

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
CENTRO DE CIÊNCIAS MATEMÁTICAS E DA NATUREZA
CURSO DE QUÍMICA COM ATRIBUIÇÕES TECNOLÓGICAS
INSTITUTO DE QUÍMICA

ANDERSON FELIPE SANT'ANNA MOREIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS CONTENDO
ELEVADA ACIDEZ GRAXA**

Rio de Janeiro
2017

ANDERSON FELIPE SANT'ANNA MOREIRA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL POR ESTERIFICAÇÃO E
TRANSESTERIFICAÇÃO A PARTIR DE ÓLEOS VEGETAIS CONTENDO
ELEVADA ACIDEZ GRAXA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao Instituto de Química da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como requisito parcial para obtenção da graduação em Química com Atribuições Tecnológicas.

Orientadores: Prof^o. Dr. Cláudio José de A. Mota.

Prof^a. Dra. Elizabeth Roditi Lachter

Rio de Janeiro
2017

AGRADECIMENTOS

Primeiramente, agradeço a Deus e a todas as forças do Universo que sempre se uniram em prol de me guiar ao longo da vida e que me fizeram alçar vôos cada vez mais altos.

Agradeço com todo meu amor aos meus pais que sempre me incentivaram, que sempre me apoiaram, que sempre me inspiraram e me inspiram e que nunca permitiram me faltar nada. Sempre estiveram me dando forças em todos momentos difíceis que enfrentei e que sempre compreenderam as minhas correrias todas ao longo da graduação.

Agradeço a oportunidade que me foi concedida pelo Professor Cláudio Mota e pela Professora Elizabeth Roditi, agradeço enormemente a chance que vocês me deram de poder trabalhar com os senhores e espero muito ter correspondido à altura das expectativas.

Agradeço com todo meu amor a minha namorada, Thais Oliveira, que procurou sempre me aconselhar, sempre buscou compreender as minhas correrias no laboratório, na monitoria, nas aulas particulares, em tudo, que sempre se colocou a ouvir os meus medos, os meus receios, os meus sonhos e as minhas conquistas.

Agradeço aos meus amigos que aqui na UFRJ, nas idas e vindas do Fundão, no laboratório LARHCO, eu pude conhecer. Sempre me fizeram levantar o meu astral, sempre ouviram meus medos e sonhos e que me motivavam também a seguir os meus sonhos e que sempre desejaram o meu melhor.

Agradeço demais ao Professor e mais novo Doutor Sebastião Vieira que me ajudou muito com o desenvolvimento do presente trabalho e que me incentivou e até investiu nas minhas apresentações de trabalho em congressos.

RESUMO

Industrialmente, o biodiesel é produzido sob catálise homogênea com NaOH com a desvantagem de exigir matéria-prima de boa qualidade, de teor de ácido graxo livre inferior a 0,5% em massa e umidade inferior a 0,3% em massa. O presente trabalho visou a conversão dos óleos de babaçu e de pequi em biodiesel por meio da integração da esterificação e da transesterificação, ambas com catálise heterogênea. Os óleos foram previamente caracterizados e esterificados com catalisador à base de ácido propilsulfônico ancorado em sílica SBA-15 e a argila K-10 comercial. Avaliou-se variáveis como: a razão molar óleo:metanol, a temperatura de reação, a porcentagem de catalisador e o tempo de reação. Após a esterificação, os óleos foram submetidos à transesterificação, onde usou-se a guanidina e a propilamina ancoradas em sílica MCM-41. Os catalisadores empregados foram caracterizados em termos de propriedades texturais, FTIR, RMN ¹³C, TGA/DTG, acidez e análise elementar por CHN. Os resultados mostraram que ambos os óleos continham teor de ácido graxo livre superior a 2,0% e de umidade superior a 0,3%. Com relação às esterificações, observou-se que é possível adequar o óleo de babaçu empregando 0,5% do catalisador à base de ácido propilsulfônico numa reação de 60 minutos à 110°C e adequar o óleo de pequi usando 0,5% desse catalisador numa reação de 120 minutos à 110°C. Com a argila K-10, obteve-se 70% e 75% de conversão para o óleo de babaçu e pequi, respectivamente, usando 10,0% de catalisador numa reação por 120 minutos à 110°C. Em se tratando da transesterificação, as conversões em éster metílico foram maiores empregando a guanidina/MCM-41 como catalisador. Com esse catalisador, foi possível obter conversão máxima de 89% para o óleo de pequi e de 50% para o óleo de babaçu. Com o uso da propilamina/MCM-41, as conversões foram em torno de 25% e 13% para o óleo de babaçu e de pequi, respectivamente, mostrando que a guanidina tem maior atividade catalítica.

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	10
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	15
3. MATERIAL E MÉTODOS	17
3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	17
3.1.1. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ.....	17
3.1.2. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO	18
3.1.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE.....	18
3.1.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA	19
3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	19
3.2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO pr-HSO ₃ /SBA-15	19
3.2.2. ARGILA K-10.....	21
3.2.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA TBD/MCM-41	21
3.2.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA pr-NH ₂ /MCM-41	22
3.3. ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DOS ÓLEOS VEGETAIS	23
3.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	24
3.5. TESTE DE REUSABILIDADE.....	26
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	27
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	27
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES.....	28
4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO pr-HSO ₃ /SBA-15.....	28
4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA K-10	31
4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DA TBD/MCM-41.....	34
4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA pr-NH ₂ /MCM-41	38
4.3. ESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS	41
4.3.1. ESTERIFICAÇÃO COM pr-HSO ₃ /SBA-15.....	42
4.3.2. ESTERIFICAÇÃO COM ARGILA K-10	45
4.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS.....	46
4.4.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA.....	47
4.4.2. TRANSESTERIFICAÇÃO COM TBD/MCM-41	47
4.4.3. TRANSESTERIFICAÇÃO COM pr-NH ₂ /MCM-41	50
4.5. TESTE DE REUSABILIDADE.....	51

4.5.1. pr-HSO ₃ /SBA-15.....	51
4.5.2. ARGILA K-10.....	52
4.5.3. TBD/MCM-41.....	53
5. CONCLUSÕES.....	54

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1 - Matérias-primas possíveis de produção de biodiesel, extraído de http://www.datamaq.org.br/Areas/Article/Article.aspx?entityId=222d761f-1730-de11-b521-0003ffd062a1	11
Figura 2 - Reação de transesterificação, extraído de https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/_/rsrc/1468741812211/biocombustiveis/producao-de-biodiesel/Biodiesel_Reaction2.gif	12
Figura 3 - Reação de esterificação (LIMA, 2015).....	12
Figura 4 - Parcela de custo da produção de biodiesel (ANWAR, 2016).....	13
Figura 5 - Esquema dos catalisadores ancorados nos suportes mesoporosos. a) Ácido propilsulfônico suportado em sílica SBA-15. b) Guanidina suportada em MCM-41. c) Propilamina suportada em MCM-41. Elaboração própria	14
Figura 6 - Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier do pr-HSO ₃ /SBA-15.....	28
Figura 7 - Curva de TGA/DTG do pr-HSO ₃ /SBA-15	30
Figura 8 - Espectro de RMN ¹³ C do catalisador pr-HSO ₃ /SBA-15.....	30
Figura 9 - Espectro de infravermelho por transformada de Fourier da argila K-10.....	32
Figura 10 - Curva de TGA/DTG da argila K-10.....	33
Figura 11 - Espectro de FTIR do catalisador TBD/MCM-41	36
Figura 12 - Curva TGA/DTG do catalisador TBD/MCM-41	37
Figura 13 - Espectro de RMN ¹³ C do catalisador TBD/MCM-41.....	37
Figura 14 - Espectro de FTIR do catalisador pr-NH ₂ /MCM-41.....	40
Figura 15 - Curva de TGA/DTG do pr-NH ₂ /MCM-41	40
Figura 16 - RMN ¹³ C do catalisador pr-NH ₂ /MCM-41.....	41
Figura 17 - Cromatograma obtido para uma das amostras do produto de transesterificação.....	47
Figura 18 - Rendimento da esterificação ao longo dos ciclos com o pr-HSO ₃ /SBA-15	51
Figura 19 - Rendimento da esterificação ao longo dos ciclos com a argila K-10.....	52
Figura 20 - Conversão em ésteres metílicos ao longo dos ciclos com o catalisador TBD/MCM-41. 53	
Figura 21 - Espectro comparativo das amostras de MCM-41 pura, TBD/MCM-41 antes das reações e TBD/MCM-41 após o terceiro ciclo	54

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1 - Composição do óleo de babaçu.....	15
Tabela 2 - Composição do óleo de pequi	15
Tabela 3 – Variáveis de reação avaliadas na reação de esterificação.....	24
Tabela 4 – Variáveis de reação avaliadas na reação de transesterificação dos óleos esterificados.....	26
Tabela 5 - Caracterização físico-química dos óleos vegetais.....	27
Tabela 6 - Propriedades texturais do catalisador pr-HSO ₃ /SBA-15.....	29
Tabela 7 - Propriedades texturais da argila K-10.....	33
Tabela 8 - - Propriedades texturais do catalisador TBD/MCM-41	34
Tabela 9 - Análise elementar do catalisador TBD/MCM-41	35
Tabela 10 - Propriedades texturais do catalisador pr-NH ₂ /MCM-41	38
Tabela 11 – Análise elementar por CNH do catalisador pr-NH ₂ /MCM-41	39
Tabela 12 - Esterificação do óleo de babaçu com o catalisador pr-HSO ₃ /SBA-15.....	42
Tabela 13 - Esterificação do óleo de pequi com o catalisador pr-HSO ₃ /SBA-15	43
Tabela 14 - Esterificação dos óleos com o suporte SBA-15	45
Tabela 15 - Esterificação do óleo de babaçu com o catalisador argila K-10	45
Tabela 16 - Esterificação do óleo de pequi com o catalisador argila K-10.....	46
Tabela 17 - Transesterificação do óleo de pequi com o catalisador TBD/MCM-41.....	48
Tabela 18 - Transesterificação do óleo de babaçu com o catalisador TBD/MCM-41	49
Tabela 19 - Transesterificação usando o suporte MCM-41 como catalisador	50
Tabela 20 - Transesterificação dos óleos de babaçu e pequi com o catalisador pr-NH ₂ /MCM-41	50

LISTA DE SIGLAS

AGL = ácido graxo livre

APTES = 3-aminopropiltriétoxisilano

BioB = biodiesel do óleo de babaçu

BioP = biodiesel do óleo de pequi

CLAE = cromatografia líquida de alta eficiência

CNH = análise elementar de carbono, nitrogênio e hidrogênio

CTAB = brometo de cetiltrimetilamônio

EOB = esterificação do óleo de babaçu

EOP = esterificação do óleo de pequi

FTIR = espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

f_c = fator de correção

MPTMS = (3-mercaptopropil)trimetoxisilano

PEO = óxido de polietileno

PPO = óxido de polipropileno

pr-HSO₃/SBA-15 = ácido propilsulfônico suportado em sílica SBA-15

pr-NH₂/MCM-41 = propilamina suportada em sílica MCM-41

PTFE = Politetrafluoretileno

RMN = ressonância magnética nuclear

TBD = Triazabicyclodeceno (guanidina)

TBD/MCM-41 = guanidina suportada em sílica MCM-41

TEOS = triétoxisilano

TGA/DTG = análise termogravimétrica/derivada primeira da termogravimetria

THF = tetraidrofurano

1. INTRODUÇÃO

No século XX, o petróleo foi consolidado como a principal fonte de energia mundial, principalmente em se tratando de combustíveis e no fornecimento de cargas para processamento nas mais diversas indústrias químicas (SUAREZ, 2015). Assim como o petróleo, outras fontes de energia como o carvão mineral e o gás natural também são empregadas para os mais diversos fins na sociedade moderna. Entretanto, essas grandes fontes de energia trazem consigo consequências ambientais de grandes proporções. A queima de carvão, do gás natural e dos derivados de petróleo geram quantidades muito altas de poluentes, o que contribui maciçamente para a desordem ambiental que o planeta enfrenta (ALEGRIA et al, 2014).

Além dos problemas ambientais, tem-se a questão da distribuição geográfica dos campos de petróleo. Os grandes campos se concentram em áreas de alta instabilidade política. Com isso, por qualquer mínimo motivo pode haver a interrupção do fornecimento de petróleo e alguns países importadores sofreriam com graves consequências dessa ação (MENEZES, 2016). Portanto, além do cunho ambiental, é de suma importância a segurança energética, de forma a atenuar a elevada dependência do petróleo e de seus derivados, ou seja, quanto mais ampla for a matriz energética de um país, menos ele sofrerá com crises de abastecimento de petróleo, tal como já ocorreu (MENEZES, 2016; AGUIEIRAS et al, 2014).

Sendo assim, a busca por novas fontes de energia, que sejam também renováveis, já que as fontes citadas anteriormente não são, tem aumentado muito ao longo dos últimos anos (ALEGRIA et al, 2014; AGUEIRIAS et al, 2014). Uma das fontes que surgiram nessa alavancada de estudos e pesquisas foi o biodiesel (MENEZES, 2016; AGUIEIRAS et al, 2014; MELERO et al, 2010). O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, como visto na figura 1, desde que sejam oleaginosas ou gordurosas, tais como: óleo de soja, óleo de palma, óleo de canola, sebo bovino, etc (KNOTHE, 2005).



Figura 1 - Matérias-primas possíveis de produção de biodiesel, extraído de <http://www.datamaq.org.br/Areas/Article/Article.aspx?entityId=222d761f-1730-de11-b521-0003ffd062a1>

Além disso, o biodiesel pode ser usado em motores do ciclo Diesel, sem nenhuma adaptação do motor para tal, de forma que esse biocombustível se comporta de forma semelhante ao petrodiesel, sendo suas principais vantagens frente ao diesel de petróleo: o fato de ser obtido de fontes renováveis de ocorrência natural, emitir menos poluentes, com exceção de gases NOx e apresentar ótima lubrificidade (AGUIEIRAS et al, 2014; KNOTHE, 2015).

Segundo a ANP, a Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, o biodiesel é um combustível composto de ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal (SUAREZ, 2015; ALEGRIA et al, 2014; AGUIEIRAS et al, 2014; MELERO et al, 2010; KNOTHE, 2015). A transesterificação, ilustrada na figura 2, é uma reação entre os triacilgliceróis presentes na matéria graxa e um monoálcool de cadeia curta na presença de catalisador, gerando assim o biodiesel, que é a mistura de ésteres de ácidos graxos e a glicerina. Na esterificação, que se encontra na figura 3, tem-se a reação de ácidos graxos com monoálcool em presença de catalisador, gerando então o biodiesel e a água (SUAREZ, 2015).

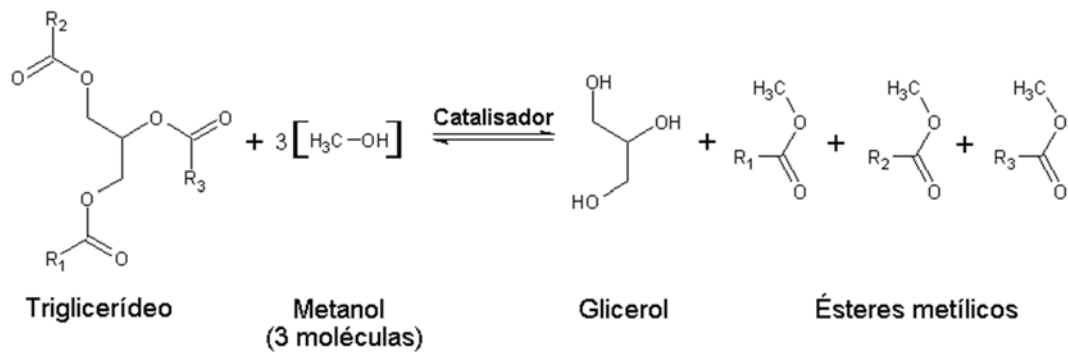


Figura 2 - Reação de transesterificação, extraído de https://sites.google.com/site/scientiaestpotentiaplus/_/rsrc/1468741812211/biocombustiveis/producao-de-biodiesel/Biodiesel_Reaction2.gif

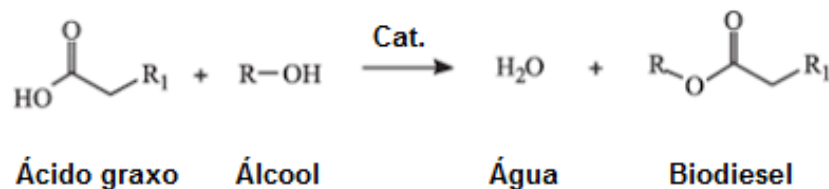


Figura 3 - Reação de esterificação (LIMA, 2015)

Atualmente, as usinas produtoras de biodiesel empregam a reação de transesterificação assistida por um catalisador básico homogêneo, geralmente, NaOH e KOH, por conta da sua relativa rapidez para completar a reação e por conta também do alto rendimento em éster obtido no processo (AGUIEIRAS et al, 2014). Todavia, por mais que seja um processo com excelente rendimento, existem algumas desvantagens tais como a exigência de uma alta pureza da matéria-prima em termos de acidez e de umidade, visto que o teor de acidez livre da matéria-prima deve ser inferior a 0,5% em massa e o de umidade inferior a 0,3% em massa, pois caso esses dois parâmetros não estejam nos valores aceitáveis, reações indesejadas podem ocorrer. Reações de hidrólise do éster e saponificação de ácidos graxos livres diminuem o rendimento em biodiesel. Convém ressaltar também que em termos de produção, a matéria-prima corresponde em média a 75% do custo de produção de biodiesel, como pode ser visto na figura 4. Com isso, etapa de refino da matéria-prima é uma das maiores responsáveis pelo aumento de custo de fabricação desse combustível (ANWAR et al, 2016).

Além disso, com a catálise homogênea, o esforço para purificar o biodiesel produzido é maior, já que são necessárias sucessivas etapas de lavagem e neutralização do produto formado, gerando assim uma quantidade grande de efluentes. Com isso, tem-se que o custo de

produção do biodiesel se torna alto fazendo com que esse combustível não tenha tanta viabilidade econômica se comparado com o diesel fóssil. Há uma busca muito grande por novos catalisadores, inclusive heterogêneos, de forma a evitar reações indesejáveis, o que permite o uso de matérias graxas com menor pureza e menor custo, visto que a carga para o processo de transesterificação deve ser refinada, o que aumenta o custo de produção do biodiesel (SUAREZ, 2015; AGUIEIRAS et al, 2014; MELERO et al, 2010; KNOTHE, 2005; MELERO et al, 2011; BASSAN et al, 2013).

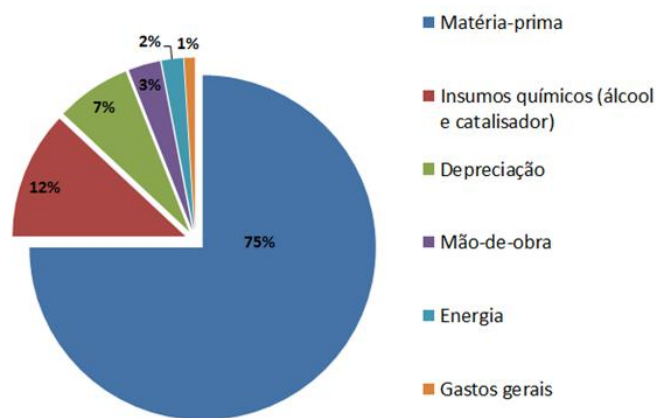


Figura 4 - Parcela de custo da produção de biodiesel (ANWAR, 2016)

Além da busca por catalisadores, pode-se usar diferentes estratégias para a obtenção de biodiesel a partir de uma matéria prima com baixa qualidade (SUAREZ, 2015; AGUIEIRAS et al, 2014; KNOTHE, 2005; MELERO et al, 2011). Uma dessas estratégias é a integração da reação de esterificação e a de transesterificação. Nesse processo, indicado para sistemas ricos em ácidos graxos livres, inicialmente tem-se a esterificação desses ácidos graxos com catálise ácida e então os ésteres obtidos sofrem transesterificação com catálise básica (SUAREZ, 2015). Com isso, a etapa de refino da matéria graxa não se faz mais necessária, o que viabiliza a produção do biodiesel. Além disso, com o uso de catalisadores heterogêneos nesses processos, torna-se possível a separação e posterior reutilização do catalisador, o que não se consegue no processo industrial convencional.

No presente trabalho visa-se a conversão de óleos de babaçu e pequi com alta acidez livre em biodiesel por meio do processo integrado da esterificação e da transesterificação, empregando o ácido propilsulfônico ancorado em sílica SBA-15 e argila montmorilonita K-10 comercial como catalisadores heterogêneos ácidos para a primeira reação e guanidina (TBD)

e aminopropil ancorados em sílica mesoporosa MCM-41 como catalisadores heterogêneos básicos para a segunda reação. O presente trabalho foi baseado em teses de doutorados (VIEIRA, 2017; LIMA, 2017), que visaram utilizar catalisadores bifuncionais para a esterificação e transesterificação de óleos vegetais de baixa qualidade e o emprego nanocatalisadores para a produção de biodiesel, respectivamente. Os resultados das teses mostraram que as conversões em biodiesel foram maiores empregando como catalisador para a esterificação o ácido propilsulfônico e para a transesterificação a TBD (VIEIRA, 2017; LIMA, 2017; LIMA et al, 2016). Na figura 5 vê-se ilustrações esquemáticas dos catalisadores empregados.

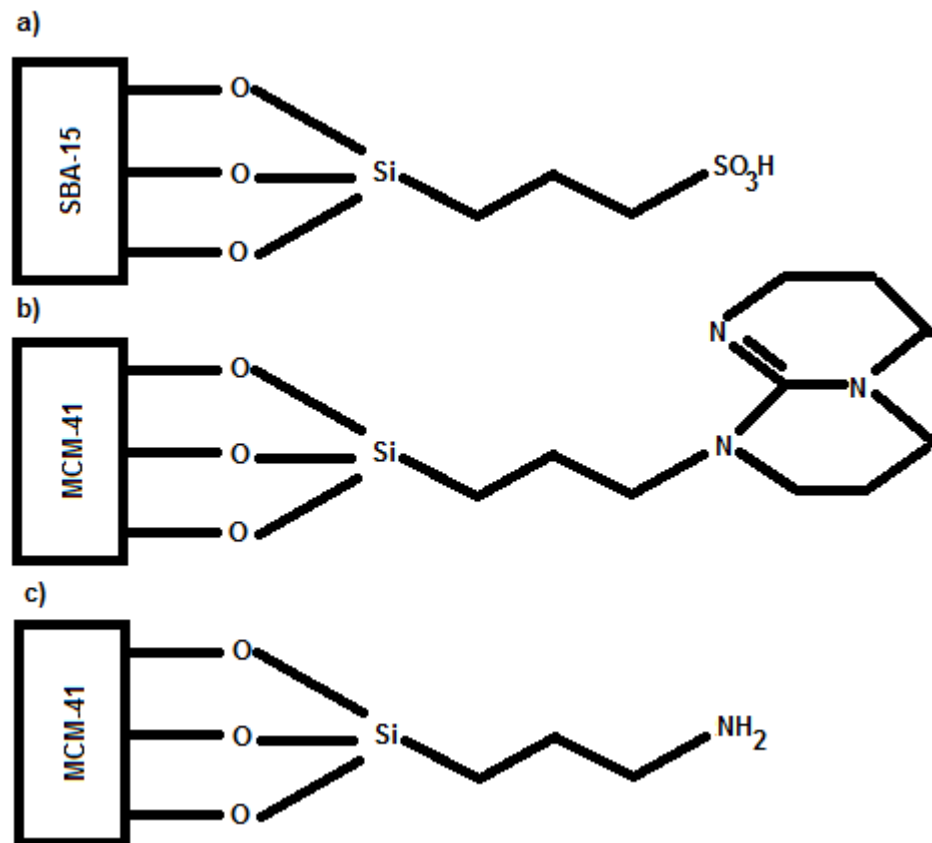


Figura 5 - Esquema dos catalisadores ancorados nos suportes mesoporosos. a) Ácido propilsulfônico suportado em sílica SBA-15. b) Guanidina suportada em MCM-41. c) Propilamina suportada em MCM-41. Elaboração própria

Nas tabelas 1 e 2 seguem as composições em termos de ácido graxo dos óleos de babaçu e pequi, respectivamente, de acordo com a literatura (MACHADO et al, 2006; RIBEIRO, 2010).:

Tabela 1 - Composição do óleo de babaçu

Ácido graxo	Teor (%)
Capróico	nd
Caprílico	5,3-5,5
Cáprico	5,5-5,9
Láurico	44-47
Mirístico	15-18
Palmítico	6-9
Esteárico	3-5
Oleico	12-16
Linoleico	1-2

Tabela 2 - Composição do óleo de pequi

Ácido graxo	Teor (%)
Mirístico	nd
Palmítico	40-44
Palmitoleico	0,5-1,4
Esteárico	1,9-2,6
Oleico	49-54
Linoleico	0,9-1,5
α -linolenico	0,2-0,7
Araquídico	0,2
Gadoleico	0,2-0,7

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O uso de catálise heterogênea para a esterificação e transesterificação de óleos vegetais pode ser encontrada em diversos artigos na literatura que mostram que esses catalisadores podem ser promissores para a produção de biodiesel.

Mbaraka *et al.* (2003) conduziu o estudo da esterificação do ácido palmítico do óleo de soja empregando como catalisador o ácido propilsulfônico suportado em SBA-15. Nesse estudo foram avaliados também parâmetros cinéticos da reação como a energia de ativação e constante de velocidade. Os estudos mostraram que o catalisador apresentou boa atividade

catalítica tendo convertido em torno de 80% o ácido presente em éster. As condições para tal reação foram razão molar óleo:metanol de 1:20, temperatura de 85°C, 3 h de reação e com 10,0% de catalisador em relação ao ácido.

Melero *et al* (2009) estudaram intensivamente a produção de biodiesel por meio de catalisadores heterogêneos. Um de seus artigos mostrou a síntese e a caracterização de catalisador a base de ácido propilsulfônico suportado em sílica mesoporosa SBA-15 aplicados na esterificação dos óleos de palma e de soja, onde fez-se a otimização dos parâmetros reacionais até que a condição ótima empregada foi a de razão molar óleo:metanol de 1:10, 6,0% de catalisador em relação ao óleo, 180°C e tempo reacional de 3 h. A pureza do biodiesel obtido foi avaliada por meio de dois métodos das normas europeias EN 14105 e EN 14103, que tratam da determinação dos ésteres metílicos e da determinação dos glicerídeos e de glicerol livre, respectivamente e que se baseiam em cromatografia gasosa. Os resultados mostram altas conversões tanto para o óleo de soja e o de palma refinados e *in natura*, obtendo-se biodiesel de óleo de soja refinado com pureza de cerca de 96% e de óleo de palma refinado com pureza de 95%. Para os óleos *in natura*, obteve-se conversões de 93% e 98% para os óleos de soja e de palma, respectivamente.

Pires *et al* (2013) realizaram a esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de girassol misturado com 5,0 e 10,0% de ácido esteárico e do óleo de fritura com argila K-10 sob duas formas, sem ativação e com ativação ácida pelo ácido sulfúrico. As esterificações foram feitas por 3 h à 90°C usando razão molar óleo:metanol de 1:6 e 5,0% de catalisador. As conversões dos ácidos graxos foram obtidas a partir de espectros de RMN ¹H. Os resultados mostraram conversões de 87% na esterificação do óleo de girassol com 5,0% de ácido esteárico usando a argila K-10 e conversão de 94% para o óleo de girassol contendo 10,0% de ácido esteárico empregando argila K-10 ativada com ácido. Com relação à esterificação dos ácidos livres do óleo de fritura, verificou-se rendimento de 67 até 70% empregando a argila K-10 ativada.

Lima *et al.* (2014) estudaram a reação de transesterificação do óleo de soja refinado sob catálise heterogênea envolvendo três bases orgânicas, onde todas foram ancoradas no suporte de sílica MCM-41. As bases estudadas foram a guanidina, a piperazina e propilamina. As conversões em biodiesel foram obtidas por meio de CLAE utilizando gradiente de solvente com metanol, isopropanol e n-hexano. Os resultados mostraram que com a guanidina suportada em MCM-41 obteve-se conversão de 99% para a transesterificação conduzida à

70°C sob refluxo, com razão molar óleo:metanol de 1:9 e 3 h de reação. Já para a piperazina, conseguiu-se rendimento de apenas 12% para reação conduzida por 6 h à 160°C em vaso fechado e empregando razão molar óleo:metanol de 1:63. Como relação à propilamina, obteve-se rendimento de 15% empregando as mesmas condições de temperatura e tempo de reação, entretanto usou-se 1:45 de razão molar [16].

3. MATERIAL E MÉTODOS

3.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais extraídos da região do Alto Turi, no Maranhão, foram caracterizados por quatro parâmetros físico-químicos: o índice de acidez, o índice de saponificação, o teor de umidade e a massa específica. As metodologias descritas nesse trabalho para a caracterização dos óleos foram realizadas de acordo com a metodologia descrita nas normas do Instituto Adolfo Lutz (2004).

3.1.1. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Para a determinação do índice de acidez, pesou-se 2,0 g de óleo vegetal que foi solubilizado em uma solução éter:etanol na proporção de 1:2. Após a solubilização, o óleo foi aquecido até 40°C por cerca de 1-2 minutos e então titulado com solução padrão de NaOH 0,1000 mol L⁻¹ com fator de correção 0,9479 e fenoftaleína como indicador. O índice de acidez (I.A.) foi calculado pela equação 1:

$$I. A. = \frac{V_{NaOH} \times C_{NaOH} \times f_c \times 56,1}{\text{massa óleo}} \quad \text{Eq. 1}$$

Onde V_{NaOH} , C_{NaOH} e f_c são o volume gasto de NaOH, a concentração da solução de NaOH e o fator de correção da reação, respectivamente e o valor 56,1 corresponde ao equivalente-grama do KOH.

3.1.2. ÍNDICE DE SAPONIFICAÇÃO

O índice de saponificação foi determinado pela seguinte metodologia: pesou-se 2,0 g do óleo vegetal e então esse foi solubilizado em uma solução alcóolica de KOH a 4% p/v. O sistema foi mantido então em refluxo por cerca de 30 minutos e após foi titulado com solução padrão de HCl 0,5000 mol L⁻¹ com fator de correção 0,9 e fenofaleína como indicador. Além disso, foi feito um branco, contendo somente a solução de KOH, que foi mantida em refluxo e então titulada com a solução de HCl. O cálculo do índice de saponificação (I.S.) se dá pela equação 2:

$$I.S. = \frac{(V_{\text{branco}} - V_{\text{HCl}}) \times C_{\text{HCl}} \times f_c \times 56,1}{\text{massa óleo}} \quad \text{Eq. 2}$$

3.1.3. DETERMINAÇÃO DO TEOR DE UMIDADE

Para o teor de umidade, pesou-se uma cápsula de porcelana vazia e então anotou-se a massa. Após, 1,0 g de óleo vegetal foi pesado e o sistema foi mantido em estufa por 3 horas a uma temperatura de 105±5°C. Ao final das 3 horas, o sistema foi novamente pesado e por diferença de massa, obteve-se a massa de água contida no óleo. Com isso, o teor de umidade foi calculado pela equação 3:

$$\% H_2O = \frac{\text{massa água}}{\text{massa óleo}} \times 100 \quad \text{Eq. 3}$$

3.1.4. DETERMINAÇÃO DA MASSA ESPECÍFICA

A massa específica (ρ) dos óleos vegetais foi determinada por meio de um picnômetro de 5,00 mL. A massa do picnômetro vazio foi pesada por meio de balança analítica e então a alíquota de 5,00 mL foi adicionada e o sistema foi pesado. Com a diferença de massa entre a vidraria cheia e vazia, obteve-se a massa do óleo vegetal e com isso determinou-se a massa específica pela equação 4:

$$\rho = \frac{\text{massa óleo (g)}}{5,00 \text{ mL}} \quad \text{Eq. 4}$$

3.2. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

3.2.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DO pr-HSO₃/SBA-15

3.2.1.1. SÍNTESE DO pr-HSO₃/SBA-15.

A síntese do catalisador ácido, o ácido propilsulfônico suportado em sílica mesoporosa SBA-15 foi feita de acordo com a literatura (MELERO et al, 2009), tendo sido realizada algumas modificações. Na obtenção do catalisador, empregou-se 4,0 g de Pluronic P123 da Sigma-Aldrich, que é um surfactante a base de PEG-PPG-PPG. Ao surfactante, adicionou-se 125 g de solução de HCl 1,9 mol L⁻¹ e então agitou-se vigorosamente o sistema a 40°C para completa dissolução do surfactante. Após, adicionou-se 8 mL (0,0369 mol) da fonte de sílica, o TEOS e com isso, a mistura sofreu agitação por 1 h a 40°C para a pré-hidrólise do TEOS.

Na etapa seguinte, fez-se a adição de 0,76 mL (0,0041 mol) do reagente 3-mercaptopropil)trimetoxisilano (MPTMS) para incorporar o grupo ácido propilsulfônico na sílica e de 1,25 mL (0,0369 mol) de H₂O₂ de forma a oxidar o grupo S-H ao grupo -SO₃H. O meio de reação foi então mantido sob agitação a 40°C por um período de 20 horas. Após esse

período, a agitação foi retirada e então a mistura reacional foi envelhecida a 100°C durante 24 h. Ao final do envelhecimento, o sistema foi filtrado e lavado com etanol. Com isso, montou-se uma aparelhagem de Soxhlet para a extração do surfactante, empregando etanol absoluto (ISO FAR 99,5%) como solvente num processo de 96 h. Por fim, o catalisador foi então submetido a um aquecimento a 80°C em estufa por cerca de 12 h, obtendo-se ao final um sólido de coloração esbranquiçada.

3.2.1.2. CARACTERIZAÇÃO DO pr-HSO₃/SBA-15

O catalisador ácido produzido foi então caracterizado por meio de análise por adsorção de N₂, FTIR, RMN ¹³C, TGA/DTG e acidez.

As propriedades texturais: área específica, volume e diâmetro de poros foram obtidas por meio de fisissorção com N₂ num equipamento Micrometrics ASAP 2020. A área específica foi obtida por meio de isoterma BET, já o volume de poros e o diâmetro foram obtidos por meio do método BJH. O FTIR foi realizado no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da UFRJ por meio de um equipamento Nicolet6700 que varreu a amostra de 4000 a 400 cm⁻¹, sendo esta suportada numa pastilha de KBr. A análise termogravimétrica foi feita no Laboratório LAPIN 1 localizado no Instituto de Macromoléculas Eloisa Mano da UFRJ, onde as análises foram feitas num equipamento TA Instruments modelo SDT 2960 que varreu a amostra de 28°C até 900°C com uma rampa de aquecimento de 10°C por minuto e para manter a atmosfera inerte usou-se N₂ numa vazão de 50 mL por minuto. Os espectros de RMN ¹³C foram adquiridos no Laboratório Multiusuário de RMN do Instituto de Química da UFRJ por meio de um equipamento Bruker operando em frequência de 10 KHz.

A acidez do catalisador foi realizada de acordo com a metodologia descrita na literatura (MELERO et al, 2009), que consistiu em pesar 0,050 g de catalisador, tratá-lo com 10,0 g solução de NaCl a 2,0 mol L⁻¹ por meio de agitação constante e com isso executar titulação ácido-base com NaOH 0,05000 mol L⁻¹ usando fenoftaleína como indicador. A acidez do catalisador foi dada pela equação 5:

$$\frac{n^{\circ} \text{ mmoles } H^{+}}{\text{massa catalisador}} = \frac{C_{NaOH} \times V_{NaOH}}{0,050 \text{ g}}$$

3.2.2. ARGILA K-10

A argila K-10 não foi sintetizada, mas obtida da Fluka e foi usada prontamente, sem nenhum processo de ativação. Esse catalisador também foi caracterizado segundo as suas propriedades texturais, FTIR, TGA/DTG e acidez, sendo essas propriedades realizadas por meio das metodologias citadas na seção 3.2.1.1. nas páginas 9 e 10.

3.2.3. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA TBD/MCM-41

3.2.3.1. SÍNTESE DA TBD/MCM-41

Para a síntese do catalisador básico de guanidina (TBD) suportado em sílica mesoporosa MCM-41 empregou-se o método da co-condensação, como baseado na literatura (LIMA, 2017; CHEN et al, 2005), dividido em duas etapas. A síntese iniciou preparando-se uma solução contendo 3,2 g (0,023 mol) de guanidina em 35 mL de THF e então adicionando essa mistura a uma suspensão contendo 0,88 g (0,03667 mol) de NaH em 15 mL de THF mantida a 0°C sob atmosfera de N₂. Ao final da adição da solução de guanidina, a mistura reacional foi mantida sob agitação por 2 h à temperatura ambiente. Após, uma solução de cloropropiltriétoxissilano em THF, contendo 5,55 mL do primeiro reagente e 5 mL do segundo foi introduzida ao sistema reacional e novamente o sistema foi mantido a 0°C. No final da adição da solução, o sistema foi mantido em agitação a uma temperatura de 70°C por 24 h. Ao final das 24 horas, a mistura foi filtrada e obteve-se um sólido que foi usado para a segunda etapa do processo.

Para a segunda etapa da síntese do catalisador básico, partiu-se do aquecimento por 30 minutos de uma solução contendo 1,0 g (0,00274 mol) do surfactante CTAB, 3,5 mL de solução de NaOH 2,0 mol L⁻¹ e 240 g de água deionizada. Após esse tempo, adicionou-se à

solução 5 mL (0,0224 mol) do TEOS e por fim introduziu-se o sólido obtido na etapa de processamento. O sistema foi então mantido sob agitação a 80°C por cerca de 2 h e ao final desse período, efetuou-se a filtração.

O sólido retido foi então submetido à extração do surfactante por meio de extração de Soxhlet empregando solução metanólica de HCl, cerca de 0,6 mL de HCl em 200 mL de metanol, por cerca de 48 h. Ao final do processo de extração, o sólido foi neutralizado com solução metanólica de Na₂CO₃ à temperatura ambiente sob agitação por 3 h. No final da neutralização, o sólido foi mantido em estufa por cerca de 3 h à 100°C para a secagem do material. Por fim, obteve-se o catalisador básico de guanidina suportado em MCM-41, de cor esbranquiçada.

3.2.3.2. CARACTERIZAÇÃO DA TBD/MCM-41

O catalisador básico produzido foi então caracterizado por meio de suas propriedades texturais, FTIR, RMN ¹³C, TGA/DTG pelas metodologias já supracitadas e CHN que foi feito na Central Analítica do Instituto de Química da USP por meio de um equipamento Perkin Elmer 2400 Series II usando para detecções um detector de condutividade térmica.

3.2.4. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DA pr-NH₂/MCM-41

3.2.4.1. SÍNTESE DA pr-NH₂/MCM-41

O pr-NH₂/MCM-41 foi sintetizado de acordo com as metodologias relatadas na literatura (LIMA, 2017; CHEN et al, 2005). Inicialmente, misturou-se 0,5 g de CTAB (0,00549 mol), 7 mL de uma solução de NaOH a 2 mol L⁻¹ (0,014 mol) e 480 g de água (26,7 mols) que foram aquecidos à 80°C por cerca de 30 minutos. Após, fez-se a adição via injeção sequencial e rápida de 9,34 g de TEOS (8,71 mL e 0,0448 mol) e de 1,03 g de APTES (1,08 mL e 0,00575 mol). O sistema reacional foi então mantido em agitação vigorosa e sob a temperatura de 80°C por 2 h.

Ao final desse intervalo de tempo, filtrou-se o sistema a quente e então o sólido branco obtido foi lavado com água e metanol e o sólido foi deixado para secar. Ao final da secagem, o sistema foi colocado num extrator de Soxhlet para a remoção do surfactante CTAB. Para tal extração, usou-se cerca de 100 mL de etanol e 1 mL de HCl 37% em massa a 80°C por cerca de 48 h. Com o final da extração, o material foi mantido no cartucho usado no Soxhlet e então lavado com uma solução metanólica de Na₂CO₃ por cerca de 3 h à temperatura ambiente e sob agitação constante. Após, o sistema foi deixado secar a 60°C por 2 h e então o catalisador pr-NH₂/MCM-41 foi devidamente obtido.

3.2.4.2. CARACTERIZAÇÃO DA pr-NH₂/MCM-41

Esse catalisador foi então caracterizado por meio de suas propriedades texturais, FTIR, RMN ¹³C, TGA/DTG e CHN-conforme metodologias já supracitadas.

3.3. ESTERIFICAÇÃO DOS ÁCIDOS GRAXOS LIVRES DOS ÓLEOS VEGETAIS

Com a devida caracterização dos óleos, foram feitas reações de esterificação de forma a adequar as matérias-primas para a reação de transesterificação. Algumas variáveis de reação foram avaliadas de forma a investigar as influências que estes apresentariam na conversão dos ácidos graxos e também para que uma condição satisfatória pudesse ser aplicada. As variáveis avaliadas podem ser encontradas na tabela 3. Para a esterificação foram usados 3,0 g de óleo para cada reação, o que corresponde a 0,011 mols em termos de ácido oleico e como álcool usou-se o metanol. Com base na massa e na quantidade em mols de ácido oleico, pesou-se a quantidade necessária de catalisador e de metanol, respectivamente. A reação foi conduzida em um reator PARR Modelo 4566C sob uma agitação de 600 rpm. Para a reação de esterificação usou-se como catalisadores o ácido propilsulfônico ancorado em sílica mesoporosa SBA-15 e a argila K-10. As variáveis foram escolhidas baseadas em trabalho anteriores (LIMA, 2017; VIEIRA, 2017).

Tabela 3 – Variáveis de reação avaliadas na reação de esterificação

Parâmetros reacionais	
Razão molar óleo:metanol	1:6 e 1:8
Temperatura	90°C e 110°C
Tempo reacional	60 e 120 min
Porcentagem de catalisador	0,0%, 0,5%, 1,0%, 5,0%, 10,0% e 15,0%

As porcentagens referentes a 10,0% e 15,0% de catalisador aplicadas somente na esterificação usando a argila K-10 como catalisador.

Ao final da reação, o sistema foi centrifugado a 2500 rpm por 15 minutos em uma centrífuga Nova Técnica NT 810 para a separação do catalisador. Após, o óleo esterificado foi então submetido a um aquecimento a 100°C por 30 minutos para a evaporação de metanol residual que pudesse estar presente e de água oriunda da esterificação. Por fim, o óleo foi pesado, solubilizado na solução éter:etanol 1:2, aquecido a 40°C por 1-2 minutos e titulado com solução padrão de NaOH. A conversão dos ácidos graxos foi calculada baseado na %AGL inicial do óleo e na porcentagem final por meio da equação 6:

$$Conversão = \frac{\%AGL_{inicial} - \%AGL_{final}}{\%AGL_{inicial}} \times 100 \quad \text{Eq. 6}$$

Por fim, o teor de umidade do óleo após a esterificação foi determinado gravimetricamente a partir de sua evaporação por cerca de 30 minutos até que o óleo atingisse peso constante.

3.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos de babaçu e pequi previamente esterificados foram então submetidos à reação de transesterificação, empregando como álcool o metanol e como catalisadores básicos a

guanidina e a propilamina, ambas ancoradas em sílica mesoporosa MCM-41 sintetizado por meio do método de co-condensação.

Da mesma forma que na etapa de esterificação, nessa segunda etapa do trabalho alguns parâmetros reacionais foram avaliados e se encontram na tabela 4. As reações foram conduzidas no mesmo reator PARR da primeira etapa. Ao final da reação, o produto foi centrifugado a 2500 rpm por 15 minutos e a fase oleosa contendo o produto da transesterificação foi então obtida e aquecida para retirada de metanol residual.

3.4.1. ANÁLISE DOS PRODUTOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO POR CLAE

Após, a fase de biodiesel foi filtrada em um filtro de PTFE para análise por CLAE. Pesou-se 0,1 g de amostra do produto de transesterificação e então solubilizou-se essa amostra em 10,00 mL de propan-2-ol grau HPLC, que também foi filtrado por um filtro de PTFE. Com isso, a amostra foi então submetida à cromatografia líquida por 22 minutos com gradiente de solvente envolvendo metanol, n-hexano e isopropanol como fase móvel. De 0 a 20 minutos de corrida, a fase móvel consistia de 98% de metanol, 1% de n-hexano e 1% de isopropanol, de 20 a 22 minutos, a fase era composta por 2% de metanol, 49% de n-hexano e 49% de isopropanol, tal como descrito na literatura (LIMA, 2017; LIMA et al, 2014; ANDRADE, 2012), que foram baseadas no trabalho de Andrade *et al.* e octadecilsilano (C18) como fase estacionária, num equipamento Agilent 1200Series com detector UV usando comprimento de onda de 205 nm. Além disso, a temperatura usada no forno de coluna foi de 40°C, com fase móvel na vazão de 1 mL.min⁻¹ e com a injeção de 5 µL de amostra para a corrida. Ao final da corrida cromatográfica, com auxílio do software Instrument Off-Line da Agilent, o cromatograma foi obtido e a conversão em biodiesel foi calculada pelo software de acordo com a integração das áreas correspondentes ao tempo de retenção de 5 a 7 minutos onde são eluídos os ésteres metílicos de ácidos graxos e baseado no fator de resposta obtido de uma curva analítica estabelecida. A curva analítica foi feita usando padrões de biodiesel em diferentes concentrações que foram obtidos por meio da transesterificação do óleo de soja com metanol e KOH como catalisador.

Tabela 4 – Variáveis de reação avaliadas na reação de transesterificação dos óleos esterificados

Parâmetros reacionais	
Razão molar óleo:metanol	1:6, 1:8, 1:15 e 1:30
Temperatura	90°C e 110°C
Tempo reacional	1 h, 2 h e 3 h
Porcentagem de catalisador	1,0%, 15,0%, 20,0%, 30,0%

3.5. TESTE DE REUSABILIDADE

O teste de reusabilidade foi feito para os catalisadores empregados na reações de forma a se obter informações sobre a atividade catalítica ao longo de várias reações consecutivas. Para o teste com os catalisadores ácidos e básicos, empregou-se um óleo de pequi com %AGL por volta de 1,74%. As condições reacionais usadas foram baseadas nos testes feitos com cada catalisador.

Ao final da reação, a mistura reacional foi centrifugada e o catalisador depositado foi retirado. Com isso, esse foi lavado com etanol e com n-hexano. Ao final da lavagem, o catalisador foi deixado em estufa para secagem por 2 horas à 80°C.

O óleo obtido na esterificação foi submetido a aquecimento para retirada de metanol e água e então caracterizado em termos de índice de acidez por meio de titulação ácido-base, como já descrito anteriormente. Para a transesterificação, o óleo obtido ao final da reação foi submetido às metodologias já descritas de centrifugação e aquecimento e então foi analisada por CLAE para a determinação da conversão em biodiesel.

3.6. TESTE DE LIXIVIAÇÃO

Com relação à lixiviação, fez-se reações na tentativa de verificar se o catalisador ácido propilsulfônico ancorado na sílica SBA-15 sofreria influência desse fenômeno. Para tal, pesou-se uma massa de catalisador e de metanol que foram então submetidos à agitação a 600 rpm no reator PARR a uma temperatura de 110°C por 2 horas. As massas de catalisador e de metanol vão de acordo com as melhores condições obtidas para cada catalisador na

esterificação e na transesterificação. Ao final, o reator foi resfriado e então tomou-se a mistura e essa foi colocada para centrifugação pela metodologia já descrita. Ao final, tomou-se a fase metanólica e de acordo com a razão molar necessária adicionou-se a massa de óleo de babaçu para a reação, que foi realizada por 2 horas à 110°C. Ao final da reação e do processo pós-reacional, fez-se a titulação ácido-base do óleo obtido pela metodologia já descrita.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

Os óleos vegetais de babaçu e pequi foram então devidamente caracterizados em termos físico-químicos e os resultados obtidos podem ser vistos na tabela 5.

Tabela 5 - Caracterização físico-química dos óleos vegetais

Óleo	IA (mg KOH·g óleo ⁻¹)	% AGL	IS (mg KOH·g óleo ⁻¹)	Densidade (kg·m ⁻³)	Teor de água (%)
Babaçu	2,36	1,18	207-218	914	0,84
Pequi	2,32	1,16	182-225	904	0,43

I.A. = índice de acidez, *AGL* = ácidos graxos livres e *I.S.* = índice de saponificação

A partir dos resultados apresentados na tabela 5 é possível observar que os óleos analisados apresentaram altos índices de acidez, o que era esperado por conta do método de extração empregado, o cozimento das amêndoas e por conta de um armazenamento incorreto, que pode promover a degradação do óleo por ação de luz e calor gerando os ácidos graxos livres. De acordo com a ANVISA, o óleo próprio para consumo humano deve possuir I.A. menor que 0,6 mg KOH. g⁻¹ de óleo. Para a produção de biodiesel, o teor de AGL deve ser menor que 0,5% em massa e o teor de umidade não deve exceder 0,3% em massa. Os ácidos graxos livres envenenam o catalisador básico, diminuindo a velocidade da reação e promovem a reação de saponificação, o que torna a separação entre o biodiesel e o glicerol mais difícil. O

teor alto de água pode provocar reações de hidrólise reduzindo o rendimento em biodiesel (SUAREZ, 2015).

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES

4.2.1. CARACTERIZAÇÃO DO pr-HSO₃/SBA-15

O catalisador a base de ácido propilsulfônico ancorado em sílica SBA-15 se apresentou como um sólido esbranquiçado. As análises de FTIR, TGA/DTG e RMN ¹³C se encontram nas figuras 6, 7 e 8, respectivamente.

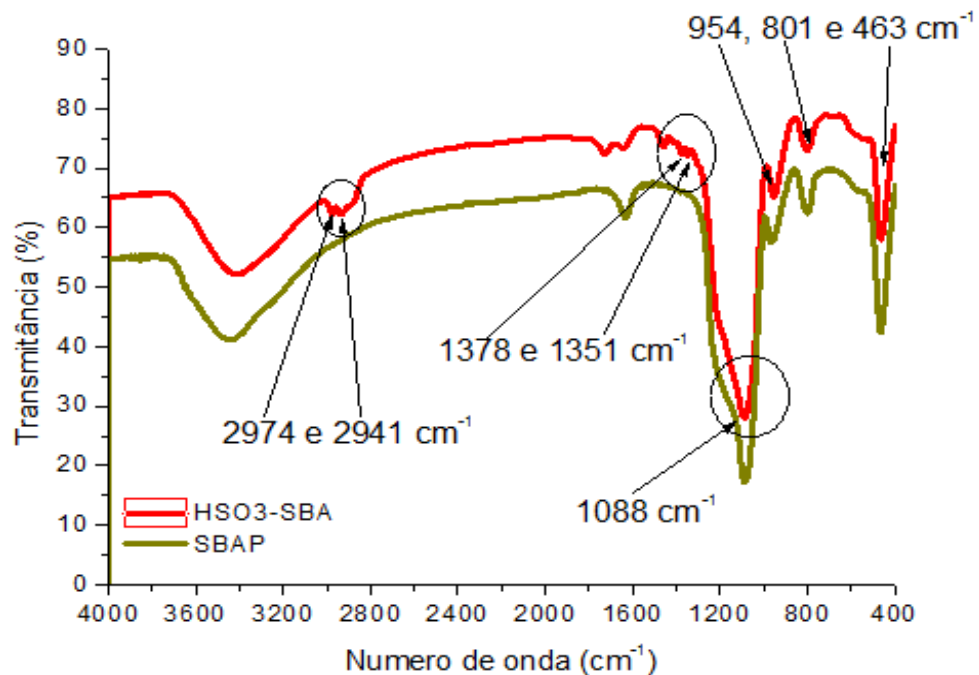


Figura 6 - Espectro de infravermelho por Transformada de Fourier do pr-HSO₃/SBA-15

Na figura 6 tem-se as bandas em 2974 e 2941 cm⁻¹ que podem ser associadas ao estiramento da ligação C_{sp}³-H. As bandas em 1351 e 1378 cm⁻¹, que são correspondentes ao estiramento assimétrico da ligação S=O, mostrando a ancoragem do ácido propilsulfônico no

suporte de sílica. As bandas de 1088 cm^{-1} , 954 cm^{-1} , 801 cm^{-1} e 463 cm^{-1} são referentes às vibrações e deformações das ligações Si-O-Si e Si-O (JEENPADIPHAT et al, 2015).

Na tabela 6 encontram-se os resultados das propriedades texturais do catalisador pr-HSO₃/SBA-15. Como comparação, fez-se também a análise do suporte SBA-15 puro. Foi possível observar que o catalisador sintetizado apresentou alta área específica por grama e verificou-se uma diminuição no diâmetro dos poros do catalisador ácido frente ao suporte SBA-15 puro, o que leva ao indício de que a ancoragem se deu na superfície interna dos poros do suporte.

Tabela 6 - Propriedades texturais do catalisador pr-HSO₃/SBA-15

Catalisador	Propriedades Texturais		
	S_{BET} (m ² .g ⁻¹)	V_{p-BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D_{p-BJH} (nm)
SBA-15 puro	630,0	0,46	5,2
pr-HSO ₃ /SBA-15	443,3	0,43	4,4

S_{BET} = área específica obtida por BET, V_{p-BJH} = volume de poros obtidos por BJH e D_{p-BJH} = diâmetro de poros obtidos por BJH.

Na figura 7 tem-se as curvas de TGA/DTG para o catalisador ácido em questão. Confrontando com a literatura, é possível observar três regiões na curva de termogravimetria. A primeira região consiste na dessorção de água do suporte mesoporoso, que nesse caso ocorreu na faixa de 28°C até 123°C. A segunda região, que varia de 123°C até 352°C seria correspondente a liberação dos resíduos de surfactante empregado na síntese do catalisador. Por fim, a última região, de 352°C até 450°C pode ser associada à degradação dos grupos SO₃H presentes (JEENPADIPHAT, 2015).

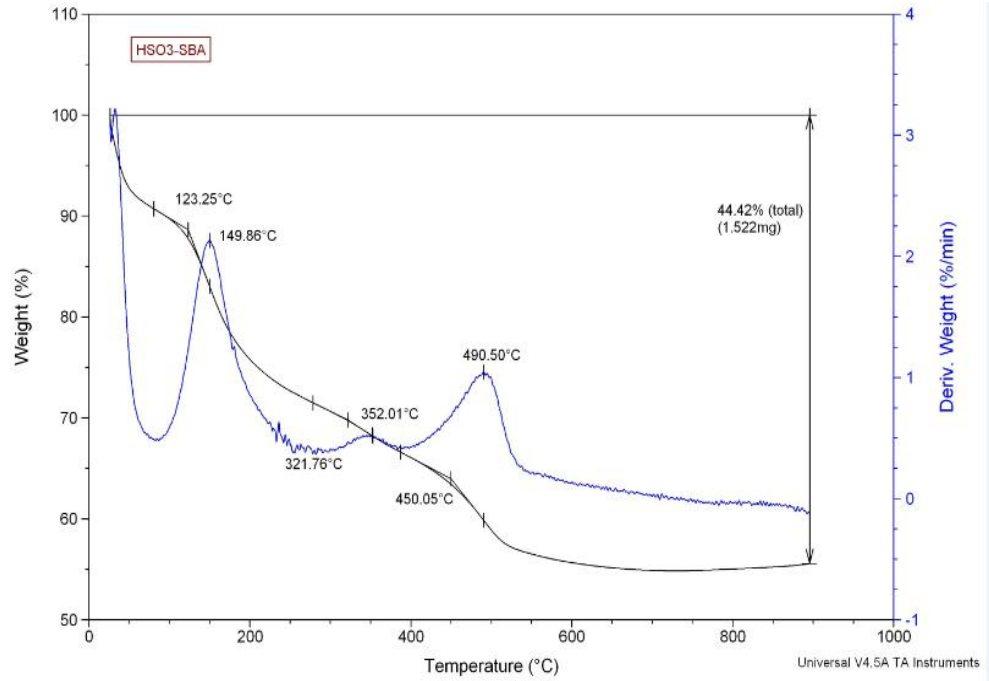


Figura 7 - Curva de TGA/DTG do pr-HSO₃/SBA-15

Na figura 8 observa-se o espectro de RMN ¹³C para o catalisador ácido.

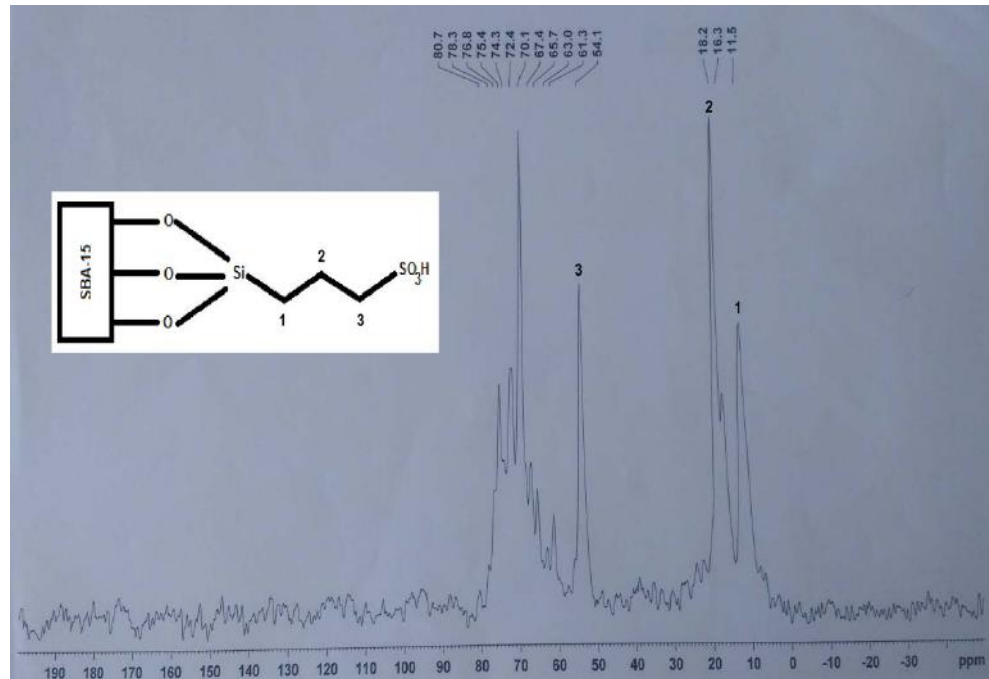


Figura 8 - Espectro de RMN ¹³C do catalisador pr-HSO₃/SBA-15

A partir do espectro de RMN ^{13}C , apresentado na figura 8, é possível ver que o sinal em aproximadamente 11,5 ppm (1) pode ser atribuído ao carbono da ligação entre carbono e silício do suporte. Já o sinal em torno de 18,2 ppm (2) pode ser atribuído ao carbono $-\text{CH}_2$ da cadeia propílica do catalisador. O sinal em 54,1 ppm (3) pode ser relacionado ao carbono ligado ao grupo $-\text{SO}_3\text{H}$. Os sinais mostram que a ancoragem do ácido propilsulfônico no suporte de SBA-15 foi obtido. Os restantes dos sinais podem ser atribuídos aos carbonos do surfactante, que apresenta blocos de PEO e PPO em sua estrutura.

Na titulação com NaOH $0,05000 \text{ mol L}^{-1}$ para a determinação de acidez desse catalisador ácido, gastou-se em média um volume de 1,05 mL de solução básica até a viragem do indicador. Com os cálculos apropriados, tem-se que o número de milimoles de “ H^+ ” por grama de catalisador é de $1,05 \text{ mmol “H}^+ \cdot \text{g cat}^{-1}$ ”, o que se encontra de acordo com os resultados obtidos na literatura (MELERO et al, 2009).

4.2.2. CARACTERIZAÇÃO DA ARGILA K-10

Nas figuras 9 e 10 seguem as análises de FTIR e TGA/DTG, respectivamente, para a caracterização da argila montmorilonita K-10 e na tabela 7 constam os resultados das propriedades texturais desse catalisador.

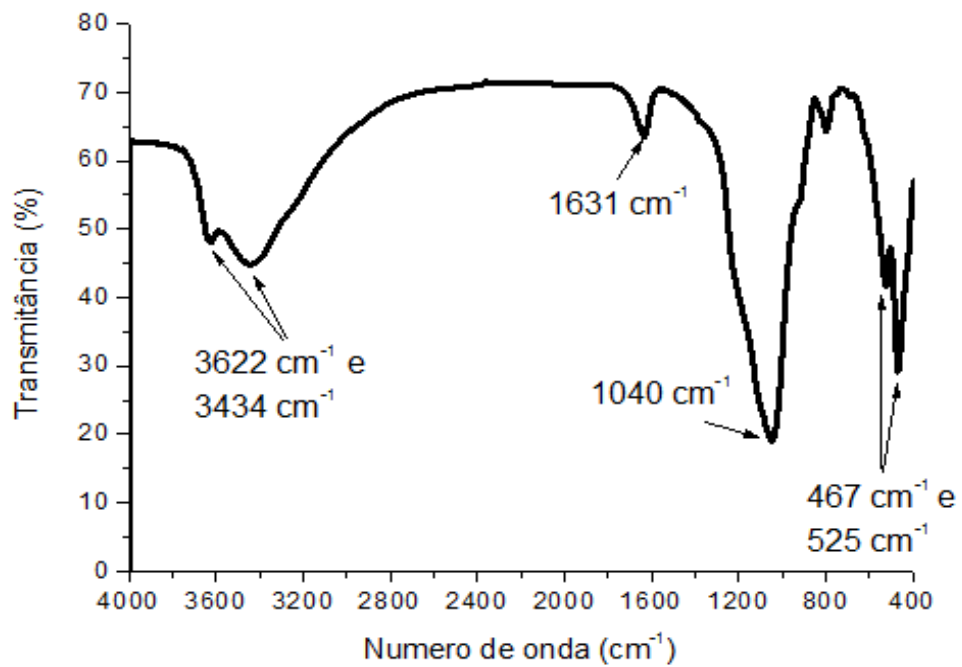


Figura 9 - Espectro de infravermelho transformado de Fourier da argila K-10

A partir da figura 9, observa-se duas bandas na região de 3622 cm^{-1} e 3434 cm^{-1} que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação O-H das moléculas de água presentes entre as camadas internas da argila. Já a banda em 1631 cm^{-1} é atribuída à deformação da ligação O-H. A banda na região de 1040 cm^{-1} refere-se ao estiramento da ligação Si-O. Já as bandas em 525 cm^{-1} e 467 cm^{-1} são referentes à deformações dessa ligação (VARADWAJ et al, 2013; ENG, et al, 2013; ZHANG et al, 2014).

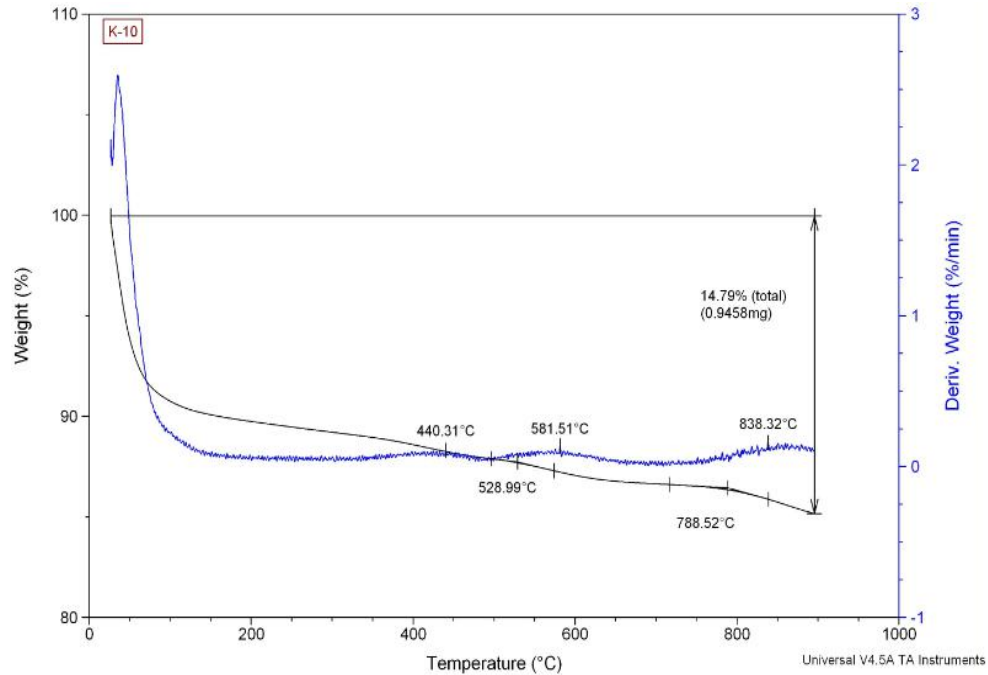


Figura 10 - Curva de TGA/DTG da argila K-10

Na figura 10 observa-se a curva TGA/DTG da argila montmorilonita K-10, onde estão presentes duas regiões de perda de massa. A primeira região que está compreendida de 28°C até 100°C pode ser associada à dessorção de água presente entre as camadas dos tetraedros da argila. A segunda região, de 440°C até 529°C e a terceira região, de 529°C até 788°C podem ser atribuídas à degradação do grupos de silício presentes (ENG et al, 2013).

Tabela 7 - Propriedades texturais da argila K-10

Catalisador	Propriedades Texturais		
	S_{BET} ($m^2.g^{-1}$)	V_{p-BJH} ($m^2.g^{-1}$)	D_{p-BJH} (nm)
Argila K-10	264,0	0,11	2,9

S_{BET} = área específica obtida por BET, V_{p-BJH} = volume de poros obtidos por BJH e D_{p-BJH} = diâmetro de poros obtidos por BJH.

Vê-se então em termos de propriedades texturais em comparação ao ácido propilsulfônico ancorado em sílica SBA-15, a argila K-10 apresenta menores valores de área específica, volume e diâmetros de poros. Sendo assim, de alguma forma pode haver a

dificuldade de difusão dos reagentes pelos poros do catalisador, o que tornaria a atividade catalítica da argila menor que em relação ao catalisador pr-HSO₃/SBA-15.

Na titulação com solução de NaOH 0,05000 mol L⁻¹, gastou-se em média um volume de 0,35 mL até a viragem do indicador. Fazendo os cálculos, tem-se que o número de milimoles de “H⁺” por grama de argila K-10 é de 0,35 mmol “H⁺”.g cat⁻¹.

Esse resultado mostra que a argila K-10 é menos ácida que o ácido propilsulfônico (1,05 mmols “H⁺”.g cat⁻¹) e por conta disso, pode-se imaginar que a atividade catalítica da argila K-10 seja menor que a do ácido propilsulfônico ancorado, haja visto que os sítios ácidos da argila são mais fracos.

4.2.3. CARACTERIZAÇÃO DA TBD/MCM-41

O espectro de infravermelho com transformada de Fourier, a análise de TGA/DTG e o espectro de RMN de ¹³C do catalisador a base de guanidina ancorado em sílica MCM-41 se encontram nas figuras 11, 12 e 13, respectivamente e nas tabelas 8 e 9 que mostram os resultados obtidos para as propriedades texturais e CNH, respectivamente. Vê-se na tabela 8 uma redução significativa na área específica e no volume de poros desse catalisador. Esses resultados podem indicar que a guanidina ficou suportada na superfície interna dos poros, o que explicaria as reduções citadas, assim como pode indicar a possível presença de surfactante CTAB, o que também é capaz de provocar redução tanto na área quanto no volume dos poros.

Tabela 8 - - Propriedades texturais do catalisador TBD/MCM-41

Catalisador	Propriedades Texturais		
	S _{BET} (m ² .g ⁻¹)	V _{p-BJH} (cm ³ .g ⁻¹)	D _{p-BJH} (nm)
MCM-41 puro	1134,0	1,02	2,0
TBD/MCM-41	8,8	0,010	5,2

S_{BET} = área específica obtida por BET, V_{p-BJH} = volume de poros obtidos por BJH e D_{p-BJH} = diâmetro de poros obtidos por BJH.

Na tabela 9 encontra-se o resultado da análise elementar do catalisador. Os resultados obtidos indicam que possivelmente há resíduos de surfactante no material sintetizado, o que pode ser mostrado pela maior relação C/N que é dada pela razão entre a quantidade em mmol de carbono por grama de catalisador e a quantidade em mmol de nitrogênio por grama de catalisador. De acordo com a teoria, a partir de cálculos estequiométricos, obtém-se uma relação C/N de 3,34. Entretanto, o valor real obtido pela análise elementar mostra que essa razão se encontra em torno de 20,3. Como o surfactante empregado consiste de um substância orgânica (CTAB) contendo 16 átomos de carbono, essa alta relação indica uma maior quantidade de carbono na amostra analisada.

Tabela 9 - Análise elementar do catalisador TBD/MCM-41

Catalisador	Análise Elementar (%)			GFS _{básicos} (mmol N . g cat ⁻¹)	Relação C/N	
	C	H	N		Teórica	Real
TBD/MCM-41	16,3	3,6	0,94	0,67	3,34	20,3

Na figura 11 está apresentado o espectro de FTIR da sílica TBD/MCM-41.

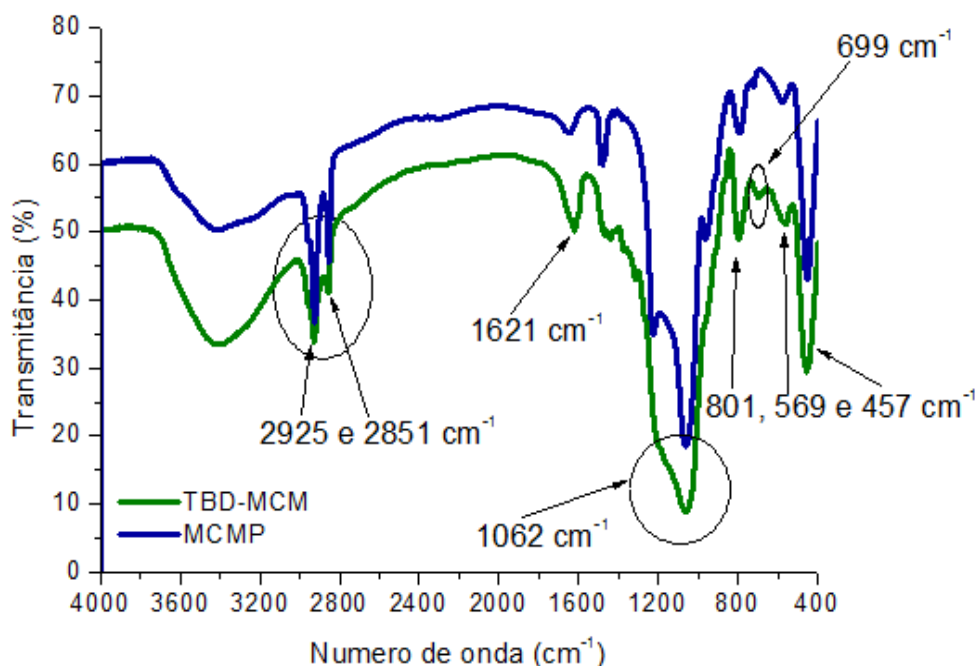


Figura 11 - Espectro de FTIR do catalisador TBD/MCM-41

As bandas de 2925 e 2851 cm^{-1} podem ser atribuídas ao estiramento das ligações $\text{C}_{\text{sp}^3}\text{-H}$ presentes tanto no surfactante quanto no TBD. A banda na região de 1621 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação da ligação O-H de água adsorvida no catalisador. Na região de 1465 cm^{-1} tem-se bandas bem fracas que podem ser atribuídas ao estiramento da ligação C=N e à deformação da ligação C-H de grupos $-\text{CH}_2$. A banda em torno de 1062 cm^{-1} pode ser atribuída à sobreposição da banda de estiramento da ligação C-N e da ligação Si-O-Si. As bandas em 801 cm^{-1} , 569 cm^{-1} e 457 cm^{-1} são referentes ao estiramento da ligação Si-O e às deformações entre a ligação de silício com oxigênio, respectivamente. A banda em 699 cm^{-1} pode ser atribuída à deformação da ligação N-H. Com a interpretação do espectro, é possível comprovar a ancoragem da TBD no suporte de MCM-41 (SANTOS et al, 2015; GUODONG et al, 2016, KANTAM et al, 2001).

Analisando a tabela 8 contendo as propriedades texturais do catalisador, é possível observar uma drástica redução na área específica e no volume de poros de catalisador, o que junto com o espectro de FTIR pode mostrar que ainda há surfactante nos poros deste.

Na figura 12 vê-se a curva de TGA/DTG do catalisador básico. A primeira região da curva que vai de 28°C até 189°C pode ser atribuída à dessorção da água da superfície do catalisador. A segunda região, que contempla da temperatura de 189°C até 318°C pode ser

correlacionada com a degradação do surfactante usado na síntese do material. Já a terceira região que segue de 318°C até 457°C pode ser associada com a degradação do material orgânico TBD (GUODONG et al, 2016).

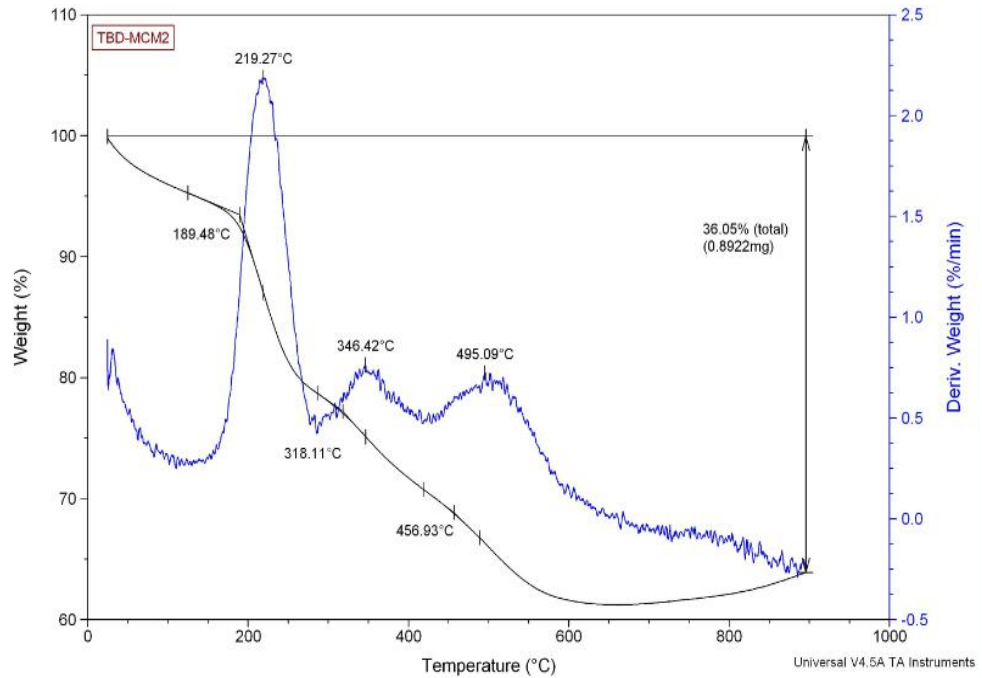


Figura 12 - Curva TGA/DTG do catalisador TBD/MCM-41

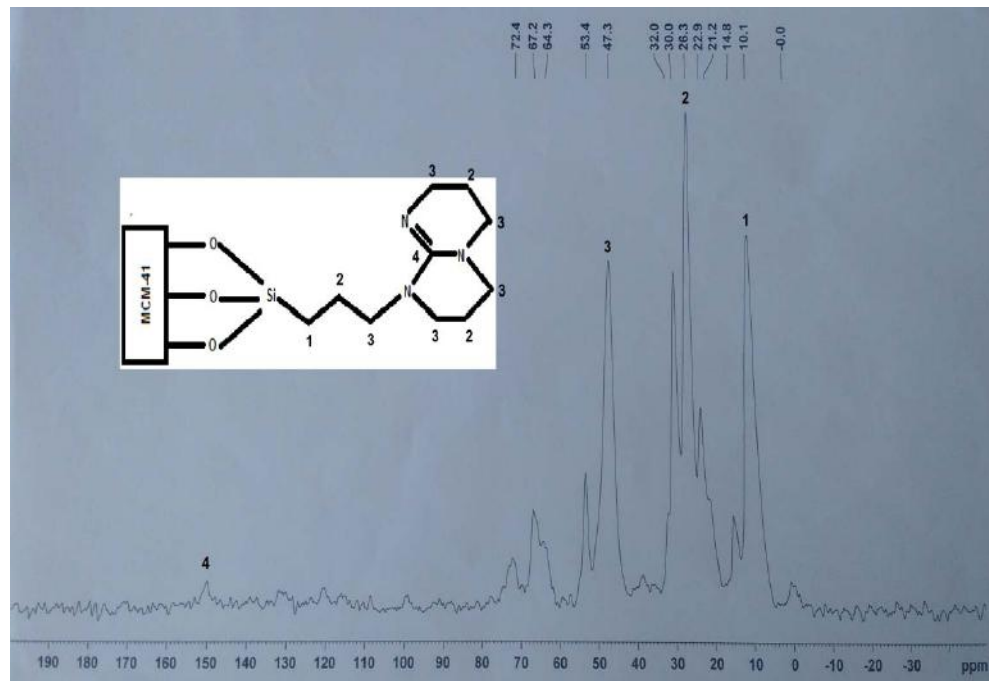


Figura 13 - Espectro de RMN ^{13}C do catalisador TBD/MCM-41

Na figura 13, vê-se o espectro de RMN ^{13}C para o TBD/MCM-41. De acordo com a literatura (LIMA et al, 2016), o sinal em 10,1 ppm (1) pode ser associado ao carbono da ligação C-Si, mostrando a ancoragem da cadeia orgânica ao suporte. O sinal em 26,3 ppm (2) pode ser atribuído aos carbonos $-\text{CH}_2$ presentes na cadeia entre o átomo de Si do suporte e o átomo de nitrogênio e também aos carbonos $-\text{CH}_2$ presentes na guanidina. O sinal em 47,3 ppm (3) está associado ao carbono ligado no nitrogênio da guanidina. Há um pico que não foi sinalizado no espectro em termos de deslocamento químico, mas pode ser associado ao carbono que faz a ligação C=N. Uma possível explicação para tal ocorrido é de as moléculas de surfactante terem mascarado esse sinal. Os sinais restantes no espectro estão associados aos carbonos do surfactante.

4.2.4. CARACTERIZAÇÃO DA pr-NH₂/MCM-41

Nas figuras 14, 15 e 16, respectivamente, apresentam-se os resultados de FTIR, TGA/DTG e RMN ^{13}C e nas tabelas 10 e 11 são apresentadas os resultados das propriedades texturais e CHN para o catalisador pr-NH₂/MCM-41.

Tabela 10 - Propriedades texturais do catalisador pr-NH₂/MCM-41

Catalisador	Propriedades Texturais		
	S_{BET} ($\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{p-BJH}}$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$)	$D_{\text{p-BJH}}$ (nm)
MCM-41 puro	1134,0	1,02	2,0
pr-NH ₂ /MCM-41	121,0	0,27	9,0

S_{BET} = área específica obtida por BET, $V_{\text{p-BJH}}$ = volume de poros obtidos por BJH e $D_{\text{p-BJH}}$ = diâmetro de poros obtidos por BJH.

De acordo com os resultados obtidos da análise por fisissorção de N₂ vê-se que o catalisador básico ficou aderido na superfície interna dos poros da sílica MCM-41, o que permite explicar a redução na área específica e do volume dos poros.

Na tabela 11 encontra-se os percentuais determinados de carbono, hidrogênio e nitrogênio obtidos pela análise elementar. Tal como foi descrito para o catalisador a base de guanidina, esse mesmo catalisador apresenta resíduo de surfactante CTAB o que pode ser indicado pela maior relação C/N obtida experimentalmente do que a obtida pela estequiometria.

Tabela 11 – Análise elementar por CNH do catalisador pr-NH₂/MCM-41

Catalisador	Análise Elementar			GFS _{básicos} (mmol N . g cat ⁻¹)	Relação C/N	
	(%)				Teórica	Real
	C	H	N			
pr-NH ₂ /MCM-41	11,0	4,5	3,5	2,5	2,6	3,2

Na figura 14 encontra-se o espectro de FTIR do catalisador. As bandas em 2939 e 2854 cm⁻¹ podem ser associadas ao estiramento da ligação C_{sp}³-H presentes na cadeia propílica do catalisador e no surfactante. Em torno de 1626 cm⁻¹ é observada a banda de deformação da ligação O-H de água adsorvida na superfície do catalisador. A banda em 1062 cm⁻¹ pode ser relacionada com a sobreposição de bandas tanto do estiramento da ligação C-N quanto da ligação Si-O, tal como foi visto no espectro do TBD/MCM-41 (SANTOS et al, 2015; GUODONG et al, 2016; KANTAM et al, 2001). As bandas em 800 cm⁻¹, 575 cm⁻¹ e 453 cm⁻¹ podem ser relacionada ao estiramento da ligação Si-O e às deformações entre a ligação de silício com oxigênio, respectivamente. A banda em 697 cm⁻¹ pode ser relacionada com a deformação da ligação N-H (HAMZAH et al, 2012). Sendo assim, o espectro de FTIR comprova a ancoragem do grupo aminopropil no suporte de MCM-41.

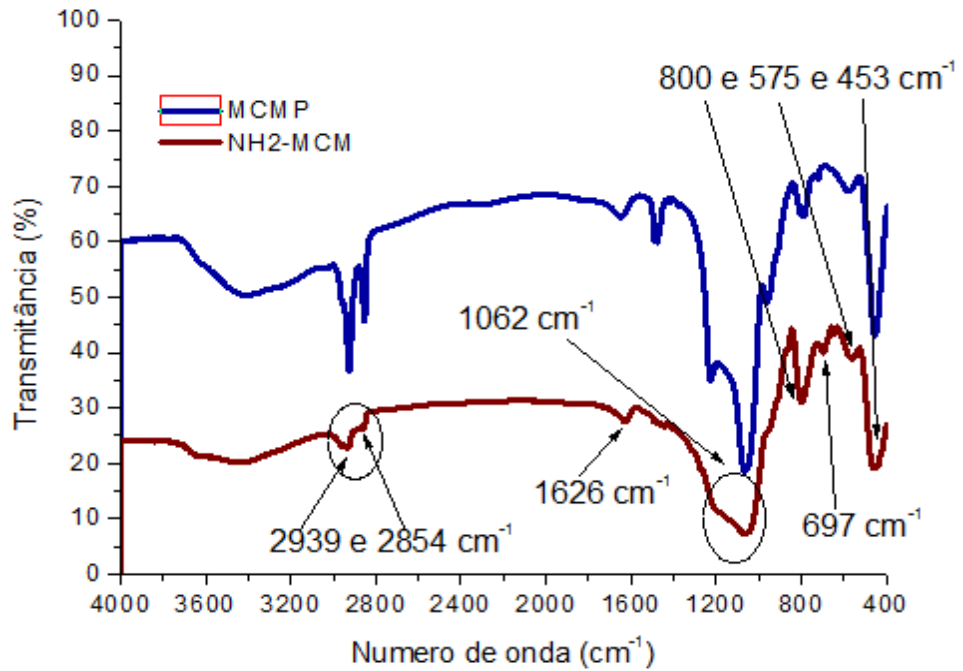


Figura 14 - Espectro de FTIR do catalisador pr-NH₂/MCM-41

Na figura 15 observa-se a análise de TGA/DTG do catalisador básico.

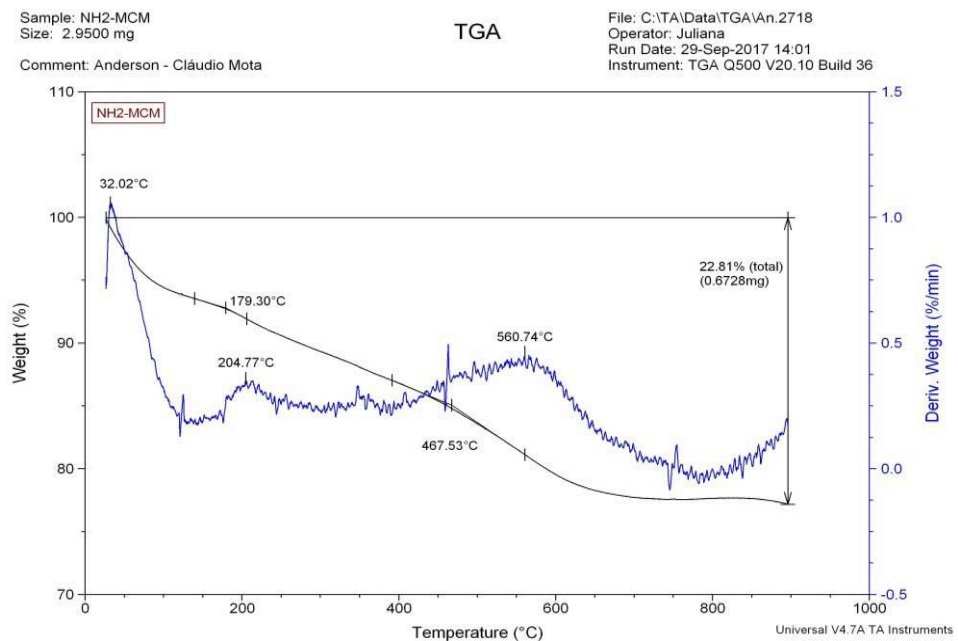


Figura 15 - Curva de TGA/DTG do pr-NH₂/MCM-41

O gráfico pode ser separado em duas regiões, sendo a primeira que vai de 32°C até 179°C, associada à dessorção de água da superfície do catalisador. A segunda região, de 179°C até 467°C pode ser atribuída à degradação do material orgânico, ou seja, tanto do catalisador básico quanto do surfactante usado.

Na figura 16 observa-se o espectro de RMN de ^{13}C , onde os valores coincidem com os valores da literatura (LIMA et al, 2016).

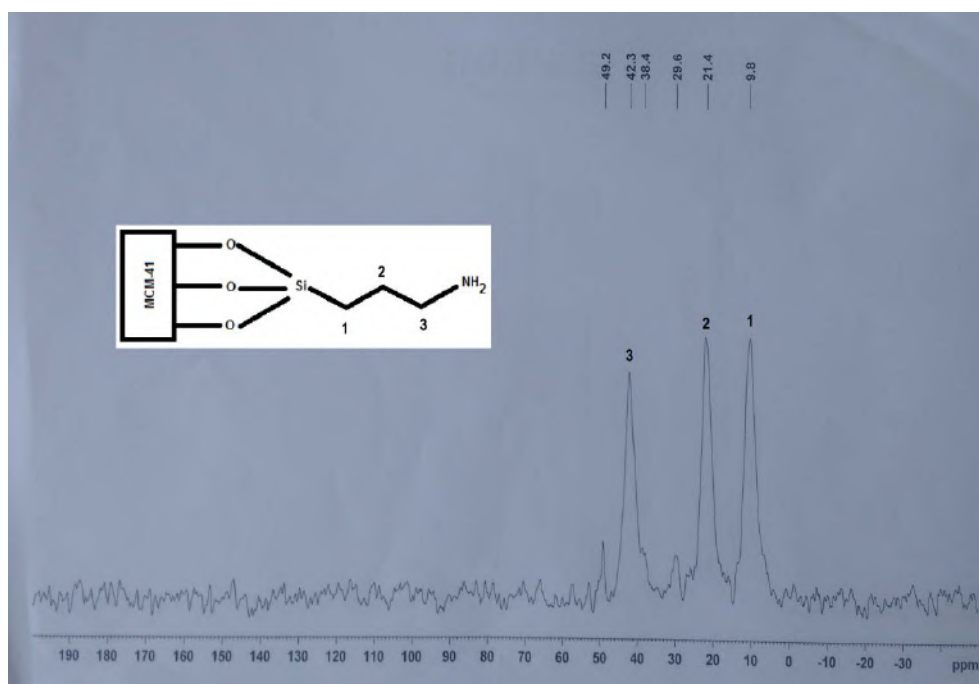


Figura 16 - RMN ^{13}C do catalisador pr-NH₂/MCM-41

O sinal em 9,8 ppm (1) pode ser atribuído ao carbono da ligação entre C-Si, que mostra a ancoragem da cadeia orgânica ao suporte. Os sinais em 21,4 ppm (2) e 42,3 ppm (3) são referentes ao carbono $-\text{CH}_2$ e ao carbono ligado ao átomo de nitrogênio, respectivamente. Com isso, o espectro mostra a ancoragem do grupo propilamina no suporte mesoporoso. Os sinais em 29,6 ppm e 49,2 ppm podem ser atribuídos ao surfactante.

4.3. ESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS VEGETAIS

4.3.1. ESTERIFICAÇÃO COM pr-HSO₃/SBA-15

Os óleos de babaçu e pequi foram devidamente esterificados e buscou-se encontrar uma condição satisfatória de forma a permitir a adequação dos óleos vegetais para a etapa posterior de transesterificação. Os resultados das esterificações, feitas em duplicata, encontram-se nas tabelas 12 e 13 para o óleo de babaçu e de pequi, respectivamente.

Tabela 12 - Esterificação do óleo de babaçu com o catalisador pr-HSO₃/SBA-15

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp. (°C)	% AGL inicial	% AGL final	Rend. (%)
EOB1	1:8	5,0%	120	110	1,16	0,07	94
EOB2	1:8	0,5%	120	110	1,16	0,47	60
EOB3	1:8	0,5%	60	110	1,16	0,46	61
EOB4	1:8	0,5%	120	90	1,16	0,45	61
EOB5	1:8	0,5%	60	90	1,16	0,77	33
EOB6	1:8	1,0%	120	110	1,16	0,24	79
EOB7	1:8	0,0%	120	110	1,16	0,93	20
EOB8	1:6	0,5%	120	110	1,16	0,68	41
EOB9	1:6	0,5%	60	110	1,16	0,72	38

Os resultados mostraram que as reações usando razão molar 1:8 apresentaram conversão maior do que quando a reação é conduzida na razão molar de 1:6 como pode ser visto comparando as reações EOB2 e EOB8, onde as conversões foram 60% e 41%, respectivamente. Esse resultado era esperado baseado no princípio de Le Chatelier, onde com uma maior quantidade de metanol o equilíbrio se desloca mais no sentido da esterificação dos ácidos.

Observou-se que as reações conduzidas a uma temperatura maior necessitaram menos tempo para atingir o equilíbrio. Conduzindo a reação à 110°C o equilíbrio é atingido em torno de 60 minutos. Para a reação à 90°C são necessários cerca de 120 minutos para obter conversão semelhante à condição anterior, tal como é observado nas reações EOB3 e EOB4.

Por conta disso, as reações realizadas por 120 minutos à 90°C e à 110°C apresentaram rendimentos semelhantes, como é visto comparando as reações EOB2 e EOB4.

Verificou-se que a reação consegue se proceder sem catalisador por conta dos ácidos graxos livres serem capazes de autocatalisar a esterificação, como visto em EOB7. Os ensaios mostraram que aumentando a porcentagem de catalisador os rendimentos aumentam, o que pode ser explicado pela maior quantidade de sítios ácidos presentes com o incremento no percentual de catalisador. Esses resultados podem ser observados comparando as reações EOB7, EOB2, EOB6 e EOB1.

Com isso, é possível observar que a esterificação usando o ácido propilsulfônico ancorado em sílica SBA-15 permite adequar o óleo de babaçu em termos de acidez empregando cerca de 0,5% em massa de catalisador, em reação conduzida à 110°C por 60 minutos. Por fim, viu-se que a melhor condição, onde a conversão dos ácidos graxos livres foi a maior obtida foi na reação EOB1.

Tabela 13 - Esterificação do óleo de pequi com o catalisador pr-HSO₃/SBA-15

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp. (°C)	% AGL inicial	% AGL final	Rend. (%)
EOP1	1:8	5,0%	120	110	1,16	0,20	83
EOP2	1:8	0,5%	120	110	1,16	0,24	79
EOP3	1:8	0,5%	60	110	1,44	0,65	55
EOP4	1:8	0,5%	120	90	1,44	0,72	50
EOP5	1:6	0,5%	120	110	1,44	0,65	55
EOP6	1:6	0,5%	60	110	1,44	0,66	54
EOP7	1:8	0,0%	120	110	1,44	1,18	18
EOP8	1:8	1,0%	120	110	1,44	0,32	78

Primeiramente, deve-se observar que na reação EOP3 em diante, o óleo de pequi apresentou um teor de ácido graxo livre maior do que o início dos ensaios. Nas duas primeiras reações, EOP1 e EOP2, o %AGL era de 1,16% e passou para 1,44% em EOP3. Os óleos eram frequentemente analisados em termos dos ácidos graxos livres para verificar se tal teor havia sofrido alteração em relação aos valores obtidos nas caracterizações. Para o óleo de babaçu

não foi detectada alteração no índice de acidez e teor de ácidos graxos livres ao longo do trabalho.

Para o óleo de pequi, é possível observar novamente que o aumento da razão molar óleo:metanol promove um aumento no rendimento da esterificação, tal como visto nas reações EOP2 e EOP5. A explicação pra tal fato reside mais uma vez no princípio de Le Chatelier, como foi explicado na esterificação do óleo de babaçu.

Diferentemente da esterificação do óleo de babaçu, verifica-se que o tempo reacional influencia no rendimento da reação. Comparando as reações EOP2 e EOP3, vê-se que para 120 minutos de reação, a conversão foi superior à da reação conduzida por 60 minutos. Investigando o efeito da temperatura, foi observado que em temperatura mais alta, 110°C, a reação atingiu rendimento maior que quando a reação foi feita à 90°C, como pode verificado na comparação entre as reações EOP2 e EOP4.

Por fim, investigando o efeito da porcentagem de catalisador no rendimento da esterificação, verificou-se na reação EOP7, que foi a reação em branco, ou seja, sem catalisador, obteve-se rendimento de 18%. Os resultados mostraram que aumentando a quantidade de catalisador de 0,0 para 0,5%, o rendimento aumentou também, como pode ser visto comparando as reações EOP7 e EOP2. Entretanto, ao comparar as reações com aumento de catalisador de 0,5% para 1,0% e para 5,0%, observa-se que as reações EOP8 e EOP1 apresentam rendimentos bem próximos, o que mostra que com 0,5% de catalisador já é suficiente para adequar a acidez livre do óleo de pequi e observando um ligeiro aumento na conversão usando 5,0% de catalisador. Com isso, foi possível mostrar que o óleo de pequi pode ser devidamente tratado para a transesterificação por meio de uma esterificação conduzida à 120°C por 120 minutos e 0,5% em massa de catalisador em relação ao óleo.

A fim de avaliar se o suporte mesoporoso tinha alguma atividade na reação de esterificação, fez-se uma reação com o óleo de babaçu e de pequi nas condições de razão molar óleo:metanol de 1:8, 1,0% de catalisador, temperatura de 110°C e 120 minutos de duração. O resultado pode ser visto na tabela 14.

Tabela 14 - Esterificação dos óleos com o suporte SBA-15

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	% AGL inicial	% AGL final	Rend. (%)
EOB10	1:8	1,0%	120	110	1,17	1,35	0
EOP9	1:8	1,0%	120	110	1,44	1,98	0

Foi observado então que com o suporte como catalisador, o teor de ácidos graxos livres dos óleos aumentam. Como hipótese para tal pode-se pensar que a água adsorvida do suporte de alguma forma promove a hidrólise dos triacilglicerois ou que a adição do suporte ao meio de reação oferece alguma dificuldade difusional e mesmo havendo os ácidos graxos livres do óleo, esses não conseguem agir como catalisador por conta da maior complexidade do sistema, que conterá não somente óleo e metanol como também o suporte.

4.3.2. ESTERIFICAÇÃO COM ARGILA K-10

Fez-se também um estudo da esterificação do óleo de babaçu com a argila K-10 e visando a economia de reagentes, aplicou-se a melhor condição obtida na esterificação do óleo de babaçu (ver reação EOB15) para o óleo de pequi. Os resultados das esterificações feitas com o óleo de babaçu e de pequi se encontram na tabela 15 e 16, respectivamente

Tabela 15 - Esterificação do óleo de babaçu com o catalisador argila K-10

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	% AGL inicial	% AGL final	Rend. (%)
EOB11	1:6	0,5%	120	110	1,16	1,20	0
EOB12	1:6	1,0%	120	110	1,16	1,01	13
EOB13	1:6	5,0%	120	110	1,16	0,69	41
EOB14	1:8	5,0%	120	110	1,16	0,49	57
EOB15	1:8	10,0%	120	110	1,16	0,35	70
EOB16	1:8	15,0%	120	110	1,16	0,41	65

EOB17	1:8	10,0%	60	110	1,16	0,63	46
EOB18	1:8	10,0%	120	90	1,16	0,67	42
EOB19	1:6	10,0%	120	110	1,16	0,59	49

Tabela 16 - Esterificação do óleo de pequi com o catalisador argila K-10

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp (°C)	% AGL inicial	% AGL final	Rend. (%)
EOP10	1:8	10,0%	120	110	1,44	0,43	75

Fazendo uma comparação entre os dois catalisadores ácidos, observa-se que com relação ao pr-HSO₃/SBA-15 foi necessária uma menor quantidade de catalisador para a esterificação dos ácidos graxos livres estudados. Para que a argila K-10 pudesse ser eficiente no tratamento dos óleos fez-se uso de maiores cargas de catalisador. Tal fato se deve à acidez dos sítios ativos da argila K-10 ser menor que em relação a dos sítios catalíticos da pr-HSO₃/SBA-15. Foi verificado que o catalisador a base do ácido propilsulfônico apresentou maior acidez que a argila K-10, logo para que a argila K-10 tenha acidez suficiente para catalisar a reação se faz necessário maiores cargas desta, visto que com isso haverá um aumento no número de sítios ácidos, promovendo a reação.

A perda de umidade por gravimetria foi feita para os óleos esterificados nas condições ótimas de cada catalisador ácido. Para o óleo de babaçu determinou-se que o teor de umidade do óleo ao final da esterificado foi de até 5,5%. Para o óleo de pequi, determinou-se que o teor de umidade do óleo esterificado variou de 1,10 a 2,20%. O aumento no teor de umidade dos óleos está condizente com o esperado, já que na esterificação ocorre liberação de água como produto e considerando que o sistema está sob agitação vigorosa, é promovido então uma mistura entre óleo e água e apesar de serem imiscíveis, o óleo ainda assim retém água produzida.

4.4. TRANSESTERIFICAÇÃO DOS ÓLEOS

4.4.1. ANÁLISE POR CROMATOGRAFIA LÍQUIDA DE ALTA EFICIÊNCIA

Os óleos ao final da transesterificação eram submetidos à CLAE pela metodologia descrita e na figura 17 tem-se um cromatograma obtido para uma das amostras de produto de transesterificação.

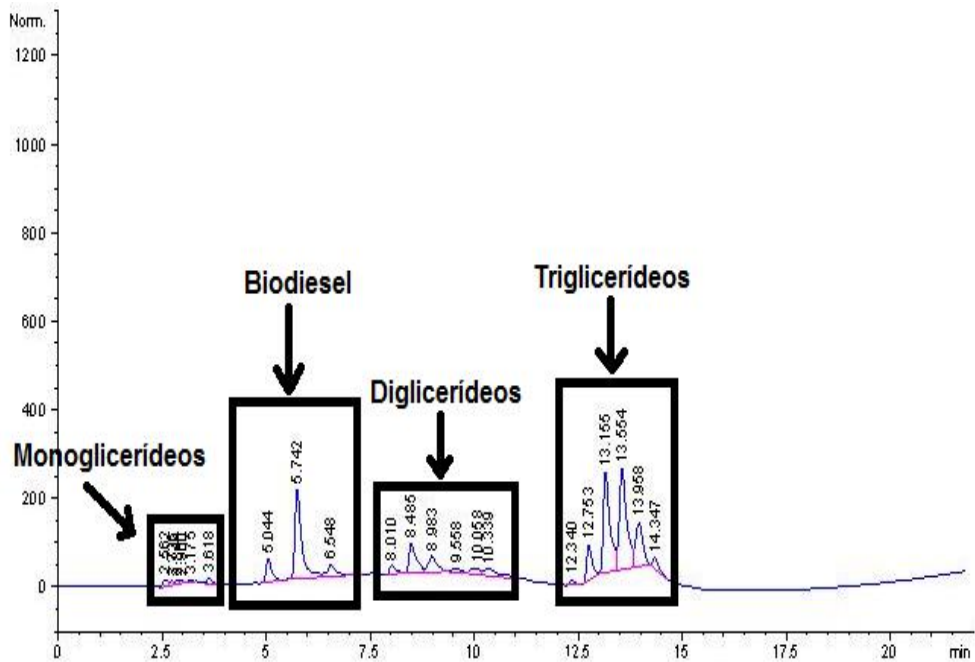


Figura 17 - Cromatograma obtido para uma das amostras do produto de transesterificação

De acordo com a metodologia usada, os picos referentes ao biodiesel são aqueles que eluem entre 5 e 7 minutos. Pela metodologia usada, é possível separar a amostra em monoglicerídeos ou monoacilgliceróis, em ésteres metílicos correspondentes ao biodiesel, em diacilgliceróis e os triacilgliceróis. Analisando a figura 17, vê-se que a reação apresentou pouca conversão em biodiesel, haja visto que os picos referentes aos triacilgliceróis ao serem integrados possuem área maior que à obtida pela integração dos picos referentes ao biodiesel.

4.4.2. TRANSESTERIFICAÇÃO COM TBD/MCM-41

-

Na transesterificação com a TBD/MCM-41 procurou-se fazer o estudo da reação tal como foi feita na reação de esterificação. As conversões foram obtidas através de análise das amostras de biodiesel por CLAE. Nas tabelas 17 e 18 podem ser vistos as conversões em biodiesel a partir do óleo de pequi e de babaçu, respectivamente.

Para o estudo da transesterificação fez-se menos reações haja visto que as quantidades de catalisador empregadas foram muito altas, sendo superiores a 200 mg para cada reação feita. Portanto, visando economia de reagentes, optou-se por executar um menor número de reações.

Tabela 17 - Transesterificação do óleo de pequi com o catalisador TBD/MCM-41

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	Conv. (%)
BioP1	1:8	1,0%	60	90	2,2
BioP2	1:8	1,0%	120	110	3,2
BioP3	1:8	15,0%	120	110	38,8
BioP4	1:8	20,0%	120	110	89,0
BioP5	1:8	20,0%	180	110	67,8
BioP6	1:15	20,0%	120	110	72,9

Na tabela 17 é possível observar que com a carga pequena de catalisador, 1,0% em massa em relação ao óleo, como na reação BioP2, vê-se que a conversão em ésteres metílicos é muito pequena. Observa-se assim que com o aumento na quantidade de catalisador, as conversões aumentam como pode ser visto em BioP3 e BioP4, onde usou-se 15,0% e 20,0%, respectivamente. Porém, contrariamente ao que se esperaria com o aumento da razão molar, a conversão em ésteres metílicos diminuiu ao ser usado razão molar de 1:15 de óleo:metanol como pode ser visto em BioP6, o que vai contra ao princípio de Le Chatelier. Observa-se também que com maior tempo de reação, a conversão diminuiu, como é visto na reação BioP5. Com isso, pode-se verificar que possivelmente um tempo maior de exposição ou quantidade maiores de metanol exercem algum efeito negativo no catalisador. Por fim, observa-se que a melhor condição para a transesterificação foi aquela conduzida por 120 minutos com 20,0% de catalisador, empregando razão molar de 1:8 e temperatura de 110°C.

Na tabela 18 é possível observar as conversões em ésteres metílicos para o óleo de babaçu. Observa-se que com 1,0% de catalisador na reação BioB1, a conversão em ésteres é nula. A tabela mostra também que aumentando a razão molar de óleo:metanol para 1:15 e usando 30,0% em massa de catalisador em relação ao óleo, obtém-se conversão em torno de 47,8%, como pode ser visto na reação BioB3. Aumentando a razão molar para 1:30, como na reação BioB4, observa-se um ligeiro aumento na conversão.

Com isso, observa-se que as conversões em ésteres metílicos para o óleo de babaçu foram mais baixas, atingindo um máximo de 49,3% para razão molar de 1:30, 30,0% de catalisador e reação por 120 minutos à 110°C. Tais resultados podem ser devidos à matéria-prima, que de alguma forma nessas reações não permite maiores conversões em biodiesel, ou então por conta de uma limitação da técnica usada para determinação de biodiesel. A detecção na CLAE foi feita por meio de um detector por UV a 205 nm e com isso não é possível detectar cadeias saturadas, tais como as presentes no óleo de babaçu, como pode ser visto na tabela de composição de ácidos graxos dos óleos vegetais.

Tabela 18 - Transesterificação do óleo de babaçu com o catalisador TBD/MCM-41

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	Conv. (%)
BioB1	1:8	1,0%	60	90	0,0
BioB2	1:8	20,0%	120	110	23,0
BioB3	1:15	30,0%	120	110	47,8
BioB4	1:30	30,0%	120	110	49,3

De forma a verificar a atividade catalítica do suporte, fez-se transesterificações com o óleo de pequi e de babaçu usando como catalisador somente o suporte mesoporoso MCM-41, as conversões se encontram na tabela 19:

Tabela 19 - Transesterificação usando o suporte MCM-41 como catalisador

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	Conv. (%)
BioB5	1:15	30,0%	120	110	7,7
BioP7	1:8	20,0%	120	110	2,8

É possível verificar na tabela 19 que o suporte MCM-41 apresenta uma ligeira atividade catalítica na transesterificação. Porém, em comparação à guanidina ancorada ao suporte de sílica, vê-se que a atividade do suporte é desprezível.

4.4.3. TRANSESTERIFICAÇÃO COM pr-NH₂/MCM-41

O catalisador pr-NH₂/MCM-41 foi avaliado nas melhores condições obtidas para o catalisador à base de guanidina. Para o óleo de pequi a melhor condição foi aquela usada na reação BioP4, como pode ser visto na tabela 17. Para o óleo de babaçu, a melhor condição foi aquela usada na reação BioB3, como mostrado também na tabela 17. As conversões em biodiesel de babaçu e de pequi se encontram na tabela 20.

Tabela 20 - Transesterificação dos óleos de babaçu e pequi com o catalisador pr-NH₂/MCM-41

Amostra	Óleo:MeOH	% cat	Tempo (min)	Temp . (°C)	Conv. (%)
BioB6	1:15	30,0%	120	110	25,3
BioP8	1:8	20,0%	120	110	13,4

Como era esperado, a conversão ao utilizar o catalisador a base de aminopropil foi menor que aquela obtida usando o catalisador a base de guanidina. Isso se deve ao fato de que a guanidina apresenta maior basicidade frente ao aminopropil. Enquanto que na guanidina, tem-se pKa por volta de 25, na propilamina tem-se um pKa por volta de 11 (VIEIRA et al, 2017; SCHUCHARDT et al, 1998). Além disso, analisando a estrutura das duas aminas, é possível observar que na guanidina há 3 átomos de nitrogênio básicos, ao passo que na

aminopropil há somente 1, o que acaba por conferir maior basicidade para a guanidina. Como as conversões foram bem menores para esse catalisador básico, os testes de reusabilidade não foram feitos.

4.5. TESTE DE REUSABILIDADE

4.5.1. pr-HSO₃/SBA-15

Na figura 18 é mostrado o gráfico de rendimento da esterificação ao longo dos ciclos do catalisador pr-HSO₃/SBA-15. Observou-se que o catalisador foi efetivo em dois ciclos, após, sua atividade se reduziu de forma que não se tornou mais possível adequar o óleo de pequi para a transesterificação.

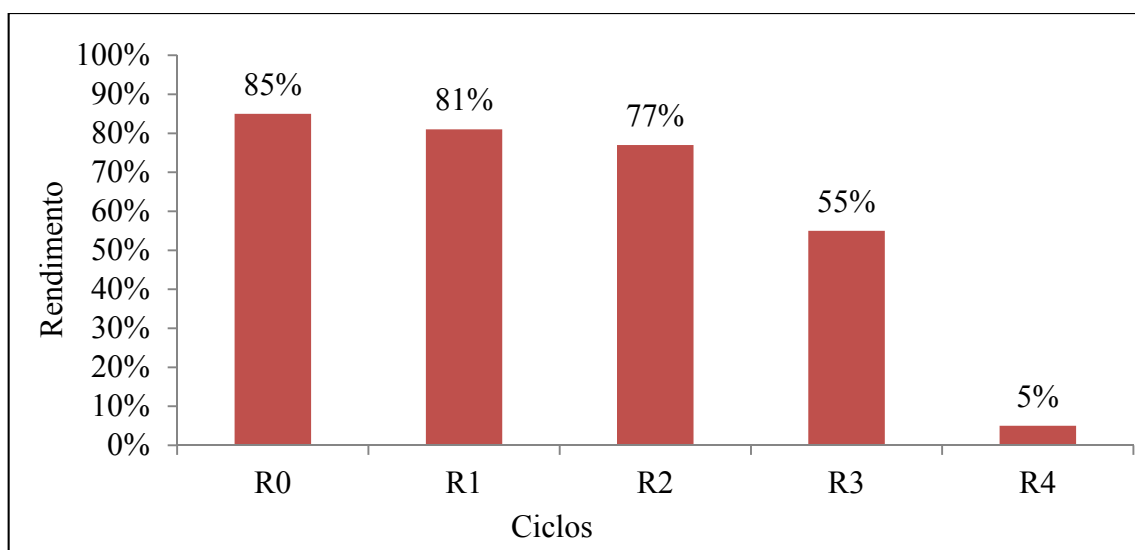


Figura 18 - Rendimento da esterificação ao longo dos ciclos com o pr-HSO₃/SBA-15

A perda gradual da atividade do catalisador pode ser devida tanto à presença de impurezas no óleo vegetal, que podem por sua vez serem adsorvidas na superfície do catalisador e reduzir o número de sítios ativos para as reações, quanto à lixiviação do catalisador. Na literatura é possível encontrar investigações a respeito da influência da matéria-prima na atividade do catalisador e no reuso deste, que mostram de acordo com a

matéria-prima empregada pode ocorrer interação do ácido propilsulfônico com material insaponificável presente nos óleos, o que pode reduzir gradativamente a atividade catalítica desse catalisador (MELERO et al, 2014).

Com relação à lixiviação, o óleo obtido ao final do processo foi titulado e foi observado que o rendimento da esterificação foi de cerca de 22,6%. Comparando com o resultado obtido da reação entre o óleo de babaçu e o metanol, sem catalisador e nessas mesmas condições, onde a conversão foi de 20%, como visto na reação EOB7. É possível dizer que esse catalisador sofre pouca influência da lixiviação, haja visto que os rendimentos são bem próximos.

4.5.2. ARGILA K-10

Para a argila K-10 tem-se o gráfico de rendimento da esterificação ao longo de ciclos de reuso do catalisador na figura 19. É possível verificar que a argila K-10 não é um catalisador passível de reutilização. Na primeira reação do reciclo, R1, vê-se que o rendimento da esterificação dos ácidos graxos livres do óleo de pequi reduziu muito em comparação com R0.

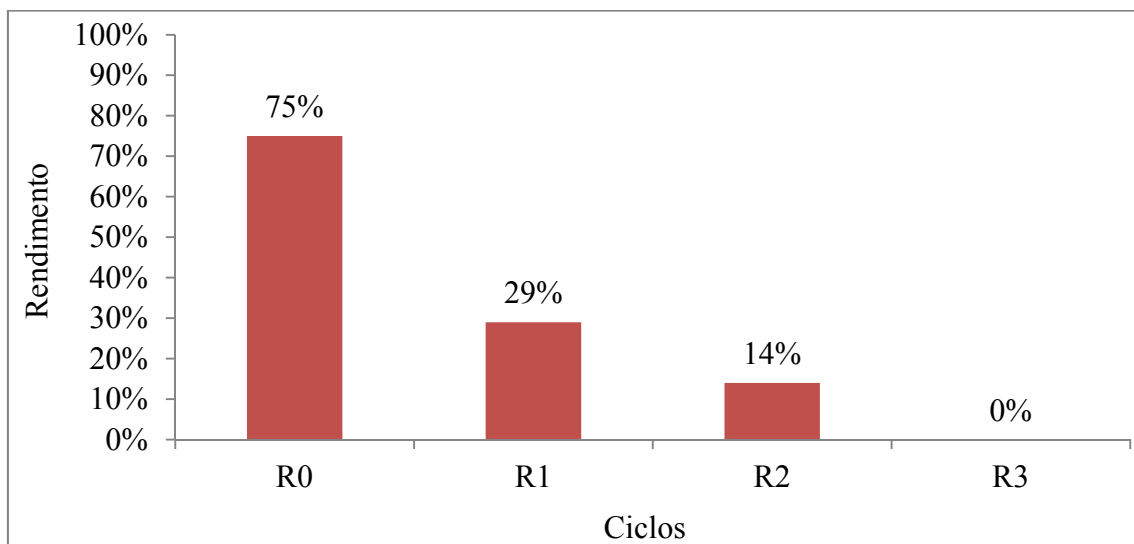


Figura 19 - Rendimento da esterificação ao longo dos reciclos com a argila K-10

Em virtude do rendimento da reação R3 ter sido de 0%, a reação R4 não foi realizada, haja visto que o catalisador já não apresentou nenhuma atividade catalítica. O decréscimo na atividade catalítica da argila ao longo do ensaio de reuso pode se dar possivelmente pela adsorção de impurezas nos sítios catalíticos, haja visto que nesse caso não ocorre lixiviação do catalisador, já que a acidez é intrínseca desse. A diminuição no número de sítios catalíticos livres provoca redução no rendimento da esterificação por conta de haver menos sítios ácidos disponíveis.

4.5.3. TBD/MCM-41

Na figura 20 tem-se o gráfico de desempenho catalítico da TBD/MCM-41 ao longo de ciclos de reuso. Observa-se uma queda drástica de rendimento da primeira para a segunda reação.

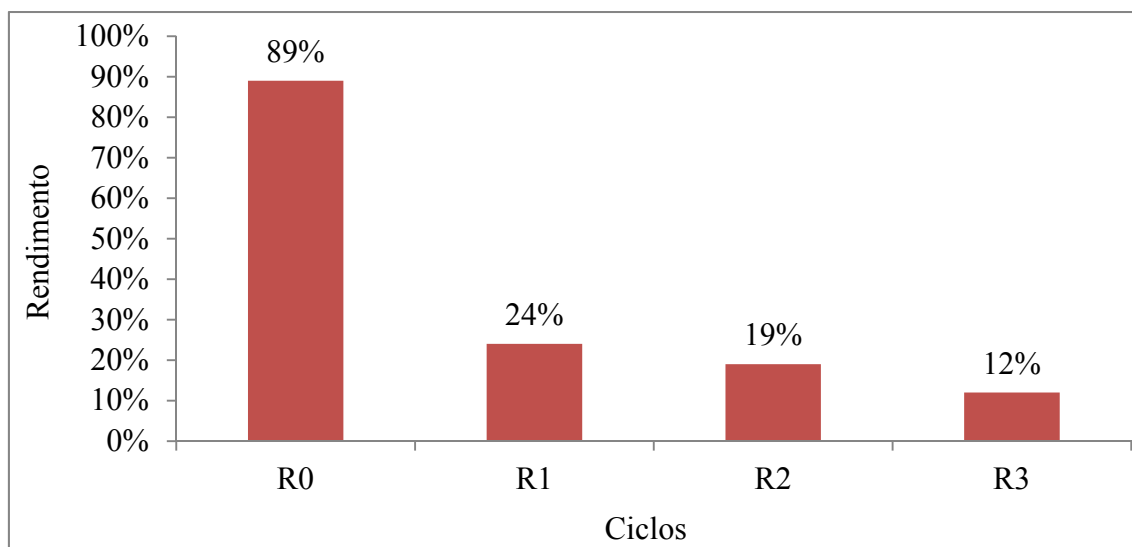


Figura 20 - Conversão em ésteres metílicos ao longo dos ciclos com o catalisador TBD/MCM-41

A atividade catalítica da TBD/MCM-41 ao longo de ciclos foi avaliada e verifica-se na figura 19 que o desempenho catalítico de R0 para R1 diminui significativamente. Tal fato pode se justificar possivelmente por dois motivos, tanto a lixiviação do catalisador quanto a neutralização dos sítios básicos por substâncias de caráter ácido presentes na matéria-prima. Na literatura encontra-se como possibilidade para reverter a neutralização dos sítios básicos,

lavagem do catalisador com NaOH e água para remoção do NaOH remanescente (LIMA, 2017; LIMA et al, 2017). Além disso, é observado na literatura que a atividade catalítica desse catalisador sofre mais influência da neutralização do que da lixiviação.

Fez-se então uma análise por FTIR do catalisador básico obtido ao final da reação R3. No espectro da figura 21 é possível observar uma banda em torno de 1736 cm^{-1} , que pode sugerir a presença de ácidos graxos no catalisador, já que essa banda pode ser atribuída ao estiramento da ligação C=O. Além disso, pode ser constatado que essa banda não aparece no espectro da MCM-41 pura e nem da MCM-41 ancorada com a TBD ao final de sua síntese, o que reforça a hipótese de que alguma substância ao longo dos ciclos foi se incorporando ao catalisador.

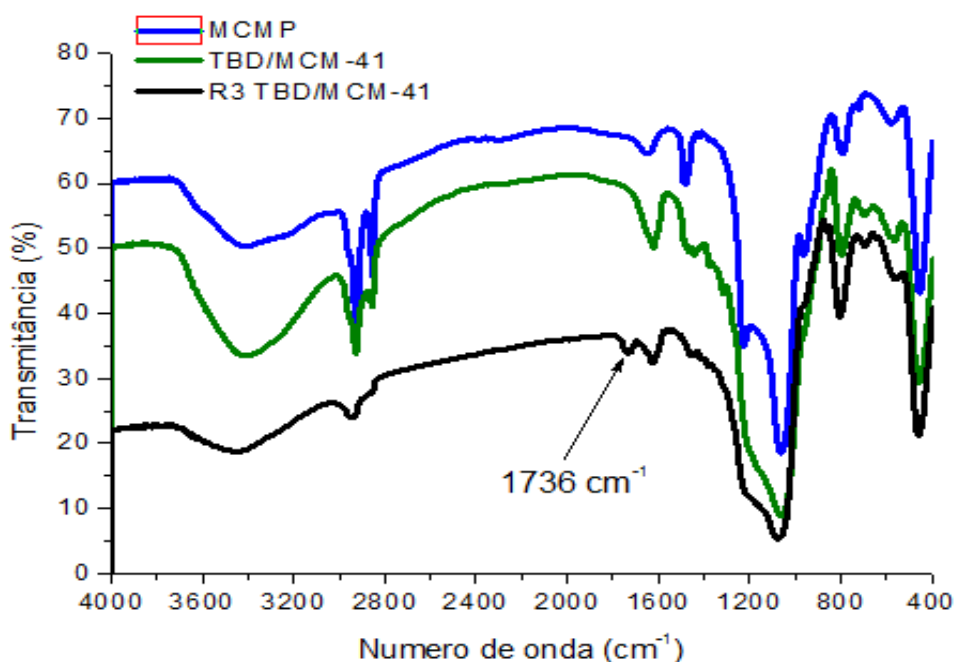


Figura 21 - Espectro comparativo das amostras de MCM-41 pura, TBD/MCM-41 antes das reações e TBD/MCM-41 após o terceiro ciclo

5. CONCLUSÕES

A partir dos resultados obtidos nesse trabalho foi possível concluir que os óleos estudados estavam fora das especificações para a utilização direta nas reações de

transesterificação, visto que tanto o teor de ácidos graxos livres quanto o teor de umidade estavam acima do valor adequado.

Além disso, foi observado que tanto o catalisador a base de ácido propilsulfônico quanto a argila K-10 foram bem promissores quanto ao tratamento da matéria-prima oleosa, permitindo que o teor de ácidos graxos livres fosse reduzido para valores abaixo do recomendado à reação de transesterificação. Empregando-se o catalisador pr-HSO₃/SBA-15 conseguiu-se conversão na esterificação dos ácidos graxos livres do babaçu na ordem de 94% usando 5,0% de catalisador numa reação por 120 minutos à 110°C, enquanto que usando a argila K-10 o rendimento máximo foi de 70% usando 10,0% de catalisador e na mesma condição de tempo e temperatura, o que se deve ao fato da argila ser menos ácida que o ácido propilsulfônico. Para o óleo de pequi, usando o ácido propilsulfônico ancorado conseguiu-se conversões de até 83%, enquanto que com a argila, a conversão foi de 75% nas condições de 120 minutos de reação à 110°C. Em termos de reusabilidade, foi observado que o catalisador com o pr-HSO₃/SBA-15 conseguiu tratar a matéria-prima em dois ciclos, ao passo que a argila K-10 já no primeiro reuso apresentou diminuição significativa da atividade catalítica.

Em se tratando da transesterificação, conseguiu-se conversão em torno de 89% em biodiesel para o óleo de pequi empregando-se 20,0% de catalisador básico à base de TBD suportada em MCM-41, em 120 minutos de reação à 110°C e com razão molar de óleo:metanol de 1:8. Para o óleo de babaçu, as conversões foram menores, obtendo-se maior conversão empregando-se razão molar de 1:15, com 30,0% de catalisador, 120 minutos de reação à 110°C. As reações com o catalisador pr-NH₂/MCM-41 na transesterificação dos óleos apresentaram baixa conversão em biodiesel, em comparação com o catalisador à base de guanidina, o que pode ser atribuído à menor basicidade do aminopropil frente à guanidina. Com relação ao reuso da TBD/MCM-41, os resultados mostram que no primeiro reuso a atividade catalítica já reduz significativamente, o que pode estar relacionado com a neutralização dos sítios básicos do catalisador pelos ácidos graxos livres presentes nos óleos.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AGUIEIRAS, E. C. G., OLIVEIRA, E. D. C., CASTRO, A. M., LANGONE, M. A. P., FREIRE, D. M. G. Biodiesel production from *Acrocomia aculeata* acid oil by (enzyme/enzyme) hydroesterification process: Use of vegetable lipase and fermented solid as low-cost biocatalysts. *Fuel*. Volume 135. p.315–316. 2014.
- ALEGRÍA, A., ARRIBA, Á. L. F., MORÁN, J. R., CUELLAR, J. Biodiesel production using 4-dodecylbenzenesulfonic acid as catalyst. Volume 160-161. p.743-744. 2014.
- ANDRADE, D.F. Tese de Doutorado apresentada à Escola de Química. UFRJ. 2012
- ANWAR, A, GARFORTH, A. Challenges and opportunities of enhancing cold flow properties of biodiesel via heterogeneous catalysis. *Fuel*. Volume 173. p. 196. 2016.
- BASSAN, I. A. L., NASCIMENTO, D. R., GIL, R. A. S. S., SILVA, M. I. P., MOREIRA, C. R., GONZALEZ, W. A., FARO JR, A. C., ONFROY, T., LACHTER, E. R. Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate. *Fuel Processing Technology*. Volume 106. p.619. 2013.
- CHEN, H. T., HUH, S., WIENCH, J. W., PRUSKI, M. LIN, V. S. Y. Dialkylaminopyridine-functionalized mesoporous silica nanosphere as an efficient and highly stable heterogeneous nucleophilic catalyst. *Journal of the American Chemical Society*. Volume 127. Número 38. p.13306. 2005
- ENG, C. C., IBRAHIM, N. A., ZAINUDDIN, N. ARIFFIN, H. YUNUS, W. M. Z. W., THEN, Y. Y., TEH, C. C. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay. *Indian Journal of Materials Science*. Volume 2013. p.3. 2013.
- GUODOND, F., MINGMING, G. HONGYU, M. GUANGHUA, L. QIANG, M. QIANG, F., YANFUA, H., ZHIGUANG, S. One-pot synthesis and application of novel amino-functionalized silica nanoparticles using guanidine as amino group. *New J. Chem*. Volume 40. p.8447. 2016.
- HAMZAH, Z., NARAWI, N. RASID, H. M., YUSOFF, A. N. M. Synthesis and characterization of mesoporous material functionalized with different silylating agent and their capability to remove Cu^{2+} . *The Malaysian Journal of Analytical Sciences*. Volume 16. Nº3. p.294. 2012.
- <http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>, acessado às 21:01 do dia 14 de março de 2017.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ. Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz, vol. 1: Métodos químicos e físicos para análise de alimentos – óleos e gorduras. 5 ed. São Paulo, IMESP, 2004

JEENPADIPHAT, S. BJORK, E. ODÉN, M. TUNGASMITA, D. N. Propylsulfonic acid functionalized mesoporous silica catalysts for esterification of fatty acids. *J. Mol. Catal. A: Chemical*. Volume 410. p.256. 2015.

KANTAM, M. L., M. SREEKANTH, P. Transesterification of β -keto esters catalyzed by basic porous material. *Catalysis Letters*. Volume 77. p.243. 2001.

KNOTHE, G., GERPEN, J. V., KRAHL, J., RAMOS, L.P., Manual de Biodiesel. Editora Blucher. p.1-2. 2005

LIMA, A. L., MBENGUE, A. GIL, R. A. S. S., RONCONI, C. M., MOTA, C. J. A. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica basic catalysts for biodiesel production. *Catalysis Today*. Volume 226. p.210-216. 2014.

LIMA, A. L., Síntese, caracterização e avaliação de nanocatalisadores básicos heterogêneos para produção de biodiesel. Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Química da UFRJ. Rio de Janeiro. 2017

LIMA, A. L., VIEIRA, J. S. C., RONCONI, C. M., MOTA Synthesis of heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *In: 8th International Symposium on Acid-Base Catalysis*. Rio de Janeiro 2017.

LIMA, A. L., VIEIRA, J. S. C., RONCONI, C. M., MOTA, C. J. A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. *Catal. Sci. Technol*. Volume 6. p.2887. 2016.

LIMA, A. L., VIEIRA, J. S. C., RONCONI, C. M., MOTA, C. J. A. Tailored hybrid materials for biodiesel production: Tuning the base type, support and preparation method for the best catalytic performance. *Molecular Catalysis*. 2017

MACHADO, G. C., CHAVES, J. B. P., ANTONIASSI, R. Composição em ácidos graxos e caracterização física e química de óleos hidrogenados de coco babaçu. *Revista Ceres*. Volume 53. p.465. 2006.

MBARAKA, I. K., RADU, D. R., LIN, V. S. Y., SHANKS, B. H. Organosulfonic acid-functionalized mesoporous silicas for the esterification of fatty acid. *Journal of Catalysis*. Volume 219. p.329-336. 2003.

- MELERO, J. A., BAUTISTA, L. F., IGLESIAS, J., MORALES, G., VÁZQUEZ, R. S., WILSON, K., LEE, A. F. New insights in the deactivation of sulfonic modified SBA-15 catalysts for biodiesel production from low-grade oleaginous feedstock. *Applied Catalysis A: General*. Volume 488. p.111-118. 2014.
- MELERO, J. A., BAUTISTA, L. F., MORALES, G., IGLESIAS, J., VÁZQUEZ, R. S., Biodiesel production from crude palm oil using sulfonic acid-modified mesostructured catalysts. *Chemical Engineering Journal*. Volume 161. p.323. 2010.
- MELERO, J. A., BAUTISTA, L. F., MORALES, G., IGLESIAS, J., VÁZQUEZ, R. S. Low-grade oils and fats: effect of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts. *Bioresource Technology*. Volume 102. p.9572. 2011.
- MELERO, J. A., BAUTISTA, L. F., MORALES, G., IGLESIAS, J., VÁZQUEZ, R. S., BRIONES, D. Biodiesel Production with Heterogeneous Sulfonic Acid-Functionalized Mesostructured Catalysts. *Energy & Fuels*. Volume 23. p.539-547. 2009.
- MENEZES, R. S. Biodiesel no Brasil: impulso tecnológico: volume 1. UFLA. p.20-21. 2016.
- PIRES, J., BRASIL, B., ARAÚJO, M. E. M. Reduction of Free Fatty Acids in Acidic Nonedible Oils by Modified K10 Clay. *J. Am. Oil Chem. Soc.* Volume 90. p.555-561. 2013.
- RIBEIRO, M. C. Óleo de pequi: Qualidade físico-química, teor de carotenoides e uso em animais com carência de vitamina A. Dissertação de mestrado. UFLA. 2010
- SANTOS, E. C. S., SANTOS, T. C. S., GUIMARÃES, R. B., ISHIDA, L. FREITAS, R. S., RONCONI, C. M. Guanidine-functionalized Fe₃O₄ magnetic nanoparticles as basic recyclable catalysts for biodiesel production. *RSC Advances*. Volume 5. p.48032-48034. 2015
- SCHUCHARDT, U. SERCHELIA, R. VARGAS, R. M. Transesterification of Vegetable Oils: a Review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*. Volume 9. Número 1. p.199. 1998.
- SUAREZ, P. A. Z., MENEGHETTI, S. M. Parâmetros físico-químicos para os processos de produção de biodiesel. p.33. 2015.
- VARADWAJ, G. B. B., RANA, S. PARIDA, K. M. Amine functionalized K10 montmorillonite: a solid acid–base catalyst for the Knoevenagel condensation reaction. *Dalton Trans*. Volume 42. p.5122. 2013.
- VIEIRA, J. S. C., MOREIRA, A. F. S., BAKKOUR, A., LIMA, A. L., LACHTER, E. R., RONCONI, C. M., MOTA, C. J. A. Produção de Biodiesel por catálise heterogênea ácido-básica do óleo de macaúba (*Acrocomia aculeta*). In: 19º Congresso Brasileiro de Catálise.

Volume 1. Ouro Preto. 2017. Anais virtuais do 19º Congresso Brasileiro de Catálise. Ouro Preto. 2017

ZHANG, Z. LIU, B. LV, K., SUN, J. DENG, K. Aerobic oxidation of biomass derived 5-hydroxymethylfurfural into 5-hydroxymethyl-2-furancarboxylic acid catalyzed by a montmorillonite K-10 clay immobilized molybdenum acetylacetonate complex. Green Chemistry. Volume 16. p.2765. 2014.