



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ**

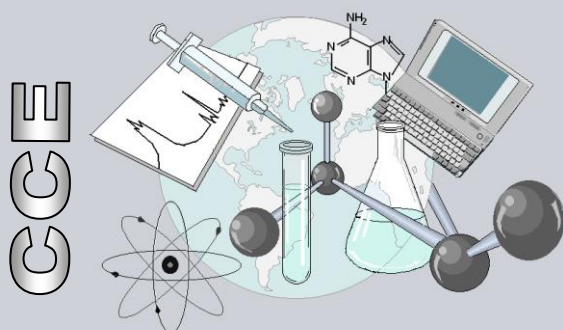
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS**

**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**

**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**ANATÁLIA FERNANDA AMARO**

Aplicação de heteropoliácidos suportados como catalisadores para obtenção de biolubrificantes a partir da esterificação do ácido ricinoleico



**Centro de  
Ciências Exatas**

**MARINGÁ, 2016**

**ANATÁLIA FERNANDA AMARO**

**Aplicação de heteropoliácidos suportados como catalisadores para  
obtenção de biolubrificantes a partir da esterificação do ácido  
ricinoleico**

Dissertação apresentada por  
**ANATÁLIA FERNANDA AMARO** ao  
Programa de Pós-Graduação em  
Química do Departamento de  
Química do Centro de Ciências  
Exatas da Universidade Estadual de  
Maringá como parte dos requisitos  
para a obtenção do título de Mestre  
em Química

Orientador: Prof. Dr. Emerson Meyer

**MARINGÁ**

**2016**



**Universidade Estadual de Maringá**

Centro de Ciências Exatas  
Departamento de Química  
Programa de Pós-Graduação em Química

Este é o exemplar definitivo da Dissertação apresentada por **Anatália Fernanda Amaro**, perante a Comissão Julgadora do Programa de Pós-Graduação em Química em 29 de abril de 2016.

**COMISSÃO JULGADORA:**

Prof. Dr. Emerson Meyer  
Presidente - DQI/UEM

Prof. Dr. Anderson Wellington Rinaldi  
Membro - DQI/UEM

Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira  
Membro - UTFPR

*Dedico esta dissertação aos meus pais Ayrton e Ernestina que sempre apoiaram as minhas escolhas e jamais mediram esforços para que eu realizasse meus sonhos. Agradeço imensamente a educação, o carinho e tudo o que vocês fizeram e fazem por mim.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente à Deus por tudo que tem me proporcionado e por ter colocado pessoas tão especiais em meu caminho.

Aos meus pais Ayrton e Ernestina pelo exemplo que são e por sempre me apoiarem e me confortarem nos momentos mais difíceis, estando sempre dispostos a diminuir a distância entre nós. Obrigada pelo amor incondicional.

À minha pequena irmã Anna Júlia por ter me ensinado o quão grande pode ser o amor entre irmãos.

Ao meu namorado Fernando que por mais difícil que fosse a distância entre nós sempre esteve ao meu lado me incentivando.

Às minhas filhas de quatro patas Maggie e Lili que são presentes de Deus na minha vida, sempre me fazendo companhia e tornando os meus dias mais especiais.

Agradeço imensamente ao professor Emerson Meyer pela oportunidade, por toda a ajuda que tem me dado e por todo o conhecimento que adquiri nesses quase cinco anos sob sua orientação.

A todos os meus amigos, em especial à Françoase e à Francieli que, além de me ajudarem a enfrentar os obstáculos da vida, tive o prazer de conviver com elas diariamente no laboratório.

Ao professor Andrelson Rinaldi, Fernanda Rosa e Paulo de Oliveira pelos valiosos conselhos que ajudaram na finalização deste trabalho.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado. Aos funcionários da COMCAP – UEM e ao Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente – UEM pelas análises realizadas e esclarecimentos sobre as análises e equipamentos.

*“O mais importante da vida não é a situação em que estamos, mas a direção para a qual nos movemos.”*

**Oliver Wendell**

## RESUMO

No presente trabalho, investigou-se o uso de heteropoliácidos suportados como substitutos dos ácidos minerais comumente utilizados nas reações de esterificação dos ácidos graxos provenientes do óleo de mamona. A esterificação foi realizada utilizando álcoois de cadeia longa (álcoois n-propílico e n-octílico), na razão molar ácido graxo/álcool 1:8 e 10% m/m do catalisador em relação ao ácido graxo. A temperatura reacional foi mantida a 110°C por seis horas. Como suportes sólidos, foram utilizados a sílica-gel, pentóxido de nióbio e SBA-15. De modo geral, os catalisadores preparados apresentaram a mesma eficiência catalítica empregando tanto o álcool n-propílico quanto o álcool n-octílico nas reações de esterificação do ácido ricinoleico. Dentre os catalisadores estudados, destaca-se o ácido fosfotúngstico suportado tanto em sílica-gel (PTA/SiO<sub>2</sub>) quanto em pentóxido de nióbio (PTA/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) e ácido silicotúngstico suportado em sílica-gel (STA/SiO<sub>2</sub>) com taxa de conversão superior a 98%. No estudo de recuperação e reutilização, os catalisadores PTA/SiO<sub>2</sub> e STA/SiO<sub>2</sub> mostraram que a reatividade foi mantida por dois ciclos reacionais.

**Palavras-chave:** Ácido ricinoleico; Biolubrificantes; Esterificação; Heteropoliácidos; Catálise heterogênea.

## ABSTRACT

The purpose of this study was investigated the use of heteropolyacids as catalysts on the esterification reactions of the fatty acids obtained from the hydrolysis of castor oil. For it is well-known that the esters generated from those reactions are valuable source to synthesize promising candidates to be excellent biolubricants. The esterification reactions were carried out using long-chain alcohols, the alcohol n-propyl and n-octyl, the molar ratio of fatty acid/alcohol used was 1:8 and 10 wt% catalyst was added relative to the fatty acid. The reaction temperature was kept at 110 °C while the mixture was stirred for 6h. Silica-gel, niobium oxide and SBA-15 were employed as supports. In general, it was observed that the catalysts prepared had the same catalytic efficiency independent of the alcohol used, the n-propylic alcohol or n-octylic alcohol in the ricinoleic acid esterification reactions. When employed phosphotungstic acid supported on silica gel (PTA/SiO<sub>2</sub>) and niobium pentoxide (PTA/Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) and silicotungstic supported on silica gel (STA/SiO<sub>2</sub>) both alcohol showed conversions above 98%. In the study of recovering and reusing, the catalysts PTA/SiO<sub>2</sub> and STA/SiO<sub>2</sub> were observed to keep their activities over two reaction cycles.

**Keywords:** Ricinoleic acid; Biolubricants; Esterification; Heteropolyacids; Heterogeneous catalysis.



## LISTA DE FIGURAS

|   |    |
|---|----|
| Figura 1 – Síntese do estolídeo derivado do ácido oleico .....  | 14 |
| Figura 2 – Estrutura da tri-ricinoleína, principal triglicerídeo presente no Óleo de Mamona .   | 15 |
| Figura 3 – Diagrama de energia para uma reação na presença e ausência de catalisador .  | 18 |
| Figura 4 – Estrutura de Keggin para o ânion $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$ .....  | 19 |
| Figura 5 – Método de preparo do catalisador.....  | 26 |
| Figura 6 – Espectro de RMN de $^1H$ em $CDCl_3$ (300MHz) do (a) Óleo de Mamona e do (b) produto.....  | 28 |
| Figura 7 – Espectro de RMN de $^1H$ em $CDCl_3$ (500MHz) do éster propílico.....  | 29 |
| Figura 8 – GC-FID do produto da reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-propílico.....  | 30 |
| Figura 9 – Acompanhamento das reações de esterificação por CCD. Onde (a) é o ácido ricinoleico e (b), (c), (d), (e) e (f) são as placas de CCD das alíquotas retiradas em 1, 2, 4, 6 e 24 horas, respectivamente..... | 32 |
| Figura 10 – Representação dos oxigênios na estrutura do tipo Keggin.....  | 39 |
| Figura 11 – Espectros de FTIR normalizado do PTA e STA .....  | 39 |
| Figura 12 – Espectro de FTIR normalizado da $SiO_2$ e da sílica mesoporosa SBA-15.....  | 40 |
| Figura 13 – Espectros de FTIR normalizado do $Nb_2O_5$ com tratamento térmico prévio de $120^\circ C$ e $550^\circ C$ .....   | 41 |
| Figura 14 – Espectros de FTIR normalizado da $SiO_2$ , do PTA e catalisadores preparados..  | 42 |
| Figura 15 – Espectros de FTIR normalizado da $SiO_2$ , STA e catalisadores preparados a partir destes precursores .....   | 42 |
| Figura 16 – Espectros de FTIR normalizado do SBA-15, do PTA e do catalisador preparado a partir destes precursores .....  | 43 |
| Figura 17 – Espectros de FTIR normalizado do $Nb_2O_5$ (tratamento térmico prévio de $120^\circ C$ ), do PTA e catalisadores preparados a partir destes precursores .....   | 44 |
| Figura 18 – Espectros de FTIR normalizado do $Nb_2O_5$ (tratamento térmico de $550^\circ C$ ), do PTA e do catalisador preparado a partir destes precursores.....   | 44 |
| Figura 19 – Tipos de isotermas de fisissorção (SCROCCARO, 2013) .....   | 46 |
| Figura 20 – Tipos de histerese (SING <i>et al.</i> , 1985) .....  | 46 |
| Figura 21 – Isotermas de adsorção e dessorção de $N_2$ dos catalisadores e seus precursores.....  | 47 |
| Figura 22 – Micrografias eletrônicas de varredura dos heteropoliácidos PTA e STA e suportes $SiO_2$ e SBA-15 (magnificações de 500X).....   | 49 |

|   |    |
|---|----|
| Figura 23 – Micrografias eletrônicas de varredura do PTA e STA suportados em SiO <sub>2</sub> (magnificações de 500X) .....   | 50 |
| Figura 24 – Micrografias eletrônicas de varredura do PTA suportados em SBA-15 magnificações de (a) 500 X e (b) 1000 X.....  | 50 |
| Figura 25 – Micrografias eletrônicas de varredura do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (magnificações de 500X) .....   | 51 |
| Figura 26 – Micrografias eletrônicas de varredura do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> antes da impregnação do PTA, tratamento térmico prévio de (a)120 °C e (b) 550 °C .....  | 51 |
| Figura 27 – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados a partir do PTA suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> . (a)PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinado a 120°C e (b) PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinado a 400°C, ambos com tratamento térmico prévio do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 120°C, (c) PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> calcinado a 400°C com tratamento térmico prévio do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> de 550°C ..... | 52 |
| Figura 28 – Curva termogravimétrica dos heteropoliácidos (a) PTA e (b) STA .....  | 53 |
| Figura 29 – Curva termogravimétrica da sílica-gel calcinada .....   | 54 |
| Figura 30 – Curvas termogravimétricas do PTA suportado em sílica-gel calcinados a (a) 300°C e (b) 530°C .....   | 55 |
| Figura 31 – Curvas termogravimétricas do STA suportado em sílica-gel calcinados a (a) 300°C e (b) 530°C .....   | 56 |
| Figura 32 – Curvas termogravimétricas da (a) SBA-15 e (b) PTA suportado em SBA-15 ....  | 57 |
| Figura 33 – Curvas termogravimétricas do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com tratamento térmico prévio de (a) 120°C e (b) 550°C .....  | 58 |
| Figura 34 – Curva termogravimétrica do PTA suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (com tratamento térmico prévio de 550°C) calcinado a 400°C .....   | 59 |
| Figura 35 – Curvas termogravimétricas do PTA suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> (com tratamento térmico prévio de 120°C) calcinados a (a) 120°C e (b) 400°C .....  | 60 |
| Figura 36 – Difratoogramas de raios X da sílica-gel, PTA e catalisadores preparados .....   | 61 |
| Figura 37 – Difratoogramas de raios X da sílica-gel, STA e catalisadores preparados .....   | 62 |
| Figura 38 – Difratoogramas de raios X do SBA-15, PTA e catalisador preparado.....   | 62 |
| Figura 39 – Difratoogramas de raios X do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com tratamento térmico prévio de 120°C, PTA e catalisadores preparados .....  | 63 |
| Figura 40 – Difratoogramas de raios X do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> com tratamento térmico prévio de 550°C, PTA e catalisador preparado .....   | 64 |

## LISTA DE TABELAS

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 – Principais constituintes do óleo de mamona .....   | 15 |
| Tabela 2 – Constantes de dissociação dos heteropoliácidos e ácidos inorgânicos em diferentes solventes a 25°C (TIMOFEEVA,2003).....         | 20 |
| Tabela 3 – Alguns exemplos sobre o estudo do uso de heteropoliácidos na síntese de biodiesel .....  | 21 |
| Tabela 4 – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso.....   | 24 |
| Tabela 5 – Heteropoliácidos puros como catalisadores nas reações de esterificação do ácido ricinoleico.....                                 | 31 |
| Tabela 6 – Taxa de conversão das reações de esterificação realizadas com os suportes utilizados e teste sem utilização de catalisador ..... | 33 |
| Tabela 7 – Efeito da temperatura de calcinação para HPAs suportados em sílica-gel na conversão a ésteres .....                              | 34 |
| Tabela 8 – Efeito da pressão nas reações de esterificação .....   | 35 |
| Tabela 9 – Reações de esterificação utilizando PTA suportado em SBA-15 .....  | 36 |
| Tabela 10 – Reações de esterificação utilizando PTA suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....                                       | 36 |
| Tabela 11 – Teste de reutilização dos catalisadores.....  | 37 |
| Tabela 12 – Taxa de conversão das reações de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-octílico.....                                  | 38 |
| Tabela 13 – Propriedades texturais dos heteropoliácidos e suportes .....  | 48 |
| Tabela 14 – Propriedades texturais dos catalisadores preparados.....  | 48 |

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

HPA(s) – heteropoliácido(s)

PTA – ácido fosfotúngstico

STA – ácido silicotúngstico

PMA – ácido fosfomolibdico

pKa – constante de dissociação ácida

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

MHz – mega-hertz

GC-FID – cromatografia gasosa com detector por ionização de chama

$\text{CDCl}_3$  – clorofórmio deuterado

$\text{SiO}_2$  – sílica-gel

SBA-15 – *Santa Barbara Amorphous-15*

$\text{Nb}_2\text{O}_5$  – pentóxido de nióbio

CCD – cromatografia em camada delgada

FTIR – espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

BET – Brunauer, Emmett e Teller

MEV – microscopia eletrônica de varredura

TG – termogravimetria

DTG – termogravimetria derivada

DRX – difração de raios X

## SUMÁRIO

|   |           |
|---|-----------|
| <b>1. INTRODUÇÃO</b> .....  | <b>13</b> |
| 1.1 Revisão da Literatura.....  | 16        |
| 1.1.1 Lubrificantes e Biolubrificantes .....  | 16        |
| 1.1.2 Aspectos químicos das reações de esterificação.....   | 17        |
| 1.1.3 Catálise .....  | 18        |
| 1.1.4 Heteropoliácidos.....   | 19        |
| 1.1.5 Aplicação de heteropoliácidos em catálise .....   | 20        |
| <b>2. OBJETIVOS</b> .....   | <b>23</b> |
| 2.1 Objetivo geral.....   | 23        |
| 2.2 Objetivos específicos .....   | 23        |
| <b>3. PARTE EXPERIMENTAL</b> .....  | <b>24</b> |
| 3.1 Instrumentação .....  | 24        |
| 3.2 Preparação do ácido ricinoleico e procedimento geral de esterificação.....                          | 25        |
| 3.2.1 Hidrólise do óleo de mamona .....   | 25        |
| 3.2.2 Reação de esterificação do ácido ricinoleico .....  | 25        |
| 3.3 Preparo dos catalisadores.....  | 26        |
| 3.3.1 Heteropoliácidos impregnados em sílica.....   | 26        |
| 3.3.2 PTA impregnado em SBA-15.....   | 27        |
| 3.3.3 PTA impregnado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> .....  | 27        |
| <b>4. RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....   | <b>28</b> |
| 4.1 Obtenção do ácido ricinoleico .....   | 28        |
| 4.2 Metodologias empregadas para calcular a taxa de conversão das reações de esterificação.....         | 29        |
| 4.3 Esterificação do ácido ricinoleico empregando HPAs puros como catalisador .....                     | 30        |
| 4.4 Determinação das condições reacionais nas reações de esterificação .....                            | 31        |
| 4.5 Avaliação da taxa de conversão dos suportes nas reações de esterificação .....                      | 32        |
| 4.6 Esterificação do ácido ricinoleico empregando HPAs suportados em sílica .....                       | 33        |
| 4.6.1 Efeito da pressão nas reações de esterificação do ácido ricinoleico.....                          | 34        |
| 4.7 Esterificação do ácido ricinoleico empregando PTA suportado em SBA-15.....                          | 35        |
| 4.8 Esterificação do ácido ricinoleico empregando PTA suportado em Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ..... | 36        |
| 4.9 Teste de reutilização dos catalisadores .....   | 36        |
| 4.10 Reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-octílico .....                           | 38        |

|  |           |
|--|-----------|
| 4.11 Caracterização dos catalisadores.....   | 38        |
| 4.11.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR) .....                                | 38        |
| 4.11.2 Caracterização textural dos catalisadores pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio ..... | 45        |
| 4.11.3 Morfologia dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....                       | 49        |
| 4.11.4 Caracterização dos catalisadores por TG .....   | 52        |
| 4.11.5 Estrutura dos materiais por Difração de Raios X (DRX).....  | 61        |
| <b>5. CONCLUSÕES .....</b>   | <b>65</b> |
| <b>6. REFERÊNCIAS .....</b>  | <b>66</b> |

## 1. INTRODUÇÃO

A busca por produtos derivados de fontes renováveis para aplicação na área de combustíveis e derivados, como lubrificantes, tem se intensificado principalmente pela preocupação com os danos causados aos seres vivos e ao meio ambiente por vazamentos e descartes inadequados dos produtos derivados do petróleo.

O termo biolubrificante é aplicado a todos os lubrificantes que apresentam uma rápida biodegradabilidade na presença de microorganismos presentes na natureza. Os biolubrificantes são obtidos principalmente a partir de óleos vegetais, por serem estas fontes renováveis e apresentarem uma ótima lubricidade. (SILVA, 2012)

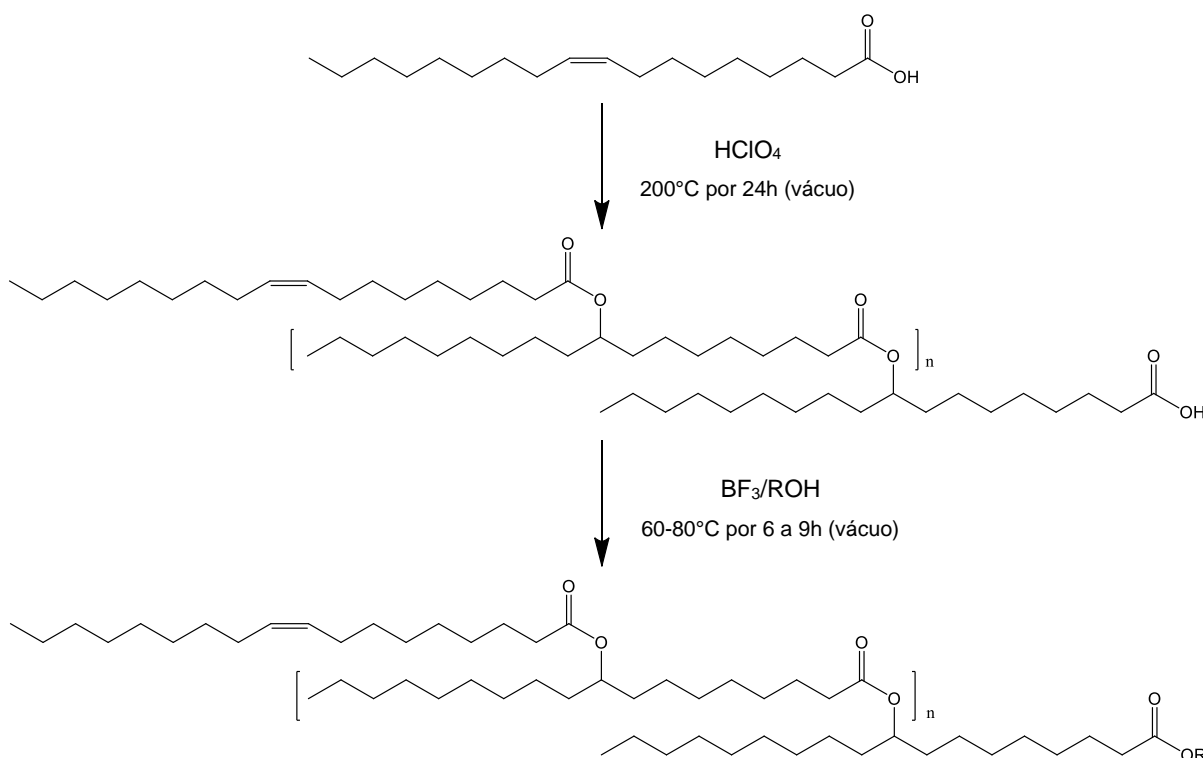
Os óleos vegetais são extraídos quase que exclusivamente a partir das sementes. São constituídos principalmente por uma mistura de triglicerídeos cujos ácidos graxos contêm cadeias entre 8 e 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação, sendo este último responsável pelas alterações das características físicas nos óleos vegetais. (ALVES, 2012; GARCIA, 2006)

Um maior número de insaturações presentes nas cadeias de ácido graxo favorecem menores pontos de fluidez, porém estas são responsáveis pela baixa estabilidade oxidativa dos óleos vegetais. A fim de melhorar esta característica visando à obtenção de biolubrificantes, são necessárias modificações na estrutura dos óleos através de reações químicas. (SILVA, 2012)

Dentre as modificações destaca-se a síntese de estolídeos (**Figura 1**), que são oligômeros resultantes da adição eletrofílica de ácidos carboxílicos a duplas ligações existentes na estrutura dos ácidos graxos. Estes compostos apresentaram, normalmente, baixos pontos de fluidez (em torno de  $-40^{\circ}\text{C}$ ) e alta estabilidade oxidativa. (ISBELL, 2011; SILVA, 2012)

Esta rota sintética permite a obtenção de uma grande variedade de lubrificantes biodegradáveis com diferentes propriedades físicas, uma vez que podem ser sintetizados a partir de quaisquer ácidos graxos insaturados com um alto rendimento. Porém, as condições reacionais empregadas neste processo são inviáveis industrialmente, devido ao emprego de ácidos corrosivos e temperaturas elevadas. (ISBELL, 2011; SILVA, 2012)

**Figura 1** – Síntese do estolídeo derivado do ácido oleico



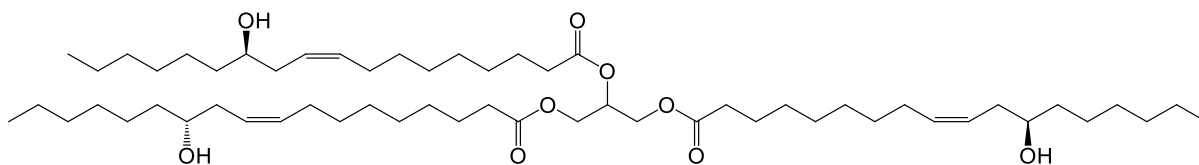
O óleo de mamona e seus derivados (ésteres derivados do ácido ricinoleico) são conhecidos como uma preciosa fonte para a síntese de potenciais biolubrificantes. (MEYER *et al*, 2009)

A utilização deste óleo como precursor para obtenção de biolubrificantes é muito vantajoso do ponto de vista socioeconômico, uma vez que não compete com a produção de alimentos por se tratar de uma oleaginosa não comestível, podendo ser encontrada em todo o território brasileiro em virtude da sua fácil adaptabilidade a diversas condições de solo e clima. (MEYER *et al*, 2009)

Do ponto de vista técnico, este óleo possui características químicas atípicas quando comparado à maioria dos óleos vegetais, pois além da presença do triglicerídeo do ácido ricinoleico (**Figura 2**), que é um ácido graxo hidroxilado pouco frequente nos óleos vegetais, este está presente numa faixa que varia de 84,0% a 91,0% da sua composição. Na **Tabela 1** são apresentados os principais ácidos graxos constituintes do óleo de mamona. (CANGEMI *et al*, 2010)



**Figura 2** – Estrutura da tri-ricinoleína, principal triglicerídeo presente no Óleo de Mamona



**Tabela 1** – Principais constituintes do óleo de mamona

| Ácido Graxo       | Porcentagem (%) | Estrutura |
|-------------------|-----------------|-----------|
| Ácido ricinoleico | 84,0 – 91,0     |           |
| Ácido linoleico   | 2,9 – 6,5       |           |
| Ácido oleico      | 3,1 – 5,9       |           |
| Ácido esteárico   | 1,4 – 2,1       |           |
| Ácido palmítico   | 0,9 – 1,5       |           |

São três as principais modificações estruturais no óleo de mamona para obtenção de biolubrificantes, sendo elas: síntese de estolídeos, hidrólise e posterior esterificação do ácido graxo e acilação da hidroxila livre presente no ácido ricinoleico. Estas modificações químicas propiciam um melhoramento das propriedades físicas e químicas do óleo vegetal, tais como ponto de fluidez, índice de viscosidade e estabilidade oxidativa. (MEYER, *et al.*, 2009).

Neste trabalho, foi avaliada a eficiência catalítica de heteropoliácidos suportados como catalisadores heterogêneos nas reações de esterificação dos ácidos graxos derivados da hidrólise do óleo de mamona com álcoois de cadeia longa (3 e 8 átomos de carbono), pois estes resultam, normalmente, em lubrificantes com melhores propriedades físicas.

## 1.1 Revisão da Literatura

### 1.1.1 Lubrificantes e Biolubrificantes

Lubrificantes são substâncias que se interpõem entre superfícies em movimento relativo, formando uma película que evita ou minimiza o contato direto entre elas. São utilizados para reduzir o desgaste e a geração de calor resultante do contato destas superfícies; para evitar ferrugem e reduzir a oxidação; atuam como isolantes em transformadores; podendo, também, serem empregados como vedantes contra sujeira, poeira e água. (MOBARAK *et al.*, 2014)

Os primeiros lubrificantes utilizados pelos seres humanos foram de origem animal e vegetal. Em 1859, com a descoberta e exploração de campos petrolíferos, os lubrificantes derivados do petróleo substituíram os demais, uma vez que apresentavam maior estabilidade térmica além de serem muito mais baratos. Estes óleos minerais eram empregados na forma de petróleo bruto ou com baixíssimo grau de refino em praticamente todo o maquinário existente. Com o desenvolvimento tecnológico, foi necessário um aprimoramento das técnicas de refino e adição de substâncias capazes de melhorar as propriedades de lubrificação aumentando assim as suas aplicações.

O volume consumido de lubrificantes é bastante elevado, principalmente em óleos de motores e fluidos hidráulicos, onde a maioria procede de fontes minerais. Diante aos riscos de contaminação do meio ambiente ocasionados por descarte inadequado dos óleos usados ou contaminados e até mesmo por vazamentos dos óleos novos, estão sendo desenvolvidos lubrificantes biodegradáveis como alternativa para os lubrificantes convencionais empregados. (SILVA, 2012; RODRIGUES, 2013)

Os óleos vegetais apresentam algumas propriedades superiores em relação aos óleos minerais devido à estrutura química (triglicerídeos). Os lubrificantes de origem vegetal, normalmente, possuem índices de viscosidade mais elevados, uma ótima capacidade de lubrificação, uma maior aderência às superfícies metálicas e uma baixa inflamabilidade. No entanto, sua aplicação é limitada uma vez que estes óleos tendem a mostrar baixa estabilidade oxidativa e pontos de fluidez mais elevados. Modificações químicas nas estruturas dos óleos vegetais são uma

maneira de tentar resolver estes problemas. Dentre elas, será abordada a modificação através da reação de esterificação. (MEYER *et al*, 2009)

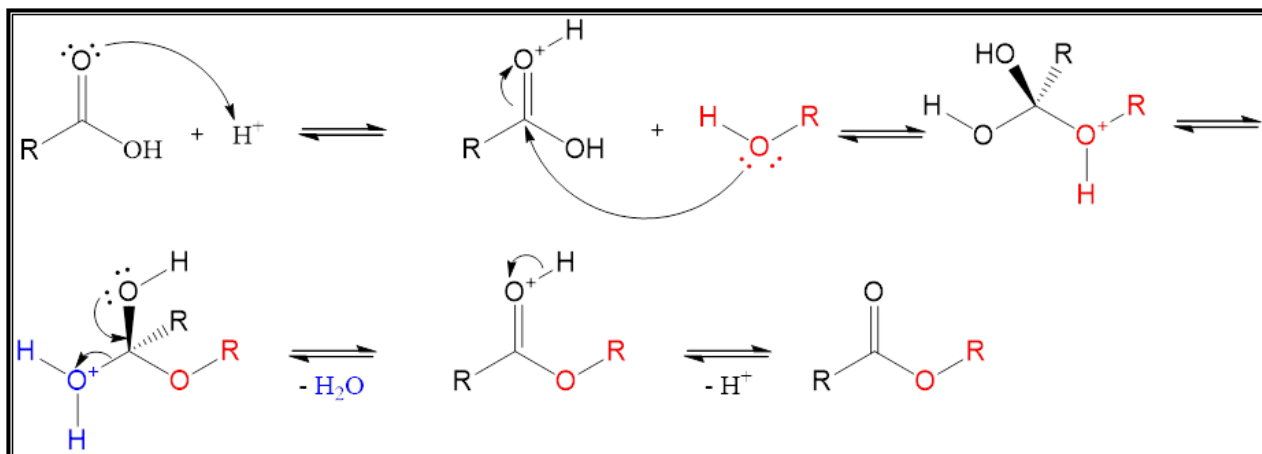
### 1.1.2 Aspectos químicos das reações de esterificação

A reação de esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool, com formação de água como subproduto. Dentre os diversos métodos que podem ser empregados para sintetizar ésteres, destaca-se a reação de esterificação de Fischer, que emprega um ácido de Brønsted como catalisador (**Esquema 1**).

Esta reação é um processo reversível e o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto a reação inversa (hidrólise do éster). Assim, para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos podem-se utilizar dois métodos: remoção de um dos produtos, preferencialmente a água, ou emprego de um excesso de um dos reagentes, mais comumente o álcool. (NEVES, 2008)

A taxa de conversão do ácido em ésteres é influenciada por vários fatores que incluem a temperatura, tempo reacional, razão molar álcool/ácido, pressão e concentração de catalisador, bem como as estruturas tanto do ácido quanto do álcool.

**Esquema 1** – Mecanismo da reação de esterificação de Fischer



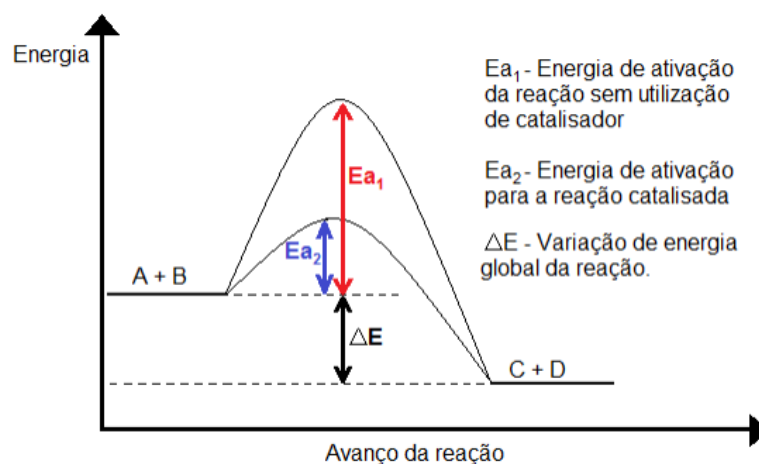
Ésteres apresentam grande aplicabilidade industrial. São precursores na obtenção de polímeros e na indústria farmacêutica; na indústria de alimentos como essências sintéticas; obtenção de biodiesel; dentre outros. As reações de

esterificação são catalisadas principalmente por ácido sulfúrico e clorídrico. Mesmo que as taxas de conversão sejam altas, estes ácidos minerais são corrosivos e apresentam inviabilidade no que diz respeito à sua recuperação do meio reacional. (ALMEIDA, 2012)

### 1.1.3 Catálise

Catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma reação química sem serem consumidos durante esse processo e sem alterar o equilíbrio termodinâmico da reação (VIOMAR, 2013). Os catalisadores são utilizados em pequenas quantidades, pois, como não são consumidos durante a reação, uma mesma molécula pode atuar várias vezes no meio reacional. Na **Figura 3**, compare-se a reação catalítica com a reação na ausência de um catalisador.

**Figura 3** – Diagrama de energia para uma reação na presença e ausência de catalisador (VIOMAR, 2013)



Para que os reagentes (A e B) reajam entre si formando os produtos (C e D) é necessário vencer uma barreira energética, denominada energia de ativação ( $Ea$ ), **Figura 3**. Quando o catalisador é adicionado, a reação se inicia pela interação dos reagentes ao catalisador, diminuindo a energia de ativação e facilitando a formação dos produtos, sendo que a energia livre global não é afetada. Se uma reação for termodinamicamente desfavorável, a adição do catalisador não fará com que a mesma se processe. (ATKINS, 2001; VIOMAR, 2013)

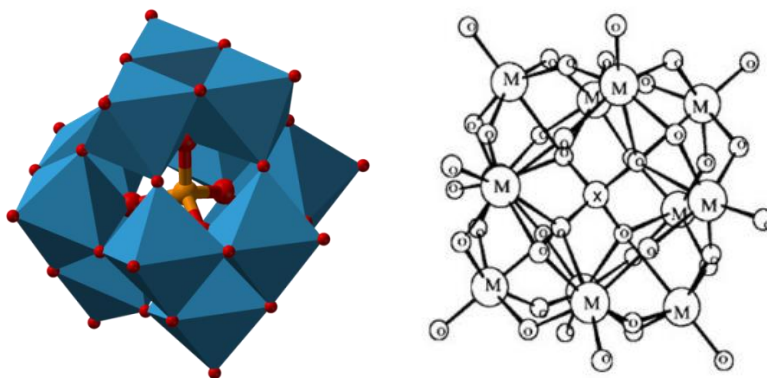
Os catalisadores podem ser classificados de acordo com o seu mecanismo de atuação na reação (ácido, básico, ácido-base ou enzimática) ou de acordo com a fase em que se apresentam (homogêneo ou heterogêneo). Um catalisador é denominado homogêneo quando este está na mesma fase que os reagentes, e heterogêneo quando se encontra em uma fase distinta dos reagentes. (SCROCCARO, 2013)

#### 1.1.4 Heteropoliácidos

Os heteropolicompostos são *clusters* iônicos de óxidos metálicos de fórmula geral  $[M_mO_y]^{p-}$  ou  $[X_x M_mO_y]^{q-}$ , em que M é um metal de transição no seu mais alto estado de oxidação (sendo o molibdênio e o tungstênio os mais comuns) e X é um heteroátomo (geralmente fósforo ou silício). Quando os heteropoliânions estão na forma protonada, são denominados heteropoliácidos (HPAs). (POPE, 1983)

Estes heteropoliânions podem apresentar diferentes estruturas, que são classificadas de acordo com a razão entre seus heteroátomos e poliátomos. Os mais comumente utilizados são os que possuem a estrutura de Keggin (fórmula molecular geral  $XM_{12}O_{40}$ ) por apresentarem uma maior estabilidade térmica. Esta estrutura é composta por um átomo central tetraédrico  $XO_4$  circundado por doze octaedros  $MO_6$  que compartilham os oxigênios como mostrado na **Figura 4**. (ARANTES, 2013)

**Figura 4** – Estrutura de Keggin para o ânion  $[XM_{12}O_{40}]^{3-}$



Uma das principais características destes compostos é sua alta acidez, sendo ordenados na seguinte ordem decrescente: ácido fosfotúngstico ( $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ) > ácido silicotúngstico ( $H_4[SiW_{12}O_{40}]$ ) > ácido fosfomolibdico

( $H_3[PMo_{12}O_{40}]$ ). Os valores de pKa dos HPAs bem como de alguns ácidos minerais fortes, são apresentados na **Tabela 2**. (TIMOFEEVA, 2003)

**Tabela 2** – Constantes de dissociação dos heteropoliácidos e ácidos inorgânicos em diferentes solventes a 25°C (TIMOFEEVA,2003)

| Ácido  | HOAc            | CH <sub>3</sub> CN |                 |                 | (CH <sub>3</sub> )CO |                 |                 | C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> OH |                 |                 |
|--|-----------------|--------------------|-----------------|-----------------|----------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|
|  | pK <sub>1</sub> | pK <sub>1</sub>    | pK <sub>2</sub> | pK <sub>3</sub> | pK <sub>1</sub>      | pK <sub>2</sub> | pK <sub>3</sub> | pK <sub>1</sub>                  | pK <sub>2</sub> | pK <sub>3</sub> |
| H <sub>3</sub> PW <sub>12</sub> O <sub>40</sub>  | 4,70            | 1,7                | 5,3             | 7,2             | 1,6                  | 3,0             | 4,1             | 1,6                              | 3,0             | 4,1             |
| H <sub>4</sub> SiW <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 4,87            | 1,9                | 5,9             | 7,9             | 2,0                  | 3,6             | 5,3             | 2,0                              | 4,0             | 6,3             |
| H <sub>3</sub> PMo <sub>12</sub> O <sub>40</sub> | 4,68            | -                  | -               | -               | 2,0                  | 3,6             | 5,3             | 1,8                              | 3,4             | 5,3             |
| HNO <sub>3</sub>                                 | -               | -                  | -               | -               | 3,6                  | -               | -               | 3,6                              | -               | -               |
| HClO <sub>4</sub>                                | 4,87            | -                  | -               | -               | -                    | -               | -               | -                                | -               | -               |
| H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>                   | 7,00            | -                  | -               | -               | -                    | -               | -               | -                                | -               | -               |
| HCl  | 8,40            | -                  | -               | -               | 4,0                  | -               | -               | -                                | -               | -               |

A aplicação dos HPAs em catálise é muito ampla uma vez que podem ser utilizados tanto em fase homogênea quanto em fase heterogênea. (ALMEIDA, 2012; SCROCCARO, 2013)

### 1.1.5 Aplicação de heteropoliácidos em catálise

Os heteropoliácidos podem substituir os ácidos inorgânicos comumente utilizados em diversas reações devido a elevada acidez destas substâncias. Em catálise homogênea, a limitação do uso de heteropoliácidos é a sua difícil recuperação do meio reacional, o que inviabiliza o processo devido ao custo mais elevado quando comparado ao dos ácidos minerais mais comuns, como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, por exemplo. Porém, o destaque do seu uso é a utilização de uma menor quantidade de catalisador ou uma menor temperatura por apresentarem uma alta atividade catalítica. (KOZHEVNIKOV, 1998; TIMOFEEVA, 2003)

A aplicação dos heteropoliácidos suportados em catálise heterogênea tem como principal vantagem a fácil recuperação deste do meio reacional. A pequena área superficial dos heteropoliácidos (1 a 5 m<sup>2</sup>g<sup>-1</sup>) pode dificultar a acessibilidade dos reagentes aos sítios ativos do ácido limitando as suas aplicações. A dispersão

dos heteropoliácidos em suportes (tais como sílica, carvão ativado, argila, zircônia, entre outros) tem sido uma alternativa viável para um melhor desempenho catalítico. (KOZHEVNIKOV, 1998; TIMOFEEVA, 2003)

Muitos estudos relatam a utilização de heteropoliácidos (HPAs) puros ou suportados, nas reações de esterificação de ácidos graxos e transesterificação de óleos vegetais, para a obtenção de biodiesel. Na **Tabela 3** são listados alguns destes estudos.

**Tabela 3** – Alguns exemplos sobre o estudo do uso de heteropoliácidos na síntese de biodiesel

| Catalisador                        | Ácido graxo                      | Álcool  | Condições Reacionais                            | Taxa de Conversão (%) | Referência                     |
|------------------------------------|----------------------------------|---------|---|-----------------------|--------------------------------|
| PTA/Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> | Ácido palmítico                  | metanol | RM = 1:13<br>t = 4 h<br>T = 65°C<br>Cat = 10%   | 99,1                  | SRILATHA <i>et al.</i> , 2009  |
|                                    | AG derivados do óleo de girassol |         |   | 97,3                  |                                |
| PTA/SBA-15                         | Ácido palmítico                  | metanol | RM = 1:6<br>t = 5 h<br>T = 60°C<br>Cat = 10%    | 88                    | TROPECÊLO <i>et al.</i> , 2010 |
| PTA/ZrO <sub>2</sub>               | Óleo de girassol                 | metanol | RM = 1:20<br>t = 5 h<br>T = 200°C<br>Cat = 3%   | 97                    | SUNITA <i>et al.</i> , 2008    |
| PTA                                | Óleo de fritura                  | metanol | RM = 1:70<br>t = 14 h<br>T = 65°C<br>Cat = 3,7% | 87                    | CAO <i>et al.</i> , 2008       |
| PTA/SiO <sub>2</sub>               | Ácido esteárico                  | metanol | RM = 1:8<br>t = 2 h<br>T = 100°C<br>Cat = 10%   | 94                    | SCROCCARO, 2014                |
| PTA/SiO <sub>2</sub>               | Ácido palmítico                  | metanol | RM = 1:12<br>t = 15 h<br>T = 85°C<br>Cat = 15%  | 96,7                  | TRAKARNPRUK, 2012              |
| PTA/SiO <sub>2</sub>               | Ácido palmítico                  | metanol | RM = 1:95<br>t = 30 h<br>T = 60°C<br>Cat = 10%  | 100                   | CAETANO <i>et al.</i> , 2008   |
| STA/SiO <sub>2</sub>               |                                  |         |   | 65                    |                                |
| PMA/SiO <sub>2</sub>               |                                  |         |   | 48                    |                                |

Sendo: RM = razão molar ácido graxo/álcool, t = tempo reacional, T = temperatura e Cat = percentual de catalisador em relação à massa do ácido graxo

Por meio dos dados apresentados na **Tabela 3**, observa-se que o uso de heteropoliácidos suportados nas reações de esterificação de ácidos graxos apresentam resultados satisfatórios. Porém, cabe ressaltar que nos estudos realizados, as reações foram feitas utilizando o metanol, ou seja, a velocidade de reação é maior do que quando empregado álcoois de cadeia longa. Sendo necessário, assim, o estudo da eficiência catalítica dos heteropoliácidos suportados nas reações de esterificação quando empregado álcoois de cadeia longa.

Além disto, não há nenhum estudo que avalie o emprego destes catalisadores para a obtenção de ésteres derivados do óleo de mamona. Evidenciando a importância de um estudo mais específico visando a utilização destes ésteres como biolubrificantes.



## **2. OBJETIVOS**

### **2.1 Objetivo geral**

O objetivo desse trabalho consiste em avaliar a atividade catalítica dos heteropoliácidos: ácido fosfotúngstico (PTA), ácido silicotúngstico (STA) e ácido fosfomolibdico (PMA); impregnados em diferentes suportes nas reações de esterificação dos ácidos derivados do óleo de mamona com álcool n-propílico e álcool n-octílico.

### **2.2 Objetivos específicos**

Os objetivos específicos deste trabalho foram:

- a) Estudar da atividade catalítica dos HPAs em fase homogênea e heterogênea nas reações de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-propílico;
- b) Testar o melhor método para quantificar os teores de ésteres após as reações de esterificação;
- c) Avaliar a reutilização dos catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica;
- d) Estudar a atividade catalítica dos catalisadores nas reações de esterificação do ácido ricinoleico com o álcool n-octílico em fase heterogênea;
- e) Caracterizar os catalisadores preparados por meio das análises termogravimétricas (TG), espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR), B.E.T., microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX).

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

#### 3.1 Instrumentação

Os espectros de RMN  $^1\text{H}$  e  $^{13}\text{C}$ , foram obtidos em um espectrômetro VARIAN, modelo Mercury plus 300, operado a 300,0 MHz para  $^1\text{H}$  e 75,5 MHz para  $^{13}\text{C}$  e também em um espectrômetro Bruker, modelo Avance III HD, operado a 500 MHz para o  $^1\text{H}$  e a 125 MHz para  $^{13}\text{C}$ , com tetrametilsilano (TMS) como referência interna, deslocamentos químicos em ppm, e  $\text{CDCl}_3$  como solvente.

O índice de acidez foi medido por titulação potenciométrica em um titulador automático da marca Methrom, modelo Titrino plus 848 segundo a norma **ASTM D664**.

A taxa de conversão das reações de esterificação foi analisada por cromatografia gasosa com detector por ionização de chama (GC-FID) em um cromatógrafo da marca PerkinElmer, modelo Clarus 680. As condições cromatográficas utilizadas estão apresentadas na **Tabela 4**.

**Tabela 4** – Condições operacionais do cromatógrafo gasoso

| Parâmetros Operacionais          | Condições empregadas  |
|----------------------------------|---|
| Gás de arraste na coluna         | Hélio   |
| Temperatura no detector          | 250°C   |
| Temperatura no injetor           | 250°C   |
| Razão de Split                   | 22:1  |
| Coluna                           | N9316409 Elite-WAS PEG 35 m x 0,32 mm x 1,0 $\mu\text{m}$ da marca PerkinElmer®   |
| Programa de temperatura do forno | Temperatura inicial de 50°C com elevação a 180°C na razão de 12°C/min (permanecendo nesta temperatura por 10 minutos), elevação a 240°C na razão 8°C/min (permanecendo nesta temperatura por 13,67 minutos) |
| Tempo total de análise           | 42 minutos  |

As análises dos catalisadores por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram realizadas em um espectrofotômetro Perkin Elmer, modelo Spectrum Two, na faixa espectral de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . As amostras foram preparadas em forma de pastilha de KBr.

A técnica de adsorção e dessorção de nitrogênio líquido foi utilizada para a determinação das propriedades texturais dos precursores e catalisadores preparados. As análises foram feitas em um equipamento da marca Quantachrome, modelo Nova 1200e, pelo Laboratório de Agroquímica e Meio Ambiente/UEM e para o tratamento matemático foi utilizado o software NovaWin. As amostras foram secas a 120°C durante 2 horas antes da respectiva análise.

As análises de difratometria de raios X foram realizadas em um difratômetro D8 Advance da marca Bruker, com fonte de radiação  $K\alpha$  de cobre (fenda de 0,2 mm, tensão aplicada de 40 kV e corrente de 35 mA), variando os ângulos em  $2\theta$  de 4 a 70°. As análises foram feitas pela COMCAP/UEM.

As micrografias de superfície das amostras foram obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio Shimadzu SuperScan SS-550.

## **3.2 Preparação do ácido ricinoleico e procedimento geral de esterificação**

### **3.2.1 Hidrólise do óleo de mamona**

Para a obtenção dos ácidos graxos derivados do óleo de mamona, foi realizada a reação de hidrólise. Inicialmente, 12g de NaOH foram solubilizados em uma mistura de 120 mL de álcool etílico P.A e 25 mL de água destilada, em seguida adicionou-se a essa solução 60 g de óleo de mamona e o sistema foi deixado sob refluxo por 2 horas.

A mistura foi acidificada com solução aquosa de  $H_2SO_4$  20%, até que uma separação de fases fosse observada. A essa mistura foi adicionado 200 mL de acetato de etila, sendo a fase orgânica lavada com solução saturada de cloreto de sódio até pH 6. À fase orgânica foi adicionado sulfato de sódio anidro. Após secagem e filtração, o solvente foi removido sob vácuo, fornecendo os respectivos ácidos graxos derivados do óleo de mamona.

### **3.2.2 Reação de esterificação do ácido ricinoleico**

O produto de hidrólise do óleo de mamona foi esterificado com álcool n-propílico na razão molar 1:8 (sendo utilizada para os cálculos a massa do ácido ricinoleico, que está presente em maior quantidade no óleo de mamona) e 10% m/m

dos catalisadores preparados. Para as reações realizadas, foram utilizados 5 gramas de ácido ricinoleico. A reação foi efetuada sob refluxo (temperatura fixada de 110°C) e agitação magnética por 6 horas.

A mistura reacional foi diluída em 100 mL hexano, filtrando-a em seguida. O éster diluído em hexano foi lavado com água destilada cinco vezes (aproximadamente 100 mL por lavagem), para remoção de resquícios de ácido. A fase orgânica foi recolhida em Erlenmeyer para adição do agente secante (sulfato de sódio anidro). Posteriormente foi filtrada, e o produto de esterificação foi isolado através da remoção do solvente por evaporação rotativa a baixa pressão.

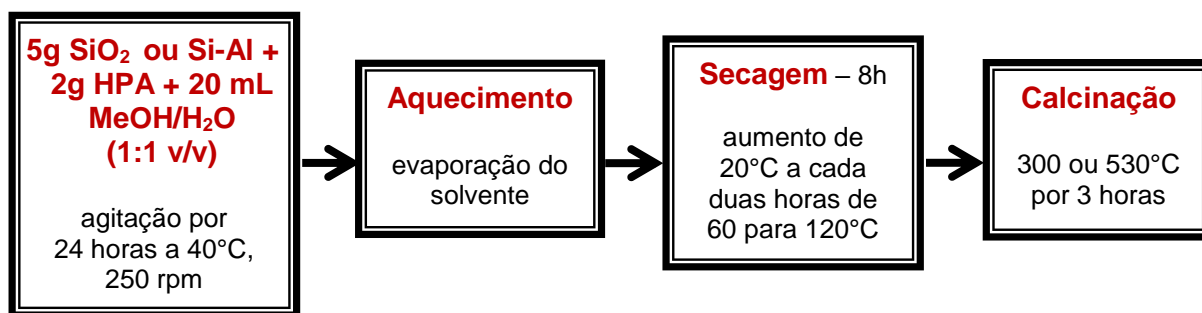
### 3.3 Preparo dos catalisadores

#### 3.3.1 Heteropoliácidos impregnados em sílica

Os heteropoliácidos PTA, STA e PMA foram secos em estufa a 130°C durante quatro horas para remoção da umidade. Tanto a sílica-gel (Sigma, CAS: 112926-00-8) e sílica-alumina (Aldrich, CAS: 1335-30-4) foram calcinadas a 600°C por quatro horas para remoção de toda a umidade e de quaisquer resquícios de impurezas.

O método de impregnação dos heteropoliácidos em sílica está ilustrado na **Figura 5**, sendo fixada a relação 40% massa/massa (heteropoliácido/suporte) para o estudo e comparação entre os heteropoliácidos empregados. A calcinação foi feita em duas temperaturas (300 e 530°C) a fim de avaliar a sua influência na taxa de conversão.

**Figura 5** – Método de preparo do catalisador



### 3.3.2 PTA impregnado em SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada utilizando o procedimento relatado em MOURABIT (2012). Os reagentes utilizados foram tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich, CAS: 78-10-4) como fonte de silício; e o surfactante copolímero Pluronic® P-123 (Aldrich, CAS: 9003-11-6) como agente direcionador de estrutura.

Assim sendo, para a síntese da SBA-15, 10,0 g do copolímero P-123 foram dissolvidos em 100 mL de água destilada e 40 mL de ácido clorídrico 12M. Após dissolução completa do copolímero, 22,5 mL de TEOS foram adicionados lentamente e a mistura foi mantida sob agitação por 30 minutos. Em seguida, foi cessada a agitação e a mistura foi deixada em repouso a 40°C por 20 horas. A mistura foi seca em estufa por 4 horas a 110°C, sendo o sólido obtido filtrado e lavado com água destilada para remoção do excesso do surfactante. O produto foi então calcinado a 550°C durante 5 horas.

Para preparação do catalisador, 40% m/m de PTA (previamente seco a 130°C por 4h) e SBA-15 foram misturados em metanol (30 mL de solvente para 1g de SBA-15) e deixados sob agitação por 24 horas a temperatura ambiente. Após eliminação do metanol por evaporador rotativo a vácuo, o sólido foi calcinado a 130°C por 1,5h.

### 3.3.3 PTA impregnado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Primeiramente, o pentóxido de nióbio fornecido pela Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineração (CBMM) foi calcinado tanto a 120°C quanto a 550°C por quatro horas. Dois gramas de PTA foram solubilizados em água destilada (aproximadamente 20 mL para a completa dissolução do ácido), e a esta solução foram adicionados cinco gramas de Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. A mistura foi deixada em repouso por 2 horas e, em seguida, a água foi eliminada por aquecimento.

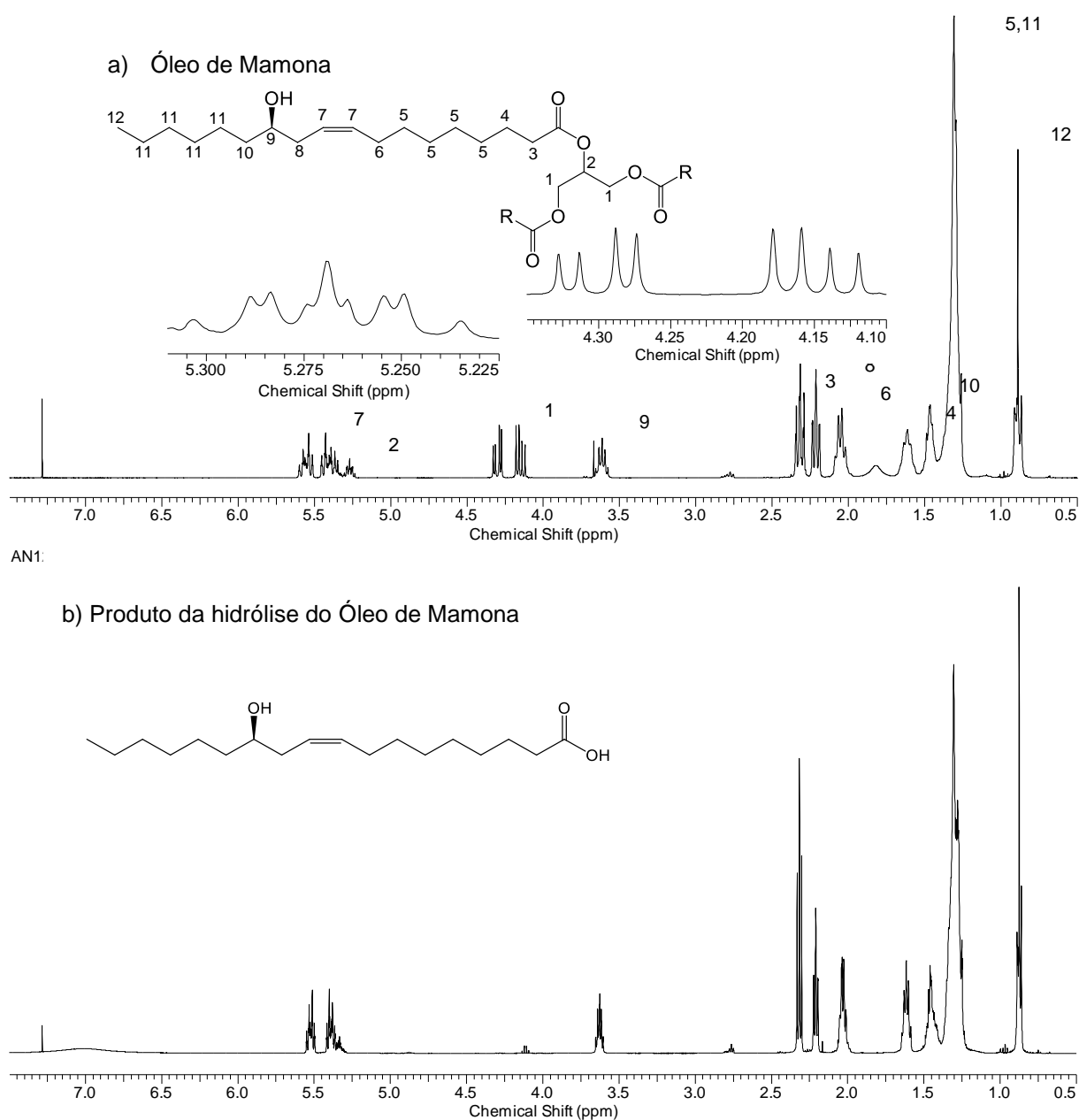
A fim de avaliar o efeito da temperatura de calcinação na taxa de conversão da reação de esterificação, o catalisador preparado foi calcinado a 120 e 400°C.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Obtenção do ácido ricinoleico

O ácido ricinoleico foi obtido através da hidrólise do óleo de mamona conforme descrito no item 3.2.1. A fim de verificar a formação do ácido derivado, foi utilizada a técnica de espectroscopia de RMN de  $^1\text{H}$ , **Figura 6**, onde foi observado o desaparecimento dos sinais referentes à porção glicérica (na faixa de 4,0-4,5 ppm, atribuído ao C1 e em aproximadamente 5,3 ppm atribuído ao C2).

**Figura 6** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (300MHz) do (a) Óleo de Mamona e do (b) produto

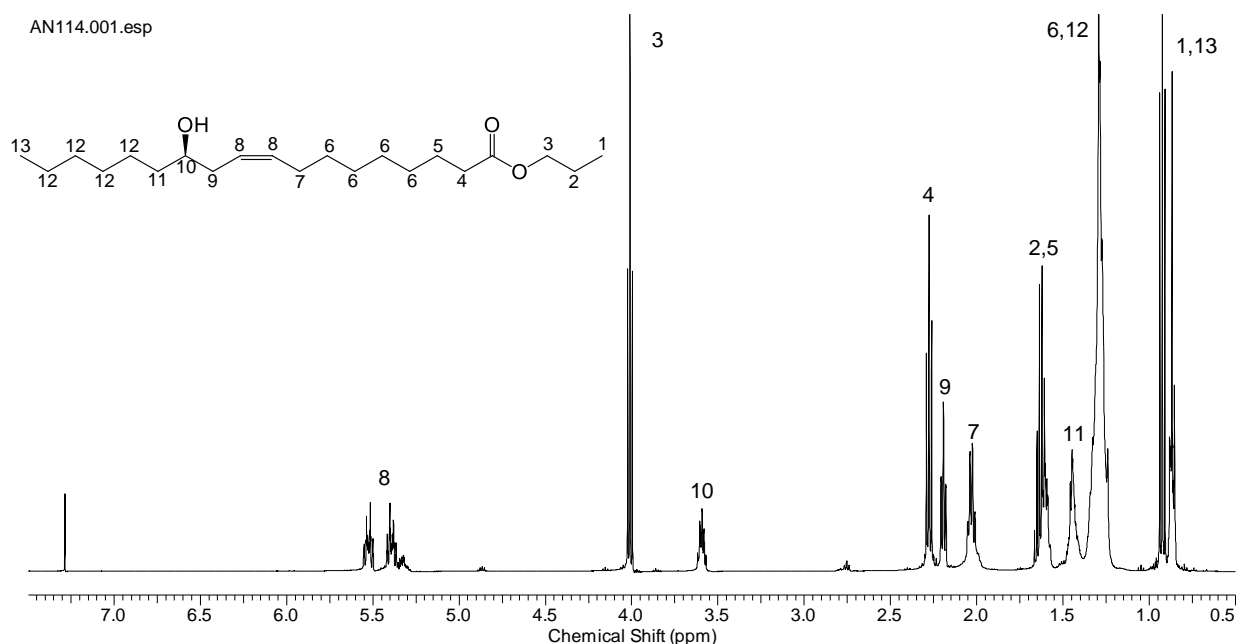


## 4.2 Metodologias empregadas para calcular a taxa de conversão das reações de esterificação

Foram utilizadas três metodologias distintas para calcular a taxa de conversão das reações de esterificação: RMN de  $^1\text{H}$ , índice de acidez e GC-FID.

O estudo realizado por ZATTA *et al.* (2012), propõe a comparação dos percentuais de conversão obtidos tanto por RMN de  $^1\text{H}$  quanto por titulação, onde se constatou que os dois métodos apresentavam boa correlação. A conversão ao éster é calculada através da relação entre as áreas dos tripletos centrados em 2,32 ppm, referentes ao grupo  $-\text{CH}_2-$  alfa a carbonila (C4) presente tanto no ácido graxo quanto no éster correspondente, e em 4,13 ppm, referente ao grupo  $-\text{CH}_2-$  (C3) ligado ao oxigênio do éster. O espectro do éster propílico é mostrado na **Figura 7**, como exemplo.

**Figura 7** – Espectro de RMN de  $^1\text{H}$  em  $\text{CDCl}_3$  (500MHz) do éster propílico

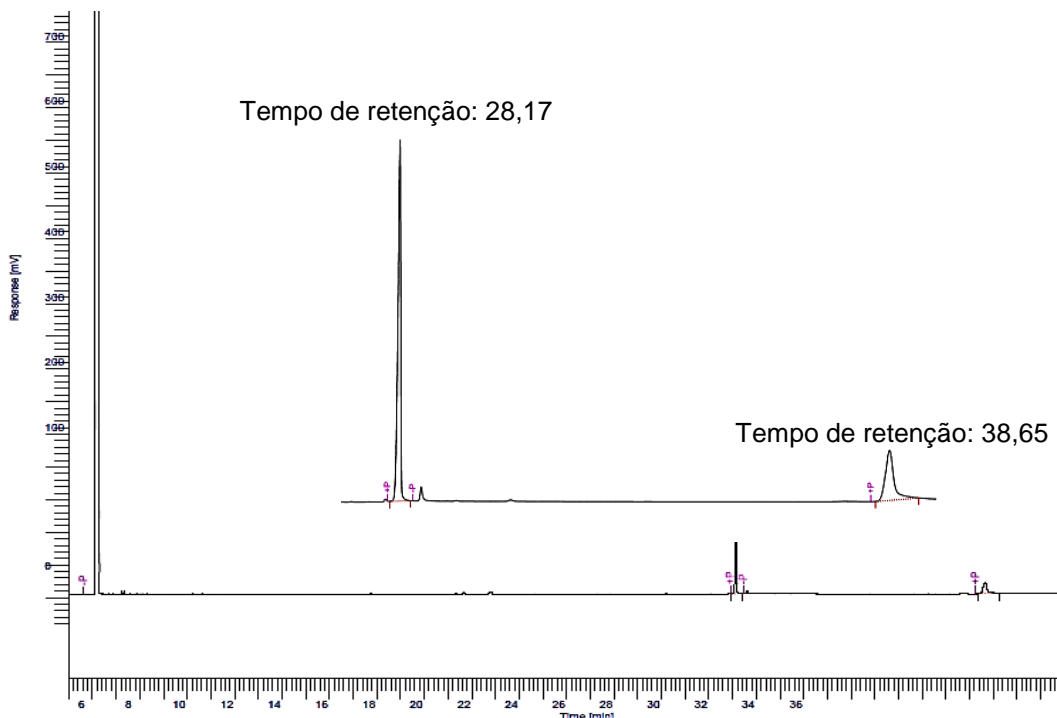


Para a determinação da conversão por índice de acidez, inicialmente realizou-se a medida por titulação potenciométrica, sendo a conversão calculada através da seguinte equação:

$$\text{conversão (\%)} = \left( \frac{\text{índice de acidez ácido graxo} - \text{índice de acidez éster}}{\text{índice de acidez ácido graxo}} \right) \times 100$$

A determinação da conversão por GC-FID foi calculada através da relação entre as áreas referentes ao ricinoleato de propila (tempo de retenção de aproximadamente 28 minutos) e ácido ricinoleico (tempo de retenção de aproximadamente 38 minutos), **Figura 8**.

**Figura 8** – GC-FID do produto da reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-propílico



As conversões calculadas tanto por GC-FID quanto por titulação apresentaram boa correlação. Já por RMN, as mesmas apresentaram um erro de aproximadamente 30%, ocasionado pelas sobreposições de sinais e, conseqüentemente, dificuldade na integração dos mesmos.

Portanto, neste estudo, optou-se pela determinação da conversão através da técnica de GC-FID por esta demandar menor quantidade de amostra e solvente, além de se mostrar mais prático e confiável.

#### **4.3 Esterificação do ácido ricinoleico empregando HPAs puros como catalisador**

Nos primeiros testes de esterificação do ácido ricinoleico com o álcool n-propílico, utilizaram-se como catalisadores os heteropoliácidos empregados na



forma pura, com tempos reacionais de 3 horas. Cabe ressaltar que neste primeiro ensaio, a razão molar de ácido/álcool utilizada foi de 1:8 e 10% massa do catalisador em relação à massa do ácido ricinoleico, uma vez que estas proporções foram as que apresentaram uma maior taxa de conversão no estudo realizado por SCROCCARO (2013). Na **Tabela 5** são apresentadas as taxas de conversão obtidas para os testes realizados. Constatou-se uma pequena variação entre as taxas de conversão que podem estar relacionadas aos erros aleatórios de medição do equipamento.

**Tabela 5** – Heteropoliácidos puros como catalisadores nas reações de esterificação do ácido ricinoleico

| Catalisador | Conversão (%) |
|-------------|---------------|
| PTA         | 99,8          |
| STA         | 99,5          |
| PMA         | 98,2          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) e 10% massa do catalisador em relação à massa do ácido ricinoleico, por 3 h a 110°C

Embora as taxas de conversão sejam altas, é importante o estudo dos heteropoliácidos suportados visando a recuperação e possível reutilização do catalisador heterogêneo uma vez que não é possível recuperar o heteropoliácido puro do meio reacional.<sup>1</sup>

#### 4.4 Determinação das condições reacionais nas reações de esterificação

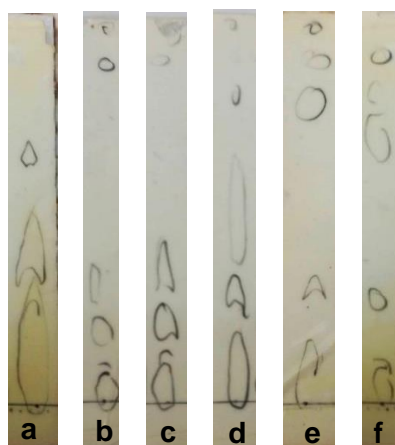
A fim de avaliar o menor tempo reacional, acompanharam-se as reações por cromatografia em camada delgada (CCD). Foram analisadas alíquotas em intervalos de uma hora, onde se constatou que mesmo após 4 horas de reação ainda havia a presença de ácido ricinoleico nas alíquotas analisadas. Comparando-se as placas de CCD das alíquotas retiradas em 6 e 24 horas, não foi observada modificações do produto. A taxa de conversão obtida por CG comprovou essa observação, onde

---

<sup>1</sup> Em testes empregando-se o ácido oleico observou-se que, a após eliminação do álcool, houve a precipitação do heteropoliácido. Este comportamento não foi observado nas esterificações do ácido ricinoleico. Tal fato poderia ser explicado pela interação da hidroxila livre presente neste ácido graxo com os HPAs.

ambas as alíquotas tiveram uma conversão superior a 99%. Sendo assim, optou-se por interromper as reações em 6 horas.

**Figura 9** – Acompanhamento das reações de esterificação por CCD. Onde (a) é o ácido ricinoleico e (b), (c), (d), (e) e (f) são as placas de CCD das alíquotas retiradas em 1, 2, 4, 6 e 24 horas, respectivamente



Foram realizados testes a fim de constatar qual a melhor razão molar para a reação de esterificação com álcool n-propílico, uma vez que os catalisadores apresentam comportamentos distintos frente à álcoois de cadeia mais longa. Em uma avaliação preliminar, utilizamos como catalisador o PTA impregnado em sílica-gel calcinado a 530°C. O primeiro teste foi feito com a razão molar 1:8, resultando em 99,7% de conversão. A razão molar 1:4 resultou em um pequeno decréscimo na conversão, porém ainda alto (93,8%). Enquanto que para a razão 1:16, a taxa de conversão diminuiu para 32,2%. A baixa conversão ao se utilizar esta razão molar é explicada pela menor interação do ácido graxo com os sítios ativos do catalisador, devido à alta diluição.

#### **4.5 Avaliação da taxa de conversão dos suportes nas reações de esterificação**

A fim de avaliar a influência dos suportes na taxa de conversão, efetuaram-se as reações de esterificação do ácido ricinoleico com o álcool n-propílico empregando os suportes na forma pura. Na **Tabela 6** estão sumarizadas as taxas de conversão para esta série de testes. Os suportes apresentaram uma taxa de conversão próximas da autocatálise (reação de esterificação realizada sem a

presença de catalisador), demonstrando, assim, que não há influência significativa dos suportes nas reações de esterificação.

**Tabela 6** – Taxa de conversão das reações de esterificação realizadas com os suportes utilizados e teste sem utilização de catalisador

| Catalisador   | Conversão (%) |
|---|---------------|
| Autocatálise  | 22,7          |
| SiO <sub>2</sub>  | 23,6          |
| SBA-15  | 26,5          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(tratamento térmico: 120°C) | 21,6          |
| Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(tratamento térmico: 550°C) | 21,4          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) e 10% massa do catalisador em relação à massa do ácido ricinoleico, a 110°C por 6 h

#### 4.6 Esterificação do ácido ricinoleico empregando HPAs suportados em sílica

O método de preparo dos HPAs suportados em sílica-gel foi baseado no estudo realizado por SCROCCARO (2013), porém foram realizados alguns testes para facilitar e melhorar a metodologia.

O primeiro teste avaliou a influência do preparo prévio da sílica antes da calcinação realizado por SCROCCARO (2013), que consistia em lavar a sílica com solução aquosa de HCl 0,1M. Preparou-se o catalisador tanto com e sem este pré-tratamento, onde se constatou que não houve alteração das taxas de conversão. Sendo assim, optou-se pela não lavagem da sílica antes da calcinação e posterior impregnação dos HPAs.

Outra mudança de metodologia consistiu na eliminação do solvente na etapa de impregnação dos HPAs. O trabalho de SCROCCARO (2013) indicava a eliminação do solvente por filtração, o que se mostrou adequado, já que as taxas de conversão observadas foram superiores a 90%. No entanto, constatamos que a eliminação do solvente por evaporação direta se mostrou mais eficiente.

As taxas de conversões para a série dos HPAs suportados em sílica-gel encontram-se sumarizados na **Tabela 7**.

**Tabela 7** – Efeito da temperatura de calcinação para HPAs suportados em sílica-gel na conversão a ésteres

| Catalisador           | Temperatura de Calcinação (°C) | Conversão (%) |
|-----------------------|--------------------------------|---------------|
| PTA/SiO <sub>2</sub>  | 300                            | 98,9          |
|                       | 530                            | 99,7          |
| STA/ SiO <sub>2</sub> | 300                            | 99,6          |
|                       | 530                            | 52,2          |
| PMA/ SiO <sub>2</sub> | 300                            | 98,7          |
|                       | 530                            | 29,7          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) e 10% massa do catalisador em relação à massa do ácido ricinoleico, por 6 h a 110 °C

Por meio dos dados apresentados na **Tabela 7**, observa-se que o catalisador PTA/SiO<sub>2</sub> manteve a característica ácida mesmo sendo calcinado a uma temperatura maior. Já para os catalisadores preparados a partir do STA e PMA, a temperatura de calcinação maior fez com que a taxa de conversão ao éster diminuísse drasticamente.

Durante o tratamento das reações, observou-se que, para o PMA suportado, uma parte do ácido foi lixiviado para a fase orgânica (perceptível pela coloração azulada), sendo necessárias várias lavagens com água morna até sua completa eliminação. Sendo assim, optou-se por cessar os testes com este catalisador.

Utilizando a mesma metodologia de preparo de HPAs suportados em sílica-gel, foram testadas reações utilizando PTA suportado em sílica-alumina. Neste caso, observou-se uma taxa de conversão de 70% quando o catalisador foi calcinado a 300°C e de 43,1%, quando calcinado a 530°C. Além da baixa taxa de conversão, durante o tratamento destas reações, mesmo após filtração, constatou-se a presença de partículas sólidas tanto na fase orgânica quanto na aquosa, o que dificultou o tratamento das reações.

#### 4.6.1 Efeito da pressão nas reações de esterificação do ácido ricinoleico

No trabalho de SCROCCARO (2013), as reações de esterificação foram realizadas em reatores, com pressão interna de 3,45 atm. Tendo em vista este

aspecto, optou-se por analisar a influência da pressão na conversão ao produto em um teste preliminar. Sob a mesma temperatura (110°C) e utilizando PTA suportado em sílica (calcinação de 530°C – primeira série de testes), a reação foi realizada em um frasco de pressão autógena. As taxas de conversão resultantes são mostradas na **Tabela 8**.

**Tabela 8** – Efeito da pressão nas reações de esterificação

| Condição reacional | Tempo Reacional (h) | Conversão (%) |
|--------------------|---------------------|---------------|
| Refluxo            | 2                   | 53,0          |
|                    | 4                   | 67,7          |
|                    | 6                   | 99,7          |
| Vaso de pressão    | 2                   | 69,5          |
|                    | 4                   | 83,5          |
|                    | 6                   | 99,1          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) e 10% massa do catalisador em relação à massa do ácido ricinoleico, a 110°C

Através destes dados, observa-se que as reações feitas em vaso de pressão autógena apresentaram maiores taxas de conversão (na ordem de 14 unidades percentuais) para as reações com tempos reacionais de 2 e 4 horas. Evidenciando, assim, a influência da pressão nas reações de esterificação em tempos inferiores a seis horas.

#### 4.7 Esterificação do ácido ricinoleico empregando PTA suportado em SBA-15

Para o preparo dos HPAs suportados em SBA-15, utilizou-se apenas o PTA uma vez que este demonstrou uma maior taxa de conversão mesmo sendo calcinado em temperaturas mais elevadas. Na **Tabela 9** são mostradas as taxas de conversão para os testes realizados. Ao comparar o catalisador PTA suportado em SBA-15 com o PTA suportado em sílica-gel, observa-se que o primeiro se mostrou menos eficiente. Porém ao realizar a reação em vaso de pressão, a taxa de conversão foi próxima a 100%, mostrando que ao usar o suporte SBA-15, o efeito da pressão é importante.

**Tabela 9** – Reações de esterificação utilizando PTA suportado em SBA-15

| Condição reacional | Tempo Reacional (h) | Conversão (%) |
|--------------------|---------------------|---------------|
| Refluxo            | 6                   | 69,1          |
|                    | 19                  | 99,4          |
| Vaso de pressão    | 6                   | 99,1          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) a 110°C

#### 4.8 Esterificação do ácido ricinoleico empregando PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Ao utilizar o Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> como suporte, observou-se que a temperatura de secagem deste óxido antes da impregnação do HPA apresentou grande influência na eficiência do catalisador (**Tabela 10**), como indicado no estudo realizado por Santos *et al.* (2013). Onde as taxas de conversão quando calcinado previamente a 120 e 550°C foram de 96,5 e 76,8%, respectivamente.

Após a impregnação do PTA, tem-se que a temperatura de calcinação do catalisador não remete a uma diferença significativa entre as taxas de conversão para as duas temperaturas testadas.

**Tabela 10** – Reações de esterificação utilizando PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

| Temperatura de calcinação prévia (°C) | Temperatura de calcinação após impregnação (°C) | Tempo Reacional (h) | Conversão (%) |
|---------------------------------------|---|---------------------|---------------|
| 120                                   | 120   | 6                   | 98,6          |
|                                       |   | 19                  | 99,7          |
|                                       | 400   | 6                   | 96,5          |
|                                       |   | 19                  | 99,8          |
| 550                                   | 400   | 6                   | 76,8          |
|                                       |   | 19                  | 99,5          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) a 110°C

#### 4.9 Teste de reutilização dos catalisadores

Ao repetir as metodologias de preparo dos catalisadores, apenas o PTA suportado em sílica-gel calcinado a 530°C apresentou uma variação na taxa de

conversão (diminuição de 22 unidades percentuais). A fim de constatar se foi um erro de preparo, repetiu-se a metodologia mais duas vezes, onde se observou 76 e 85% de conversão. Ou seja, o preparo deste catalisador não apresentou reprodutibilidade.

Para o teste de reutilização foram selecionados os ácidos PTA e STA suportados em sílica-gel (calcinaados a 300°C) e o PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tratamento térmico prévio de 120°C do suporte) calcinado a 120 e 400°C. As taxas de conversão destes testes encontram-se listados na **Tabela 11**.

**Tabela 11** – Teste de reutilização dos catalisadores

| Catalisador  | Reação | Conversão (%) |
|--|--------|---------------|
| PTA/SiO <sub>2</sub>                                       | 1      | 98,6          |
|  | 2      | 93,6          |
|  | 3      | 51,8          |
| STA/SiO <sub>2</sub>                                       | 1      | 99,4          |
|  | 2      | 92,5          |
|  | 3      | 39,4          |
| PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(calcinado a 120°C) | 1      | 96,5          |
|  | 2      | 86,6          |
|  | 3      | 50,2          |
| PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(calcinado a 400°C) | 1      | 96,4          |
|  | 2      | 80,6          |
|  | 3      | 49,8          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-propílico) a 110°C

A diminuição acentuada na terceira reação efetuada com o catalisador recuperado se deve, provavelmente, à lixiviação do HPA pela interação com a hidroxila livre do ácido ricinoleico. Apesar deste fato, o emprego destes catalisadores é de grande valia como substituto dos ácidos inorgânicos convencionalmente utilizados.

#### 4.10 Reação de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-octílico

Os resultados obtidos com o álcool n-propílico já se mostram promissores para aplicação destes catalisadores nas reações de esterificação para obtenção de biolubrificantes. Porém foi necessário avaliar se a eficiência catalítica permaneceria ao utilizar álcoois de cadeias maiores, uma vez que a velocidade das reações de esterificação diminui com o aumento da cadeia alquílica.

Apesar do álcool n-octílico apresentar uma temperatura de ebulição alta (195°C), foram empregadas as mesmas condições reacionais a título de comparação. As taxas de conversão para os testes empregando os catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica nas reações de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-octílico encontram-se sumarizados na **Tabela 12**.

**Tabela 12** – Taxa de conversão das reações de esterificação do ácido ricinoleico com álcool n-octílico

| Catalisador  | Temperatura de Calcinação (°C) | Conversão (%) |
|--|--------------------------------|---------------|
| PTA/SiO <sub>2</sub>   | 300                            | 99,4          |
|  | 530                            | 71,1          |
| STA/ SiO <sub>2</sub>  | 300                            | 98,2          |
| PTA/ Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub><br>(tratamento térmico prévio do Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> a 120°C) | 120                            | 97,6          |
|  | 400                            | 86            |
| PTA/ SBA-15  | 130                            | 79,9          |

Condições reacionais: razão molar 1:8 (ácido ricinoleico/álcool n-octílico) a 110°C

#### 4.11 Caracterização dos catalisadores

##### 4.11.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

###### 4.11.1.1 FTIR dos heteropoliácidos PTA e STA

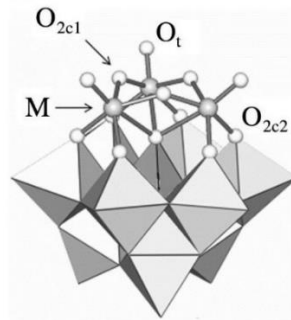
Os heteropoliácidos apresentam estrutura do tipo Keggin e possuem um espectro no infravermelho característico, com uma impressão digital formada por quatro bandas consecutivas na região de 600 a 1100 cm<sup>-1</sup>:



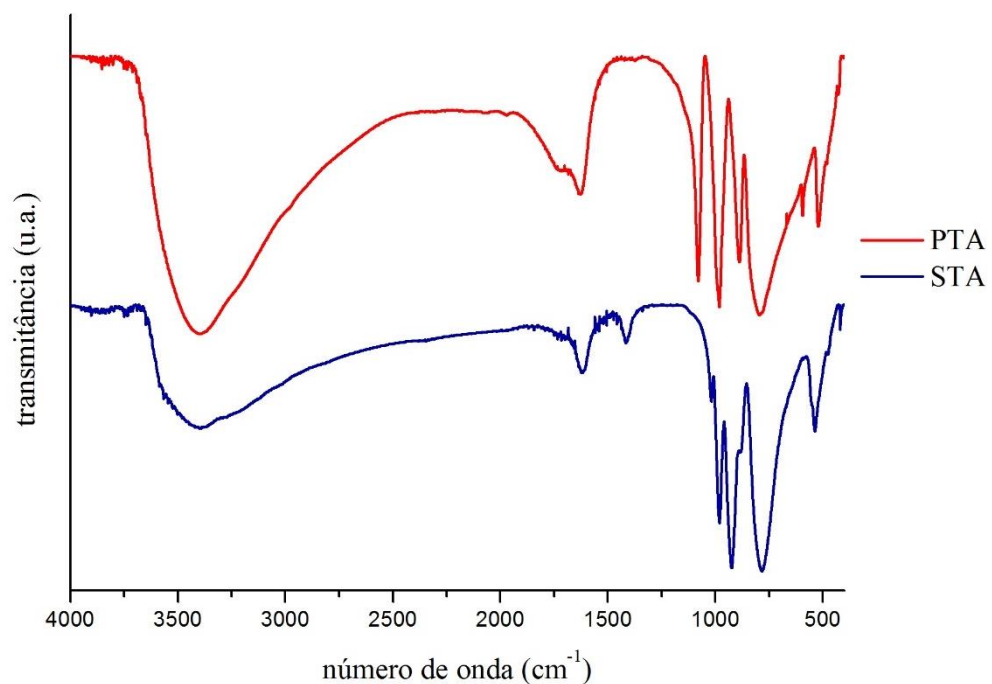
- em  $\sim 1080\text{ cm}^{-1}$ , devido aos estiramentos assimétricos (P ou Si)-O, W-O<sub>t</sub> e W-O<sub>2c2</sub>-W;
- em  $\sim 985\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento W-O<sub>t</sub>;
- em  $\sim 866\text{ cm}^{-1}$ , referente aos estiramentos W-O<sub>2c2</sub>-W e W-O<sub>2c1</sub>-W;
- em  $\sim 804\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento W-O<sub>2c1</sub>-W.

Os oxigênios 2c1, 2c2 e oxigênio terminal (O<sub>2c1</sub>, O<sub>2c2</sub> e O<sub>t</sub>) estão representados na **Figura 10** (BRIDGEMAN, 2003). Na **Figura 11**, constam os espectros dos ácidos PTA e STA.

**Figura 10** – Representação dos oxigênios na estrutura do tipo Keggin



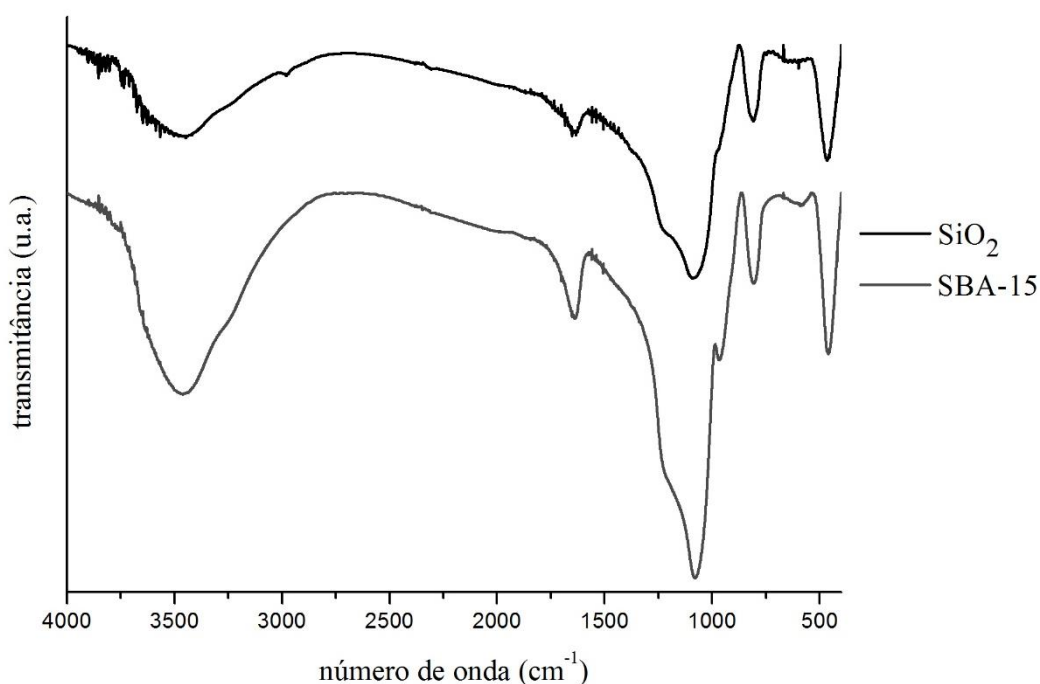
**Figura 11** – Espectros de FTIR normalizado do PTA e STA



#### 4.11.1.2 FTIR dos suportes utilizados

No espectro da  $\text{SiO}_2$  (**Figura 12**), observa-se uma ampla banda de absorção entre  $3800 \text{ cm}^{-1}$  e  $3000 \text{ cm}^{-1}$ , correspondendo à vibração de estiramento fundamental de diferentes grupos:  $3750 \text{ cm}^{-1}$  atribuídos à Si-OH livre na superfície do sólido,  $3660 \text{ cm}^{-1}$  correspondente ao par de Si-OH unidos por ligações de hidrogênio e  $3500\text{-}3400 \text{ cm}^{-1}$  devido a água adsorvida. A banda em  $1670 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à combinação de vibrações fundamentais da  $\text{SiO}_2$  e também à vibração de deformação da água molecular. As bandas em  $473$ ,  $797$  e  $1081 \text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à absorção de vibrações dos grupos Si-O-Si. O espectro do SBA-15, apresentado também na **Figura 12**, é semelhante ao da  $\text{SiO}_2$ , sendo os sinais atribuídos da mesma forma. (ORCEL *et al.*, 1986; ULLAH *et al.*, 2014)

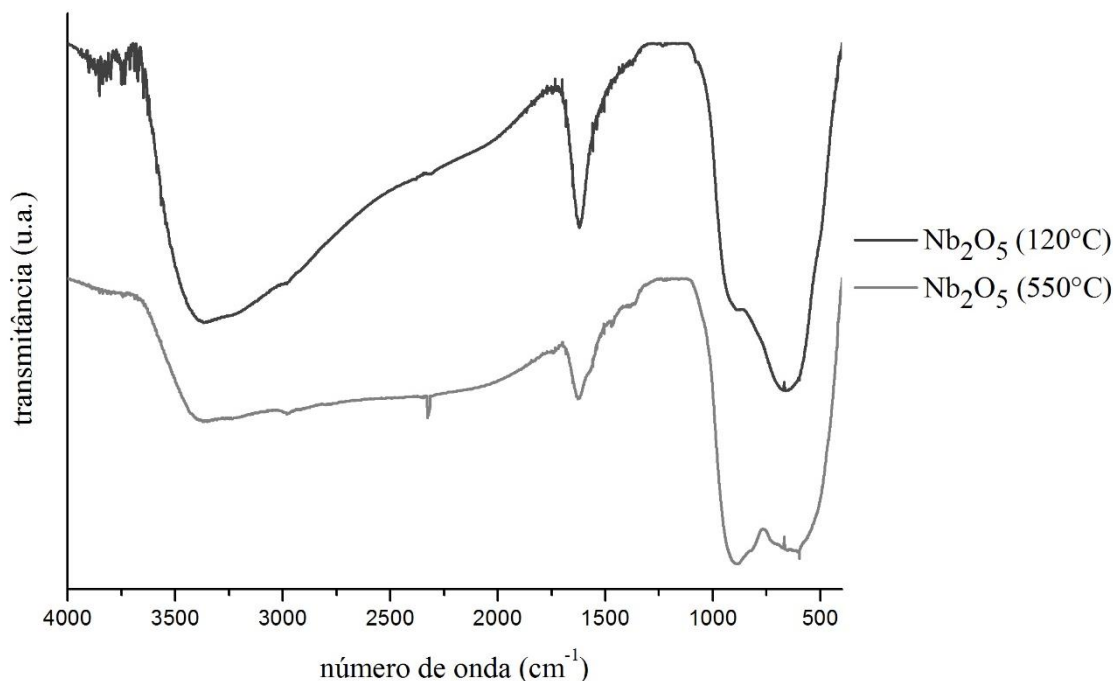
**Figura 12** – Espectro de FTIR normalizado da  $\text{SiO}_2$  e da sílica mesoporosa SBA-15



Através dos espectros mostrados na **Figura 13**, notamos que o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratado previamente a  $120^\circ\text{C}$  apresenta uma banda alargada na região de  $3500$  a  $1600 \text{ cm}^{-1}$  atribuída aos estiramentos da ligação  $-\text{OH}$  da água. A banda entre  $750$  e  $500 \text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída ao estiramento simétrico do óxido nióbio poliedral e a banda entre  $1000$  e  $750 \text{ cm}^{-1}$ , que resulta do estiramento da formação de estrutura hexagonal do pentóxido de nióbio (JIN *et al.*, 2014). No caso do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  sujeito a um

tratamento térmico prévio de 550°C, observou-se a banda referente ao estiramento da estrutura hexagonal mais acentuada.

**Figura 13** – Espectros de FTIR normalizado do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com tratamento térmico prévio de 120°C e 550°C



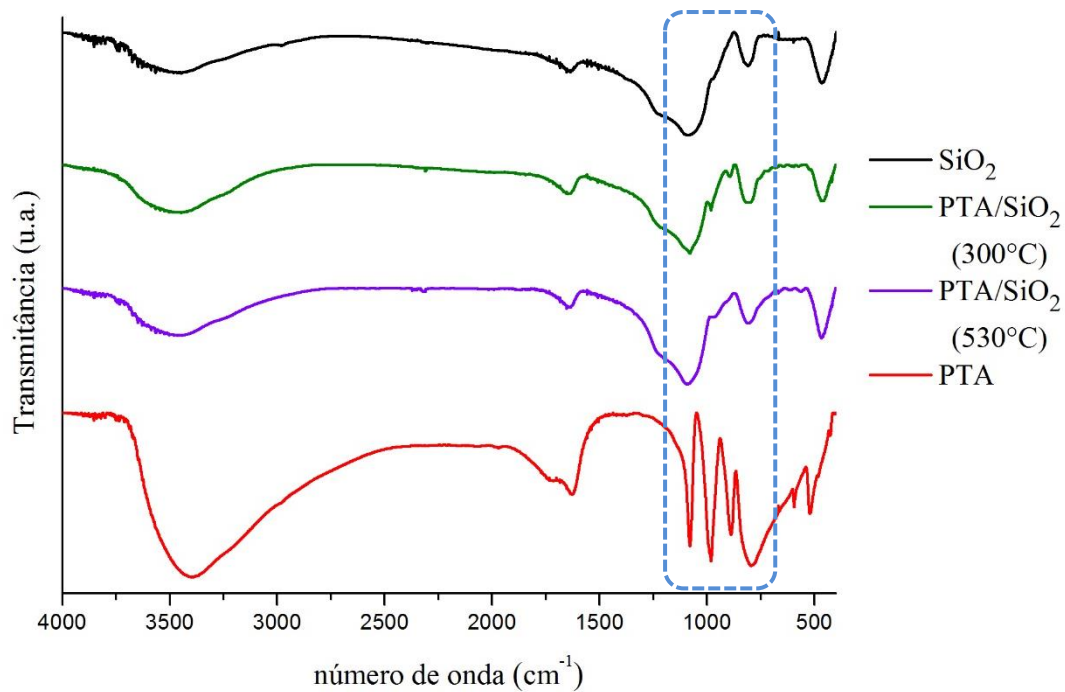
#### 4.11.1.3 FTIR dos catalisadores preparados

Na **Figura 14** são apresentados os espectros do PTA e da sílica-gel (SiO<sub>2</sub>), assim como os catalisadores preparados a partir dos mesmos. É possível observar que os espectros dos catalisadores calcinados a 300°C e 530°C são bem semelhantes ao suporte (SiO<sub>2</sub>) e que o primeiro possui duas bandas (em 985 e 865 cm<sup>-1</sup>) característicos do PTA. A ausência de sinais referente ao ácido no segundo pode estar associada à degradação do PTA, por apresentar variação na taxa de conversão a éster.

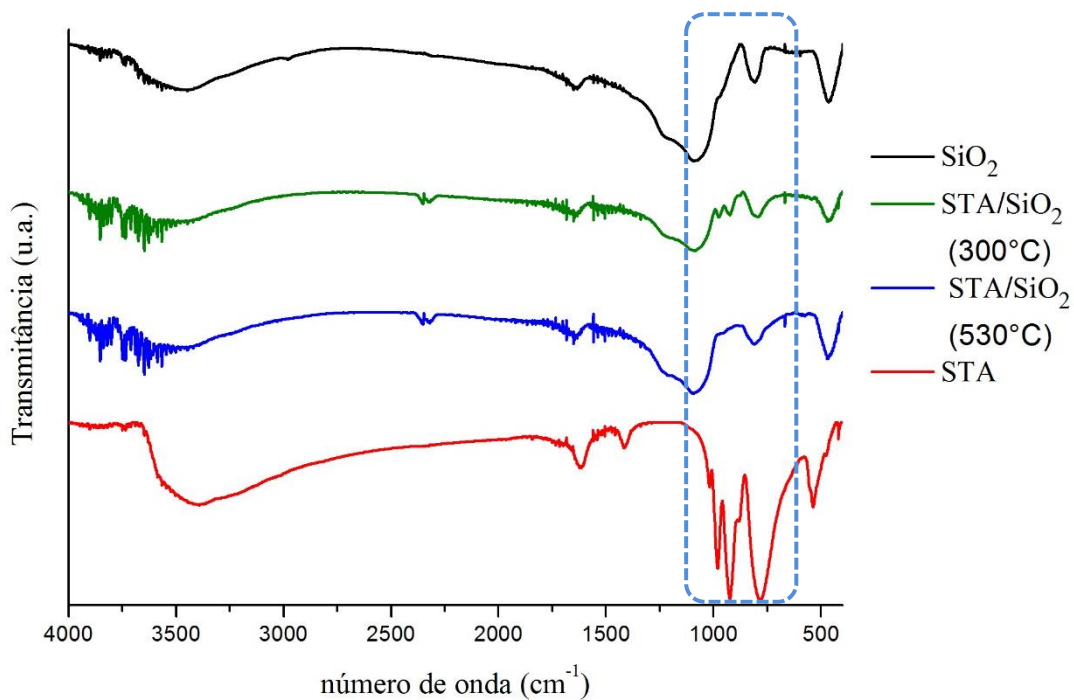
Os espectros de FTIR do STA e catalisadores preparados a partir da sua impregnação em sílica-gel são mostrados na **Figura 15**. No espectro do catalisador calcinado a 300°C, observam-se alguns sinais do ácido no suporte na região entre 1000 a 750 cm<sup>-1</sup>, evidenciando sua impregnação. Já no espectro do catalisador calcinado a 530°C, há uma pequena variação no sinal do suporte, porém,

considerando a pouca eficácia deste catalisador, pode-se sugerir que está relacionado com a degradação do ácido no processo de calcinação.

**Figura 14** – Espectros de FTIR normalizado da SiO<sub>2</sub>, do PTA e catalisadores preparados

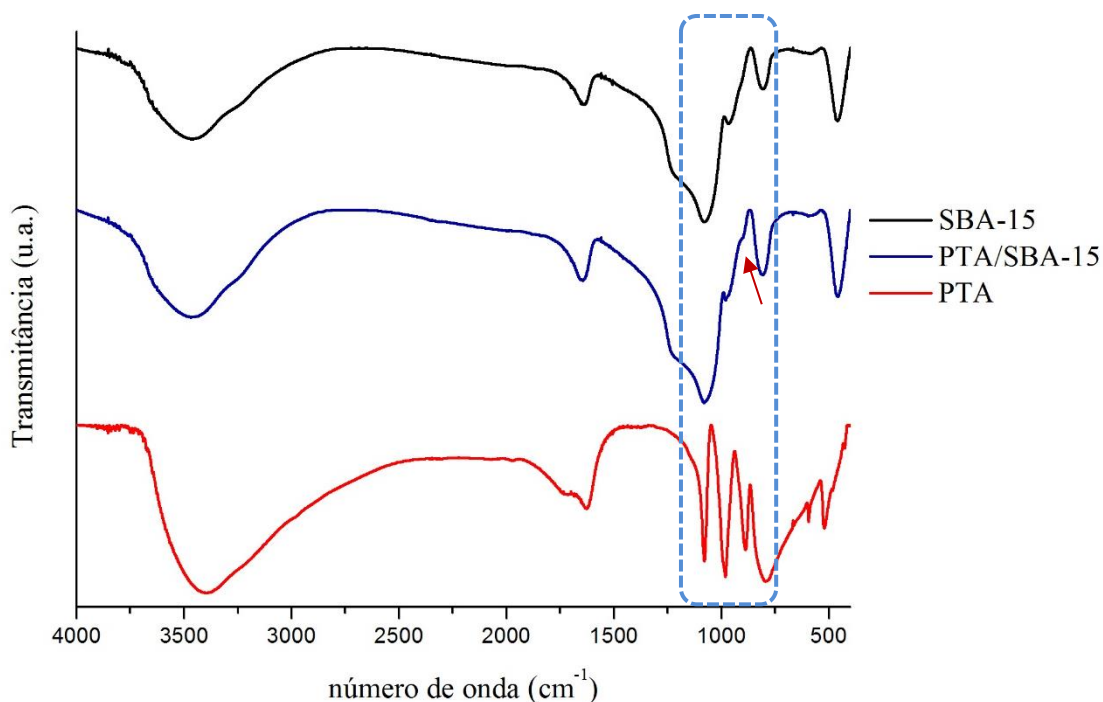


**Figura 15** – Espectros de FTIR normalizado da SiO<sub>2</sub>, STA e catalisadores preparados a partir destes precursores



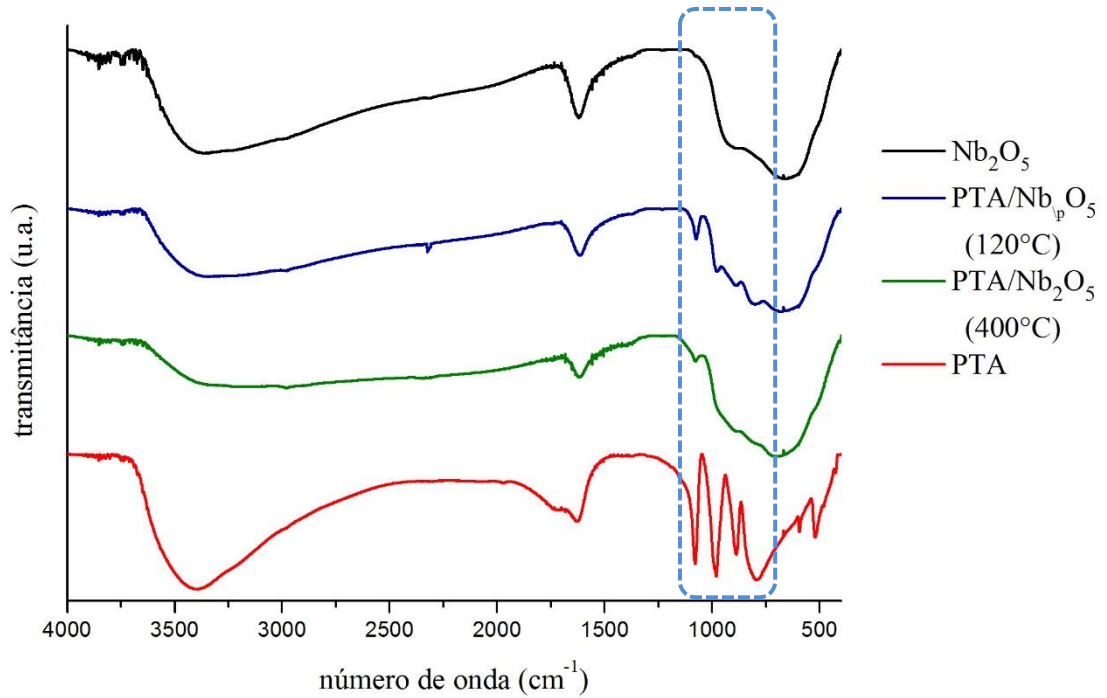
No espectro do PTA suportado em SBA-15 (**Figura 16**) foi possível observar uma pequena diferença entre o espectro da SBA-15 e do catalisador preparado na área em destaque, sendo referentes ao PTA impregnado.

**Figura 16** – Espectros de FTIR normalizado do SBA-15, do PTA e do catalisador preparado a partir destes precursores

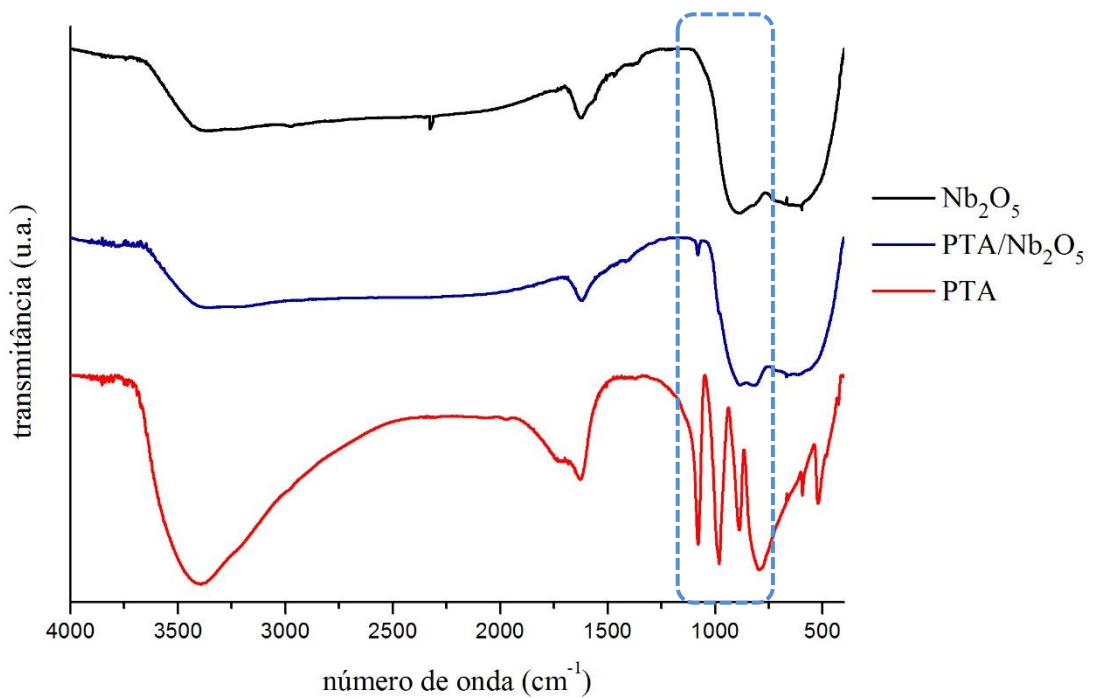


Nos espectros dos catalisadores preparados através da impregnação do PTA em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratado previamente a  $120^\circ\text{C}$  (**Figura 17**), observa-se maior presença de sinais do ácido quando calcinado a  $120^\circ\text{C}$ . Os sinais que caracterizam o ácido também estão presentes no catalisador preparado com o óxido calcinado previamente a  $550^\circ\text{C}$  (**Figura 18**).

**Figura 17** – Espectros de FTIR normalizado do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tratamento térmico prévio de 120°C), do PTA e catalisadores preparados a partir destes precursores



**Figura 18** – Espectros de FTIR normalizado do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tratamento térmico de 550°C), do PTA e do catalisador preparado a partir destes precursores



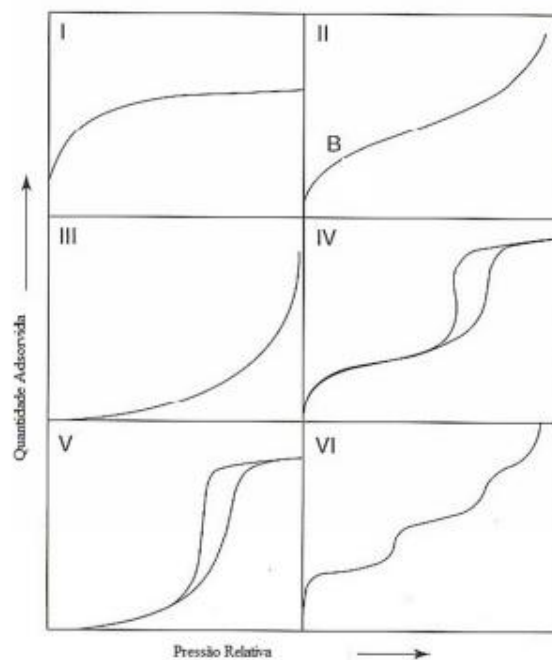
#### 4.11.2 Caracterização textural dos catalisadores pelo método de adsorção e dessorção de nitrogênio

A área específica é um importante parâmetro para avaliar as propriedades catalíticas, uma vez que em catálise heterogênea a reação ocorre principalmente na superfície do catalisador (uma elevada área específica pode significar um maior contato entre a fase ativa do catalisador com os reagentes).

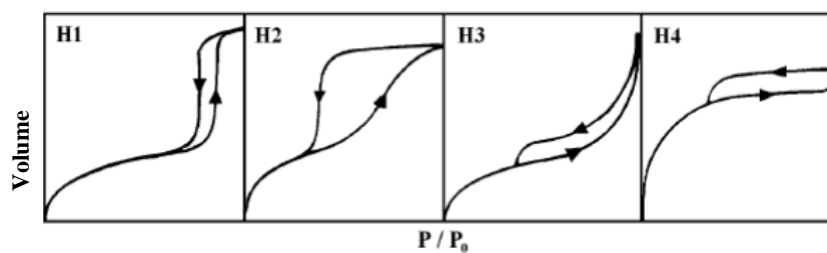
Conforme mostrado na **Figura 19**, há seis tipos básicos de isotermas de fisissorção. Isotermas do **tipo I**, conhecidas como isoterma de Langmuir, são típicas de sólidos microporosos que apresentam uma pequena área específica. Isotermas dos **tipos II e III** correspondem à adsorção em camadas múltiplas sobrepostas e ocorrem em sólidos não porosos finamente divididos ou, então, nos macroporosos. As isotermas dos **tipos IV e V** apresentam um laço de histerese, que aparecem quando as curvas de adsorção e dessorção não coincidem, e são típicas de materiais mesoporosos, com preenchimento em multicamadas, os quais apresentam dessorção numa pressão menor do que a respectiva adsorção. Isotermas do **tipo VI**, menos comuns, são típicas de superfícies altamente uniformes (como por exemplo, carvões grafitados) (SCROCCARO, 2013; SING *et al.*, 1985).

Os laços ou *loop* de histerese (**Figura 20**) apresentados nas isotermas dos tipos IV e V são ocasionados pela diferença entre os fenômenos de adsorção e dessorção, e estão associados com a condensação capilar das estruturas mesoporosas. Estas histereses diferem conforme a forma dos poros. Assim, uma histerese do tipo H1 é comum em materiais porosos que possuem um arranjo bastante regular. Materiais que apresentam poros de tamanhos e formas não muito bem definidos possuem uma histerese do tipo H2. A histerese H3 está associada a agregados não rígidos de partículas lamelares, originando poros em formato de fenda, enquanto que a do tipo H4 é frequentemente associada a poros estreitos em forma de fenda. (SING *et al.*, 1985)

**Figura 19** – Tipos de isotermas de fisissorção (SCROCCARO, 2013)



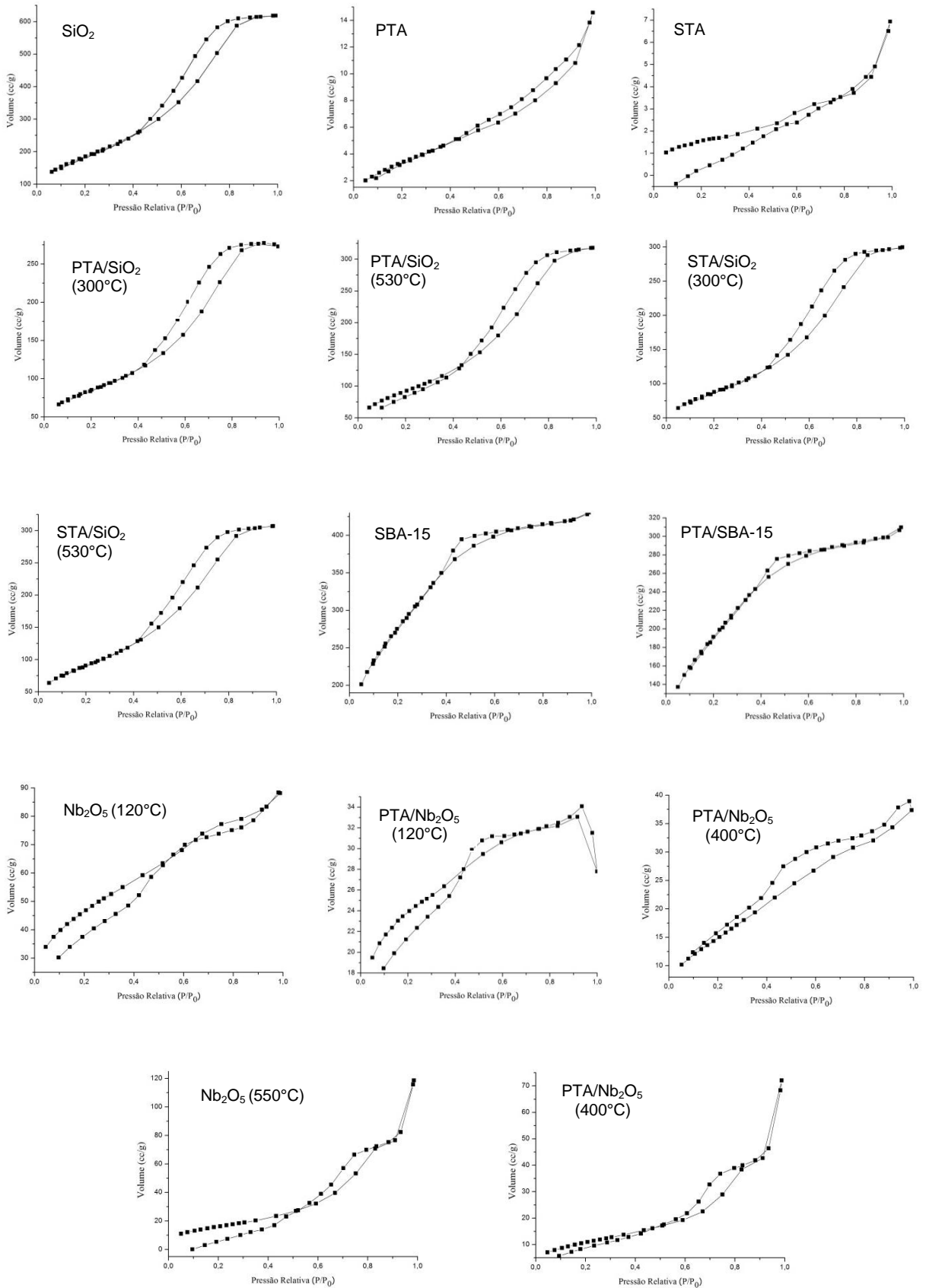
**Figura 20** – Tipos de histerese (SING *et al.*, 1985)



As isotermas dos heteropoliácidos, suportes e catalisadores selecionados são mostradas na **Figura 21**.



**Figura 21** – Isotermas de adsorção e dessorção de N<sub>2</sub> dos catalisadores e seus precursores



O PTA apresenta uma isoterma do tipo II, comprovando ser um material não poroso. O suporte ( $\text{SiO}_2$ ) e os catalisadores STA/  $\text{SiO}_2$  (300 e 530°C) e PTA/  $\text{SiO}_2$  (300 e 530°C) são do tipo V com histerese do tipo H2 caracterizando materiais mesoporosos com poros de tamanhos e formas não muito bem definidos. A isoterma do SBA-15 é do tipo I e histerese do tipo H2, sendo um material microporoso com poros em forma ou tamanho não uniforme. Não foi possível classificar as isotermas do STA,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  e os catalisadores que possuíam este óxido em sua composição. As propriedades texturais destes materiais são listados nas **Tabelas 13 e 14**.

**Tabela 13** – Propriedades texturais dos heteropoliácidos e suportes

| Amostra                         | Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) |
|---------------------------------|--|
| STA                             | 5,798  |
| PTA                             | 13,119   |
| $\text{SiO}_2$                  | 678,135  |
| SBA-15                          | 1006,815                                       |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (120°C) | 168,609  |
| $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (550°C) | 59,652   |

**Tabela 14** – Propriedades texturais dos catalisadores preparados

| Catalisadores               | Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) | Catalisadores   | Área superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ ) |
|-----------------------------|--|---|--|
| STA/ $\text{SiO}_2$ (300°C) | 318,890  | PTA/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (120°C)<br>Tratamento térmico prévio do pentóxido de 120°C | 85,229   |
| STA/ $\text{SiO}_2$ (530°C) | 330,564  | PTA/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (400°C)<br>Tratamento térmico prévio do pentóxido de 120°C | 54,824   |
| PTA/ $\text{SiO}_2$ (300°C) | 308,767  | PTA/ $\text{Nb}_2\text{O}_5$ (400°C)<br>Tratamento térmico prévio do pentóxido de 550°C | 40,468   |
| PTA/ $\text{SiO}_2$ (530°C) | 335,234  |   |  |
| PTA/ SBA-15                 | 698,361  |   |  |

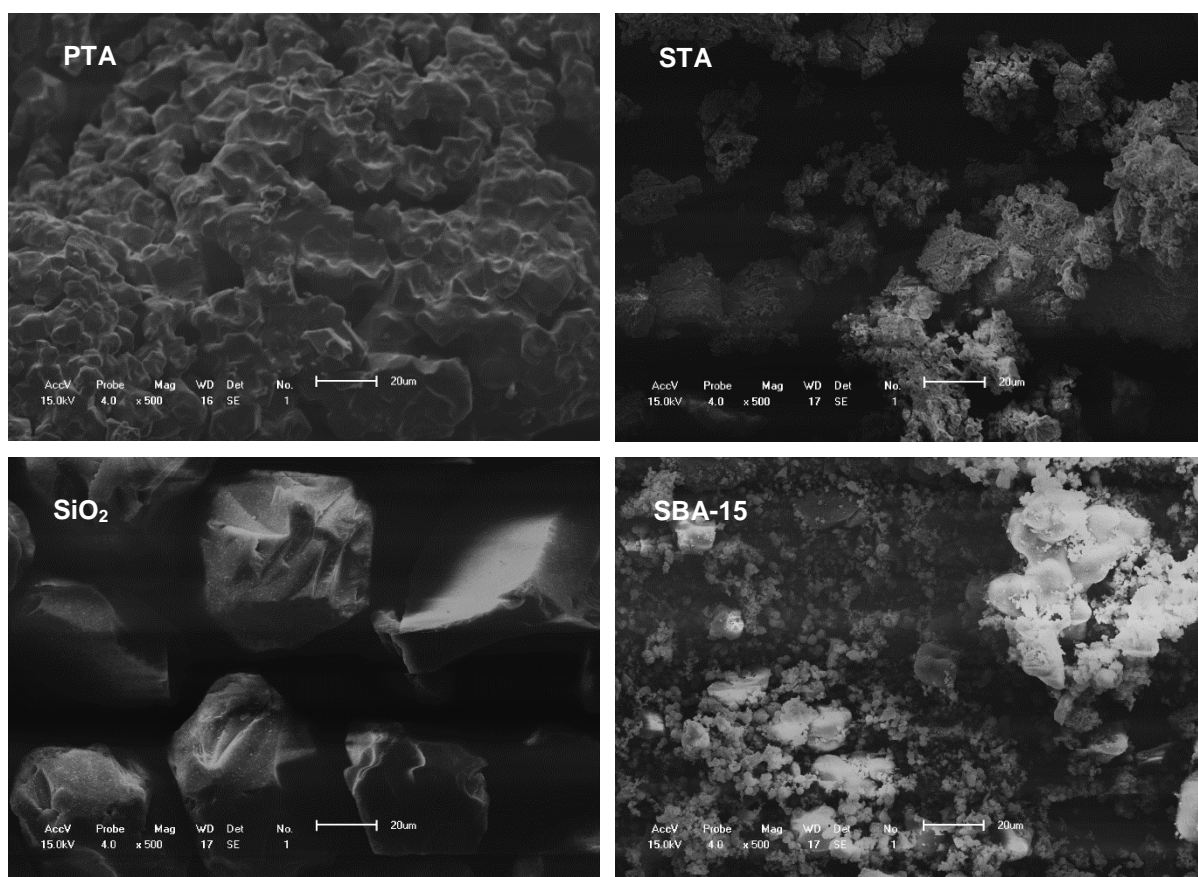
Por meio dos dados de área específica (método B.E.T) contidos nas **Tabelas 13 e 14**, observa-se que os heteropoliácidos PTA e STA apresentam uma área específica baixa (5,798 e 13,119  $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ , respectivamente) quando comparados aos suportes utilizados. Nota-se, também, que nos catalisadores preparados houve uma diminuição da área específica, evidenciando a impregnação dos heteropoliácidos no suporte.

#### 4.11.3 Morfologia dos materiais por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Através da técnica de MEV, foi possível observar a morfologia dos suportes e HPAs utilizados, assim como dos catalisadores preparados a partir dos mesmos.

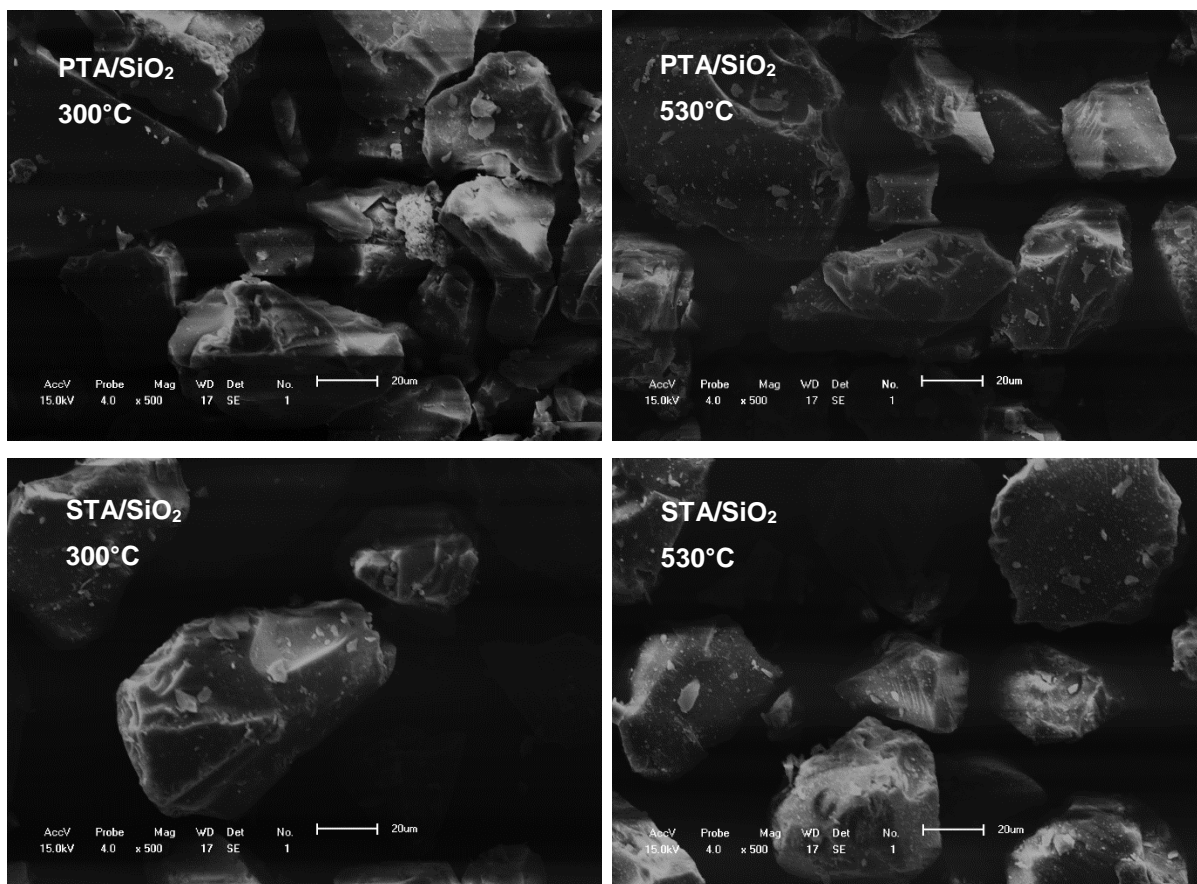
Na **Figura 22** observa-se que tanto o STA quanto o PTA são compostos por aglomerados rugosos sem geometria definida. Já a  $\text{SiO}_2$  apresenta partículas irregulares de tamanhos bem similares, enquanto que a SBA-15 é composto por aglomerados circulares de tamanhos diferentes.

**Figura 22** – Micrografias eletrônicas de varredura dos heteropoliácidos PTA e STA e suportes  $\text{SiO}_2$  e SBA-15 (magnificações de 500X)



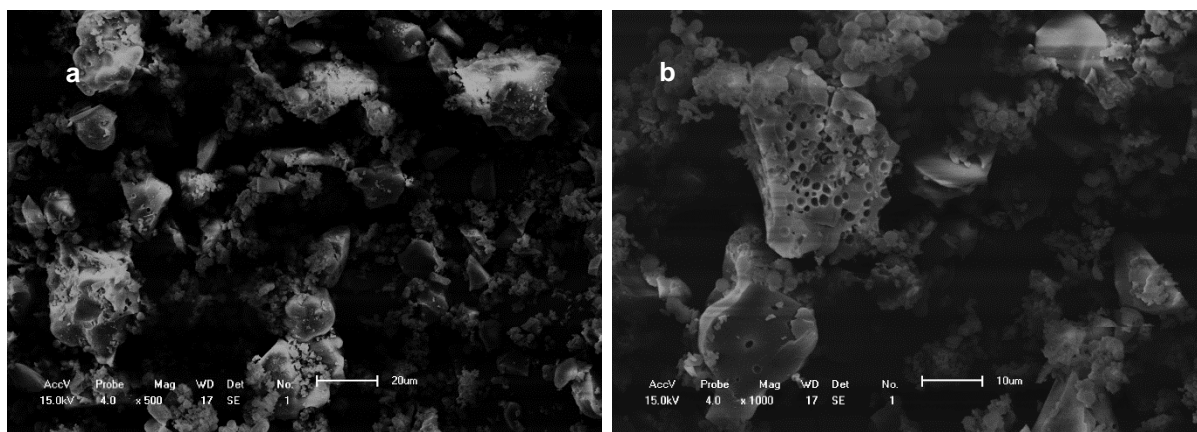
Para os heteropoliácidos PTA e STA suportados na  $\text{SiO}_2$  (**Figura 23**), observou-se que não houve modificação na morfologia do suporte e que estes catalisadores apresentaram pequenas partículas agregadas à superfície do suporte referentes ao HPA suportado.

**Figura 23** – Micrografias eletrônicas de varredura do PTA e STA suportados em SiO<sub>2</sub> (magnificações de 500X)



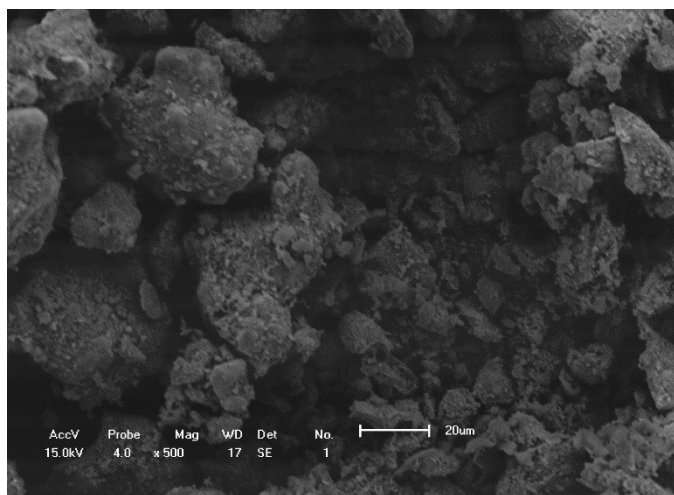
Já no caso do ácido suportado em SBA-15 (**Figura 24**), não se observou partículas do PTA agregadas à superfície deste suporte. Porém, foi possível notar a presença de alguns poros, mais evidenciados quando da magnificação de 1000 X.

**Figura 24** – Micrografias eletrônicas de varredura do PTA suportados em SBA-15 magnificações de (a) 500 X e (b) 1000 X

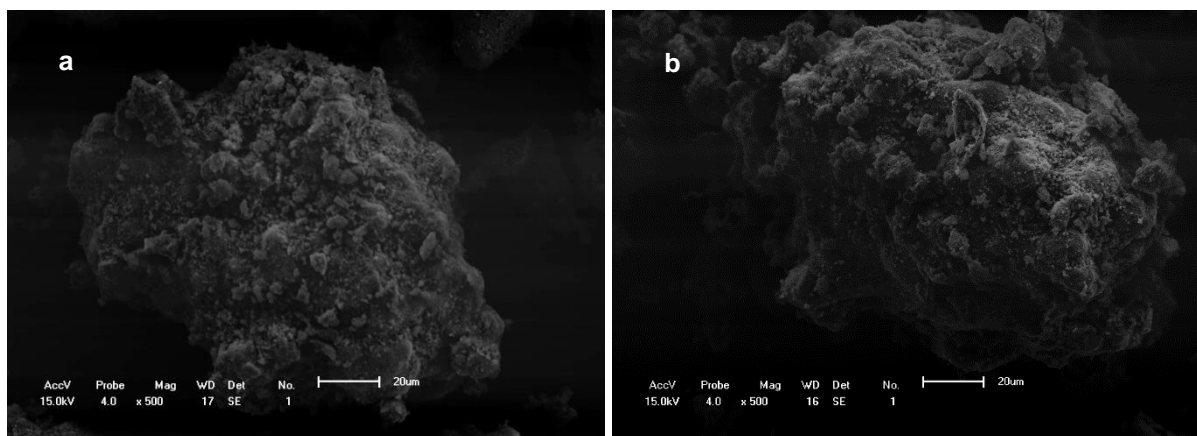


Ao realizar a varredura microscópica para o  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , observou-se que a morfologia geral deste material não se alterou com o tratamento térmico ( $120^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ ) realizado antes da impregnação do PTA, sendo esta mostrada na **Figura 25**. O  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  é composto por partículas de diferentes tamanhos com formatos irregulares. Na **Figura 26**, são apresentadas as micrografias para as maiores partículas encontradas durante esta análise.

**Figura 25** – Micrografias eletrônicas de varredura do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (magnificações de 500X)

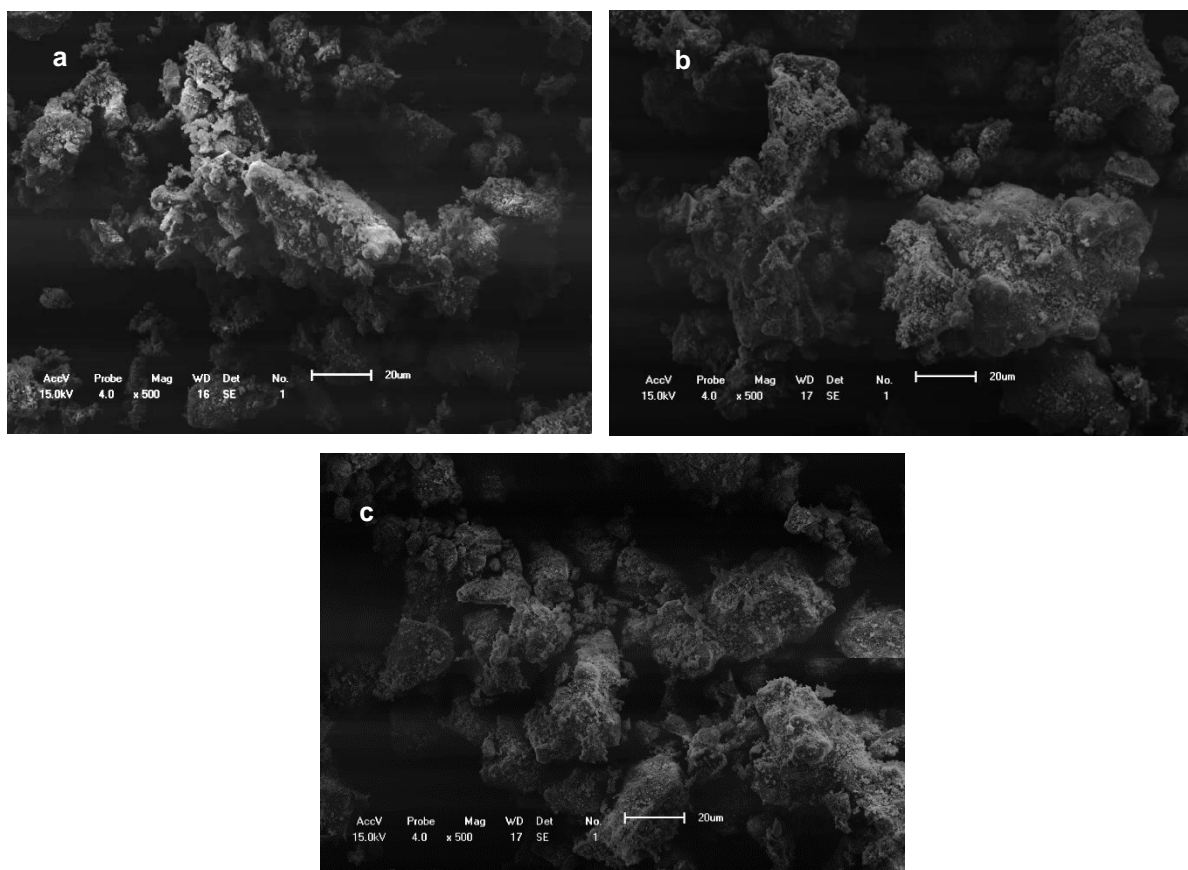


**Figura 26** – Micrografias eletrônicas de varredura do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  antes da impregnação do PTA, tratamento térmico prévio de (a)  $120^\circ\text{C}$  e (b)  $550^\circ\text{C}$



Após a impregnação do PTA no  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ , não foi possível observar nenhuma modificação na morfologia do suporte por meio da MEV, como mostrado na **Figura 27**.

**Figura 27** – Micrografias eletrônicas de varredura dos catalisadores preparados a partir do PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. (a) PTA/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 120°C e (b) PTA/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 400°C, ambos com tratamento térmico prévio do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 120°C, (c) PTA/ Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> calcinado a 400°C com tratamento térmico prévio do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> de 550°C

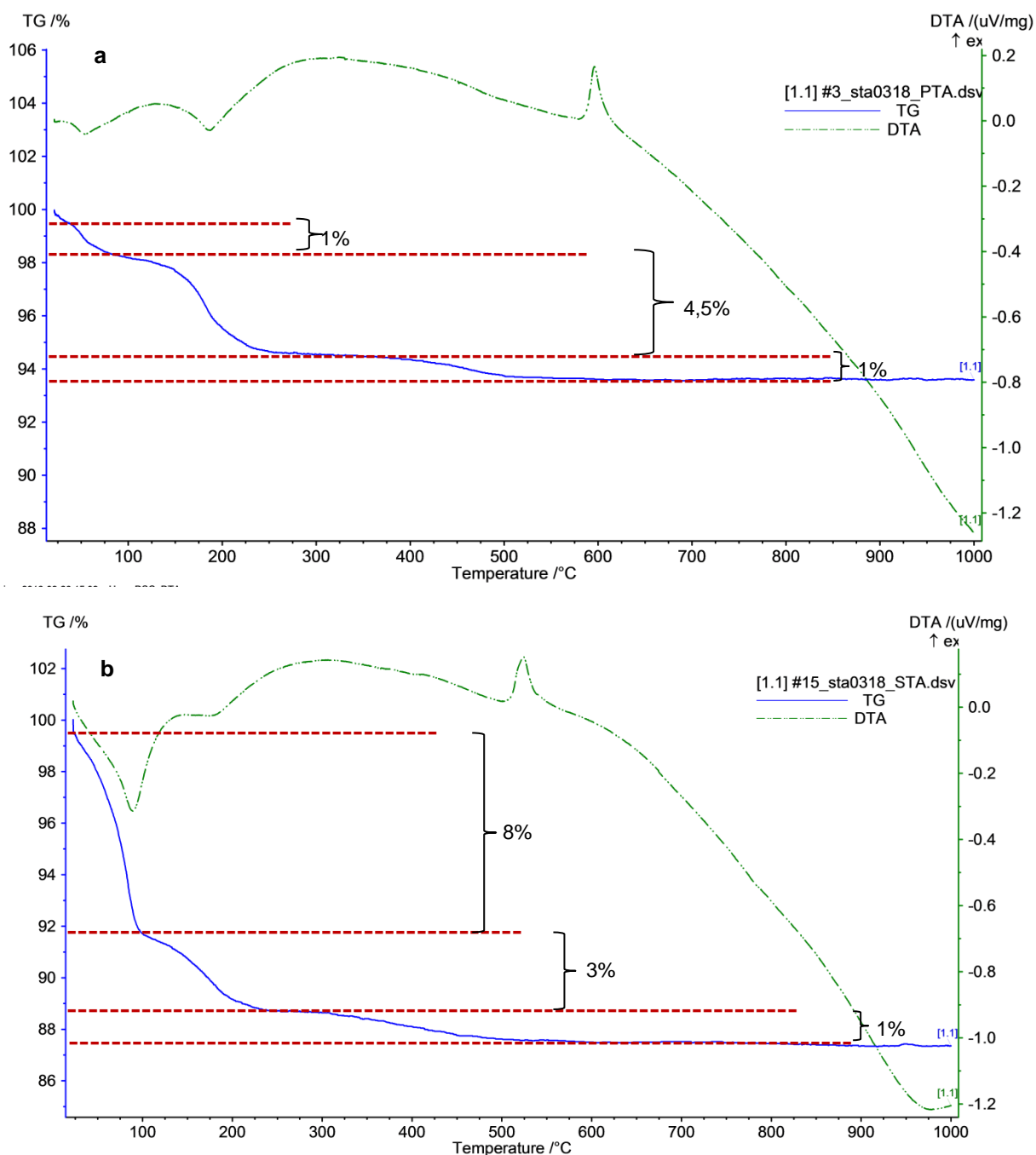


#### 4.11.4 Caracterização dos catalisadores por TG

A estabilidade térmica foi avaliada por meio das curvas termogravimétricas, que mostram os eventos térmicos e as respectivas perdas de massa dos materiais.

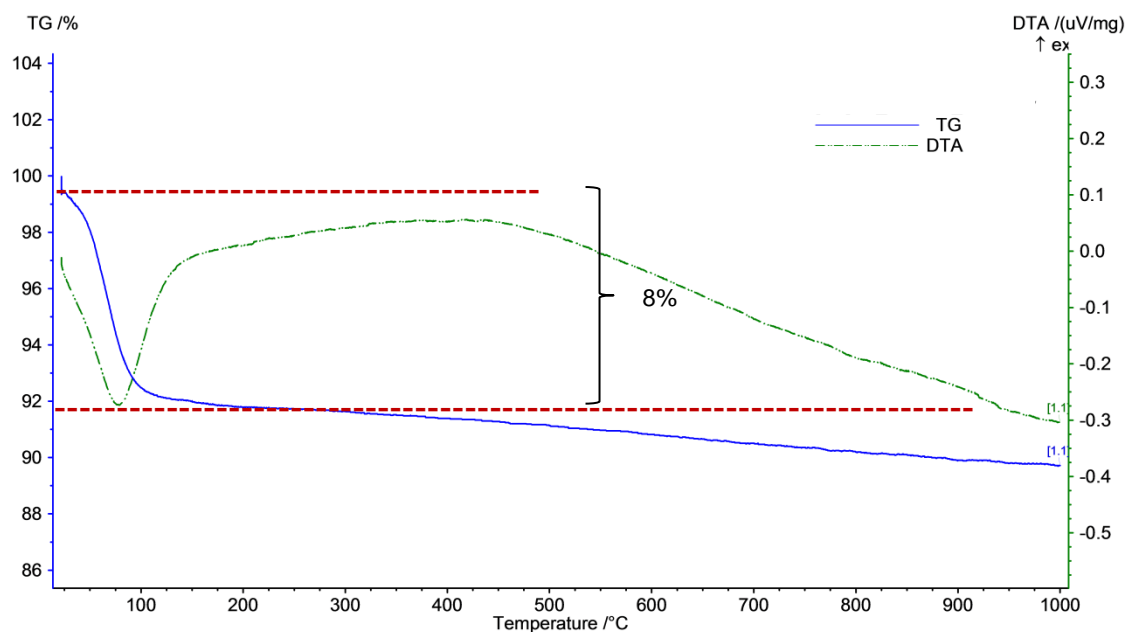
As curvas termogravimétricas para os heteropoliácidos PTA e STA são mostradas na **Figura 28**. O perfil de degradação térmica do PTA exibe três eventos: 85°C com uma perda de massa de aproximadamente 1%, 190°C com 4,5% de perda de massa – ambos relativos à perda de água de cristalização – e um terceiro em 480°C com perda de 1% de massa, indicando a decomposição da estrutura de Keggin do material. O perfil térmico do STA também apresentou três eventos: 90°C e com perda de 8% e em 175°C com perda de 3%, também atribuídos à água de cristalização e o terceiro em 400°C com 1% de perda de massa devido à decomposição do material.

**Figura 28** – Curva termogravimétrica dos heteropoliácidos (a) PTA e (b) STA



Na curva termogravimétrica da sílica-gel, **Figura 29**, apenas um evento é observado. A perda de massa de aproximadamente 8% em 85°C refere-se eliminação de água fisiossorvida. Os outros eventos característicos da sílica gel (desidroxilação entre 55 e 220°C e cristalização da sílica entre 250 e 430°C) relatados por SCROCCARO (2013) não foram observados, pois a sílica-gel analisada já havia sido calcinado a 600°C.

**Figura 29** – Curva termogravimétrica da sílica-gel calcinada

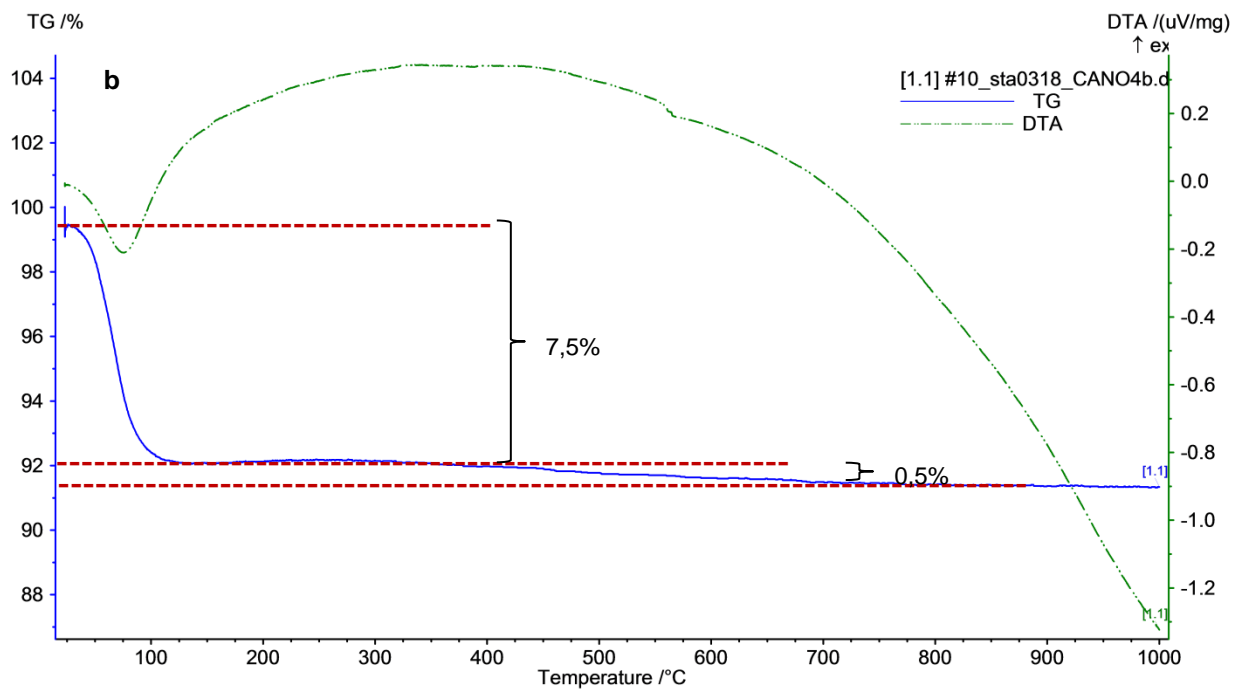
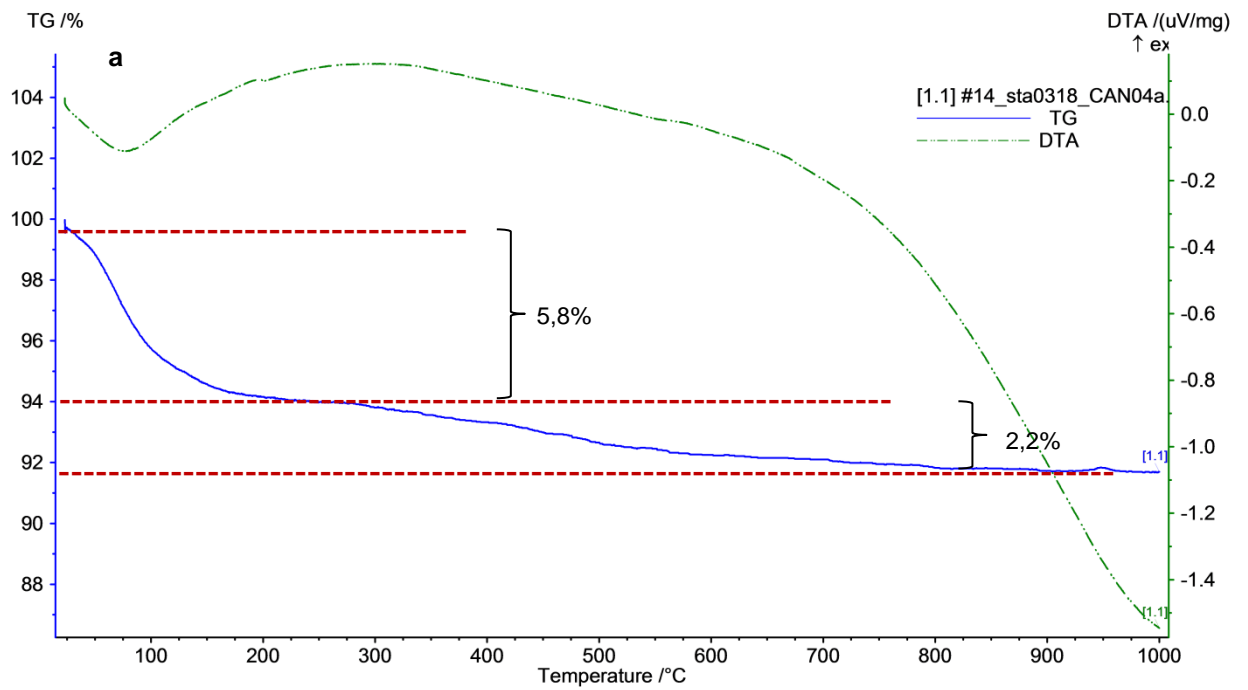


Na **Figura 30** são apresentadas as curvas termogravimétricas do PTA suportado em sílica-gel calcinado tanto a 300°C quanto a 530°C. Na primeira curva (**Figura 30 a**), observam-se dois eventos térmicos: um em torno de 90°C com perda de massa de 5,8%, associado à eliminação da água fisiossorvida e outro em 450°C com 2,2% de perda de massa, devido à decomposição do material. Para o catalisador que foi calcinado a 530°C (**Figura 30 b**), a perda de massa de 7,5% por eliminação de água fisiossorvida foi observada em 85°C, já a perda de massa de 0,5% pela decomposição térmica do PTA foi constatada em 550°C.

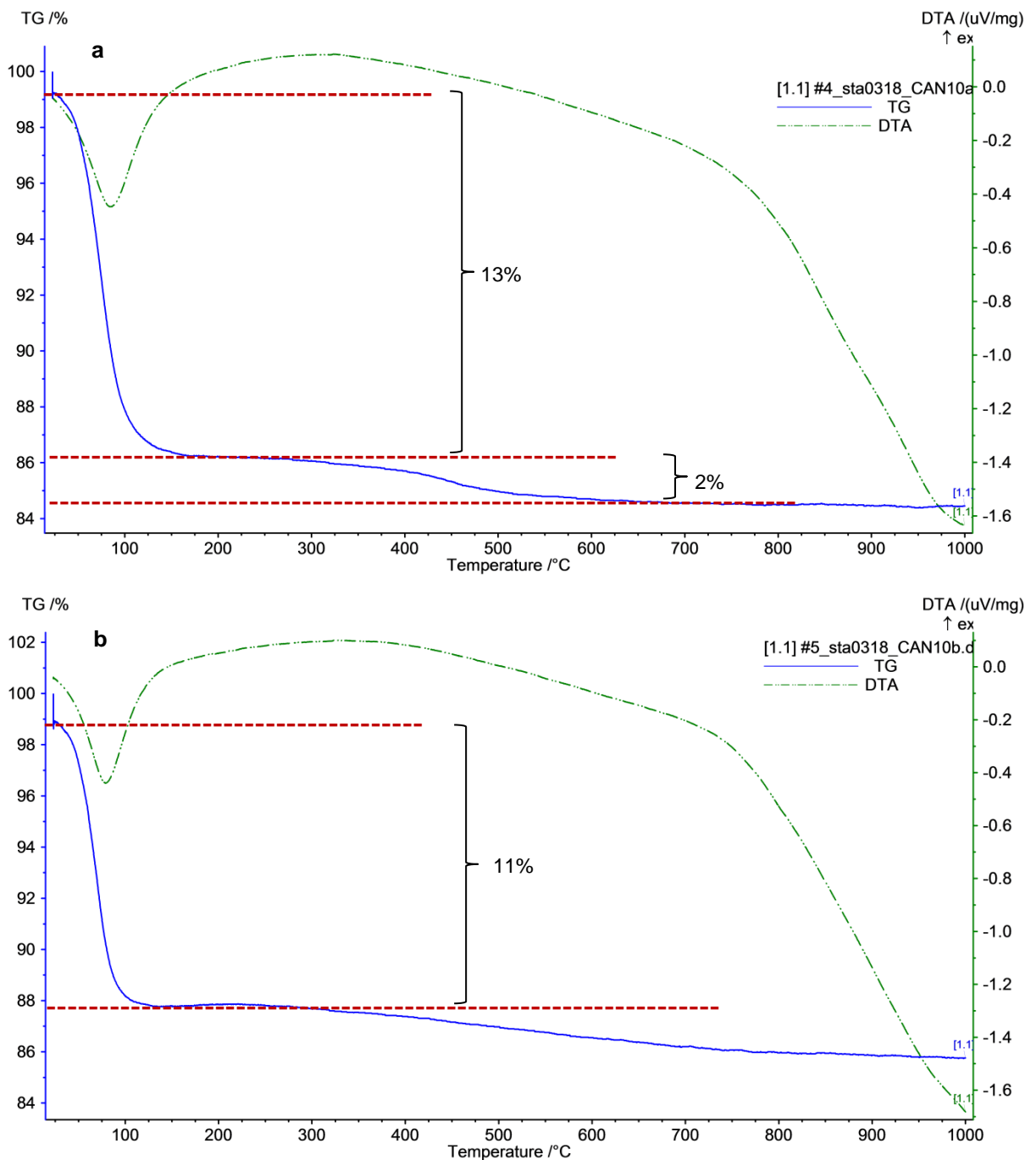
Para o STA suportado em sílica-gel, as curvas termogravimétricas (**Figura 31**), apresentaram comportamento semelhante ao descrito acima. Tanto o catalisador calcinado a 300°C quanto o calcinado a 530°C apresentaram um evento em torno de 90°C com perda de massa de 13 e 11%, respectivamente. Porém, somente no primeiro observa-se a decomposição do STA em 400°C com 2% de perda de massa.



**Figura 30** – Curvas termogravimétricas do PTA suportado em sílica-gel calcinados a (a) 300°C e (b) 530°C



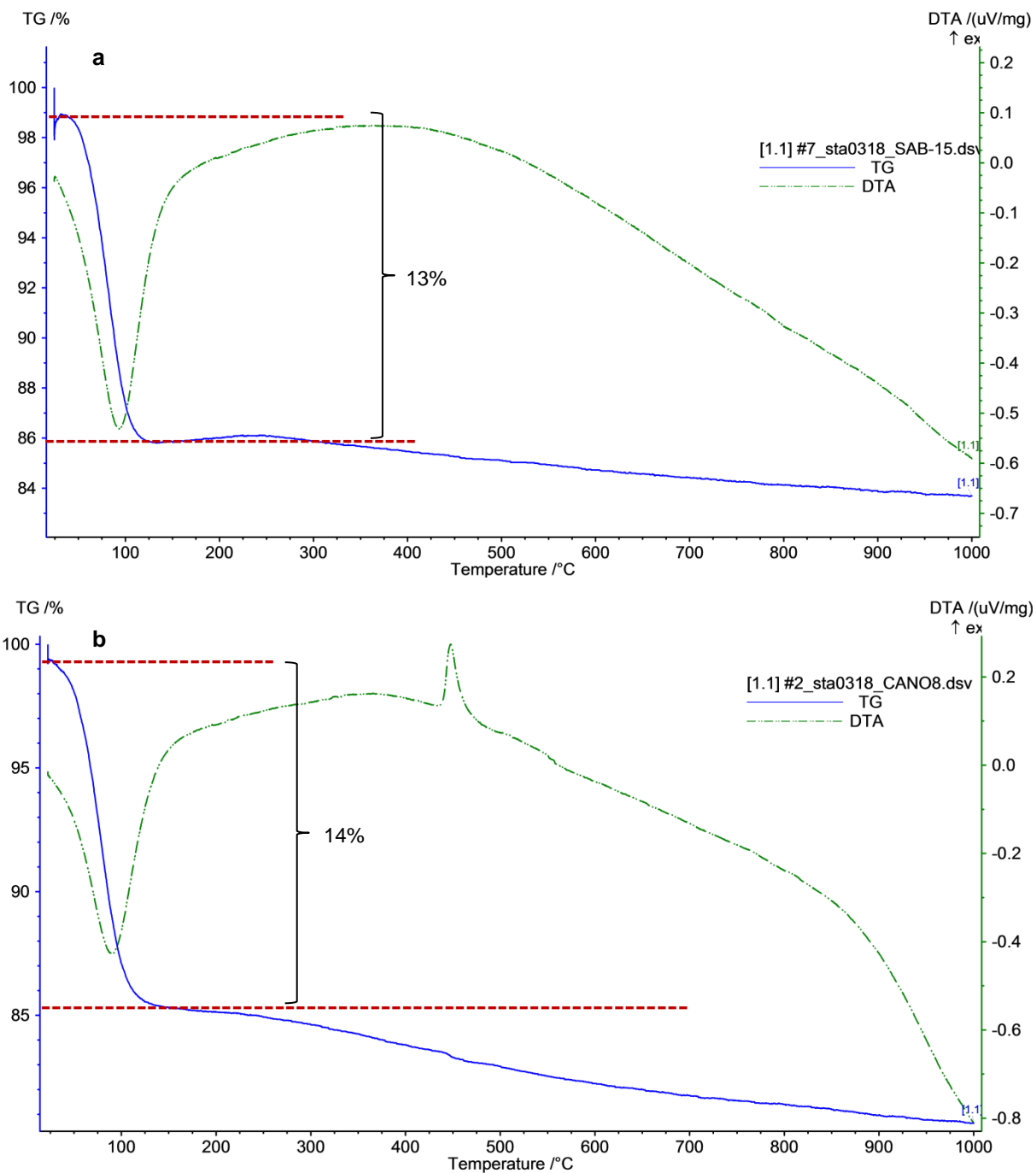
**Figura 31** – Curvas termogravimétricas do STA suportado em sílica-gel calcinados a (a) 300°C e (b) 530°C



As curvas termogravimétricas da SBA-15 e do catalisador preparado a partir da impregnação com PTA são mostrados na **Figura 32**. Como a SBA-15 já havia passado por tratamento térmico, apenas a eliminação de água fisiossorbida foi observada (perda de 13% em massa abaixo de 100°C). Já no catalisador preparado,

observa-se a eliminação de 14% em massa de água e a diminuição em massa de 3% devido à decomposição do PTA em 450°C.

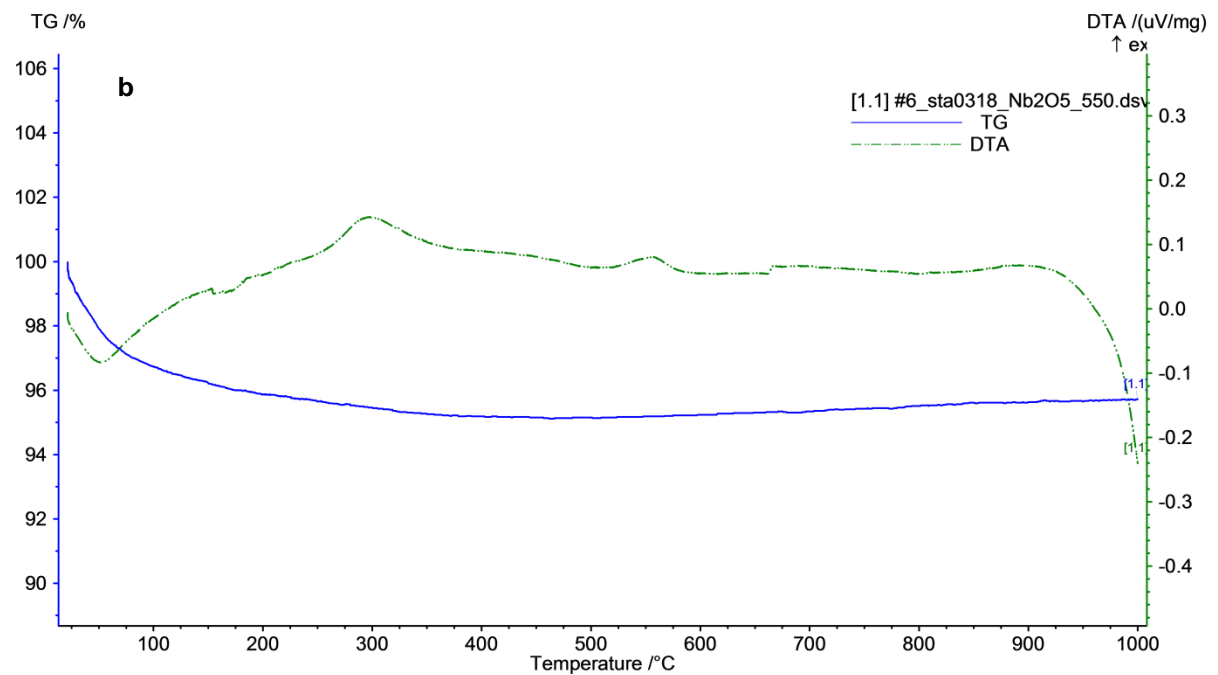
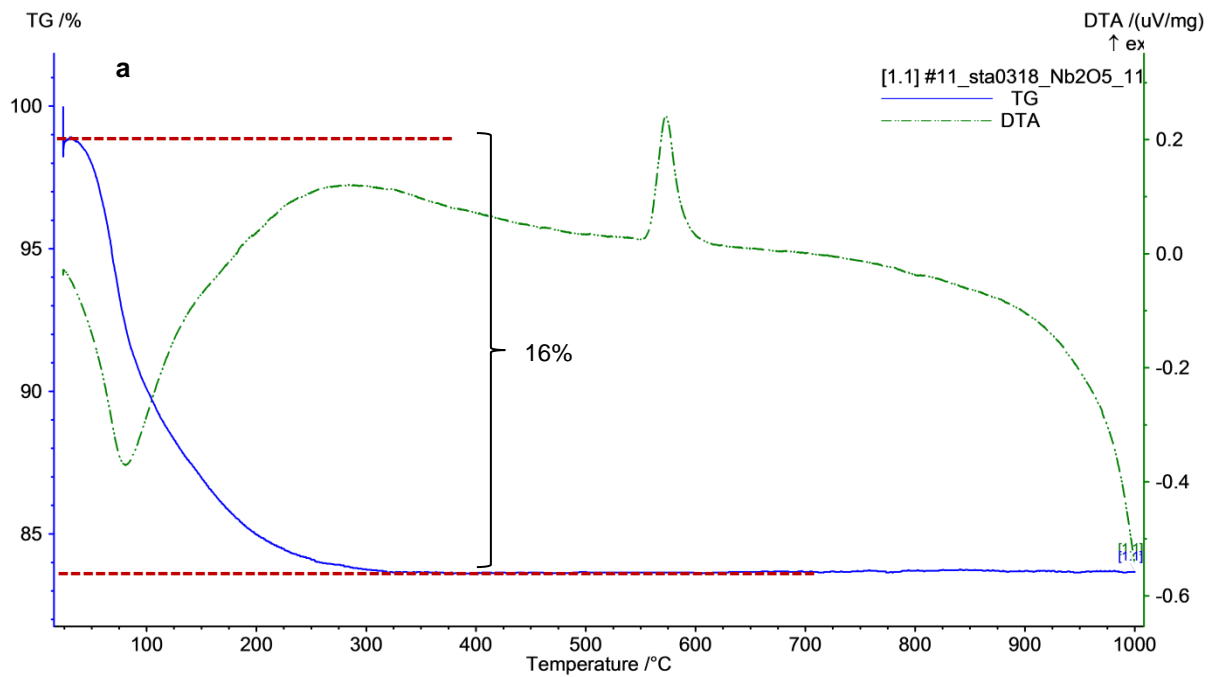
**Figura 32** – Curvas termogravimétricas da (a) SBA-15 e (b) PTA suportado em SBA-15



No estudo realizado por SANTOS *et al.* (2013), foi constatado que a temperatura de secagem do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  influencia diretamente a taxa de conversão nas reações de esterificação, porém não foi realizado o comparativo dos materiais por

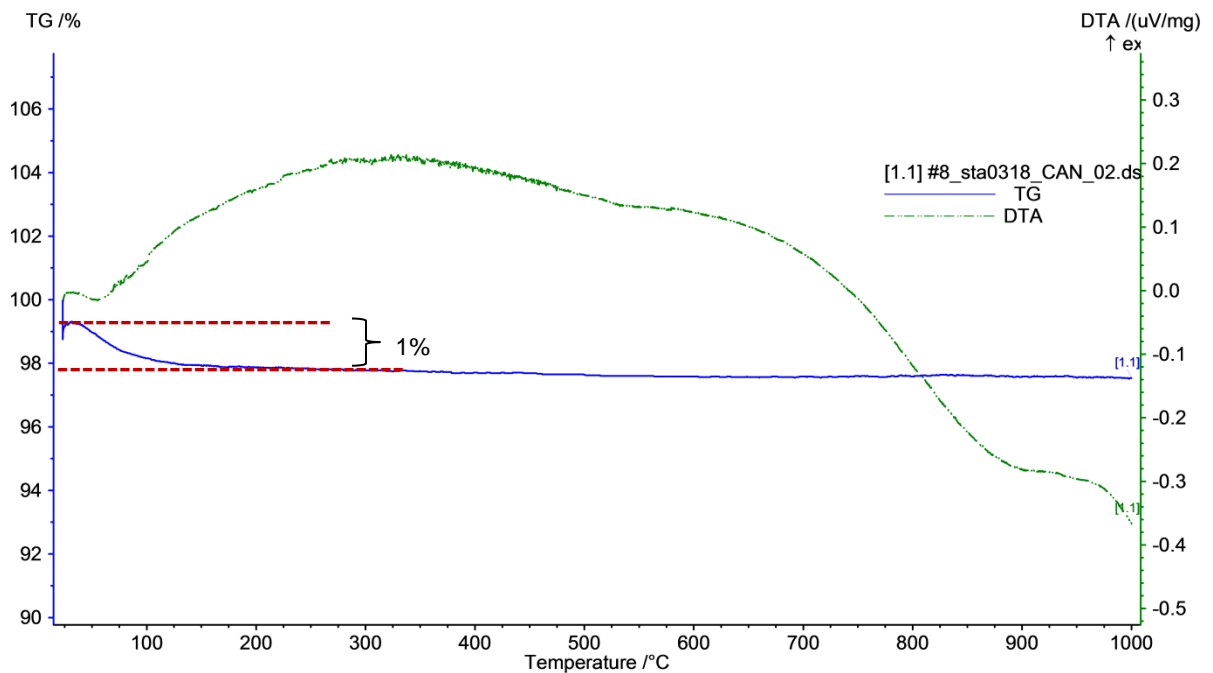
TGA. Pela **Figura 33**, observa-se uma diferença significativa entre as curvas termogravimétricas, porém não são descritas na literatura. Associando estas curvas às outras análises de caracterização realizadas, tem-se que a diferença entre elas se deve à mudança da estrutura do óxido ocasionado pela temperatura.

**Figura 33** – Curvas termogravimétricas do Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> com tratamento térmico prévio de (a) 120°C e (b) 550°C



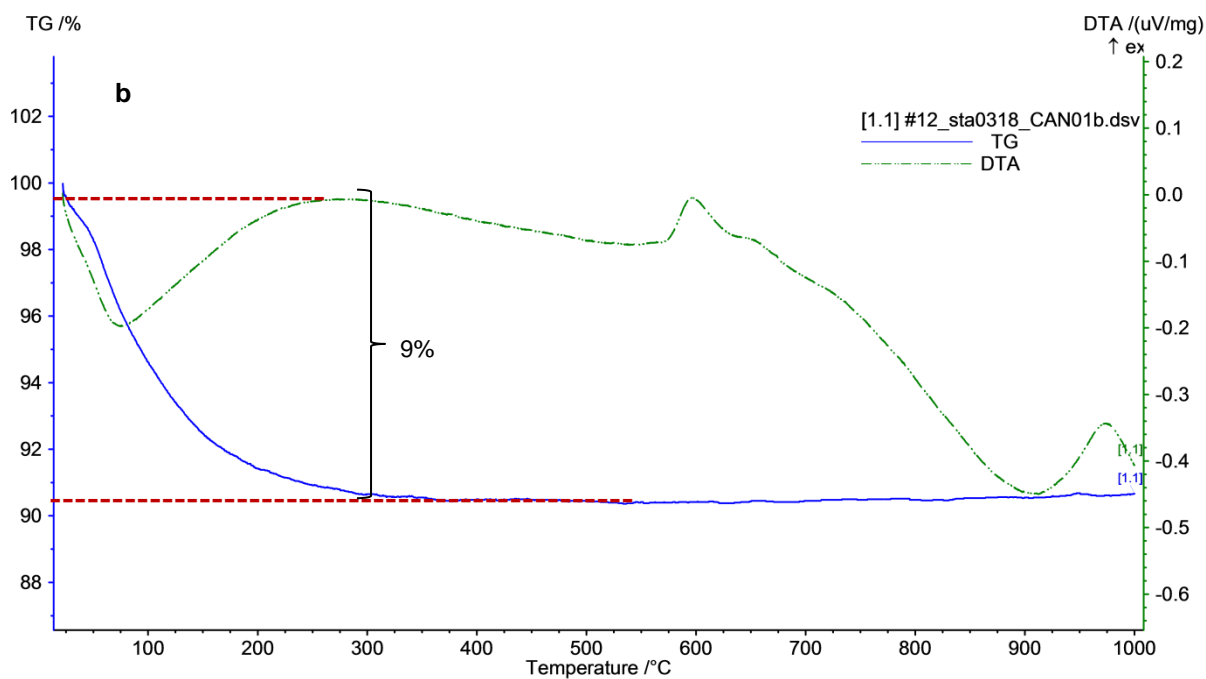
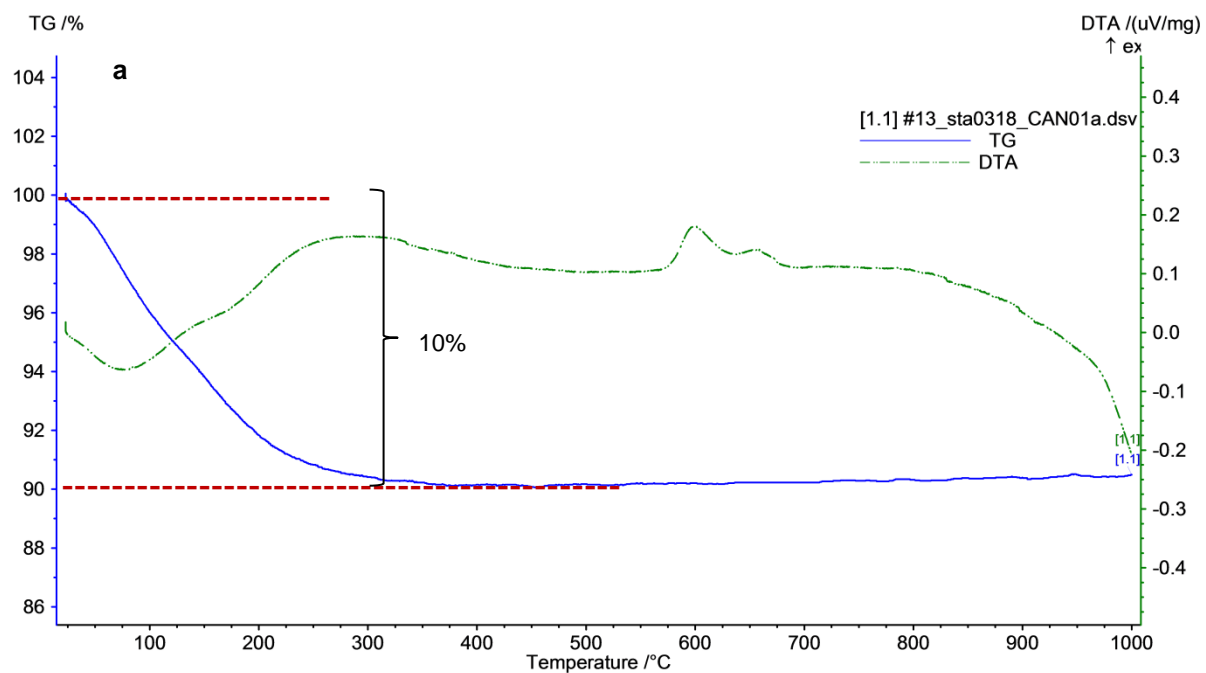
A curva termogravimétrica do catalisador preparado a partir do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratado previamente a  $550^\circ\text{C}$  impregnado com PTA (**Figura 34**) apresentou um evento a uma temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$ , referente à eliminação de água (1% de massa).

**Figura 34** – Curva termogravimétrica do PTA suportado em  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  (com tratamento térmico prévio de  $550^\circ\text{C}$ ) calcinado a  $400^\circ\text{C}$



Para os catalisadores preparados a partir do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  tratado previamente a  $120^\circ\text{C}$  impregnado com PTA, as curvas termogravimétricas apresentaram apenas um evento a uma temperatura inferior a  $100^\circ\text{C}$  referente à eliminação de água fisiossorida (**Figura 35**).

**Figura 35** – Curvas termogravimétricas do PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (com tratamento térmico prévio de 120°C) calcinados a (a) 120°C e (b) 400°C

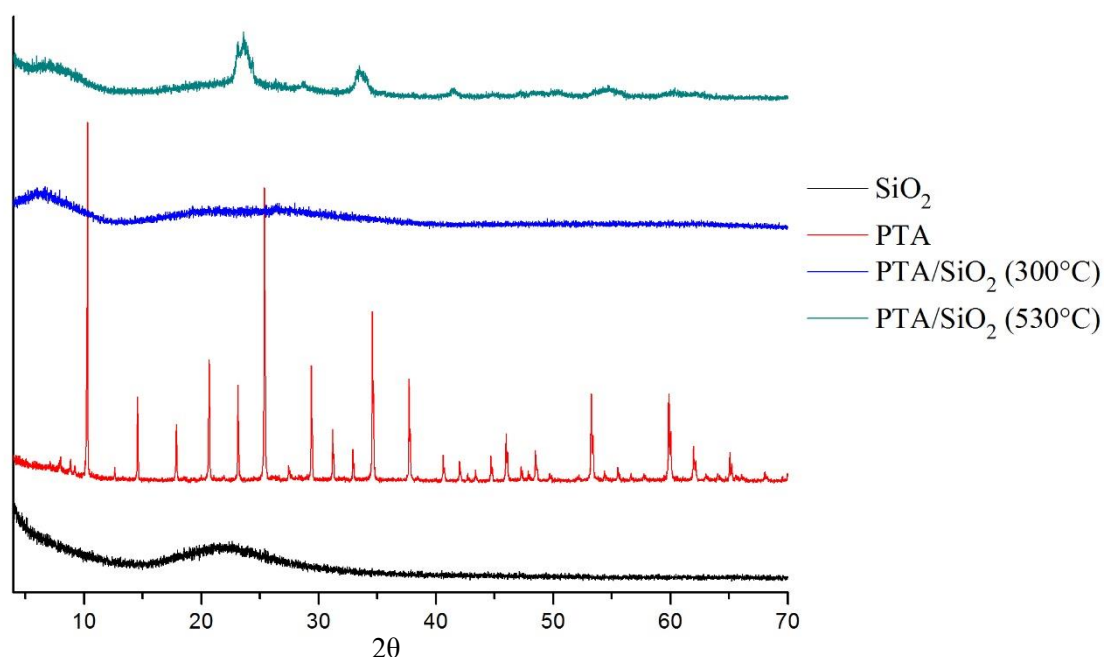


#### 4.11.5 Estrutura dos materiais por Difração de Raios X (DRX)

Os catalisadores selecionados foram analisados por difratometria de Raios X a fim de verificar sua cristalinidade. No caso de não se observar picos relativos a nenhuma fase cristalina dos HPAs nos catalisadores preparados, conclui-se que houve incorporação destes no suporte de uma forma homogênea.

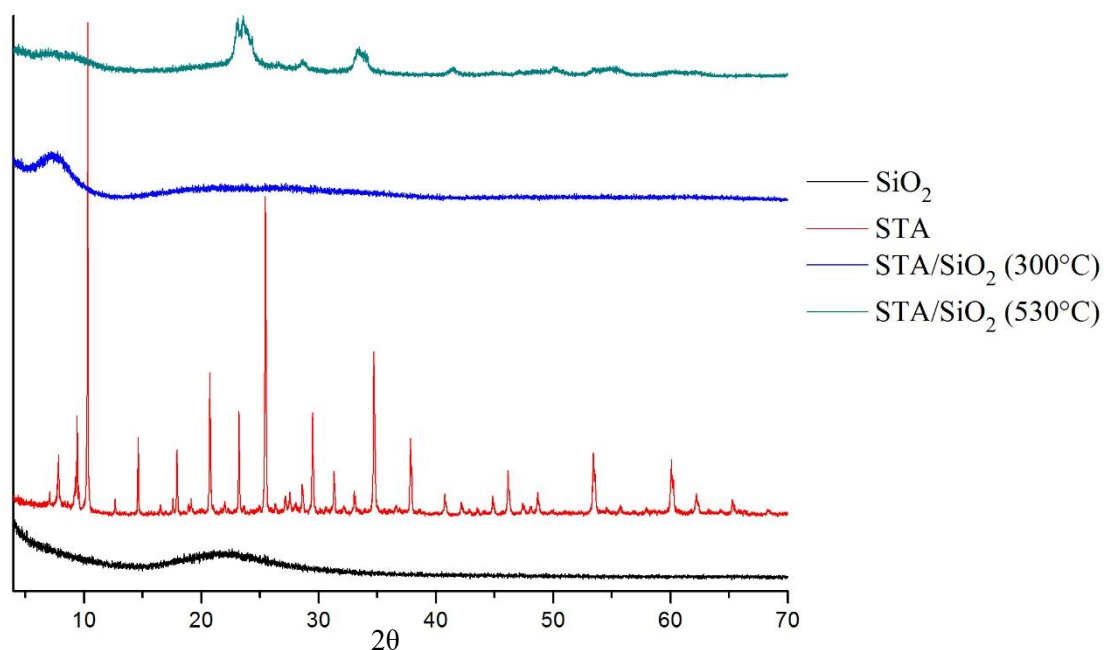
No difratograma do PTA impregnado em sílica-gel (**Figura 36**), o catalisador calcinado a 300°C, demonstrou boa dispersão na superfície do suporte enquanto que a 530°C apresentou picos cristalinos. Estes picos podem ser originários da decomposição térmica do PTA, uma vez que o mesmo apresentou boa dispersão na superfície da sílica-gel através da análise de morfologia por MEV.

**Figura 36** – Difratogramas de raios X da sílica-gel, PTA e catalisadores preparados



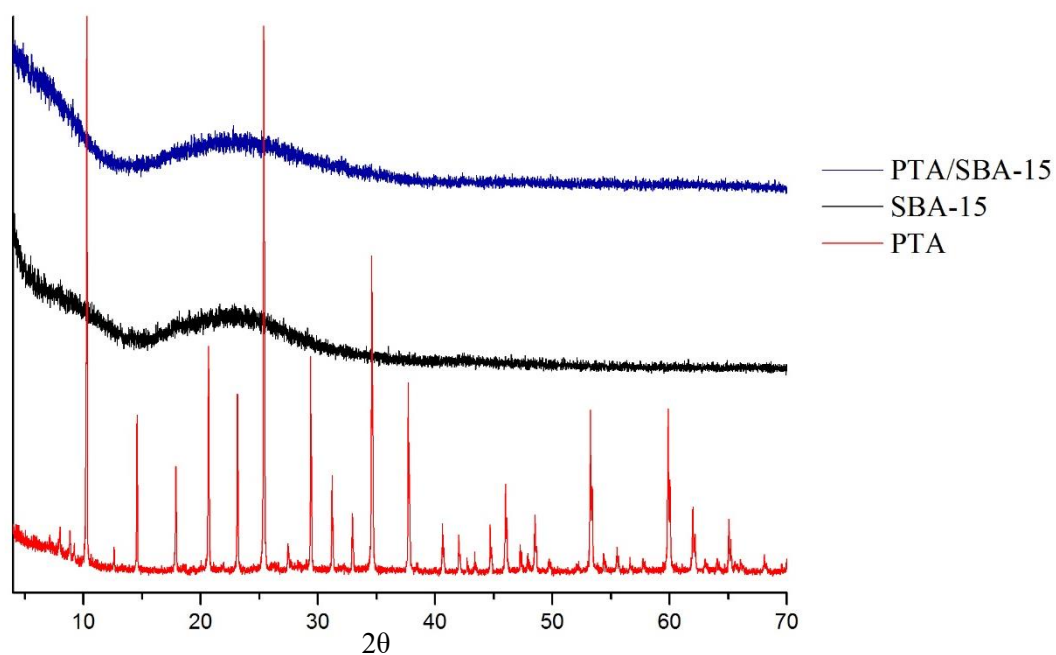
No caso do STA (**Figura 36**), é possível observar que a uma temperatura de calcinação menor há melhor incorporação do ácido. A perda de atividade deste ácido calcinado a 530 °C está diretamente relacionado à sua decomposição térmica (sabe-se que o STA apresenta menor estabilidade térmica que o PTA).

**Figura 37** – Difratogramas de raios X da sílica-gel, STA e catalisadores preparados



No difratograma da SBA-15, observa-se que o suporte possui um perfil amorfo e que o catalisador preparado a partir da impregnação do PTA neste suporte mantém esta característica, comprovando que o ácido foi incorporado (**Figura 38**).

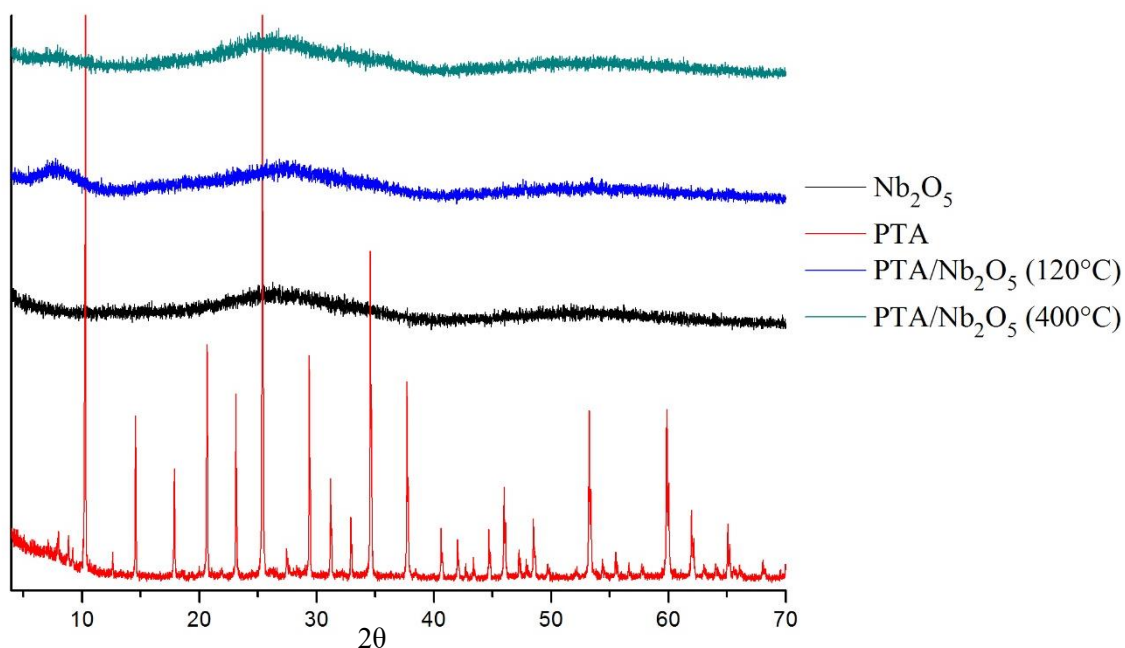
**Figura 38** – Difratogramas de raios X do SBA-15, PTA e catalisador preparado



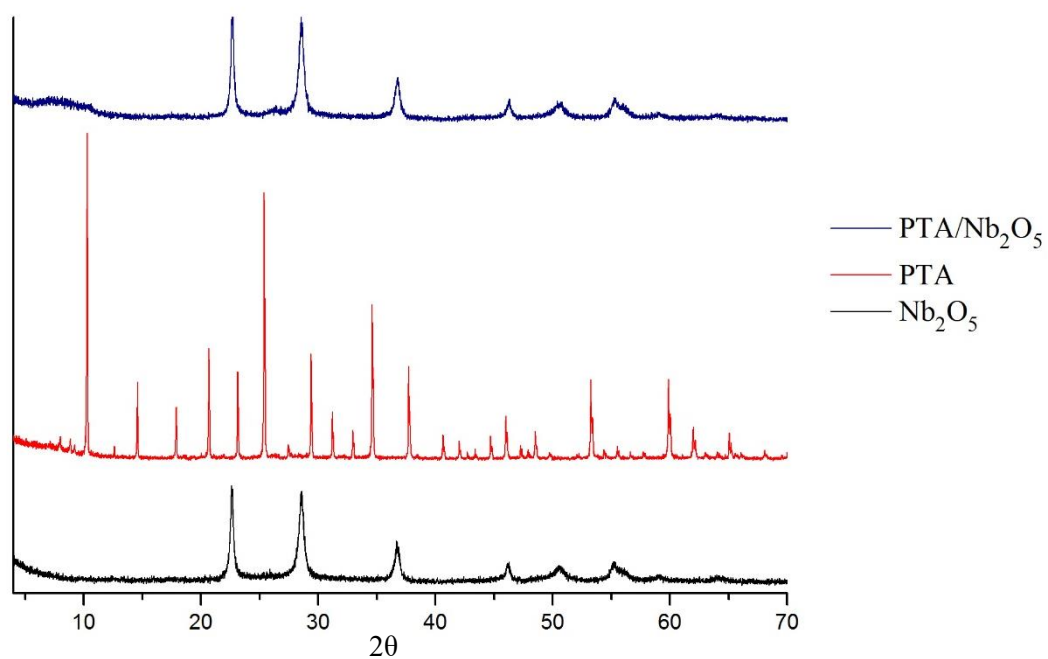


Nas **Figuras 39 e 40** são apresentados os difratogramas dos catalisadores preparados a partir do suporte  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com tratamento térmico prévio do óxido a  $120^\circ\text{C}$  e  $550^\circ\text{C}$ , respectivamente. Por meio destes, observa-se que o tratamento térmico realizado antes da impregnação do PTA alterou o perfil do pentóxido de amorfo para cristalino. Este fato explica a diminuição da eficiência catalítica quando o catalisador foi preparado a partir do óxido calcinado a  $550^\circ\text{C}$  (a cristalinidade deste suporte pode ter dificultado o acesso dos reagentes aos sítios ativos do catalisador). Para os catalisadores preparados a partir do óxido calcinado a  $120^\circ\text{C}$ , observa-se que a temperatura de calcinação após a impregnação não alterou a característica amorfa do suporte e que o PTA foi incorporado de forma homogênea em sua superfície.

**Figura 39** – Difratogramas de raios X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com tratamento térmico prévio de  $120^\circ\text{C}$ , PTA e catalisadores preparados



**Figura 40** – Difratoformas de raios X do  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  com tratamento térmico prévio de  $550^\circ\text{C}$ , PTA e catalisador preparado



## 5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos neste estudo, foi verificado que o uso e heteropoliácidos suportados como catalisadores heterogêneos são eficientes para a esterificação dos ácidos graxos derivados do óleo de mamona com os álcoois n-propílico e n-octílico.

Dentre os catalisadores preparados, destacam-se os heteropoliácidos PTA e STA suportados em sílica-gel calcinados a 300°C e PTA suportado em Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (tratamento térmico deste óxido a 120°C antes da impregnação do HPA) calcinado tanto a 120 quanto a 400°C.

São necessários estudos mais aprofundados quanto à metodologia de recuperação do catalisador, uma vez que HPAs interagem com a hidroxila livre presente no óleo de mamona, lixiviando o mesmo, acarretando numa diminuição de mais de 40 unidades percentuais na conversão quando do terceiro ciclo de uso do catalisador.

Nas reações de esterificação com o álcool n-octílico, os catalisadores mantiveram a mesma eficiência catalítica mesmo empregando as mesmas condições reacionais quando da esterificação com o álcool n-propílico. A aplicação dos HPAs suportados como catalisadores nas reações de esterificação visando à obtenção de biolubrificantes é um processo industrialmente viável, uma vez que estes catalisadores são menos corrosivos do que os ácidos inorgânicos comumente utilizados. Além disso, utiliza-se uma temperatura mais branda nas reações de esterificação ao empregar o álcool n-octílico, diminuindo assim a demanda de energia para obtenção de biolubrificantes.

## 6. REFERÊNCIAS

ALMEIDA, L. S.. Síntese e caracterização do ácido 12-tungstofosfórico,  $H_3PW_{12}O_{40}.nH_2O$ , suportado em carbono ativado. Dissertação (mestrado em Química) – Universidade de Brasília, 2012.

ALVES, C. T.. Transesterificação de Óleos e Gorduras Residuais via rotas metílica e etílica utilizando o catalisador Aluminato de Zinco, em presença ou não de  $CO_2$  supercrítico. Tese (doutorado em Engenharia Ambiental) – Universidade Federal da Bahia, 2012.

ARANTES, A. C. C.. Heteropoliácidos como catalisadores em reações de hidrólise de celulose. Dissertação (mestrado em Agroquímica) – Universidade Federal de Lavras, 2013.

ATKINS, P. W.; Jones, L.. Princípios de química: questionando a vida moderna e o meio ambiente. Porto Alegre: Bookman, 2001.

BRIDGEMAN, A. J.. Density functional study of the vibrational frequencies of  $\alpha$ -Keggin heteropolyanions. **Chemical Physics**, V. 287, 55–69 p., 2003.

CAETANO, C. S. *et al.* Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on silica. **Catalysis Communications**, V. 9, 1996–1999 p., 2008.

CANGEMI, J. M.; SANTOS, A. M. DOS; NETO, S. C.. A Revolução Verde da Mamona. **Química Nova na Escola**, V. 32, n. 1, 2010.

CAO, F. *et al.* Biodiesel Production From High Acid Value Waste Frying Oil Catalyzed by Superacid Heteropolyacid. **Biotechnology and Bioengineering**, V. 101, n. 1, 93–100 p., 2008.

CAVANI, F.; TRIFIRB, F.. Classification of industrial catalysts and catalysis for the petrochemical industry. **Catalysis Today**, v. 34, 269–279 p., 1997.

GARCIA, C. M.. Transesterificação de óleos vegetais. Dissertação (mestrado em Química Orgânica) – Universidade Estadual de Campinas, 2006.

ISELL, A.. Chemistry and physical properties of estolides. **Grasas y Aceites**, V. 62, 8-20 p., 2011.

JIN, X. *et al.* RSC Advances microspheres for dye sensitized solar cells. **RSC Advances**, V. 4, 35546–35553 p., 2014.

KOZHEVNIKOV, I. V.. Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase Reactions. **Chemical Reviews**, V. 98, 171–198 p., 1998.

LATHI, P. S.; MATTIASSON, B.. Green approach for the preparation of biodegradable lubricant base stock from epoxidized vegetable oil. **Applied Catalysis B : Environmental**, V. 69, 207-212 p., 2007.

MEYER, E. *et al.* Produção de biolubrificantes derivados do óleo de mamona. Patente PI0905200-3 A2. 2009.

MOBARAK, H. M. *et al.* The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, V. 33, 34–43 p., 2014.

MOURABIT, S. E. *et al.* Stability of mesoporous silica under acidic conditions. **RSC Advances**, V. 2, 10916-10924 p., 2012.

NEVES, A. A. Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para produção de biodiesel na área metropolitana do Porto. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade do Porto, 2008.

POPE, M.. Heteropoly and isopoly oxometalates. Berlin: Springer, 1983.

ORCEL, G. *et al.* Structural changes of silica xerogels during low temperature dehydration. **Jornal of Non-Crystalline**, V. 88, 114–130 p., 1986.

RODRIGUES, L. K. O.. Utilização do éster de soja como biolubrificante. Dissertação (mestrado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2013.

SANTOS, D. A. dos *et al.* Effect of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>·nH<sub>2</sub>O thermal treatment on the esterification of a fatty acid. **Modern Research in Catalysis**, V. 2, n. 3, 63–67 p., 2013.

SCROCCARO, K. I.. Desenvolvimento de catalisador de heteropoliácido suportado em sílica para reação de esterificação. Tese (doutorado em Engenharia e Ciências dos Materiais) - Universidade Federal do Paraná, 2013.

SCROCCARO, K. I. *et al.* Impregnação do ácido 12-tungstosfórico em sílica – parte II: efeito de diferentes solventes na impregnação e atividade catalítica na esterificação metílica de ácido esteárico. **Química Nova**, v. 37, n. 2, 232–237 p., 2014.

SILVA, J. A. C. da. Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica. Tese (doutorado em Engenharia Química) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012.

SING, K. S. W. *et al.* Reportion physisorption data dor gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, V. 57, n. 4, 603-619 p., 1985.

SRILATHA, K. *et al.* Esterification of free fatty acids for biodiesel production over heteropoly tungstate supported on niobia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, V. 365, 28–33 p., 2009.

SUNITA, G. *et al.* Synthesis of biodiesel over zirconia-supported isopoly and heteropoly tungstate catalysts. **Catalysis Communications**, V. 9, 696–702 p., 2008.

TIMOFEEVA, M. N.. Acid catalysis by heteropoly acids. **Applied Catalysis A: General**, V. 256, 19–35 p., 2003.

TRAKARNPRUK, W.. Biodiesel Production from Palm Fatty Acids Distillate Using Tungstophosphoric Acid and Cs-salt Immobilized-Silica. **Walailak Journal of Science and Technology**, V. 9, n. 1, 37–47 p., 2012.

TROPECÊLO, A. I. *et al.* Esterification of free fatty acids to biodiesel over heteropolyacids immobilized on mesoporous silica. **Applied Catalysis A: General**, V. 390, 183–189 p., 2010.

ULLAH, R. *et al.* Synthesis and Characterization of Silica Coated Iron-Oxide Composites of Different Ratios. **International Journal of Composite Materials**, V. 4, 135–145 p., 2014.

VIOMAR, A.. Estudo das variáveis da produção de biodiesel. Dissertação (mestrado em Bioenergia) – Universidade Estadual do Centro-Oeste do Paraná, 2013.

ZATTA, L. *et al.* Montmorilonita modificada como catalisador heterogêneo em reações de esterificação (m)etílica de ácido láurico. **Química Nova**, V. 35, n. 9, 1711-1718 p., 2012.