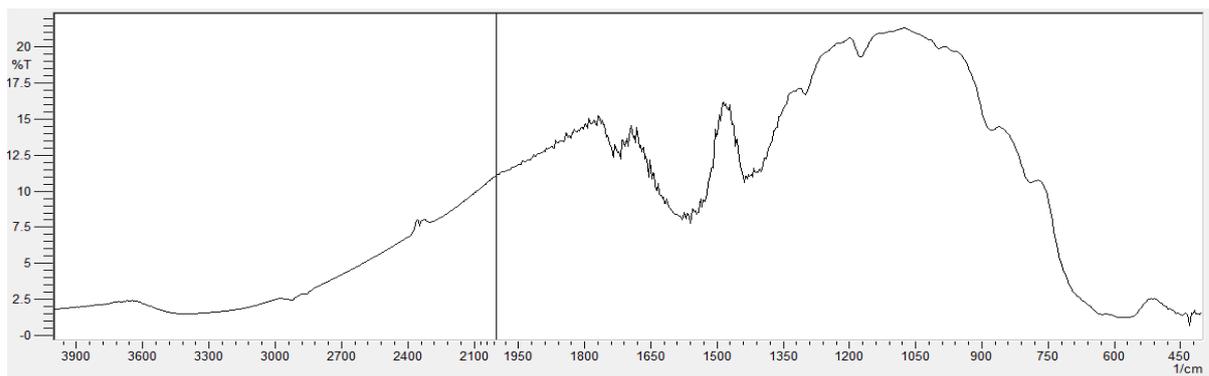


Figura 33. Infravermelho da amostra de resíduo PJ1.

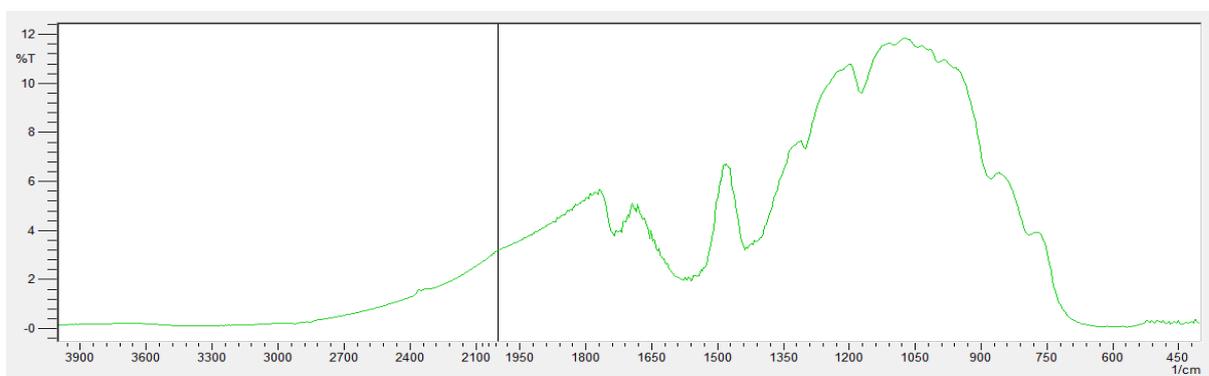


Figura 34. Infravermelho da amostra de resíduo PJ2.

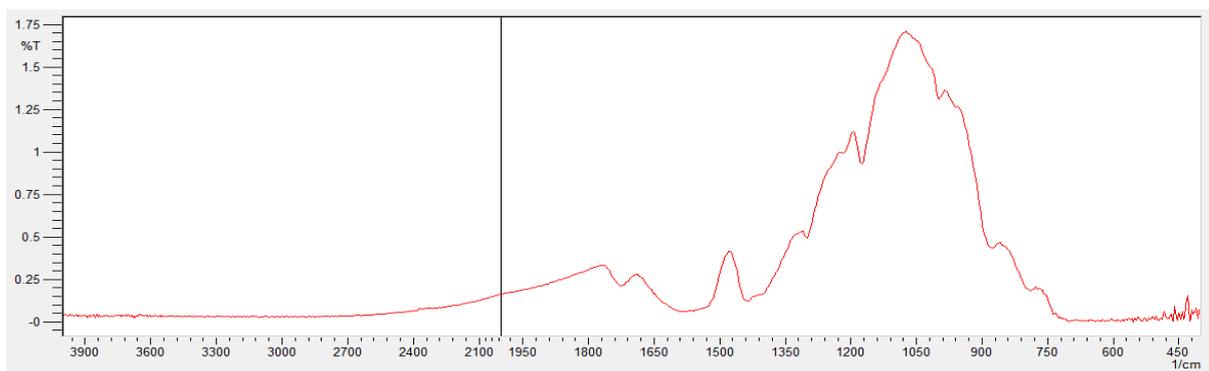


Figura 35. Infravermelho da amostra de resíduo PJ3.

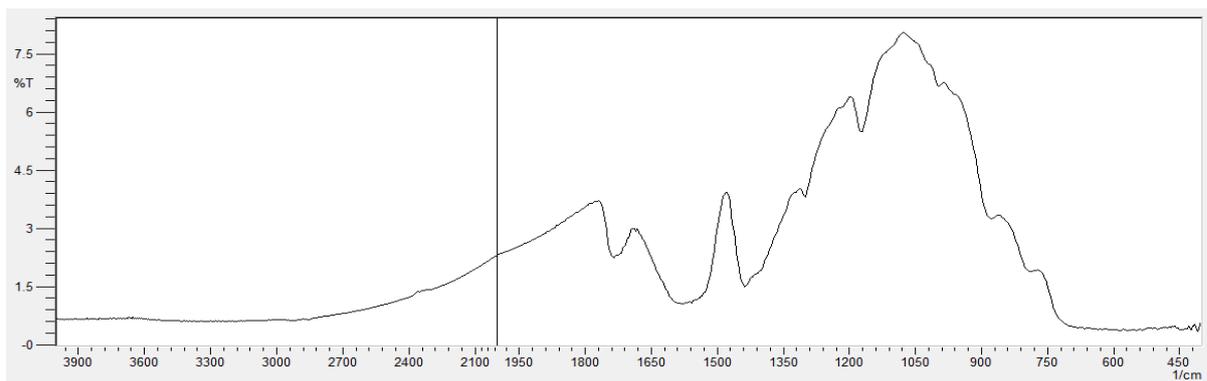


Figura 36. Infravermelho da amostra de resíduo PJ8.

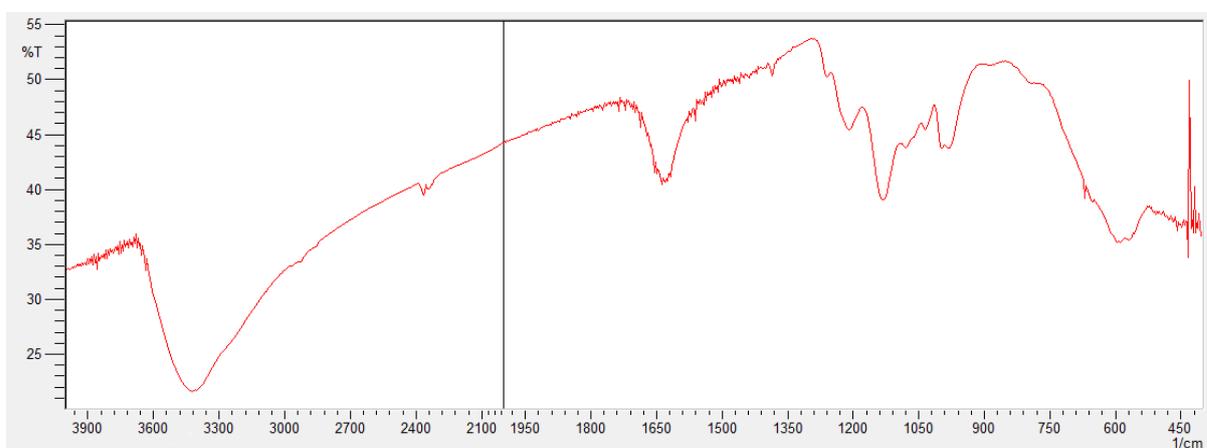


Figura 22. Espectro de Infravermelho do Peptóide.

Os espectros das amostras de bionano 1 e biopeptóide 1 logo abaixo (Figura 37 e 38), estão sendo comparadas com os espectros das (Figura 21 e 22), espectro de infravermelho da nanopartícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$) e espectro de infravermelho do peptóide.

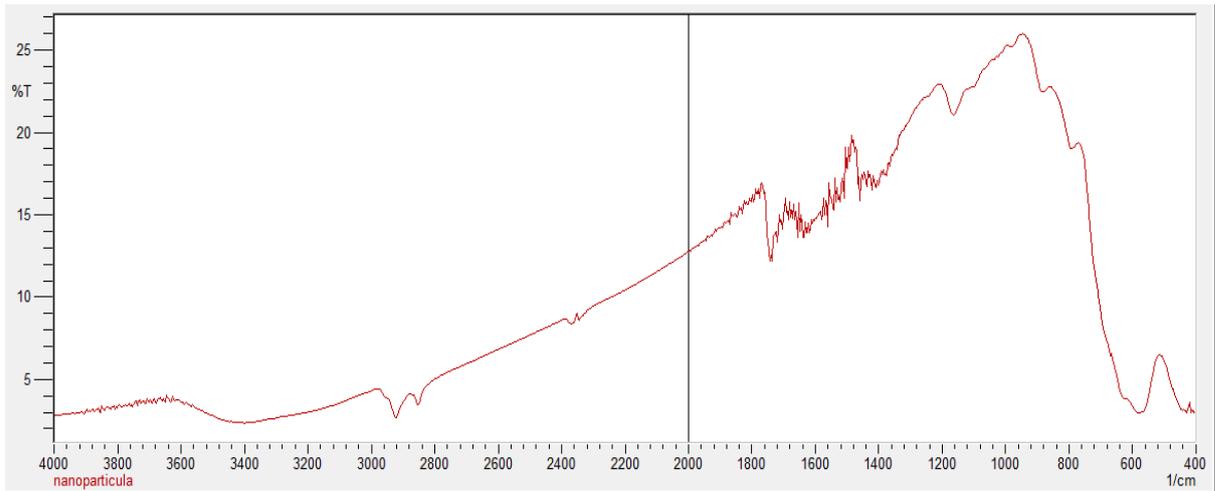


Figura 37. Infravermelho da amostra de resíduo Bionano1.

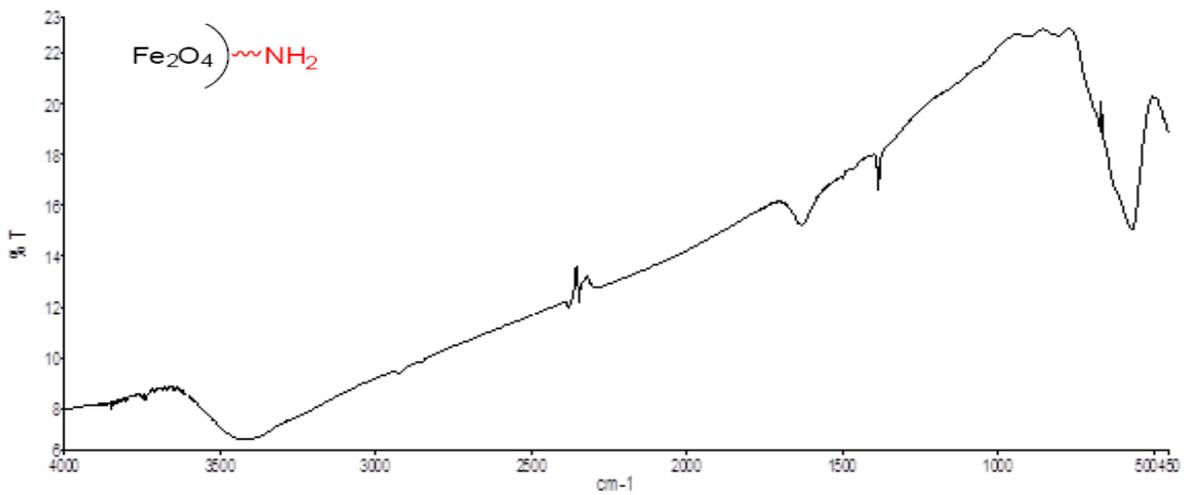


Figura 21. Espectro de Infravermelho da Nanopartícula ($\text{Fe}_3\text{O}_4\text{NH}_2$)

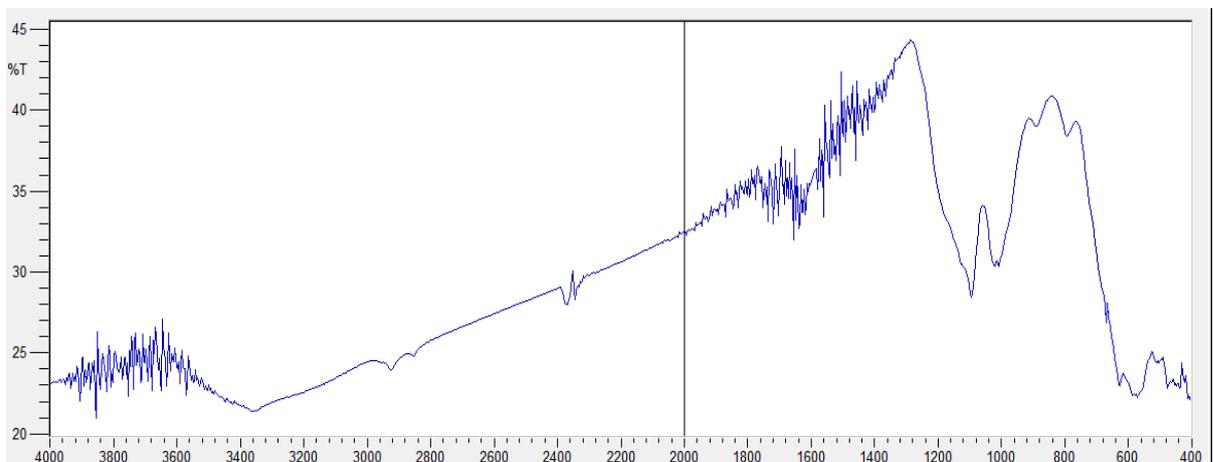


Figura 38. Infravermelho da amostra de resíduo Biopeptóide1.

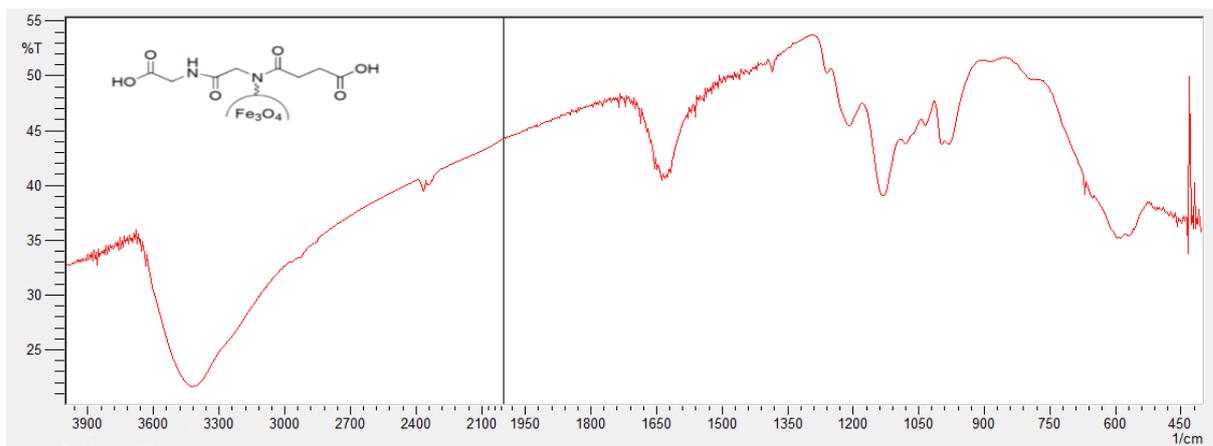


Figura 22. Espectro de Infravermelho do Peptóide.

Não é possível afirmar que após a reação de síntese do biodiesel, o NCMP não tenha sofrido alterações e ou deformações, também não é possível afirmar categoricamente que as tenha sofrido. São necessárias outras análises, repetições e o uso de diferentes metodologias e parâmetros.

Em uma das amostras (Bionano2) observou-se mudança em sua coloração durante a síntese.

6. Conclusão e Perspectivas

O trabalho de pesquisa cujo, o intuito inicial foi sintetizar um híbrido de nanopartícula magnética - peptóide, realizar sua funcionalização através da reação de Ugi, e utilizá-lo como possível catalisador heterogêneo na síntese de biodiesel, permitem concluir que:

A síntese da nanopartícula magnética foi bem sucedida, pois as análises de Difração de raios - X (DRX) e infravermelho (IV), mostraram-se de acordo com a literatura;

A funcionalização da nanopartícula também está de acordo com a literatura, pois suas caracterizações através de análise de Difração de raios - X (DRX) e infravermelho (IV) comprovam tal êxito;

Quando se realizaram as sínteses do biodiesel, foi criado um micro condensador artesanal, em que foram primeiramente realizadas sínteses de catálise homogênea com KOH, visando sua funcionalidade. Pode-se verificar que as reações foram bem sucedidas, pois o espectro de infravermelho mostra a conversão de biodiesel no micro sistema usado, como também se mostrou prático e econômico.

Quanto à síntese do biodiesel utilizando o catalisador NCMP, os resultados mostram:

Fácil recuperação do catalisador – em algumas amostras pode-se retirar o catalisador quase completamente somente com o auxílio de um ímã;

O infravermelho da amostra do catalisador residual mostra algumas mudanças comparadas com o IV inicial, ou seja, o catalisador pode ter reagido no momento da síntese. Em uma das amostras pôde-se constatar uma brusca mudança de cor, que “pode ser” uma provável oxidação na amostra denominada biopeptóide 2, feita com óleo de soja e mostra uma coloração laranjada.

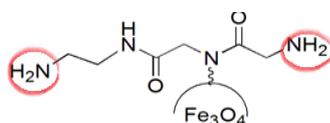
A partir dos dados e resultados experimentais apresentados neste trabalho, pode-se concluir que o catalisador heterogêneo magnético – peptóide que foi usado na síntese do biodiesel de óleo de soja e óleo de palma, mostrou baixa conversão de ésteres nas reações de transesterificação/esterificação, nas condições e parâmetros (temperatura, porcentagem de catalisador, razão molar álcool / óleo e tempo reacional) que foram utilizados neste trabalho.

Seria necessária uma mudança nestes parâmetros, bem como um estudo mais detalhado da estabilidade superficial do peptóide ou a escolha de outros reagentes para sua síntese.

Uma das características que tornam as reações multicomponentes interessantes é a possibilidade de mudança dos reagentes em sua síntese. A reação de Ugi, mostra muitas possibilidades de substituição dos seus reagentes. Com a possibilidade de mudança na superfície da nanopartícula magnética, através do uso de outros reagentes em sua funcionalização pode se tornar possível uma melhor conversão de ésteres.

Salientando que a superfície do catalisador utilizado nesta síntese possui características ácidas em sua funcionalidade e que uma mudança nesta característica, para básica, pode aumentar a possibilidade de uma melhor conversão.

Uma nova possibilidade seria o uso de um peptóide com a superfície ativa básica como o exemplo da estrutura abaixo:



Também podem ser usadas em catalise de outros materiais, para reação de esterificação, craqueamento.

REFERÊNCIAS

< http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_b/hg2m_b.html>

<www.portaleducacao.com.br> acesso em fevereiro de 2016.

Alice, L.; Ruppenthal, J. E.; Beck, R. C. R. ; Revista Ciência e Tecnologia, v.14, n.24/25, p.65-85, jan./dez. 2011- ISSN:1677-9649.

ARAÚJO, J. M. A. Química de alimentos: teoria e prática. Viçosa, Minas Gerais: Ed. UFV, 4ª ed., 2008.

ASTM D 130 - Standard Test Method for Corrosiveness to Copper from Petroleum Products by Copper Strip Test, 2004.

ASTM D 6304 - Standard Test Method for Determination of Water in Petroleum Products, Lubricating Oils, and Additives by Coulometric Karl Fischer Titration, 2007.

ASTM D 6584 - Standard Test Method for Determination of Total Monoglyceride, Total Diglyceride, Total Triglyceride, and Free and Total Glycerin in B-100 Biodiesel Methyl Esters by Gas Chromatography, 2011.

ASTM D 664 - Standard Test Method for Acid Number of Petroleum Products by Potentiometric Titration, 2011.

ASTM D2709 – Water and sediment in middle distillate fuel by centrifuge, 2011.

ASTM D445 – Standard test method for kinematic viscosity of transparent and
Atikis, P.; Físico-Química Fundamentos 3ª Edição, LTC/SA, Rio de Janeiro, 2001, p140.

BAJAJ, B.; MALHOTRA, B. D.; Choi, S. Thin Solid Films. 2010, 519, 1219.

BATALHA P. N. Recentes Avanços em Reações Multicomponentes: Uma Perspectiva Entre os Anos de 2008 e 2011 Rev. Virtual Quim. Vol 4, N°. 1

BENTO, F. M.; GAYLARDE, C.C. Biodeterioration of stored diesel oil: studies in Brazil. International Biodeterioration and Biodegradation, Barking, v. 47, p. 107 -112, 2001.

BENTO, F. M.; GAYLARDE, C.C. Microbial contamination of stored diesel oil. Brazilian Journal of Microbiology, Rio de Janeiro, v. 27, p. 71-75, 1996.

Biodiesel Blends, IASH 2007, the 10th International Conference on Stability, Handling
BRANDÃO, L.F.P; BRAGA, J.W.B; SUAREZ, P.A.Z, Determination of vegetable oils and fats adulterants in diesel oil by high performance liquid chromatography and multivariate methods, J. Chromatogr A, v. 1225, p. 150-157, 2012.

BREWER, M. Identification of precipitate found in depot storage tanks containing Swedish Klass1 B5 fuels, International Congress on Biodiesel, November 2007, Vienna, Austria.

BUCKER, F. Biodeterioração de misturas de diesel e biodiesel e seu controle com biocidas. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Instituto de Ciências Básicas da Saúde. Programa de Pós-Graduação em Microbiologia Agrícola e do Ambiente. Porto Alegre, 2009.

BUCKER, F.; SANTESTEVAN, N. A.; ROESCH, L. F.; JACQUES, R. J. S.; PERALBA, M. C. R.; CAMARGO, F. A. O.; BENTO, F. M. Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil, *International Biodeterioration & Biodegradation*, v. 65, p. 172-178, 2011.

CAVALCANTI, E. H. DE S. Estabilidade do biodiesel e misturas – Abrangência, limitações dos métodos e avaliação e alternativas futuras. *Biodieselbr*, Curitiba, v. 8, p.71-73, 2009.

CERQUEIRA, V.S.; HOLLENBACH, E.B.; MABONI, F.; CAMARGO, F.A.O.; PERALBA, M.C.R.; BENTO, F.M. Bioprospection and selection of bacteria isolated from environments contaminated with petrochemical residues for application in bioremediation. *World Journal of Microbiology and Biotechnology*, v. 28, p. 1203-1222, 2012.

CHAO, Y.; LIU, N.; ZHANG, T.; CHEN, SHULIN. Isolation and characterization of bacteria from engine sludge generated from biodiesel-diesel blends. *Fuel*, v. 89, p. 3358-336, 2009.

COLINS, C. H. Braga, G. L.; Bonato, P. S., eds.; *Fundamentos de Cromatografia*; UNICAMP: Campinas, 2006, cap. 1.

CORGOZINHO, C.N.C. Utilização de Técnicas espectrofluorimétricas na análise de biodiesel e suas misturas com óleo diesel. Tese de doutorado, 2009.

CORGOZINHO, C.N.C.; PASA, V.M.D.; BARBEIRA, P.J.S. Determination of residual oil in diesel oil by spectrofluorimetric and chemometric analysis. *Talanta*. v. 76, 479-484, 2008.

CORMA, A., JORDA, J.L., NAVARRO, M.T., AND REY, F. (1998) *Chem. Commun.*, 1899.

CORMA, A., NEMETH, L.T., RENZ, M., and VALENCIA, S. (2001) *Nature*, 412, 423.

COSTA, H. L. V. ; Design e Síntese de Nanopartículas magnéticas funcionalizadas com peptídeos para a remoção de cromo de resíduos aquosos. 2015. 46 f. 2015. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Faculdade UnB de Planaltina, Universidade de Brasília, 2015). p. 5.)

CULLITY, B. D. Introduction to Magnetic Materials. Addison Wesley: London, 1972.

Cunha, S.S., Aplicação de nanopartículas magnética em hipertermia; Instituto Politécnico de Bragança, Escola Superior de Tecnologia e Gestão, 2014.

CUNHA, S.S.; FERNANDES, J. O.; OLIVEIRA, M.B.P.P. Quantification of free and esterified sterols in Portuguese olive oils by solid-phase extraction and gas chromatography–mass spectrometry. Journal of Chromatography A. v p. 220–227, 2006.

Effect of Biodiesel Impurities on Filterability and Phase Separation from Biodiesel and

EN ISO 12662 - Liquid petroleum products. Determination of contamination in middle distillates.

EN ISO 14103 - Fat and oil derivatives.Fatty acid methyl esters (FAME). Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents, 2011.

EN ISO 14110 - Fat and oil derivatives - Fatty acid methylesters (FAME) - Determination of methanol, 2003.

EN ISO 14112 Fat and oil derivatives - Fatty acid methylesters (FAME) - Determination of oxidation stability (accelerated oxidation test), 2003.

FÁVARO, L.C.L.; MELO, F.L.; AGUILAR-VILDOSO, C.I.; ARAÚJO, W.L.Polyphasic analysis of intraspecific diversity in *Epicoccumnigrum* warrants reclassification into separate species. PLoSiONE, v. 6, e14828, 2011.

Fávaro, L.C.L.; Sebastianes, F.L.S.; Araújo, W.L. (2012) *Epicoccumnigrum* P16, a Sugarcane Endophyte, Produces Antifungal Compounds and Induces RootGrowth. Disponível em:

<<http://www.plosone.org/article/info%3Adoi%2F10.1371%2Fjournal.pone.0036826>>.

FERRARI, R.A.; SOUZA, W.L. Avaliação da Estabilidade Oxidativa de Biodiesel de Óleo de Girassol com Antioxidantes, Quim. Nova, v. 32, p. 106-111, 2009.

FRANCISQUINI, E. ; SCHOENMAKER, J. ; SOUZA, J.A. Nanociência e nanotecnologia Nanopartículas Magnéticas e suas Aplicações <<http://professor.ufabc.edu.br/~joseantonio.souza/wp>

content/uploads/2015/05/Cap%C3%ADulo-14-Nanopart%C3%ADculas-Magn%C3%A9ticas-e-suas-Aplica%C3%A7%C3%B5es.pdf>

GAYLARDE, C.C. Desing, selection and use of biocides. In: Bioextraction and Biodeterioration of metals. The biology of world resources series. Cambridge: Cambridge University Press, v. 10, p. 327-361, 1995.

GERPEN, J. V., SHANKS, B., PRUSZKO, R., CLEMENTS, D., KNOTHE, G. Biodiesel Production Technology, 2004.

GOMEZ-ALVAREZ V, TEAL TK, SCHMIDT TM. Systematic artifacts in metagenomes from complex microbial communities. ISME J 3: 1314–1317, 2009.

HANNA, M.A; 1999, MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006.

HUSON DH, MITRA S, RUSCHEWEYH H-J, WEBER N, SCHUSTER SC. Integrative analysis of environmental sequences using MEGAN4. Genome Res 21: 1552–1560, 2011.

HUSON, D.H.; AUCH, A.F.; QI, J.; SCHUSTER, S.C.MEGAN analysis of metagenomic data. Genome Res.v. 17, p. 377-386, 2007.

INSTITUTE OF PETROLEUM. 2007. Guidelines for the investigation of the microbial content of petroleum fuels and for the implementation of avoidance and remedial strategy, 2nd ed. The Energy Institute, London, United Kingdom.

Instituto Adolfo Lutz, 2008 p. 1020 versão eletrônica.

JIA, X.; CHEN, D.; JIAO, X.; ZHAI, S. Chem. Commun. 8 (2009) 968.

JUAN; ZHANG; YARMO, 2007; MARCHETTI; ERRAZU, 2008; XU et al., 2008.

KNOTHE, G. Some aspects of biodiesel oxidative stability. Fuel Process Technol, v. 88, p. 669-677, 2007.

KURTZMAN, C.P.; ROBNETT, C.J. Identification and phylogeny of ascomycetous yeasts from analysis of nuclear large subunit (26S) ribosomal DNA partial sequences. Antonie van Leeuwenhoek, v. 73, p. 331–371, 1998.

LANE, D.J. 16S/23S rRNA sequencing. In: Nucleic acid techniques in bacterial systematics. Stackebrandt, E., and Goodfellow, M., eds., John Wiley and Sons, New York, NY, p. 115-175, 1999.

LEE, I.; PFALZGRAF, L.M.; POPPE, G.B.; POWERS, E.; HAINES, T. The Role of Sterol Glucosides on Filter Plugging, Biodiesel Magazine, April 2007.

LOBO, I. P.; FERREIRA, S. L. C.; CRUZ, R. S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. Química Nova, São Paulo, v. 32, P. 1596-1608, 2009.

MAGALHÃES, F.; Síntese e Caracterização de Óxidos de Ferro e Compósitos para Aplicações no Tratamento Redox de Efluentes Aquosos- Universidade Federal de Minas Gerais, Instituto de Ciências Exatas Departamento de Química, Belo Horizonte, 2008 p.10-11.

MARCHETTI, D.M.; SCHRUTH, C.A.; DURKIN, M.S.; PARKER, R.B.; KODNER, C.T.; BERTHIAUME, R. MORALES, A.E. et al. Comparative metatranscriptomics identifies molecular bases for the physiological responses of phytoplankton to varying iron availability, Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A. 109 (2012) E317–E325.

MARGULIES, M.; M.; EGHOLM, W. E.; ALTMAN, S.; ATTIYA, J. S.; BADER, L. A.; BEMBEN, L.A.; et al.. Genome sequencing in microfabricated high-density picolitre reactors. Nature. v. 437, p. 376–380, 2005.

MARQUES, M. V.; BISOL, T. B.; SA, M. M.. Reações multicomponentes de Biginelli e de Mannich nas aulas de química orgânica experimental: uma abordagem didática de conceitos da química verde. Quím. Nova, São Paulo , v. 35, n. 8, 2012

MARQUES, M. V.; SILVA, C. F. G.; NACIUK, F. F.; FONTOURA, L. A. M.; *Analytica* 2008, 33, 72.

MAYER, C. R.; NEVEU, S.; CABUIL, V. A. *Angew. New J. Chem.* 2002, 41, 501-501.
MEHER, I. C.; VIDYA SAGAR, D.; NAIK, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. *Renowable&sustainable energy review*, v.10, p. 248-268, 2006.

Meher, L.C; Sagar, D.V; Naik, S.N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review.

MITRA, S.;RUPEK, P.; DANIEL C RICHTER, D.C.;URICH,T.;GILBERT, J.A.;MEYER,F;WILKE, A. ;D.H.H. Functional analysis of metagenomes and metatranscriptomes using SEED and KEGG. *BMC Bioinformatics*, v. 12,(S21, 2011.

MIYAKE, Y.; YOKOMIZO, K.; MATSUZAKI, N. 1998. Rapid Determination of Iodine Value by H-1 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, *Journal of the American Oil Chemists Society*, 75: 15-19.

MORAIS, P. C.; SILVA, L. P.; AZEVEDO, R. B.; SILVA, A. M. L.; LIMA, E. C. D.; synthesis and characterization of size-controlled cobalto-ferrite based ionic ferrofluids. J. Magn. Mater. v. 255, p. 37-40, 2001.

MORETTO, E; FETT, R. Tecnologia de óleos Vegetais e Gorduras Vegetais na Indústria de Alimentos. São Paulo: Varela, (1998).

MOSHFEGH, A.Z. - Journal of Physics D: Applied Physics, 2009.

MUYZER, G.& STAMS,A.J.M.The ecology and biotechnology of sulphate-reducing bacteria. Nat Rev Microbiol, v.6, p. 441–454, 2008.

Mycobank. Disponível em: < <http://pt.mycobank.org/?Lang=Por>>.

nanotecnologia. Quimica Nova, 2005.

National Center for Biotechnology Information, Disponível em < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/>>.

NBR 14065 - Destilados de petróleo e óleos viscosos - Determinação da massa específica e da densidade relativa pelo densímetro digital, 2013.

NBR 14359 - Produtos de petróleo e biodiesel — Determinação da corrosividade — Método da lâmina de cobre, 2013.

NBR 14954 – Combustível destilado – Determinação da aparência, 2011.

NBR 15568 - Determinação em concentração de biodiesel em óleo diesel por espectrometria na região do infravermelho médio, 2008.

NBR 15995 – Biodiesel – Determinação da contaminação total, 2011.

OLIVEIRA, F.C.C.; BRANDÃO, C.R.R; RAMALHO, H.F.; COSTA, L.A.F; SUAREZ, P.A.Z.; RUBIM, J.C. Adulteration of diesel/biodiesel blends by vegetable oil as determined by fourier transform (FT) near infrared spectrometry and FT-raman spectroscopy. Analytica Chimica Acta. v. 587,194-199, 2007.

opaque liquids (and calculation of dynamic viscosity), 2006.

OTERA, J.; NISHIKIDO,J - Esterification: Methods, Reactions, 2010 - Wiley Online Library.Chapter 1. Reaction of Alcohols with Carboxylic Acids and their Derivatives. Prof.,Dr.Junzo Otera; Dr. Joji Nishikido 2.Published Online: 2 FEB 2010. DOI: 10.1002/9783527627622

PFALTZGRAF, L.; LEE, I.; FOSTER J.; POPPE, G. The Effect of Minor Components on the Cloud Point and Filterability, Biodiesel Magazine, November, 2007.

PINTO, A. C.; GUARIEIRO, L. L.; 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. 2005, 16, 1313.

PLANK, C.; LORBEER, E. On-line liquid chromatography-gas chromatography for the analysis of free and esterified sterols in vegetable oil methylesters used as diesel fuel substitutes. Journal of Chromatography A, v. 683, p. 95-104, (1994).

PRUESSE E, QUAST C, KNITTEL K, FUCHS BM, LUDWIG W, PEPLIES Jr et al. SILVA: a comprehensive online resource for quality checked and aligned ribosomal RNA sequence data compatible with ARB. Nucleic Acids Res 35: 7188–7196, 2007.

quantification by partial least squares-attenuated total reflection-fourier transformed infrared spectroscopy(PLS/ATR-FTIR) Energy & Fuels. v.23, 4143–4148, 2009.

QUESSADA, T. P. ; BARBOSA GUEDES, C. L. ; , BORSATO, D. ; GAZZONI , B. F. ; GALÃO, O. F. ; Obtenção De Biodiesel A Partir De Óleo De Soja E Milho Utilizando Catalisadores Básicos e Catalisador Ácido<
<http://www.conhecer.org.br/enciclop/2010c/obtencao.pdf>> acesso em 27 de maio de 2016.

REDA, S. Y.; CARNEIRO, P. I. B.; Analytica 2007, 27, 60.

REJANDRAN, M.; PULLAR, R. C.; BHATTACHARYA, A. K.; DAS, D.; CHINTALAPUD, S. N.; MANJUDAR, C. K. Magnetic properties of nanocrystalline CoFe₂O₄ powders prepared at room temperature: variation with crystallite size. J. Magn. Mater. V232, p. 71-73, 2001.

Resolução ANP N° 65, de 09.12.2011. Disponível em: <
http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2011/dezembro/ranp%2065%20-%202011.xml>.

Resolução ANP N° 14, de 11.05.2012. Disponível em: <
[http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates\\$3.0](http://nxt.anp.gov.br/nxt/gateway.dll/leg/resolucoes_anp/2012/maio/ranp%2014%20-%202012.xml?fn=document-frameset.htm&f=templates$3.0)>.

Ribosomal Database Project. Disponível em: < <http://rdp.cme.msu.edu/>>

RONDINONE, A. J.; SAMIA, A. C. S.; ZHANG, Z. J.; A chemometric approach for predicting the size of magnetic spinel ferrite nanoparticles. J. Phys. Chem. B, v 104, p 7919-7922, 2000.

SAFARIKOVA M, SAFARIK I. The application of magnetic techniques in biosciences. 1999;194:108–112. doi: 10.1016/S0304-8853(98)00566-6.

SANDERS JG; BEINART RA; STEWART FJ; DELONG EF; GIRGUIS PR. Metatranscriptomics reveal differences in in situ energy and nitrogen metabolism among hydrothermal vent snail symbionts. *ISME Journal* 7(8):1556-67, 2013.

SCHIPPERS, A.; NERETIN, L. N. Quantification of microbial communities in near-surface and deeply buried marine sediments on the Peru continental margin using real-time PCR. *Environ. Microbiol.* v. 8, p. 1251–1260, 2006.

SCHLOSS, P.D.; HANDELSMAN, J. Introducing DOTUR, a computer program for defining operational taxonomic units and estimating species richness. *Applied and Environmental Microbiology*, v. 71, p.1501–1506, 2006.

SELVIDGE, C.; BLUMENSHINE, S.; CAMPBELL, K. DOWELL, C.; STOLIS, J.

SHAY, E.G. Diesel fuel from vegetable oil: status and opportunities. *Biomass Bioenergy*, v.4, p.227-242, 1993.

SIEGERT, N. Microbial Contamination in Diesel Fuel – Are new problems arising from biodiesel blends? In: IASH 2009- 11th International Conference on Stability, Handling and Use of Liquid Fuels, Prague, Czech Republic, 18-22, October, 2009.

SILVERSTEIN, R. M., WEBSTER, F. X., Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos, 6^a. ed. LTC Livros Técnicos e Científicos, Rio de Janeiro, 2000.

SIQUEIRA, E.G. Desenvolvimento de uma nova metodologia para funcionalização de nanopartículas magnéticas com peptídeos. 2014. 44 f. 2014. Dissertação (Mestrado em Ciências de Materiais), Faculdade UnB de Planaltina, Universidade de Brasília, 2014). p. 4 - 7.)

SOARES, I.P; REZENDE, T.F.; FORTES, I.C.P. Study of the behavior changes in physical-chemistry properties of diesel/biodiesel (B2) mixtures with residual oil and its SOARES, I.P; REZENDE, T.F.; RENZO, C.S.; CASTRO, E.V.R.; FORTES, I.C.P. Multivariate calibration by variable selection for blends of raw soybean oil/biodiesel from different sources using fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) spectra data. *Energy & Fuels*. v.22, 2079–2083, 2008.

SOARES, I.P; RUSSO, R.M.O.; PRATES, R.G.D.; AUGUSTI, R.; FORTES, I.C.P. PASA, V.M.D. Avaliação da eficiência das técnicas ESI-MS e ATR/FTIR na

determinação de BX com querosene e óleo residual. *Química Nova*. v. 34, 1439-1442, 2011.

SØRENSEN, G.; PEDERSEN, D.V.; NØRGAARD, A.K.; SØRENSEN, K.B.; Nygaard, S.D. Microbial growth studies in biodiesel blends. *Bioresource Technology* v. 102, p. 5259–5264, 2011.

SRIVASTA, A.; PRASAD, R. Triglycerides – based diesel fuels . *Renew Sustain Energy*, v. 4, p. 111-133, 2000.

SRIVASTAVA, A. et al. (2000) Pep3p/Pep5p complex: a putative docking factor at multiple steps of vesicular transport to the vacuole of *Saccharomyces cerevisiae*. *Genetics* 156(1):105-22.

SUPPES et al. (2004); Oil Catalyst Reference Soybean Zeolite . *Metals (Ti, Si) Jatropha curcas Calcium oxide* Zhu et al. 2006.

Toma, H.E.; Interfaces e organização da pesquisa no Brasil: da química à nanotecnologia *Quím. Nova* vol.28 suppl.0 São Paulo Nov./Dec. 2005; <<http://dx.doi.org/10.1590/S0100-40422005000700010>>

TRISTÃO, J. C. Materiais nanoestruturados magnéticos à base de ferro recobertos por carbono: síntese, caracterização e aplicações / Juliana Cristina Tristão. 2010. xi, 153 f. : il. Tese (doutorado) – Universidade Federal de Minas Gerais.

TUCSON, A.Z, and Use of Liquid Fuels, October 5-11, 2007.

UGI, I.; MEYR, R.; FETZER, U.; STEINBRUCKNER, C. *Angew, Chem*. 1959, 71, 386.

VASCONCELOS, E. V. ; DANTAS, J ; SILVA, A. S. ; PEREIRA, K.R. O. ; COSTA, A.C.F.M. ; Uso de Nanopartícula Magnética como Catalisador para Obtenção de Biodiesel; *Revista Expopep*, V.1, N°1, P.1, NOV. 2014

VERCILLO O. E.; ANDRADE C. K. Z.; WESJOHANN L. A. *Org. Lett*. 2008, 10, 205-208.

VERCILLO, O. E. Reações Ugi Na construção de ciclopentóides: Síntese de um provável inibidor do complexo Tat/TAR do vírus HIV-1. 2007. 191f. Tese (Doutorado em Química) – Instituto de Química da Universidade de Brasília, Brasília, 2007.

VERWEY, E. J. W. *Nature*. 1939,144, 327.

VINHADO, F.S.; OLIVEIRA, B.N.L.B; BRANDÃO, L.F.P, Methodology for determination of vegetable oils in diesel by capillary gas chromatography, Br J Anal Chem, v. 9, p. 388-392, 2013.

WHITE, J;GILBERT, J.;HILL, G.;HILL, E.;HUSE, S.M.;WEIGHTMAN, A.J.; MAHENTHIRALINGAM, E. Culture-independent analysis of bacterial fuel contamination provides insight into the level of concordance with the standard industry practice of aerobic cultivation. Appl. Environ. Microbiol. v.77, p.4527-4538, 2011.

WHITE, T.J.; BRUNS, T.; LEE, S.; TAYLOR, J.W. Amplification and direct sequencing of fungal ribosomal RNA genes for phylogeneticsIn: PCR Protocols: A Guide to Methods and Applications, eds. Innis, M. A., D. H. Gelfand, J. J. Sninsky, and T. J. White. Academic Press, Inc., New York, p. 315-322,1990 <www.crq4.org.br/sms/files/file/analisedealimentosial_2008.pdf>

YEMANSHOVA, A.N. Biodeterioration of crude oil and oil derived products: a review. Reviews in Environmental Science and Biotechnology, Dordrecht, v. 6, p 315-337, 2007.

YOUSSEF, N; SHEIK, C. S.; KRUMHOLZ, L. R.; NAJAR, F. Z.; ROE, B. A.; ELSHAHED; M. S. Comparison of Species Richness Estimates Obtained Using Nearly Complete Fragments and Simulated Pyrosequencing-Generated Fragments in 16S rRNA Gene-Based Environmental Surveys Applied and Environmental Microbiology. v. 75, p. 5227–5236, 2009.

ZIMMER, A.; CAZAROLLI, J.; TEIXEIRA, R.M.; VISCARDI, S.L.C.; CAVALCANTI, E.S.H.; GERBASE, A.E.; FERRÃO, M.F.; PIATNICKI, C.M.S.; BENTO, F.M. Monitoring of efficacy of antimicrobial products during 60 days storage simulation of diesel (B0), biodiesel (B100) and blends (B7 and B10). Fuel, v. 112, p. 153-162, 2013.

ANEXOS

P1

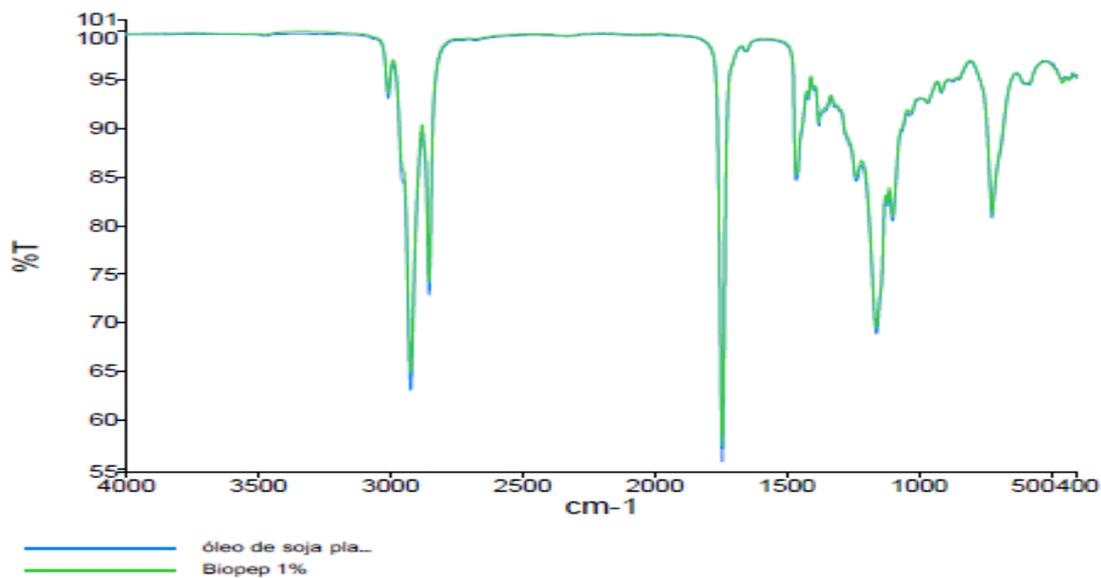


Figura 39. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.

P2

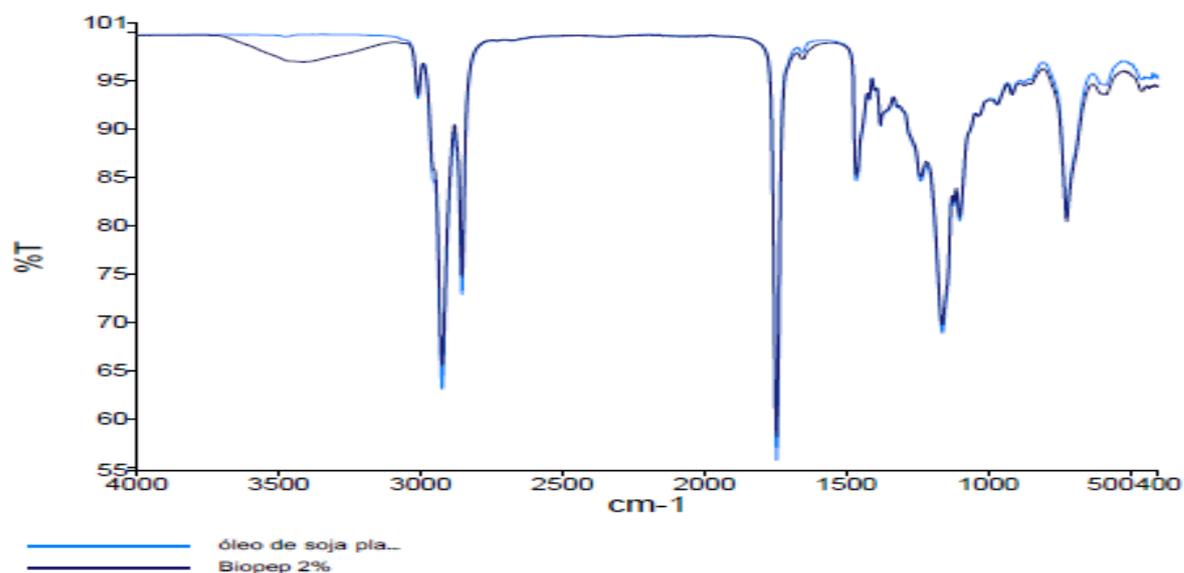


Figura 40. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P2 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.

P3

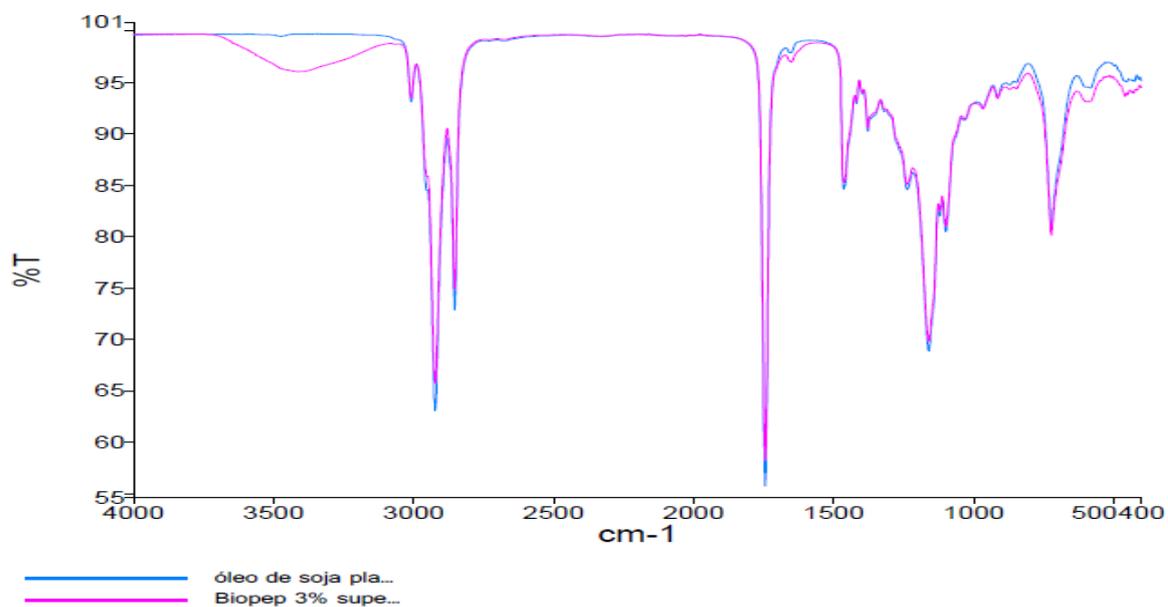


Figura 41. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.

P4

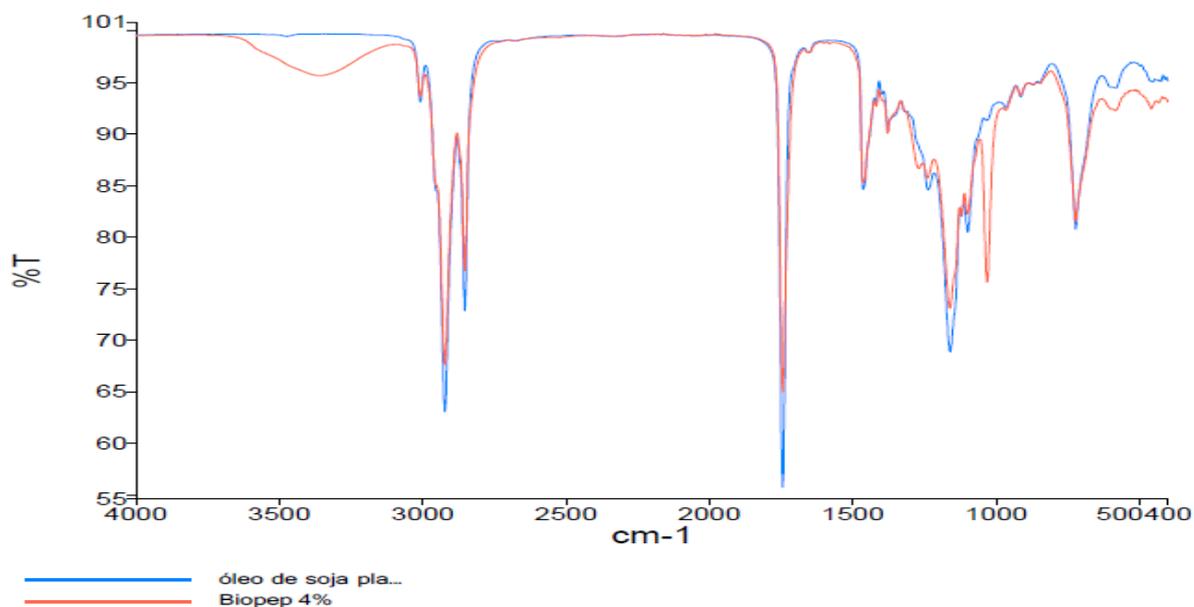


Figura 42. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial.

P1.1

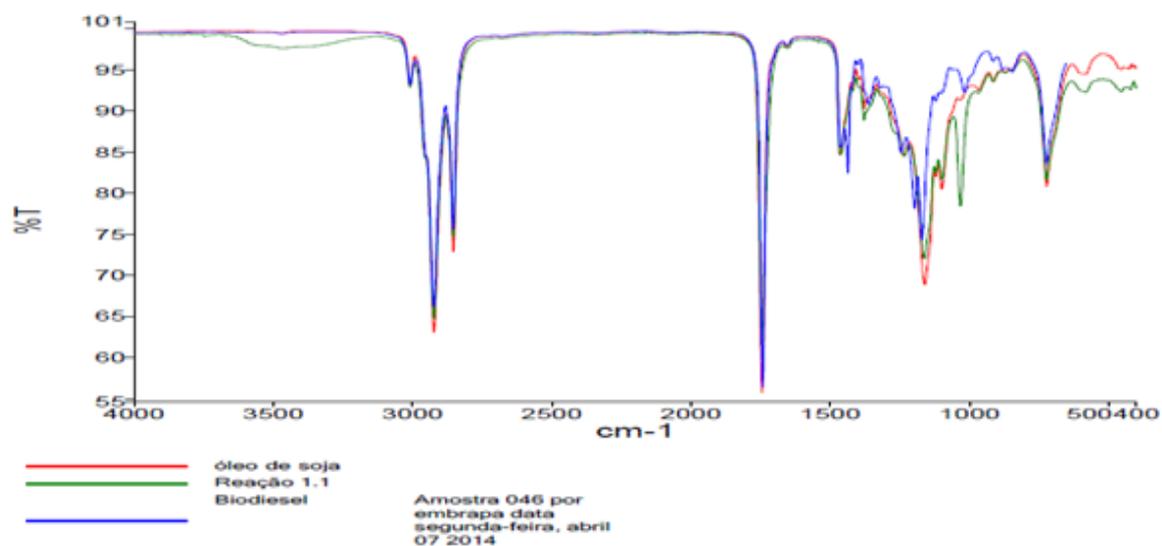


Figura 43. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

P1.2

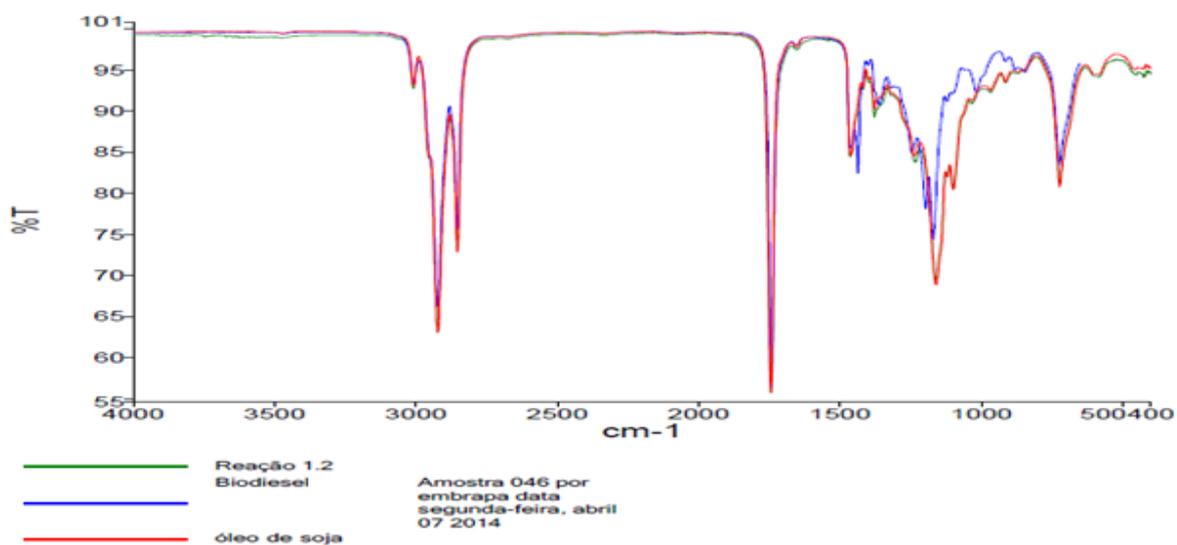


Figura 44. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.2 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

P 1.3

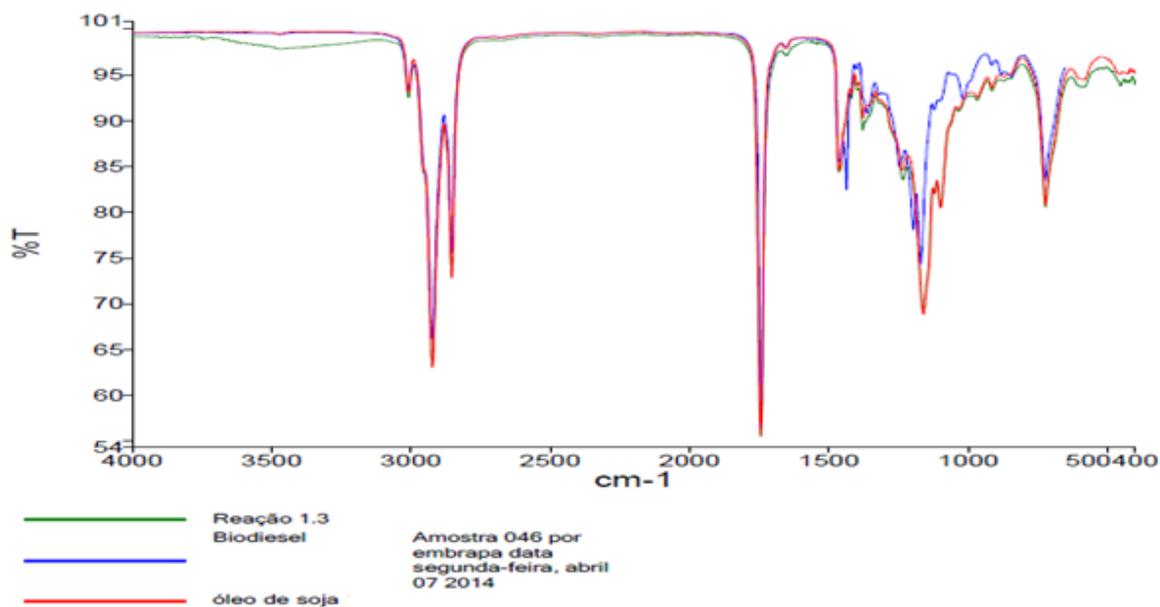


Figura 45. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

P1.4

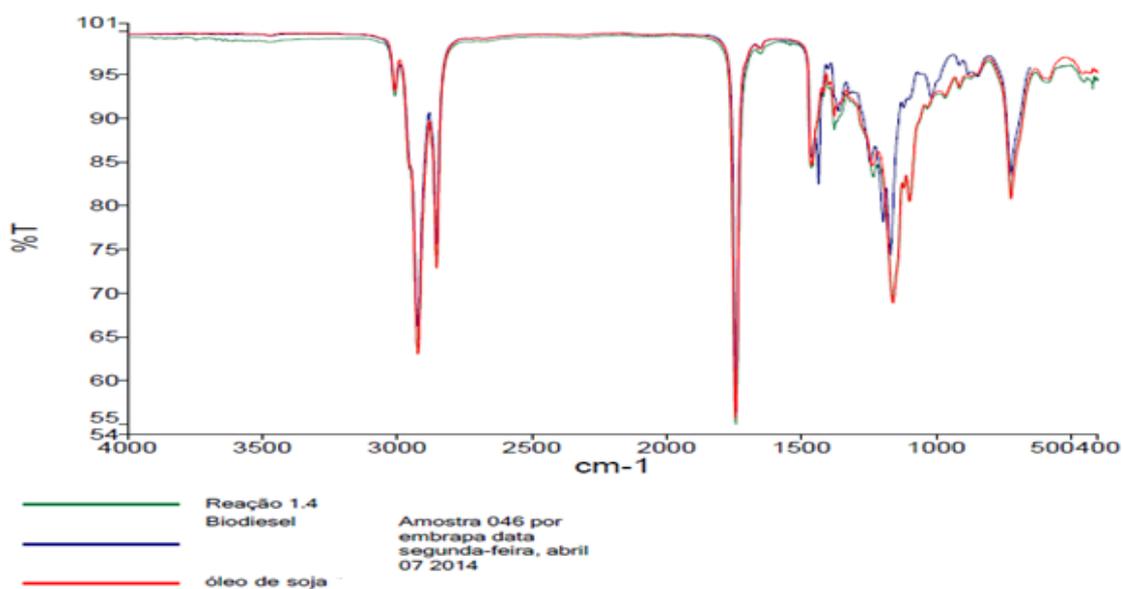


Figura 46. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P 1.4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

P1A

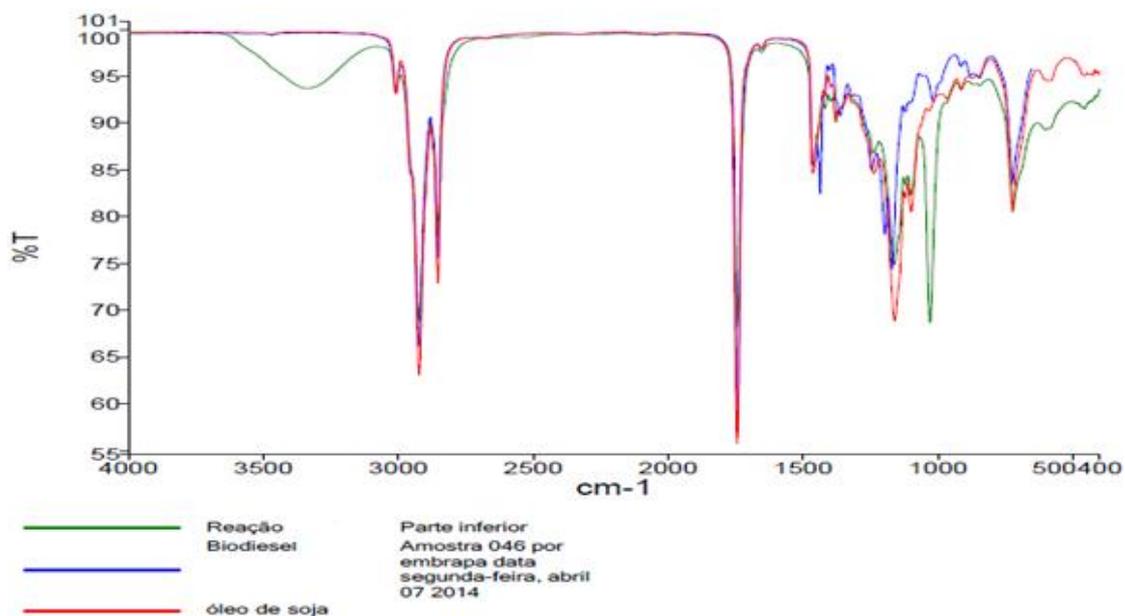


Figura 47. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra P1.A (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ1

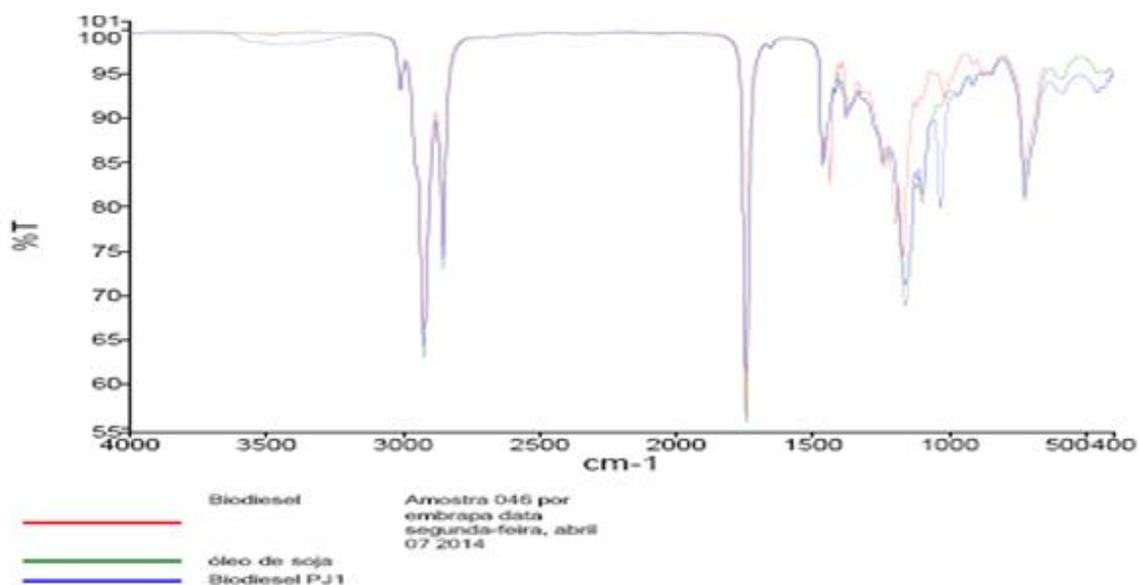


Figura 48. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ1 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ2

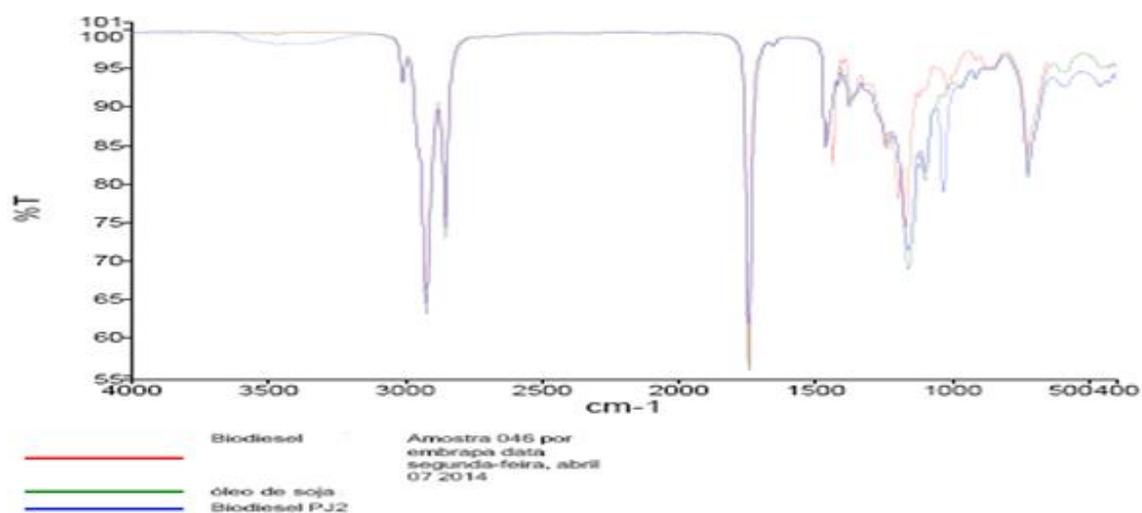


Figura 49. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ2 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ3

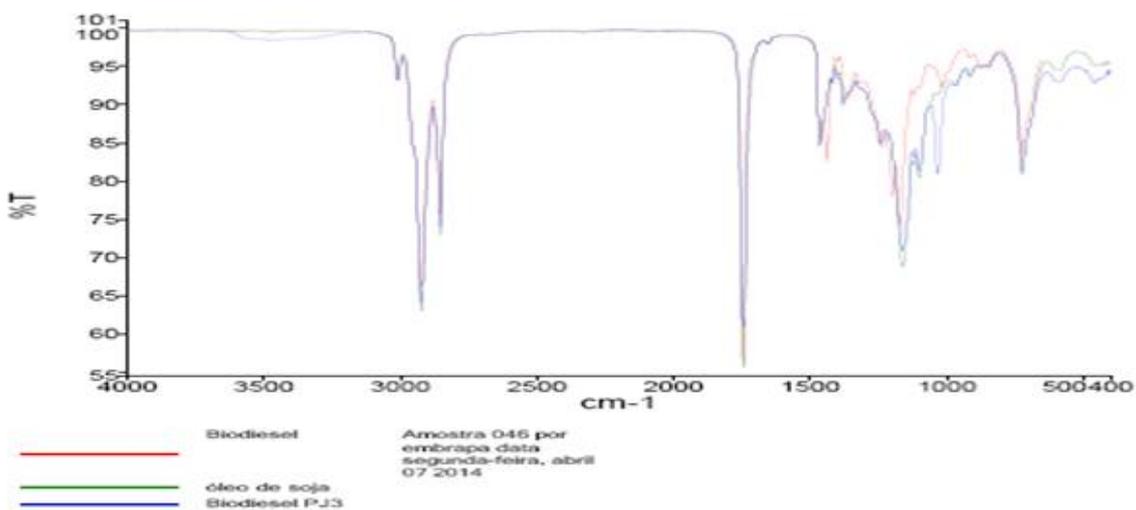


Figura 50. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ3 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ4

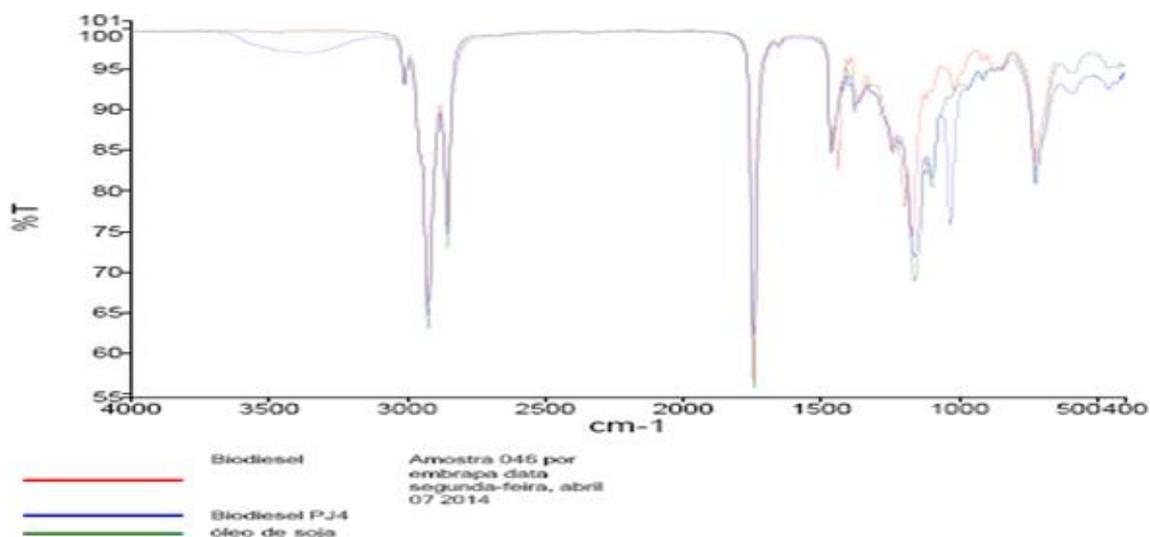


Figura 51. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ4 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ5

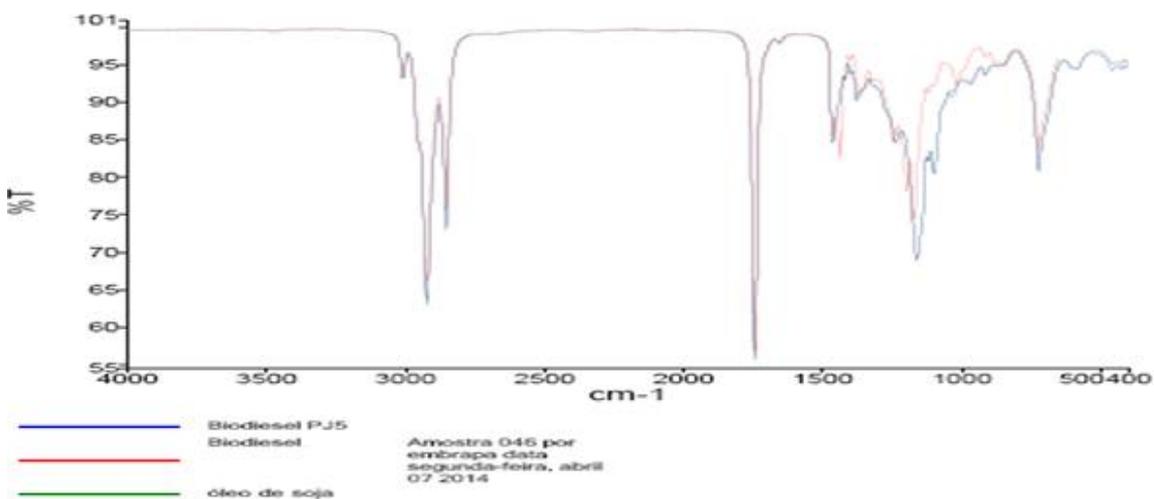


Figura 52. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ5 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ6

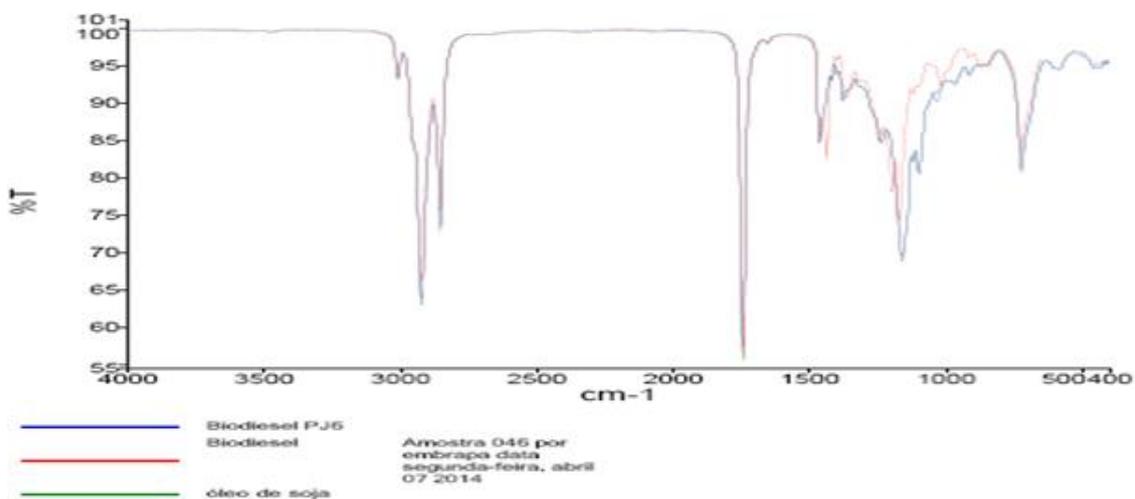


Figura 53. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ6 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ7

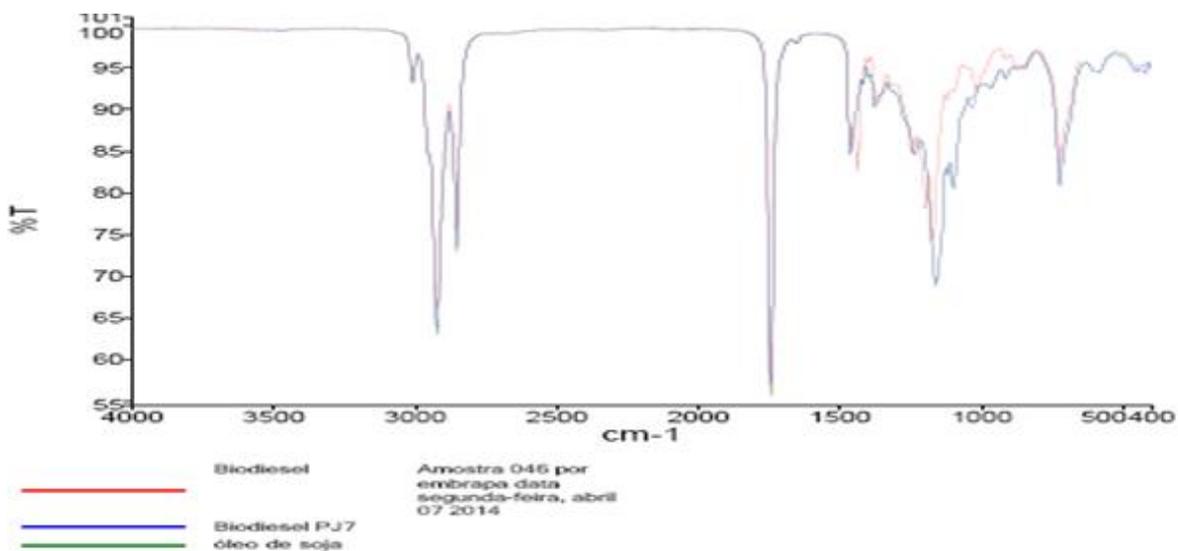


Figura 54. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ7 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ8

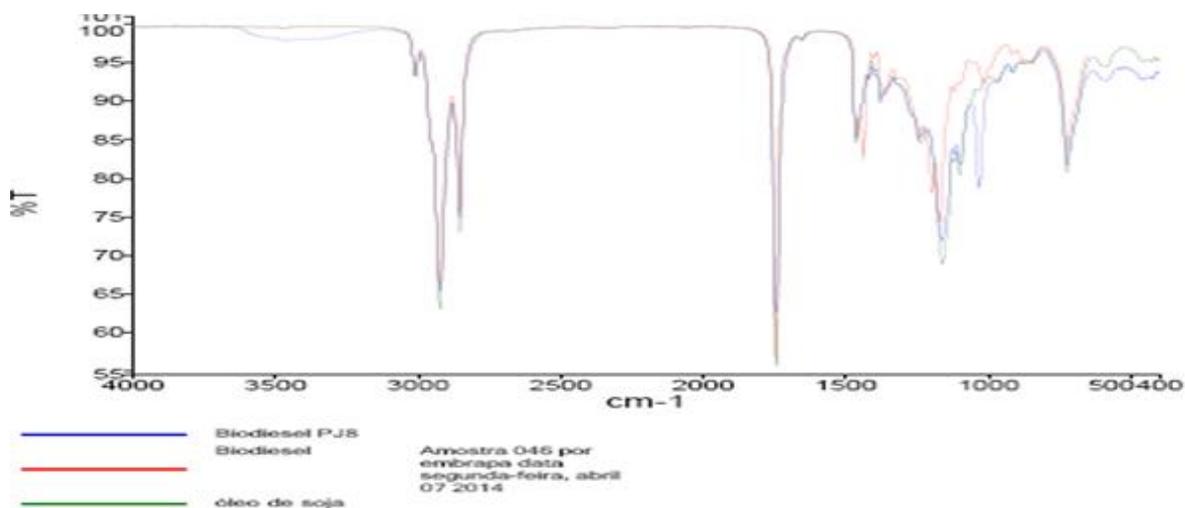


Figura 55. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ8 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ9

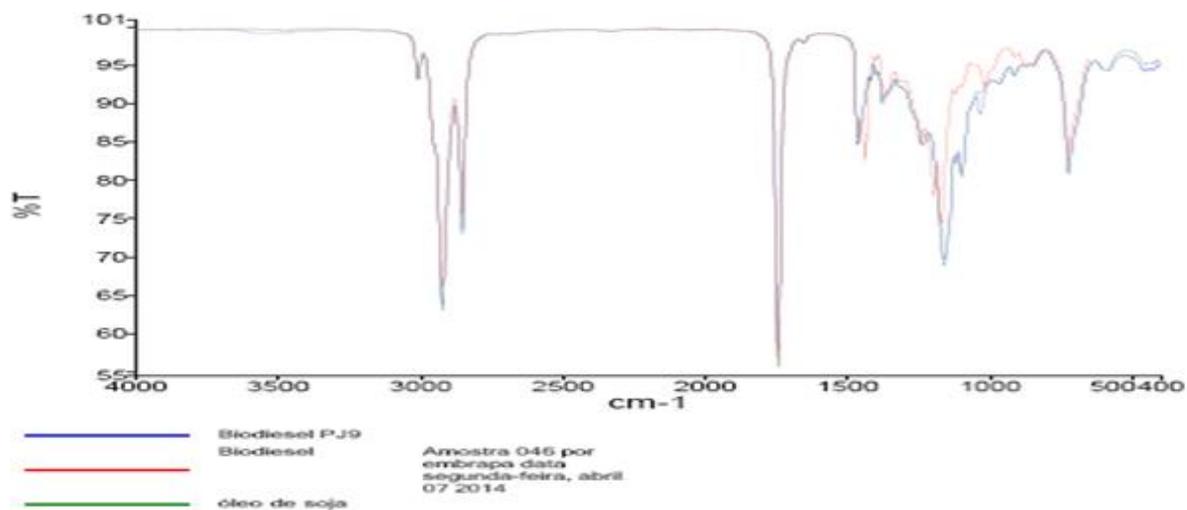


Figura 56. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ9 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ10

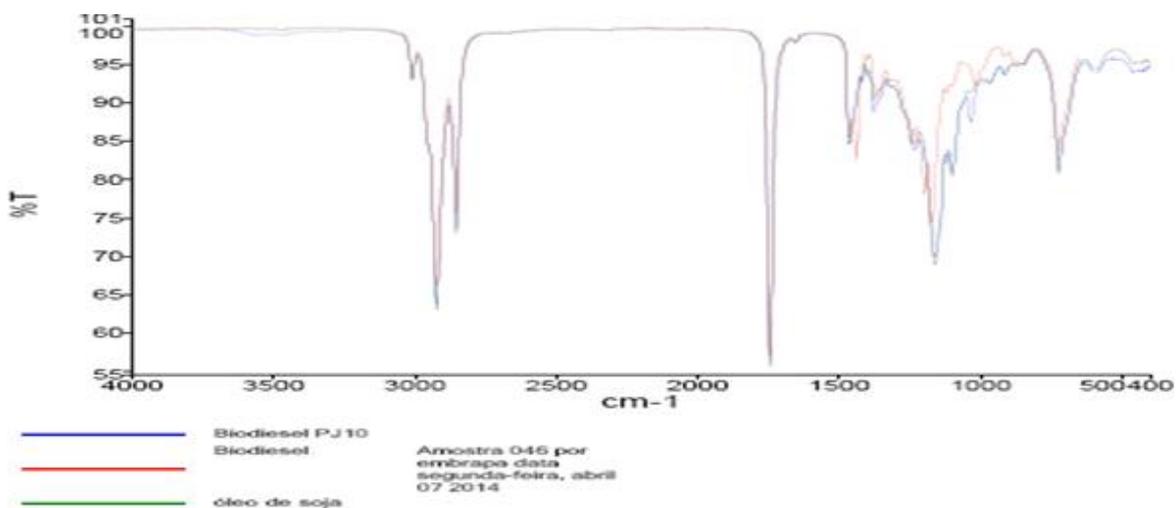


Figura 57. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ10 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ11

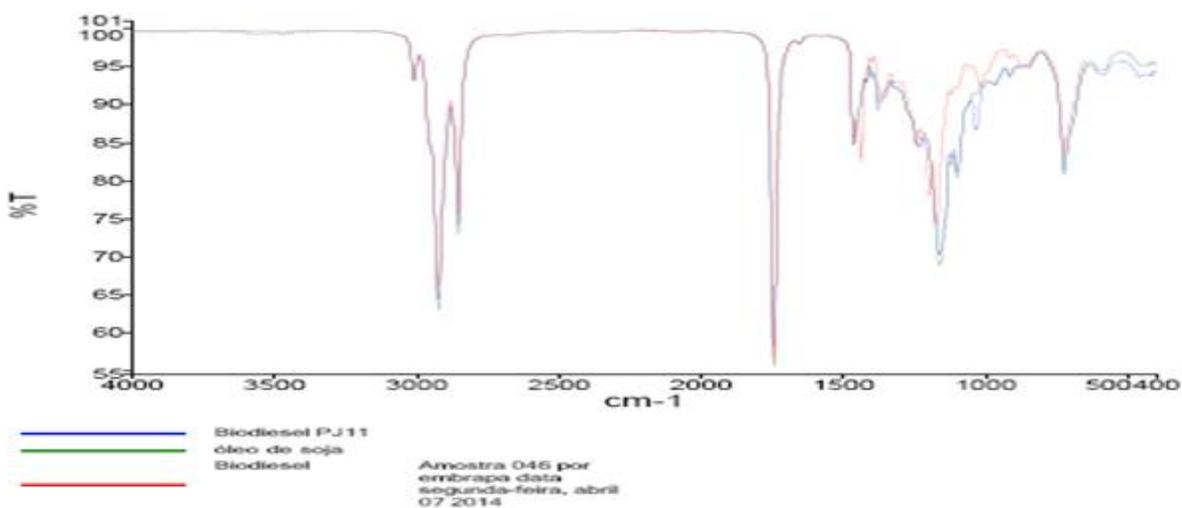


Figura 58. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ11 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.

PJ12

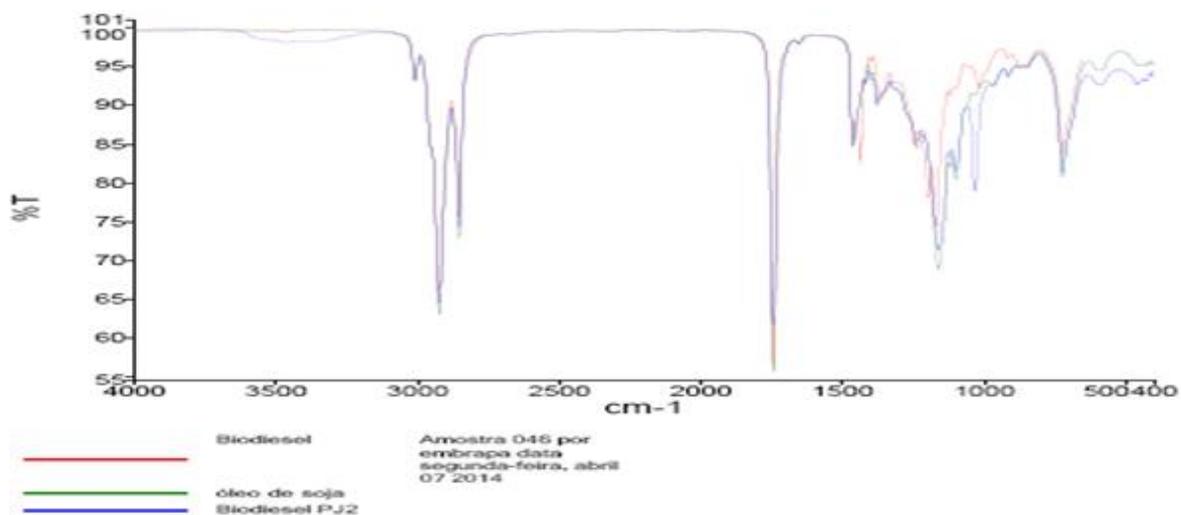
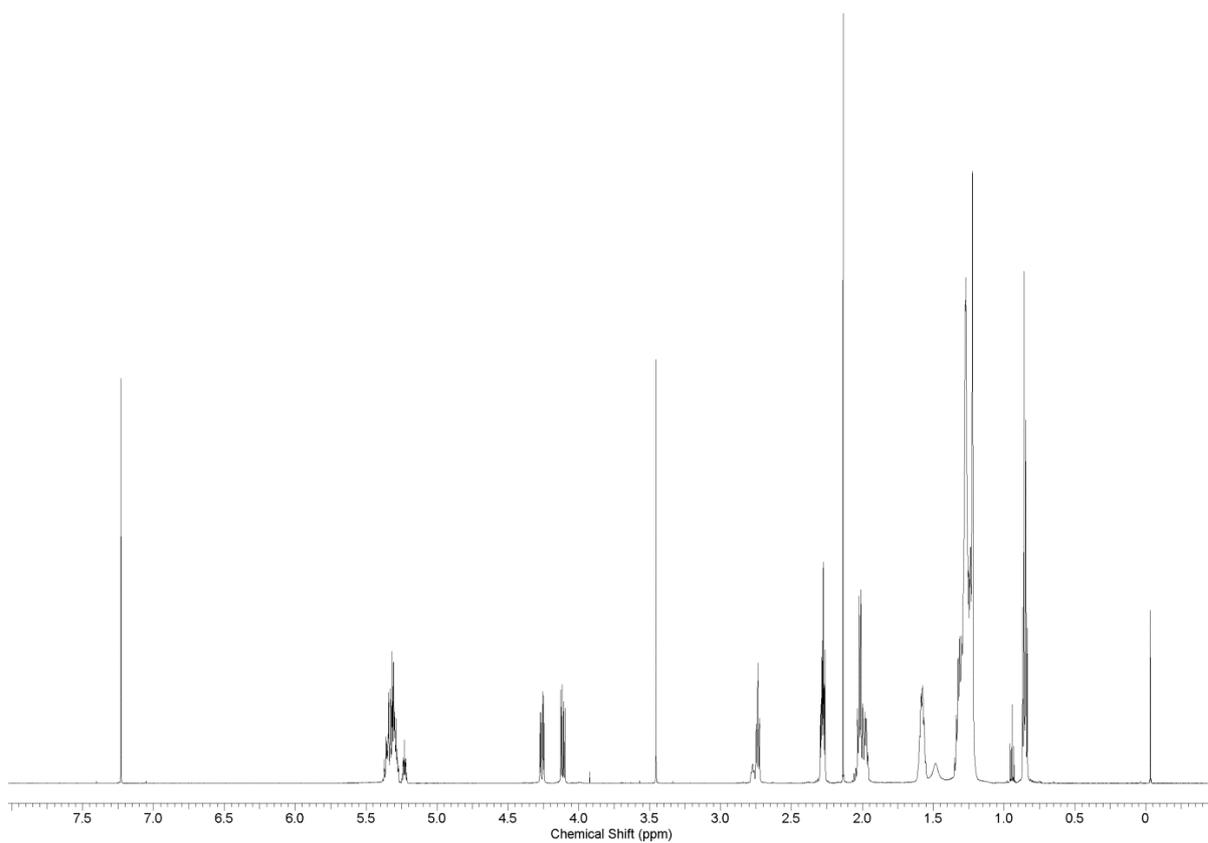
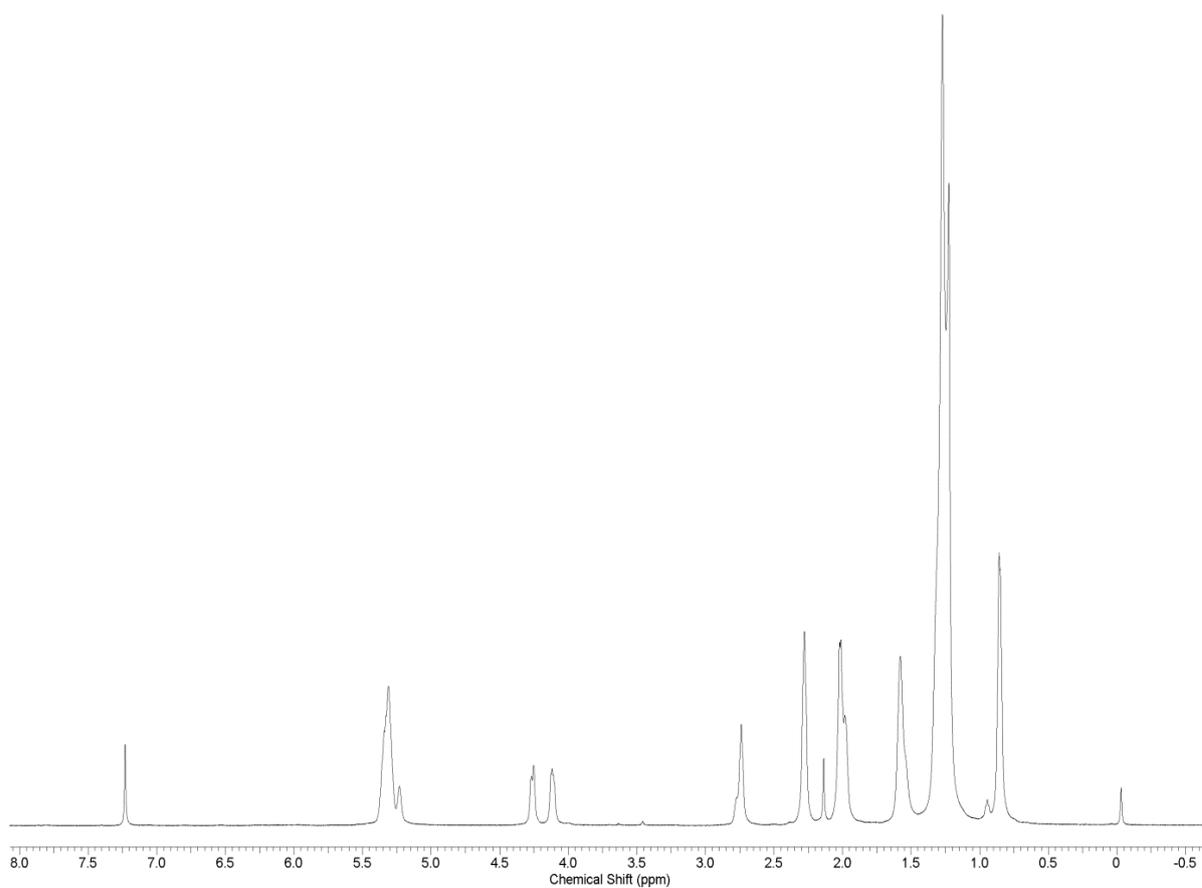


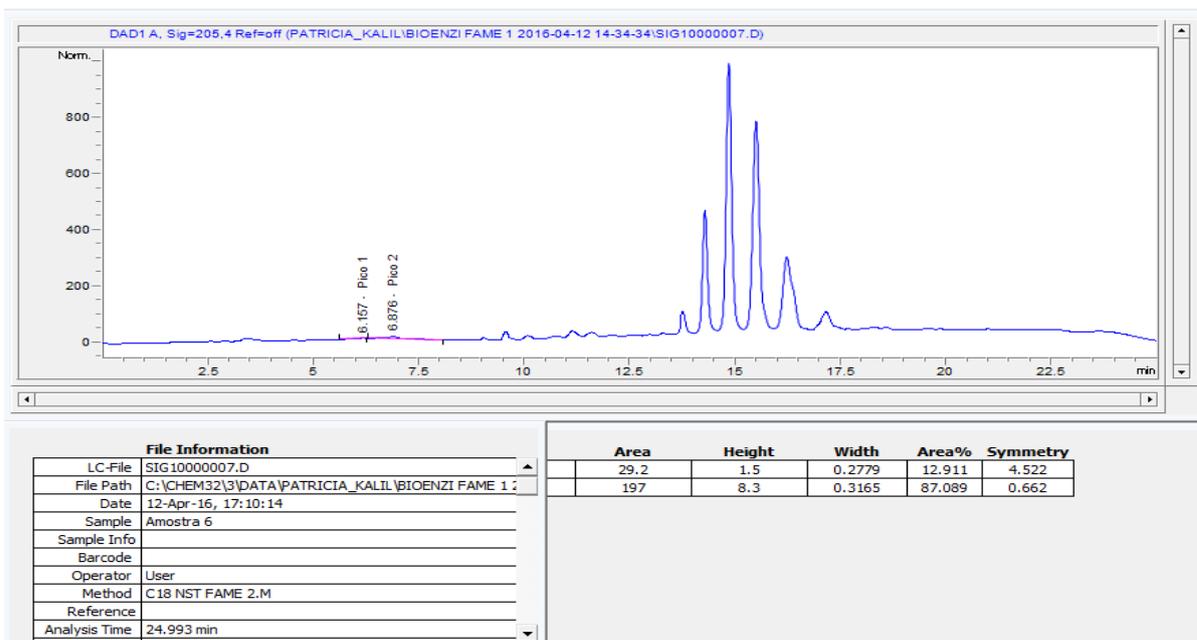
Figura 59. Espectro de infravermelho de comparação entre amostra PJ12 (síntese de biodiesel - catálise heterogênea com (NCMP)) com o óleo de soja comercial e biodiesel Embrapa.



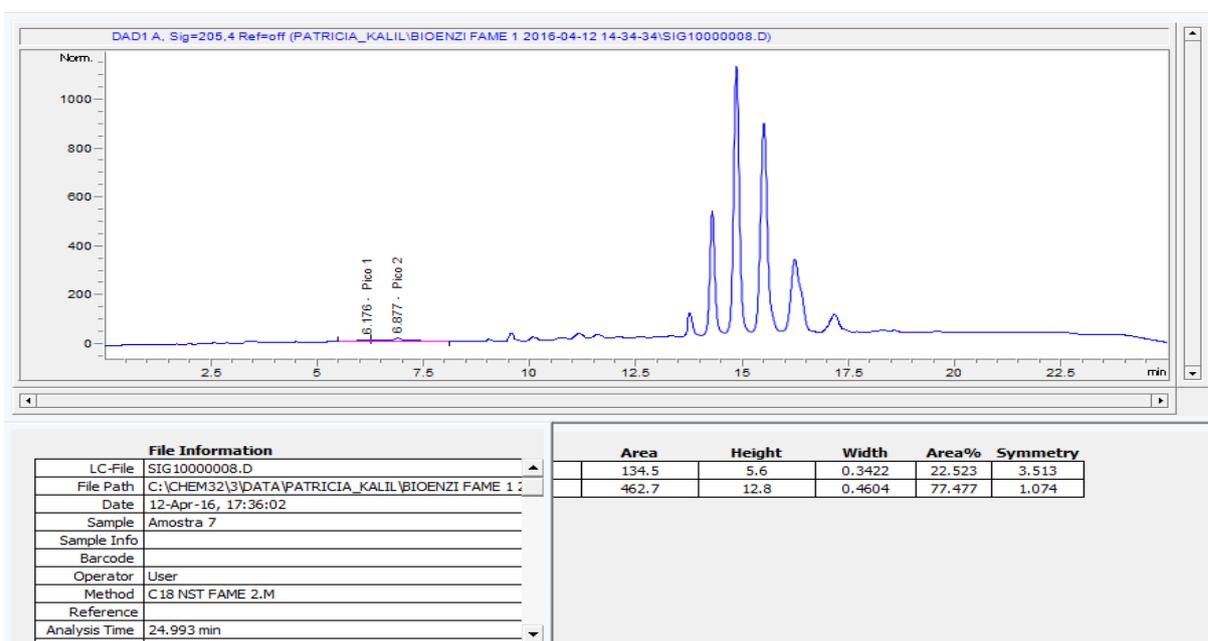
Espectro 1. Espectro de H¹ RMN (300 MHz, CDCl₃) da reação 3.



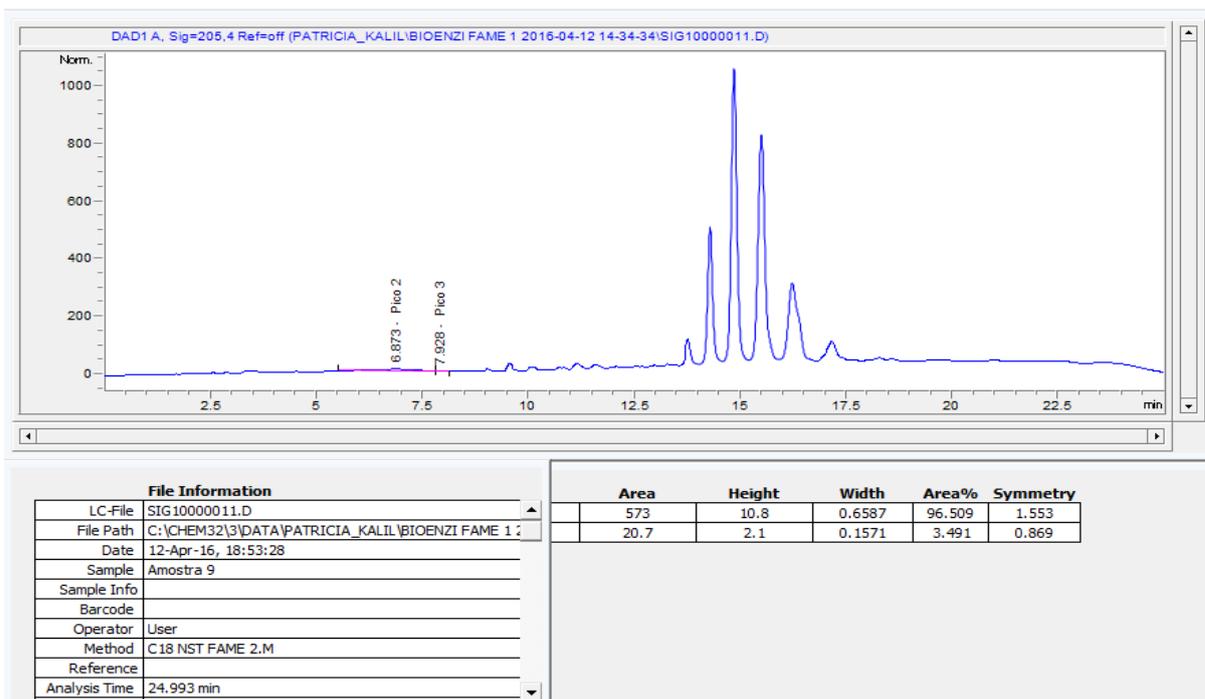
Espectro 2. Espectro de H¹ RMN (300 MHz, CDCl₃) da reação 6.



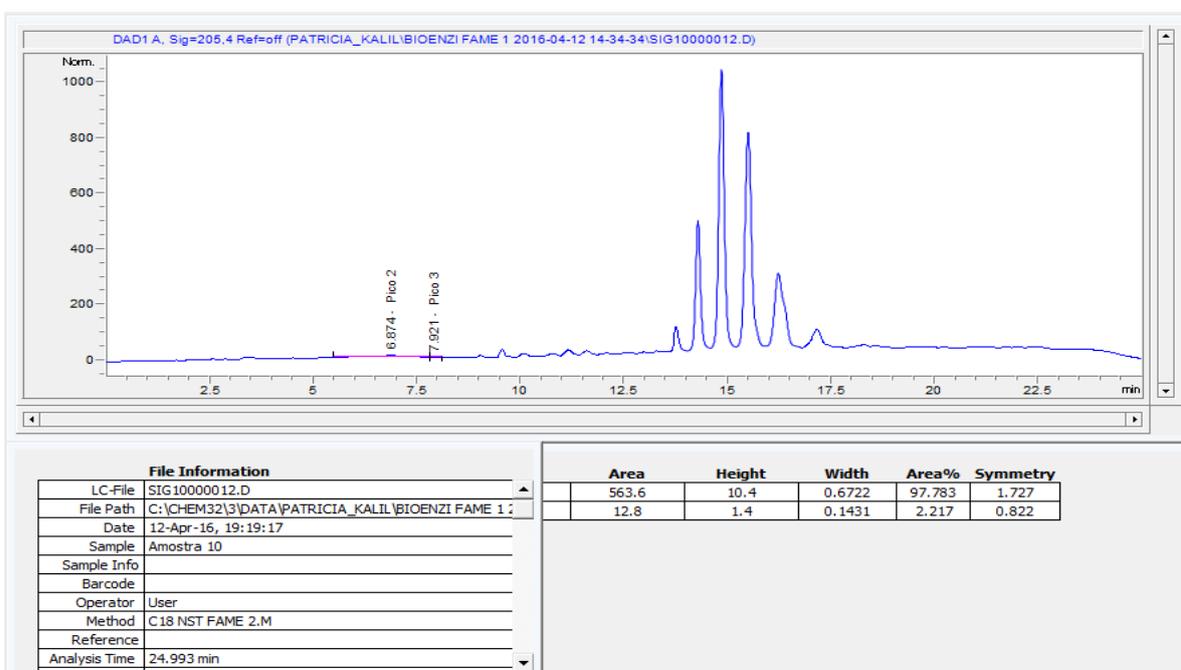
Cromatograma 1. Cromatograma HPLC da amostra 6 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.



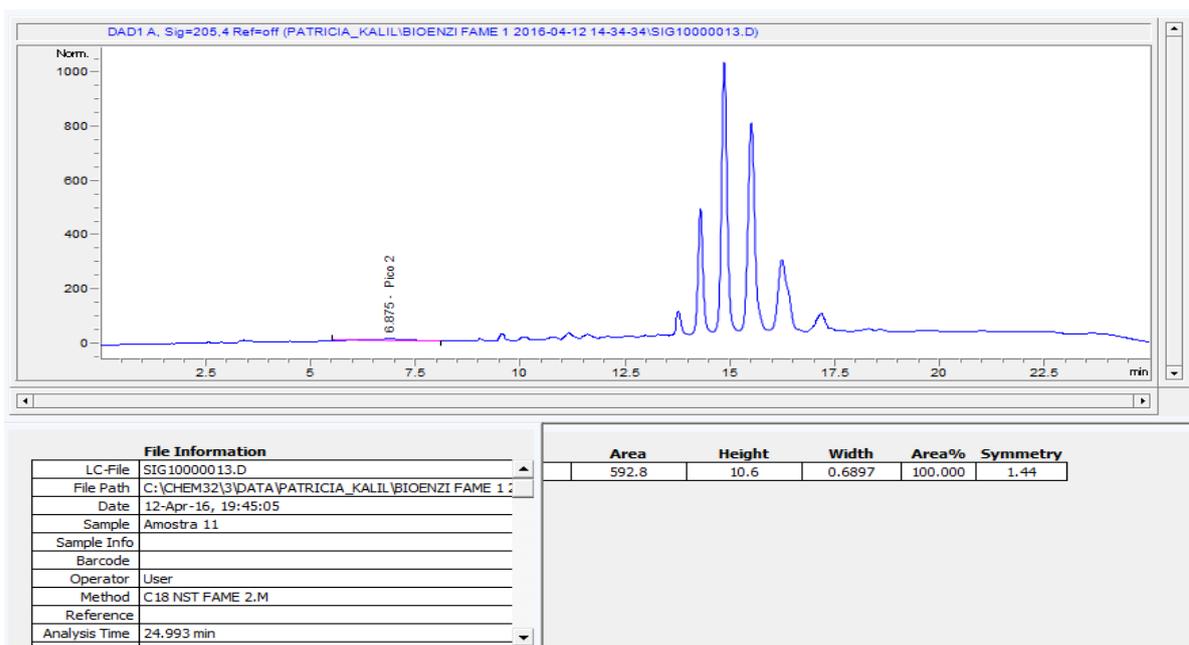
Cromatograma 2. Cromatograma HPLC da amostra 7 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.



Cromatograma 3. Cromatograma HPLC da amostra 9 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.



Cromatograma 4. Cromatograma HPLC da amostra 10 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.



Cromatograma 5. Cromatograma HPLC da amostra 11 a área em destaque (cor rosa) onde mostra os picos referentes aos ésteres no HPLC.