



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ
CENTRO DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA QUÍMICA

AURELIA RETIELLA OLIVEIRA FERREIRA

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SULFONADOS
SUPPORTADOS EM CARBONO ATIVADO E SÍLICA MESOPOROSA PARA O
PROCESSO DE OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES**

FORTALEZA

2020

AURELIA RETIELLA OLIVEIRA FERREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADORES SULFONADOS SUPORTADOS
EM CARBONO ATIVADO E SILICA MESOPOROSA PARA O PROCESSO DE
OBTENÇÃO DE BIOLUBRIFICANTES

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Eng. Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de doutor em Eng. Química. Área de concentração: Processos químicos e bioquímicos.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

Coorientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.

FORTALEZA

2020

A Deus.

Ao meu esposo e filho, aos meus pais e irmãos.

AGRADECIMENTOS

Primeiro agradeço a Deus por estar sempre comigo em minha jornada, nas barreiras superadas e nas vitórias alcançadas. Ao meu filho que chegou em minha vida para me encher de amor e ao meu esposo que torce pelo meu sucesso e está ao meu lado, mesmo que distante, me apoiando desde que nossa história começou, eu os amo incondicionalmente. Aos meus pais e irmãos que lutaram, sofreram, venceram e sorriram ao meu lado. Sem eles nada do que consegui seria possível. Em especial, ao meu pai, que nos deixou tão cedo e repentino que nem pude dizer o quanto o amo.

Agradeço em especial ao Prof. Murilo T. de Luna que me ajudou num momento importante em minha caminhada com orientação, ensinamentos, além da oportunidade de crescimento profissional e pessoal no NPL. Ao Prof. Célio e Prof. Joaquim que também me ajudaram com orientação quando o Prof. Murilo não o podia.

A todos os amigos do NPL e aos demais que pertencem aos outros grupos de pesquisas, e todos juntos compõem o GPSA, obrigada pela ajuda em análises e discussões de resultados. Aos amigos de outros departamentos que sempre estão dispostos a ajudar com outras análises. Com isso posso tirar de ensinamento que sozinhos não fazemos pesquisa.

A parceria com a Profa Nágila me proporcionou uma experiência enriquecedora, pois durante um ano pude morar na Alemanha e estudar na Universidade de Tubinga. Ao longo desse período pude conviver e aprender com o Prof. Martin E. Maier, quem me supervisionou nas pesquisas. Só tenho a agradecer a todos eles.

Agradeço a todos que me ajudaram direta ou indiretamente, descobri nessa caminhada que cada passo dado sempre tem alguém me apoiando, lutando, chorando, sorrindo e vencendo comigo, aprendi ainda que decepções virão, pois “tudo” que é fácil diminui o valor da vitória. Afinal, é preciso tropeçar, cair e aprender com os erros para se tornar uma pessoa mais experiente.

À CAPES, pelo apoio financeiro com a manutenção da bolsa de auxílio.

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais
voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

RESUMO

Ao longo dos anos, catalisadores homogêneos ácidos têm sido usados em reações de esterificação de ácidos graxos, visando altas conversões. Todavia, catalisadores desse tipo acarretam algumas desvantagens em sua utilização como, grandes quantidades de água residual, problemas de corrosão no reator e a impossibilidade de reutilização dos catalisadores homogêneos. Numa tentativa de converter esses pontos negativos em positivos, os catalisadores heterogêneos ácidos ganham espaço. Muitos pesquisadores sintetizam e funcionalizam esses catalisadores visando alto desempenho, principalmente no que se refere à estabilidade térmica e catalítica, boa seletividade e reutilização do material. Assim neste trabalho, a síntese e caracterização de catalisadores sulfonados (a base de carbono e sílica) foram realizadas visando a aplicação em reações de esterificação utilizando álcoois de cadeia longa (octanol, 2-etilhexanol e o trimetilolpropano). O ácido oleico foi utilizado como ácido graxo modelo. O carbono comercial NORIT PLUS 1240 foi modificado com ácido sulfúrico em três diferentes temperaturas, 100, 150 e 200 °C nomeadas de ACS1, ACS2 e ACS3, respectivamente. O catalisador à base de sílica é a MCM-41 que foi sintetizada e modificada neste trabalho. A funcionalização deste material foi realizada com o organossilano (3-mercaptopropil) trimetoxissilano – MPTS – e posterior oxidação com peróxido de hidrogênio. Os catalisadores foram caracterizados por adsorção/dessorção de N₂, difratometria de raio X (DRX), infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), espectroscopia fotoeletrônica de raio X (XPS), termogravimetria (TG/DTG), microscopia eletrônica de varredura e de transmissão (MEV e MET). Todos os catalisadores foram aplicados na reação de esterificação e os produtos foram analisados por ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN de ¹H). As técnicas de caracterização mostraram que todas as funcionalizações foram bem-sucedidas, o XPS apresentou picos na região de 168 eV, região referente aos grupamentos sulfônicos. Os catalisadores quando aplicados na reação de esterificação obtiveram excelente atividades catalíticas com conversão próxima a 100 % do ácido oleico, com ~70 % de seletividade. O ACS1 mostrou melhor desempenho quando comparado com os demais catalisadores, porém quando foi reutilizado a atividade catalítica diminuiu mostrando que o catalisador não é estável frente a vários ciclos de uso. Fazendo uma análise geral deste trabalho, pôde-se de fato sintetizar e funcionalizar os catalisadores, tanto carbonáceos quanto silicatos, e esses materiais se mostraram com excelente atividade catalítica e boa seletividade nos ésteres desejados.

Palavras-chave: Catalisadores heterogêneos. Ácido oleico. Biolubrificante.

ABSTRACT

Over the years, homogeneous acid catalysts have been used in esterification reactions of fatty acid, aiming at high conversions of these acids. However, this type of catalysts results in some disadvantages in its use such as, large amounts of residual water, corrosion problems in the reactor and the impossibility of reusing homogeneous catalysts. In an attempt to convert these negative points into positives, heterogeneous acid catalysts gain space. Many researchers synthesize and functionalize these catalysts for high performance, especially with regard to thermal and catalytic stability, good selectivity and reuse of the material. Thereby, in this work the synthesis and characterization of sulfonated catalysts (based on carbon and silica) were carried out aiming the application in esterification reactions using long chain alcohols (octanol, 2-ethylhexanol and trimethylolpropane). Oleic acid was used as a model fatty acid. The commercial carbon "NORIT PLUS 1240" was modified with sulfuric acid in three different temperatures, 100, 150 and 200 °C named ACS1, ACS2 e ACS3, respectively. The silica-based catalyst is MCM-41, which was synthesized and modified in this work. The functionalization of this material was performed with organosilane (3-mercaptopropyl)trimethoxysilane – MPTS – and further oxidation with hydrogen peroxide. The catalysts were characterized by N₂ adsorption/desorption, X ray diffraction (XRD), Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), thermogravimetry (TG/DTG), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM). All the catalysts were applied into the esterification reaction and the products were analyzed by hydrogen nuclear magnetic resonance (¹H NMR). The characterization of the materials showed that all functionalization was successful and it was proved mainly by XPS through the peaks on region of 168 eV, that binding energy is concerning to sulfonic group (SO₃H). The catalysts when applied in the esterification reaction, they obtained excellent catalytic activity with conversion close to 100% of the oleic acid and with ~ 70% of selectivity. ACS1 showed better performance when compared to other catalysts, but when it was reused the catalytic activity decreased showing that the catalyst was not stable in several cycles of use. In overview of this work, the synthesis and functionalization of the catalysts were carried out, both carbonaceous and silicate, and these materials displayed an excellent catalytic activity and a great selectivity in the esters desired.

Keywords: Heterogeneous catalysts. Oleic acid. Biolubricant.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– (a) Molécula de glicerol esterificada (triglicerídeo) com três ácidos graxos diferentes; (b) Trioleato de glicerídeo de ácido oleico	20
Figura 2	– Representação da reação de esterificação.....	24
Figura 3	– Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50	27
Figura 4	– Mecanismo de formação da MCM-41 (a) Mecanismo Cristal Líquido; (b) Mecanismo Cooperativo	28
Figura 5	– Sulfonação do carbono ativado	31
Figura 6	– Esquema de sulfonação da MCM-41	32
Figura 7	– Esquema ilustrativo da reação de esterificação entre o ácido oleico e octanol (a), 2-etilhexanol (b) e TMP (c).....	35
Figura 8	– (a) Curvas de adsorção e dessorção dos catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3; (b) Distribuição do tamanho dos poros	39
Figura 9	– Espectrogramas de FTIR dos catalisadores AC, AS1, ACS2 e ACS3	40
Figura 10	– Espectros de XPS de alta resolução de C 1s e S 2p	41
Figura 11	– Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3.....	43
Figura 12	– Curvas de perda de massa e suas derivadas para cada material, (a) AC, (b) ACS1, (c) ACS2 e (d) ACS3 (Queima realizada em atmosfera oxidante)	45
Figura 13	– Curvas de adsorção e dessorção de N ₂ (a) e Distribuição do tamanho dos poros dos materiais (b)	46
Figura 14	– Espectro de XPS de alta resolução de S 2p da MCM-41/SO ₃ H	47
Figura 15	– Espectro de FTIR da MCM-41 tal como sintetizada e da MCM-41/SO ₃ H	48
Figura 16	– Análise termogravimétrica e suas derivadas da MCM-41 tal como sintetizada e funcionalizada, o aquecimento foi em atmosfera inerte de N ₂	49
Figura 17	– Imagens de microscopia de varredura e transmissão dos catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO ₃ H.....	50

Figura 18	– RMN de ^1H do ácido oleico e dos produtos da reação de esterificação	52
Figura 19	– Curvas de conversão ao longo do tempo das reações de esterificação para os catalisadores a base de carbono (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C)	55
Figura 20	– Seletividade dos catalisadores a base de carbono para os ésteres de Oleato (com 6 h de reação)	56
Figura 21	– Acompanhamento da conversão ao longo do tempo para os catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO ₃ H (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C)	57
Figura 22	– Seletividade na conversão de ésteres de Oleato da sílica mesoporosa MCM-41/SO ₃ H (com 6 h de reação)	59
Figura 23	– Estabilidade catalítica para os catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3 (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 3 h; 90 °C)	60
Figura 24	– Estabilidade catalítica para o catalisador MCM-41/SO ₃ H (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 3 h; 90 °C)	63

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Características gerais dos óleos lubrificantes com base mineral	18
Tabela 2 – Principais ácidos encontrados nos óleos vegetais	20
Tabela 3 – Grupos dos óleos lubrificantes de acordo com API	22
Tabela 4 – Condições reacionais de todas reações de esterificação	36
Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores AC, ACS2 e ACS3	39
Tabela 6 – Porcentagem mássica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores	44
Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO ₃ H	47
Tabela 8 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície dos materiais ...	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AC	Carbono ativado sem modificação
ACS1	Carbono ativado modificado a temperatura de 100 °C
ACS2	Carbono ativado modificado a temperatura de 150 °C
ACS3	Carbono ativado modificado a temperatura de 200 °C
AGMA	Do inglês <i>American Gear Manufacturers Association</i>
AO	Ácido oleico
API	Do inglês <i>American Petroleum Institute</i>
ATG	Termogravimetria
BET	Brunauer, Emmett e Teller
CDCl ₃	Diclorometano Deuterado
CTA ⁺	Cátion do Cetiltrimetilamônia
CTABr	Brometo de Cetiltrimetilamônia
DRX	Difração de raios X
EDS	Espectroscopia de Energia dispersiva
EtOH	Etanol
FTIR	Do inglês <i>Fourier Transform Infrared Spectroscopy</i>
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção
ISO	Do inglês <i>International Organization for Standardization</i>
IV	Índice de Viscosidade
IUPAC	Do inglês <i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LCT	Do inglês <i>Liquid Crystal Templating</i>
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MPTS	(3mercaptopropil)trimetoxisilano
Nm	Nanômetro
NPL	Núcleo de Pesquisa em Lubrificantes
PAOs	Polialfaolefinas
PIO	Poliiolefinas internas
RMN	Ressonância magnética nuclear
SAE	Do inglês <i>Society of Automotive Engineers</i>
S _{BET}	Área superficial específica

TEOS	Ortosilicato de tetraetil
TMP	Trimetilolpropano
XPS	Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
2.1	Definição sobre lubrificantes	16
2.1.1	<i>Óleos básicos minerais</i>	17
2.1.2	<i>Óleos básicos sintéticos</i>	18
2.1.3	<i>Óleos vegetais</i>	19
2.1.4	<i>Classificação dos óleos lubrificantes</i>	21
2.2	Biolubrificante	23
2.2.1	<i>Rotas de obtenção de biolubrificantes</i>	24
2.3	Catalisadores heterogêneos	25
2.3.1	<i>Carbono ativado</i>	25
2.3.1.1	<i>Sulfonação do carbono ativado</i>	26
2.3.2	<i>Peneira molecular mesoporosa</i>	27
2.3.2.1	<i>Síntese e modificação da MCM-41</i>	28
3	PARTE EXPERIMENTAL	30
3.1	Materiais	30
3.2	Modificação do carbono ativado	31
3.3	Síntese e funcionalização da MCM-41	31
3.4	Caracterização dos suportes e catalisadores	33
3.4.1	<i>Propriedades texturais</i>	33
3.4.2	<i>Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy)</i>	33
3.4.3	<i>Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS – do inglês X-ray photoelectron spectra)</i>	33
3.4.4	<i>Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)</i>	34
3.4.5	<i>Análise Termogravimétrica (ATG)</i>	34
3.4.5	<i>Difração de Raio-X (DRX)</i>	34
3.5	Avaliação da atividade catalítica	35
3.5.1	<i>Acompanhamento da conversão ao longo do tempo</i>	35
3.5.2	<i>Avaliação da estabilidade</i>	36
3.5.3	<i>Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H)</i>	37

4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
4.1	Caracterização dos catalisadores	38
<i>4.1.1</i>	<i>Carbonos ativados</i>	38
<i>4.1.2</i>	<i>MCM-41 funcionalizada</i>	45
4.2	Avaliação da atividade catalítica	51
<i>4.2.1</i>	<i>Catalisadores à base de carbono</i>	54
<i>4.2.2</i>	<i>Catalisadores à base de sílica</i>	57
<i>4.2.3</i>	<i>Avaliação da estabilidade</i>	59
<i>4.2.3.1</i>	<i>Carbonos ativados</i>	59
<i>4.2.3.2</i>	<i>Sílica</i>	62
5	CONCLUSÃO	64
	REFERÊNCIAS	66
	APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS	72
	APÊNDICE B – ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO	73

1 INTRODUÇÃO

O lubrificante moderno é formulado a partir de uma variedade de óleos base (70-99 %) e aditivos químicos (1-30 %). Os óleos base tem várias funções, porém é principalmente o lubrificante, fluido que forma uma camada que separa duas superfícies. Ele também minimiza o calor e o desgaste das superfícies causados pelo atrito. Grande parte hoje dos óleos base do lubrificante são produzidos pelo refino do petróleo, as razões por essa predominância são devidas a performance, disponibilidade e principalmente o custo acessível. A composição do óleo bruto é uma mistura muito complexa, composta por hidrocarbonetos que vai de estruturas simples de pequena massa molecular, como por exemplo o metano, a componente de asfalto com massa molecular muita alta. (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012; GARCÉS; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2011; MORTIER; FOX; ORSZULIK, 2010).

Aproximadamente, 50 % do lubrificante vendido em todo mundo acaba no meio ambiente, isso pode acontecer tanto por descarte inadequado, vazamentos, transporte ou por acidentes graves. Devido à sua alta toxicidade ecológica e baixa biodegradabilidade, o lubrificante produzido de fontes provenientes do petróleo, representa uma ameaça considerável ao meio ambiente. Nos últimos tempos, muito interesse tem sido investido no desenvolvimento de lubrificantes que não tragam tanto riscos ao meio ambiente, ou seja, que seja biodegradável (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012).

Biolubrificantes são lubrificantes biodegradáveis, geralmente, obtidos de óleos vegetais, eles são usados em aplicações onde há riscos de contaminação ao meio ambiente. Os biolubrificantes possuem maior vida útil do que os minerais, maior qualidade e ainda tem as questões ambientais que os óleos vegetais se sobre saem. Apesar dessas vantagens, no geral, os óleos vegetais apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa e em alguns casos apresentam limitações no uso em baixa temperaturas. Devido a essas limitações, modificação química nos óleos vegetais é uma atrativa maneira de solucionar esses problemas (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012 e 2010).

Modificações químicas são, principalmente, direcionadas a modificar os grupos funcionais acila ($C=O$), alcóxi ($O-R$) e duplas ligações presentes no óleo. Uma maneira é reorganizar as porções acila para formar novos triésteres a partir de triglicérides através de esterificação/transesterificação, uma rota para formar novos ésteres com propriedades físicas melhoradas (MCNUTT; QUAN, 2016). A reação entre ácido carboxílico e álcool é normal na síntese orgânica, os ésteres formados são utilizados para a síntese de fármacos, solventes,

perfumes e como biocombustível (PÉREZ, 2012). A esterificação catalítica de ácidos graxos ou de grupos carboxílico normalmente utiliza ácido de Brønsted H_2SO_4 , HCl , HF , entre outros. Apesar de o rendimento ser alto, na catálise homogênea, esse processo oferece várias desvantagens, dentre elas tem-se que a reutilização de catalisador não é possível, e ainda, exige-se processos subsequentes para a separação e neutralização. Outros problemas de usar este tipo de catalisador são a corrosão ao reator e a produção de grande quantidade de águas residuais ácidas (SABOYA et al, 2017).

Para tentar superar o problema infligido pela catálise homogênea, vários trabalhos na literatura apontam para materiais carbonosos e silicatos com potencial aplicação em catálise. Estes materiais geralmente são quimicamente modificados com o objetivo de obter melhor atividade, seletividade e estabilidade catalítica frente a algumas reações para obter biodiesel (PERÉZ; 2012; NIU, 2018; MALINS, 2015; GAO, 2015; GALLO; ALAMILLO; DUMESIC, 2016; MUN, 2017). Trabalhos na literatura trazem carbono ativado com sua superfície quimicamente modificada com grupos sulfônicos aplicados em reações de esterificação (MAHTOA, 2016; GOMES, 2011). Assim como, os materiais a base de carbono a MCM-41 também são bastante utilizados como suporte, sendo a modificação em sua superfície necessária. Que ocorre através de síntese direta que é baseada na co-condensação de duas fontes de sílicas diferentes, ou após a síntese da MCM-41 (“post synthesis”), onde a modificação ocorre na superfície do material por silalização (LIU, 2009; HUANG, 2016).

Visando catalisadores com grupamentos sulfônicos, como sítios ativos ácidos, este trabalho teve como objetivo modificar o carbono ativado com ácido sulfúrico concentrado, assim como, a modificação da MCM-41 “post synthesis” utilizando para este fim o MPTS. Ambos os catalisadores foram utilizados na reação de esterificação do ácido oleico com três diferentes álcoois (octanol, 2-etil hexanol e TMP).

Uma breve descrição do que vem pela frente e o que já foi introduzido. Neste capítulo, foi apresentada a motivação e os objetivos gerais dos estudos realizados para elaboração deste trabalho. Os aspectos específicos das pesquisas como, revisão bibliográfica e fundamentação teórica são apresentados no 2º Capítulo. No capítulo seguinte, o terceiro, serão descritos os materiais utilizados, equipamentos, modelos e as metodologias experimentais. Os resultados e as discussões sobre os procedimentos experimentais são abordados no 4º Capítulo. As conclusões gerais, sugestões e as referências bibliográficas utilizadas são apresentadas nos últimos capítulos. Por fim, nos apêndices são apresentadas informações complementares de trabalhos publicados (Apêndices A) e os artigos publicados em periódicos (Apêndice B).

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Nesta seção serão abordados os temas relacionados com este trabalho, falando inicialmente sobre aspectos gerais dos lubrificantes. Dando continuidade com biolubrificante, matéria prima, rotas de produção e catalisadores.

2.1 Definição sobre lubrificantes

Lubrificantes têm a função de diminuir o atrito, reduzir o aquecimento e o desgaste entre duas superfícies em contato. Todavia sabe-se que o desgaste e aquecimento não podem ser completamente eliminado, porém, ambos os efeitos podem ser reduzidos a níveis aceitáveis com o uso do lubrificante. Assim sendo, esse material é essencialmente necessário para o correto funcionamento de praticamente todas as máquinas mecânicas no mundo. O lubrificante tem sua aplicação, principalmente, em motores de combustão interna, engrenagens, compressores e existe ainda, aplicações que necessitam de lubrificante especialmente desenvolvido para determinadas funções, como no uso medicinais e alimentícios (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

Os lubrificantes podem ser classificados, de acordo com seu estado físico, em líquido (óleos), semissólido (graxas) e sólido (lubrificante seco). Neste trabalho o foco será nos lubrificantes líquidos, os óleos lubrificantes.

O uso de óleos lubrificante comercial é normalmente bastante exigente quando se refere as suas propriedades, o que confere ao óleo lubrificante acabado (material finalizado e pronto para o uso a qual foi desenvolvido) as propriedades como estabilidade, viscosidade, lubrificação, temperatura de uso e ponto de fluidez. O restante da composição é formado por aditivos que melhoram as propriedades já mencionadas (GARCÉS; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2011).

No que se refere a sua origem ou química, os óleos lubrificantes podem ser classificados em:

- **Óleos renováveis:** de origem animal ou vegetal, procedentes da oleoquímica;
- **Óleos minerais:** derivados do petróleo, procedente da cadeia de refino;

Óleos sintéticos: produzidos a partir de óleos industrialmente sintetizados provenientes da cadeia petroquímica. (GARCÉS; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2011).

A maioria dos óleos lubrificantes usados no mundo contém bases minerais constituídas por hidrocarbonetos obtidos de frações pesadas provenientes do refino do petróleo bruto (GARCÉS; MARTÍNEZ-FORCE; SALAS, 2011).

2.1.1 Óleos básicos minerais

Produtos à base de ácidos graxos proveniente de origens animais ou vegetais, eram usados como principal fonte para lubrificação até o final do século XIX. A partir desse momento, os óleos minerais começaram a surgir em grandes volumes e com preços cada vez mais competitivos com o de mercado. Durante um período, misturas dos óleos minerais com ésteres naturais eram amplamente utilizados com uma denotação de óleos graxos (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Nos tempos atuais, grande parte do mercado mundial é dominado por lubrificantes que tem sua base composta por óleos minerais, e este são expressivamente responsáveis por contaminar o meio ambiente. Entretanto, o que torna esse produto dominante no mercado é o custo mais acessível ao consumidor e ainda atendem as necessidades que as máquinas requerem.

Os óleos minerais são bastante complexos, quando nos referimos a sua composição química, com moléculas de diferentes tamanhos contendo, principalmente, hidrocarbonetos entre C₂₀–C₅₀ e quanto a sua estrutura que é composta de parafínicos (com estruturas saturadas de cadeia linear ou ramificada), naftênicos (estruturas cíclicas saturadas baseado em anéis de cinco ou seis membros) e aromáticos (estruturas cíclicas com ligações duplas conjugadas, principalmente com base em anéis de benzenos de seis membros) (MORTIER; FOX; ORSZULIK, 2010). Os óleos minerais têm baixa volatilidade, baixo índice de viscosidade e alto valor de coeficiente de atrito, comparado com os óleos de origem renovável.

Na Tabela 1 é apresentada as principais características gerais dos óleos lubrificantes com base mineral. Os óleos lubrificantes ricos com carbonos parafínicos são mais amplamente usados por apresentarem boas propriedades relativas. Levando em consideração o alto índice de viscosidade, esses óleos são preferencialmente utilizados em serviços que demandam uma

maior variação de temperatura como óleo de motor, e ainda em fluidos transmissores e óleo de engrenagens. Quando o teor de carbono parafínico é menor do que 55-60 %, por convenção, o óleo é dito como naftênico. Esse por sua vez, são geralmente separados para o uso em equipamentos que demandam baixo ponto de fluidez, tal como óleos hidráulicos de baixa temperatura, óleos de refrigeração. Já os óleos aromáticos, devido ao seu alto nível de solvência, são mais utilizados como fluidos de processo (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Tabela 1 – Características gerais dos óleos lubrificantes com base mineral.

Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos
- Excelente estabilidade oxidativa	- Envelhecimento moderadamente bom	- Baixa estabilidade oxidativa
- Alto Ponto de Fluidez	- Bom Ponto de Fluidez	- Variado Ponto de Fluidez
- Alto Índice de Viscosidade	- Baixo Índice de Viscosidade	- Baixíssimo Índice de Viscosidade
- Baixa volatilidade	- Alta volatilidade	- Volatilidade variada
- Baixo poder de solvência	- Excepcional solubilidade	- Excelente poder de solvência

Fonte: BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013.

2.1.2 Óleos básicos sintéticos

Os óleos minerais apesar de constituir grande parte do comércio de lubrificante, não atendem por completo algumas exigências de desempenho necessários em determinadas aplicações. Somado a isso, esses óleos provenientes do petróleo contêm, ainda que em baixas proporções, compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio. Levando isso em consideração, torna-se necessário a síntese de óleos lubrificantes com propriedades melhoradas daquelas encontradas nos óleos lubrificantes de base mineral.

Na contra mão dos óleos minerais, os óleos sintéticos têm a composição muito melhor definida, e ainda, são geralmente superiores no que diz respeito a (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013):

- Estabilidade oxidativa;
- Índice de viscosidade;
- Ponto de fluidez (aproximadamente -78 °C);
- Coeficiente de atrito.

As principais vantagens dos óleos sintéticos são mais perceptíveis a baixas e altas temperaturas. E quanto a desvantagem, é que este tipo de produto apresenta um custo mais elevado em comparação com os óleos minerais.

Existe uma variedade de lubrificantes sintéticos tais com as polialfaolefinas (PAOs), esses óleos lubrificantes têm características similar aos óleos minerais parafínicos refinados, porém com uma distribuição de peso molecular mais estritamente definida. Alquilbenzeno são hidrocarbonetos sintéticos que apresentam melhor ponto de fluidez em baixas temperaturas e a presença do anel benzeno dá um alto grau de polarização para a molécula, o que resulta em bom poder de solubilidade para a maioria dos aditivos. Os ésteres orgânicos sintéticos são uma outra classe bastante utilizada de lubrificante, exemplos desses compostos, inclui ésteres derivados de monoálcoois $C_8 - C_{13}$ e diácidos como ácido adípico (diésteres) e ésteres do monoácido com polióis de neopentil, como pentaeritritol. A presença desses grupos proporciona uma fluidez em baixas temperaturas e em altas temperaturas a volatilidade é reduzida (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; MORTIER; FOX; ORSZULIK, 2010). Outros lubrificantes sintéticos importantes são os silicones, ésteres de borato, ésteres perfluorados e polifenileno, porém esses compostos têm aplicações restritas tanto devido ao custo elevado quanto as limitações na performance.

Os óleos lubrificantes sintéticos normalmente são produtos com propriedades melhores que aquelas dos óleos lubrificantes de origem mineral ou animal/vegetal. Esses óleos são usados como substituto para os óleos minerais quando operados em temperaturas extremas, entretanto, esses produtos têm o custo muito mais elevado em relação aos produtos proveniente do petróleo refinado (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

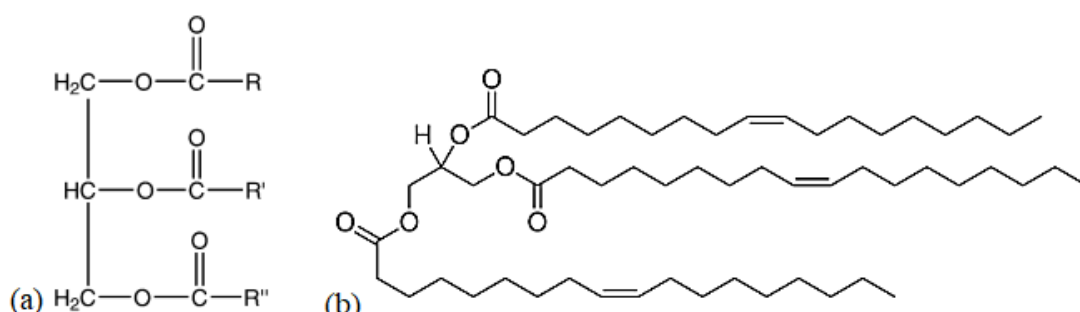
2.1.3 Óleos vegetais

A composição dos óleos vegetais é, principalmente, formada por triglicerídeos que são moléculas de glicerol esterificadas com três ácidos graxos (Figura 1). Todos os ácidos graxos podem ser iguais, ou dois iguais ou todos diferentes com cadeias de carbono numeradas uniformemente, contendo entre 12 a 22 átomos de carbono com diferentes graus de saturação (GARCÉS; FORCE; SALAS, 2011).

Os ácidos graxos apresentam todas as duplas ligações na conformação cis e separados por um grupo metileno. Os mais comuns ácidos graxos encontrados nos óleos

vegetais são mostrados na Tabela 2. Sabendo que as propriedades físico-químicas dos óleos são definidas pelos ácidos graxos, por exemplo, no comprimento da cadeia um número grande de carbono ocasiona um aumento no ponto de fusão e na viscosidade. Enquanto a presença de ligações duplas afeta fortemente a maneira pela qual os ácidos graxos interagem quando cristalizam, reduzindo assim, seus pontos de fusão (Tabela 2) (GARCÉS; FORCE; SALAS, 2011).

Figura 1 – (a) Molécula de glicerol esterificada (triglicerídeo) com três ácidos graxos diferentes. (b) Trioleato de glicerídeo de ácido oleico.



Fonte: elaborado pelo autor.

Tabela 2 – Principais ácidos encontrados nos óleos vegetais

Tipo de ácido graxo	IUPAC	Nome comum	Nº de C/insaturação	Ponto de fusão (°C)	Viscosidade de 80 °C (cSt)
Saturado	Dodecanóico	Laurico	12:0	44,8	4,12
	Tetradecanóico	Mirístico	14:0	54,4	5,49
	Hexadecanóico	Pálmico	16:0	62,9	7,41
	Octadecanóico	Estearico	18:0	70,1	8,67
	Eicosanóico	Araquídico	20:0	76,1	-
	Docosanóico	Behenico	22:0	80,0	-
Monoinsaturado	Hexadecenoico	Palmitoleico	16:1 ^{Δ9}	0,5	
	Octadecenoico	Oleico	18:1 ^{Δ9}	16,2	6,55
Poli-insaturado	Octadecadienóico	Linoleico	18:2 ^{Δ9,12}	-5,0	-
	Octadecatrienóico	Linolênico	18:3 ^{Δ9,12,15}	-11,0	-

Fonte: GARCÉS; FORCE; SALAS, 2011.

Os ácidos saturados têm boa resistência quanto a oxidação, porém, eles tendem a solidificar em temperatura ambiente. Em contrapartida, os ácidos poli-insaturados são bastantes

instáveis quanto a oxidação, mas são líquidos a temperatura ambiente. Assim, os ácidos monoinsaturados tornam-se uma saída bastante interessante, eles dispõem de uma boa combinação, baixo ponto de fusão, boa estabilidade e viscosidade (NOUREDDINI; TEOH; CLEMENTS, 1992).

2.1.4 Classificação dos óleos lubrificantes

A classificação padrão de óleo é baseada no tipo de óleos básicos, grau de viscosidade, uso ou aditivos. Outros identificadores discriminantes são a marca dos produtos, data do produto e essas especificações são impostas por algumas organizações, tais como:

- API – American Petroleum Institute;
- ISO – International Organization for Standardization;
- SAE – Society of Automotive Engineers;
- AGMA – American Gear Manufacturers Association.

Por muito tempo a qualidade dos óleos lubrificantes tem sido classificado pela API, segundo essa classificação os óleos básicos foram divididos em grupos. Na Tabela 3 estão presentes a definição desses grupos de acordo com sua composição química. No grupo I, no geral, estão presentes óleos básicos produzido pela rota por extração com solvente, enquanto nos grupos II e III são os produzidos com tecnologias de hidro processamento. Ambos os grupos, I e II, são destinados aos óleos básicos minerais, já no grupo III são frequente considerado como sintético, os grupos IV/VI são sintéticos, enquanto o V são óleos base diversificado (ésteres sintéticos, óleos naftênicos e outros). Os óleos básicos do grupo V não são normalmente utilizados sozinhos, mas são comumente usados em pequenas quantidades como base secundária, principalmente, em situações que necessitam repassar certas propriedades ao lubrificante (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013; MORTIER; FOX; ORSZULIK, 2010).

A classificação dos óleos básicos minerais (Grupos I-III) consideram três parâmetros: o teor de enxofre, o teor de saturações e o índice de viscosidade. O óleo básico mineral convencional derivado do petróleo é caracterizado por conter até 10 % de aromáticos e mais do que 300 ppm de enxofre, assim são considerados com baixa biodegradabilidade

tornando-os produtos nocivos ao meio ambiente. O grupo IV enquadra as polialfaolefinas (PAOs) e grupo VI estão presente as poliolefinas internas (PIOs). Todos os óleos básicos que não estão inclusos nos demais grupos, se enquadram no grupo V (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Tabela 3 – Grupos dos óleos lubrificantes de acordo com API

Categorias	Natureza do óleo base	Enxofre (p %)	Saturação (p %)	IV*	
Grupo I	Óleo extraído com solvente ^a	>0,03	e/ou	<90	80-111
Grupo II	Óleos hidrogenados ou hidrocraqueado ^a	≥0,03	e	≥90	80-111
Grupo III	Óleos VHVI ^{**a,b}	≥0,03	e	≥90	≥120
Grupo IV	PAOs				
Grupo V	Todos os não inclusos nos grupos I-IV ou VI				
Grupo VI	PIOs				

^a Óleo base mineral.

^b Fabricado por hidrocraqueamento severo e/ou isomerização.

* IV – Índice de viscosidade.

** VHVI – É um lubrificante de hidrocarbonetos de alta qualidade com o IV de 120 ou mais.

Fonte: BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013

A classificação de lubrificantes por graus de viscosidade é o método mais prevalente na descrição de óleos em relação à sua aplicação. Os sistemas mais comuns são os ISO, SAE e AGMA, cada organização usa um sistema de faixa de viscosidade cinemática diferente. O padrão ISO 3448 classifica 18 faixas de viscosidade distintas, que vai de 2 a 1500 mm²/s que se aplicam a maioria dos lubrificantes industriais (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

A classificação da viscosidade pela SAE para óleo de motor de automóveis de passeio (normalmente é composta por hidrocarbonetos de C₁₈ – C₃₄), varia de 0 para baixa viscosidade até 60 alta viscosidade. Essa numeração vem acompanhada de uma letra “W”, que vem do inglês *winter* que significa inverno. O documento SAE J300 define a viscosidade para óleo de motor, tendo estabelecido 11 níveis de viscosidade, sendo empregado 6 categorias de inverno (0W, 5W, 10W, 15W, 20W e 25W) e 5 categorias de verão (20, 30, 40, 50 e 60). Já a

AGMA tem estabelecido nove faixa de viscosidade para óleo de engrenagem industrial (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2013).

Os lubrificantes de base mineral são produtos que acarretam risco ao meio ambiente devido, principalmente, sua toxicidade e baixa biodegradabilidade. De acordo com a literatura, cerca de 30 % – 50 % de todo o lubrificante consumido no mundo acaba no meio ambiente, tanto intencionalmente por meio de aplicações de perda total ou involuntariamente devido a derramamento ou o descarte inadequado desses produtos. Estima que a perda de fluidos hidráulicos é muito alta, cerca de 70 % – 80 %. Esses lubrificantes podem contaminar o solo, a água e o ar (RUDNICK, 2017).

2.2 Biolubrificante

Os lubrificantes que são obtidos de óleos vegetais apresentam várias vantagens sobre os produtos derivados do petróleo. Essas vantagens baseiam-se principalmente, por sua biodegradabilidade, na lubrificidade e no seu índice de viscosidade (GARCÉS; FORCE; SALAS, 2011). O nome biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são biodegradáveis, ou seja, quando um lubrificante tem a tendência de ser metabolizado por microrganismos em até 1 ano. A biodegradabilidade relativa é medida pelo método CEC-L-33-A-94. Os óleos vegetais são tipicamente 99 % biodegradáveis, caindo, usualmente, para 90-98 % após a mistura com aditivos. Enquanto, a biodegradabilidade dos óleos minerais é de apenas 20 % (SILVA, 2012).

A alta biodegradabilidade desses compostos provenientes de óleos vegetais e ésteres, tem gerado uma atenção especial em como tornar o lubrificante mais biodegradável. Estudos direcionados na troca do óleo mineral pelo vegetal é bastante interessante, porém, essa substituição traz outras complicações no que diz respeito a suas estabilidades térmicas e oxidativa. Quando essas propriedades são comparadas com os óleos minerais, os óleos vegetais possuem desvantagens. Essa instabilidade térmica e oxidativa é devido a presença de duplas ligações na estrutura dos ácidos graxos, facilitando muitas reações, e, devido ao grupo β -CH do álcool, o glicerol. (SONI; AGARWAL, 2014).

No entanto, essa desvantagem pode ser superada pela modificação química dos ácidos graxos presentes nos óleos vegetais com álcoois de cadeia linear ou ramificada, ou ainda, polióis. Outra possibilidade, seria pela formação de estolides ou pela epoxidação das duplas

ligações dando lugar ao um intermediário versátil para a síntese de cadeias ramificadas de éter (ZAPATEIRO, 2010; CAMPANELLA, 2010).

2.2.1 Rotas de obtenção de biolubrificantes

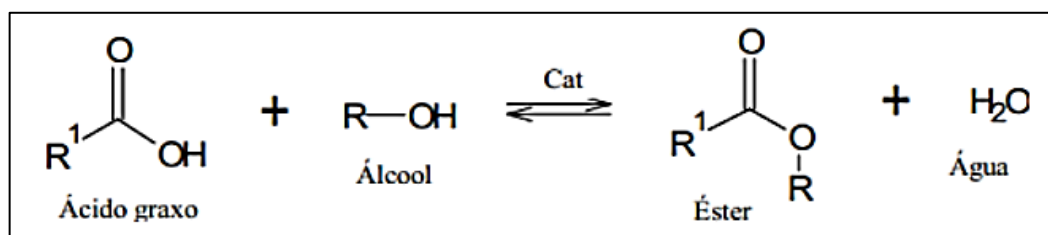
O uso direto dos óleos vegetais como lubrificante são menos favoráveis devido a uma séria de fatores, como por exemplo, baixa estabilidade térmica e oxidativa que se deve a presença do grupamento acila. E ainda, a presença do glicerol remanescente no óleo traz instabilidade térmica devido à presença do hidrogênio β em sua estrutura (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

Na tentativa de buscar um produto de excelentes propriedades físico-químicas, alguns métodos de modificação foram estudados, como adição direta de antioxidantes, hidrogenação seletiva parcial, modificação genética, modificadores de viscosidade e agente que diminuem o ponto de fluidez em óleos vegetais, emulsificação de óleos vegetais e modificação química de óleos vegetais óleos (MCNUTT; QUAN, 2016).

A modificação química é realizada para melhorar a estabilidade térmica e oxidativa, o ponto de fluidez e viscosidade, ocorrendo via epoxidação, modificação estrutural, transesterificação e/ou esterificação. Esse método consiste, principalmente, na modificação dos grupos funcionais acila (C=O), alcóxi (O-R) e das duplas ligações presentes nos óleos. Uma maneira de reorganizar grupos acila para formar novos triésteres a partir de triglicérides pode ser através da reação de esterificação/transesterificação (MCNUTT; QUAN, 2016; OWUNA et al., 2020).

Esterificação é a reação que ocorre entre um ácido graxo e um álcool dando origem a um éster e liberando água como subproduto (Figura 2). Este processo difere da transesterificação, uma vez que a matéria-prima utilizada são ácidos graxos ao invés de triglicérides, o que a torna mais vantajosa devido à possibilidade do uso de matérias-primas de baixo valor agregado e a não formação de glicerina (NEVES, 2008).

Figura 2 – Representação da reação de esterificação



Fonte: Modificada de TEXEIRA, 2011.

Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fisher (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo éster e água. Esta reação, quando processada em temperatura ambiente, é lenta, mas pode ser acelerada com aquecimento e/ou catalisador (TEXEIRA, 2011). A reação de esterificação pode ser catalisada por catalisadores ácidos de Brønsted ou de Lewis, por catalisadores básicos de Brønsted ou de Lewis e por catalisadores enzimáticos.

Normalmente, essa reação é catalisada através de catalisadores homogêneos tais como, H_2SO_4 , HCl ou HF , porém o uso desse tipo de catalisador acarreta alguns inconvenientes, como a corrosão do reator e uma grande quantidade de água ácida residual. Devido a esses problemas causados por catalisadores homogêneos, pesquisas tem voltado o foco para a catálise heterogênea. (NIU, 2018).

2.3 Catalisadores heterogêneos

Levando em consideração os efeitos negativos causados pelo o uso de catalisadores homogêneos ácidos, quem aparece com grande potencial para assumir esse posto são os catalisadores heterogêneos ácidos. Esses catalisadores sólidos podem proporcionar uma facilidade no reciclo e na regeneração do catalisador, assim como, maior facilidade na separação do sólido catalítico da mistura reacional.

Então, vários trabalhos vêm sendo desenvolvidos a fim de obter catalisadores ácidos que apresentem excelentes atividades catalíticas, alta área superficial, estabilidade térmica e catalítica. Na busca pelo catalisador ideal, pesquisas foram e estão sendo realizadas utilizando suportes à base de carbono e sílica.

2.3.1 Carbono ativado

Os carbonos ativados (ACs) possuem alta área superficial específica, à qual, é uma propriedade excelente quando aplicados na catálise e/ou como suporte catalítico. Na literatura, esses materiais carbonáceos são sintetizados e modificados de diferentes maneiras em busca de excelentes catalisadores. Ryoo et al. (1999) foram os primeiros a relatar a síntese de um material mesoporoso ordenado à base de carbono. Vários outros trabalhos foram publicados utilizando peneiras moleculares mesoporosas como base da síntese desses carbonos com estrutura mesoporosa ordenada (GIERSZAL, JARONIEC 2006; TENNISON 1998; GALÁN, 2009).

Os carbonos ativados também são usados como catalisadores, e para este fim, a funcionalização com ácido sulfúrico têm ganhado espaço em pesquisas que os direciona como catalisadores ácidos. Além de ser ambientalmente correto, o carbono funcionalizado supre a necessidade da utilização de ácidos líquidos em diversas reações catalíticas e ainda pode ser reutilizado (KITANO, 2009).

2.3.1.1 Sulfonação do carbono ativado

Resinas ácidas são amplamente utilizadas em processos industriais para diferentes reações de esterificação, exemplos dessas resinas são a Amberlyst-15 e a Amberlyst-BD20, e suas estrutura são formadas por polímeros ligados a grupos PhSO_3H . Esses materiais têm alta densidade de grupos PhSO_3H e propriedades texturais bastante promissoras para a esterificação de ácidos graxos livres em processos de produção de biodiesel (PARK, 2010).

Sabendo da eficiência das resinas frente a reação de esterificação, muitas pesquisas têm sido voltadas na obtenção carbonos com boas propriedades texturais e alta densidade relativamente de grupamentos sulfônicos (SO_3H) ou PhSO_3H , garantindo assim, uma alta conversão frente a reação de esterificação. A funcionalização do carbono pode ser obtida por dois procedimentos, a sulfonação direta e a sulfonação através da alquilação ou arilação. Sendo a sulfonação direta o método mais estudado para o preparo desse catalisador (C. POONJARERNSILP, 2014; MALINS, 2015).

Gonçalves et al. (2014) prepararam carbono sulfonado a partir de resíduos de biodiesel aplicados na reação de eterificação do glicerol com álcool terc-butílico. Esses carbonos contêm uma grande quantidade de grupos ácidos, principalmente os grupamentos sulfônicos e oxigenados, mostrando uma alta atividade catalítica para a amostra preparada com uma maior relação glicerol/ácido sulfúrico (1:3).

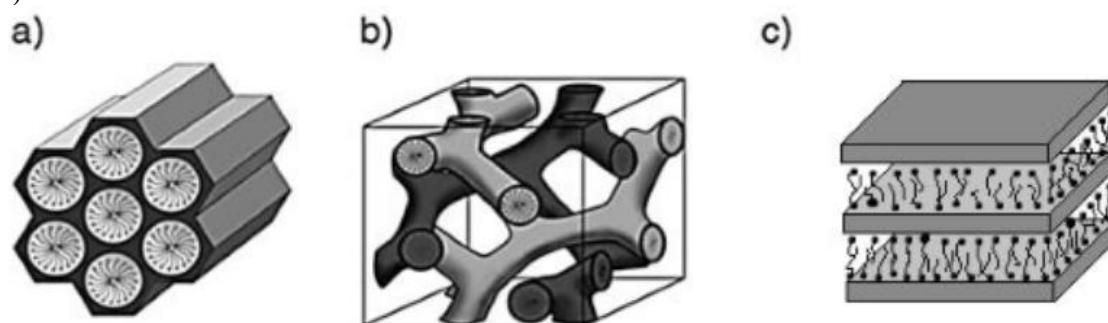
Niu et al. (2018) sintetizaram um carbono sulfonado a partir do bambu, e aplicaram na reação de esterificação do ácido oleico com o etanol na produção de um biodiesel. Eles relataram uma densidade total de sítios ácidos de 1,69 mmol/g e a eficiência do catalisador foi bastante promissor, porém a porcentagem mássica utilizada de catalisador foi alta, de 12 % em relação ao ácido oleico.

2.3.2 Peneira molecular mesoporosa

As peneiras moleculares microporosas, devido ao seu pequeno diâmetro de poro, não processava moléculas volumosas em reações de transesterificação ou esterificação. Levando em consideração essa necessidade às peneiras moleculares mesoporosas surgiram. Segundo a IUPAC, os materiais mesoporosos têm faixa de diâmetro entre 2 a 50 nm (BLIN, J. L., SU, B.-L., 2002). Os pesquisadores da Mobil R&D Corporation criaram uma classe de materiais ordenados, denominados de família M41S (Figura 3) (VARTULI et al., 1994), composta por:

- a) MCM-41 (“Mobil Composition of Matter number 41”): apresenta um sistema de poros unidimensional e arranjo mesoporoso hexagonal com simetria P6mm;
- b) MCM-48: apresenta sistema de poros tridimensional, arranjo cúbico e simetria espacial I3ad;
- c) MCM-50: é constituída por dupla camada de surfactante alternada por camada de sílica formando um arranjo lamelar.

Figura 3 – Estrutura dos materiais mesoporosos da família M41S: a) MCM-41, b) MCM-48 e c) MCM-50



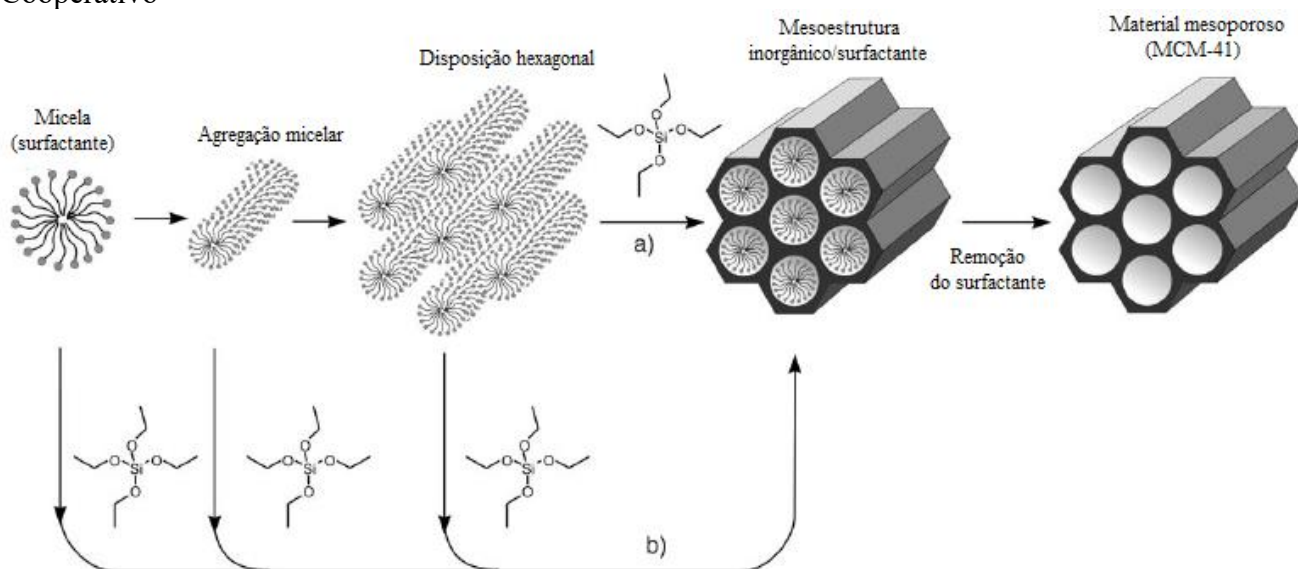
Fonte: Modificado de HOFFMANN, F. et al., 2006.

2.3.2.1 Síntese e modificação da MCM-41

A síntese da MCM-41 envolve, além da água: a fonte alcalina, que pode ser tanto bases orgânicas, quanto inorgânicas; a fonte de sílica que serve de base na construção do material mesoporoso; e o surfactante ($C_nH_{2n+1}(CH_3)_3N^+$), o tamanho da cadeia de hidrocarbonetos pode ser variada, interferindo assim, no tamanho da micela consequentemente no diâmetro do poro do material já formado (MEYNEN et al., 2009).

Na síntese da MCM-41 foram propostos dois mecanismos de formação o LCT (*Liquid Crystal Templating*), também conhecido por Cristal Líquido, esse mecanismo propõe que em solução, as moléculas de surfactante se agrupam em micelas e à medida que a concentração de surfactante aumenta na solução elas se dispõem formando uma estrutura hexagonal, tendo depois a interferência da fonte de sílica (Figura 4a). O outro mecanismo é a rota por cooperação onde, diferentemente da anterior, a fonte de sílica interfere desde a agregação micelar até a formação da parede do material (Figura 4b) (HOFFMANN et al., 2006).

Figura 4 – Mecanismo de formação da MCM-41 a) Mecanismo Cristal Líquido; b) Mecanismo Cooperativo



Fonte: Modificada de HOFFMANN et al. (2006).

Com a descoberta desse material, muitos pesquisadores iniciaram trabalhos tentando desenvolver novas formas de sintetizar o catalisador heterogêneo MCM-41. É conhecido que este material após seu procedimento de síntese, ele não apresenta atividade catalítica suficiente. Então, percebeu-se a possibilidade de combinar no interior dos poros de um único material, uma enorme variedade de grupos funcionais da química orgânica com as vantagens de substratos inorgânicos termicamente estáveis (HOFFMANN, F. et al., 2006).

A funcionalização da MCM-41 pode ocorrer através de dois procedimentos de síntese, um chamado de *one-step* ou síntese direta, que envolve a utilização de duas fontes de sílicas onde ocorrerá uma co-condensação (durante a formação da estrutura do material). Um outro caminho é pós-síntese (*post synthesis*), onde a funcionalização ocorre após a estrutura da MCM-41 estiver formada através, por exemplo, da silalização.

Trabalhos relatam a eficiência na inserção de grupamentos sulfônicos na MCM-41, apresentando uma queda na organização do material, todavia, esta desorganização não afeta sua eficiência na catálise. Em especial, alguns estudos descrevem que este material tem excelente performance catalítica quando aplicado na reação de esterificação, eles atribuem a boa performance, as propriedades físico-químicas, principalmente a acidez e a porosidade (DÍAZ et al, 2001; DÍAZ et al, 2005; DAS, et al, 2001).

3 PARTE EXPERIMENTAL

As sínteses dos catalisadores foram realizadas no Núcleo de Pesquisa em Lubrificante (NPL), pertencente ao Grupo de Pesquisa em Separação por Adsorção (GPSA) e suas caracterizações foram realizadas em conjunto com os Departamentos de Eng. Química (Fisissorção de N₂ e Análise termogravimétrica), Química (FTIR) e Física (MEV/EDS). Todos os departamentos citados são pertencentes a Universidade Federal do Ceará. Caracterizações como XPS, TEM e DRX foram realizadas na Universidade de Alicante na Espanha. Toda a parte catalítica foi procedida na Universidade de Tübingen na Alemanha, assim como, a caracterização por RMN de ¹H.

3.1 Materiais

O carbono ativado (GAC 1240 PLUS) foi comprado pela empresa Norit (Holanda). O octanol (>99 % em peso), trimetilolpropano (>98 % em peso), 2-etilhexanol (>99,6 % em peso) e o clorofórmio deuterado (CDCl₃, 99,8 %) foram adquiridos da Sigma-Aldrich (USA), assim como, o ortosilicato de tetraetila (TEOS) e 3-mercaptopropiltrimetoxisilano (MPTS). O ácido oleico usado como molécula modelo de ácido graxo nas reações de esterificação foi comprado pela VETEC (Brasil) e também o brometo de cetiltrimetilamonio (CTABr). Os reagentes para lavagem e modificação do carbono (ácido clorídrico e ácido sulfúrico) foram providenciados pela Dinâmica (Brasil), ainda pela mesma empresa, o peróxido de hidrogênio (35 % em peso) usado na oxidação dos grupamentos sulfônicos na sílica mesoporosa (MCM-41/SO₃H).

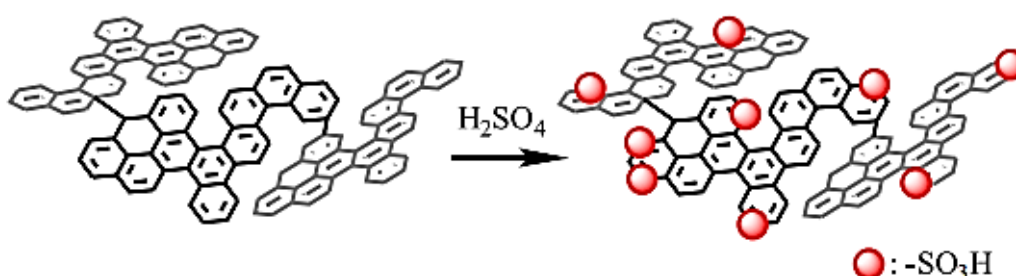
3.2 Modificação do carbono ativado

O grupamento sulfônico foi introduzido pela substituição eletrofílica aromática, Figura 5. O carbono ativado (AC) usado neste trabalho foi NORIT 1240 PLUS. No primeiro passo, o AC foi lavado com ácido clorídrico (0,1 mol/L) para remover impurezas que por ventura poderia ter no carbono (o AC foi deixado sob agitação durante um intervalo de tempo

de 30 min), então foi lavado com água destilada até pH neutro e seco em estufa por 24 h a temperatura de 100 °C.

No segundo passo, o AC foi quimicamente tratado com ácido sulfúrico, o tratamento foi realizado utilizando 5 g do AC em 50 mL de H₂SO₄ concentrado, sob agitação nas seguintes temperaturas 100, 150 e 200 °C (nomeadas ACS1, ACS2 e ACS3, respectivamente) durante 5 h. Todos os catalisadores foram lavados sucessivamente com água destilada até o pH neutro, e seco a 100 °C por 24 h (GONÇALVES et al, 2014).

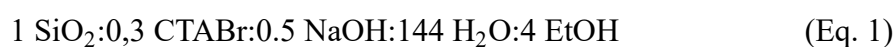
Figura 5 – Sulfonação do carbono ativado.



Fonte: Modificada de Pérez et al, 2012.

3.3 Síntese e funcionalização da MCM-41

O procedimento de síntese da sílica foi modificado de Araújo et al. (2013). A composição molar da mistura reacional é mostrada na Equação 1. Os 4 moles de etanol são provenientes da hidrólise do TEOS. A síntese procedeu-se com a dissolução do surfactante brometo de cetiltrimetoxisilano (CTABr) (0,3 mol) em água destilada (144 mol), após a completa dissolução foi adicionada a solução de NaOH (0,5 mol). Então, a fonte de sílica foi inserida (TEOS) (1 mol), a mistura permaneceu sob agitação por 2 h em temperatura ambiente (~26 °C). Decorrido esse tempo, o pó branco foi filtrado e lavado com água destilada até atingir pH ~ 7, e então o material foi seco em estufa por 24 h a 100 °C.

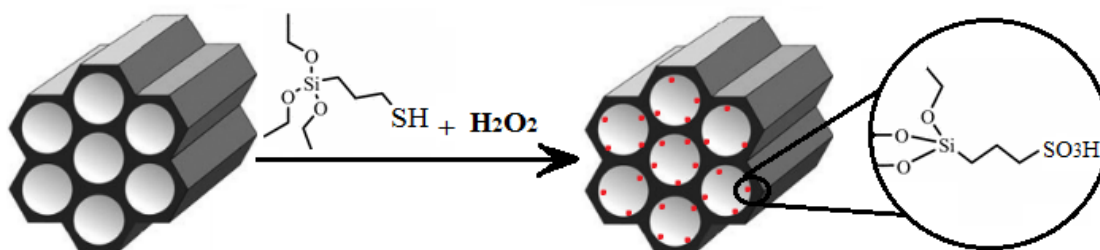


O material foi calcinado com três rampas de aquecimento, a primeira, a 150 °C com taxa de aquecimento de 5 °C/min durante 2 h; a segunda, 300 °C, 10 °C/min e por 2 h; a terceira, a 550 °C taxa de aquecimento 10 °C/min durante 5 h.

O organossilano utilizado foi MPTS para a reação de silização e o método adotado foi o de Borrego et al. (2010). A silização foi realizada em atmosfera inerte de N_2 sob refluxo, a MCM-41 calcinada foi adicionada em uma solução de tolueno seco e MPTS (para 1 g da MCM-41 foi utilizado 10 mL da solução), a reação foi agitada por 24 h a $85\text{ }^\circ\text{C}$. Decorrido o tempo, o material foi filtrado e lavado com acetona e tolueno, e então, seco em estufa por 12 h a $100\text{ }^\circ\text{C}$.

A oxidação dos grupamentos tíóis (Figura 6) foi realizada com H_2O_2 , o material que foi seco na etapa anterior foi depositado em um balão volumétrico juntamente com o peróxido de hidrogênio (com razão sólido:líquido de 1 g para 20 mL) e agitado a $60\text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. O catalisador foi filtrado e lavado com água destilada, e então, foi lavado com uma solução de 0,1 M de H_2SO_4 seguido de outra lavagem com água destilada (até o $\text{pH} \sim 7$). O catalisador foi seco em estufa por 24 h a $60\text{ }^\circ\text{C}$ (DAS, LEE, CHENG, 2001).

Figura 6 – Esquema de sulfonação da MCM-41



Fonte: Modificada de HOFFMANN, F. et al., 2006.

3.4 Caracterização dos suportes e catalisadores

3.4.1 Propriedades texturais

As propriedades texturais dos materiais foram analisadas por absorção/dessorção de nitrogênio no Autosorb IQ3 (Quantachrome Instruments, EUA), onde aproximadamente 40 mg são pré-desgaseificados sob vácuo com o auxílio de uma bomba turbo-molecular, aquecida da temperatura ambiente até $150\text{ }^\circ\text{C}$ por 6 h a uma taxa de aquecimento de $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

A área superficial foi determinada pelo método de Brunauer, Emmett e Teller (BET), sendo utilizada para o cálculo somente a região de pressão relativa (P/P_0) entre 0 e 0,3; onde há a formação da monocamada, o volume total de poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa P/P_0 igual a 0,98.

3.4.2 Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR do inglês Fourier Transform Infrared Spectroscopy)

Com o intuito de analisar o tipo de ligação que existe na superfície dos catalisadores sintetizados, foi necessário fazer uso da técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). Os espectros foram então adquiridos acumulando 100 scans com resolução de 4 cm^{-1} na faixa de $400\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$. Uma pequena quantidade de amostra é misturada com KBr e feitas em pastilhas.

3.4.3 Espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS – do inglês X-ray photoelectron spectra)

O equipamento utilizado nesta análise foi da “Thermo Scientific”, e todos os espectros foram coletados usando radiação Al-K α (1486 eV), monocromatizado por monocromador de cristal duplo produzindo um ponto focal de raio-X (de forma elíptica com um comprimento de eixo principal de $400\text{ }\mu\text{m}$) a $3\text{ mA} \times 12\text{ kV}$. O analisador hemisférico alfa foi operado no modo de energia constante com varredura de 200 eV para medir toda a faixa de energia e 50 eV em uma varredura estreita para medir seletivamente os elementos particulares. A compensação de carga foi obtida com a pistola de inundação do sistema, que fornece elétrons e íons de argônio de baixa energia a partir de uma única fonte. O nível do núcleo de C1s foi usado como energia de ligação de referência e está localizado em 284,6 eV. As amostras em pó foram prensadas e montadas no suporte de amostras e colocadas na câmara de vácuo. Antes de registrar o espectro, as amostras foram mantidas na câmara de análise até uma pressão residual de ca. $5 \times 10^{-7}\text{ N/m}^2$ ser atingida. A análise quantitativa foi estimada calculando a integral de cada pico, após subtrair o fundo em forma de S e ajustando a curva experimental a uma combinação das linhas Lorentzian (30%) e Gaussian (70%).

3.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A análise de MEV foi realizada usando o Inspect S50 (FEI) na faixa de ampliação entre 500 e 10000. Essa análise foi realizada acoplada com Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raio-X (EDS), esse tipo de técnica permite identificar quais elementos estão presentes na superfície dos materiais através de um mapa superficial dos elementos químicos. Apesar de essa técnica não ser quantitativa, porém pode-se ter uma base dos elementos presentes nos catalisadores.

3.4.5 Análise Termogravimétrica (ATG)

A estabilidade térmica foi medida por análise termogravimétrica (TGA-QMS personalizado, modelo STA 409 CD / 403/5 / G SKIMMER - Netzsch, Alemanha). A rampa de aquecimento foi de 10 °C/min, com temperatura inicial de 30 °C até 800 °C.

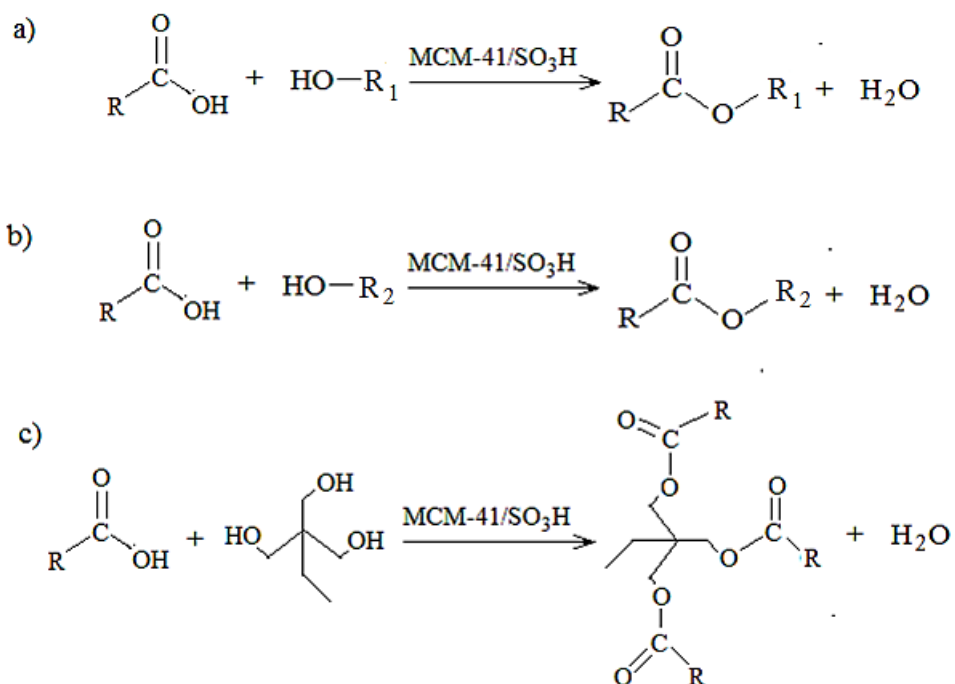
3.4.6 Difração de Raio-X (DRX)

A difração de raio-X foi realizada no equipamento Bruker D8-Advance com espelho Göebel, podendo operar em altas temperaturas (aproximadamente até 900 °C) com um gerador de raio-X KRISTALLOFLEX K 760-80 F (Power: 3000 W, Voltagem: 20-60 KV corrente: 5-80 mA) equipado com um tubo de RX com um ânodo de cobre.

3.5 Avaliação da atividade catalítica

A avaliação catalítica dos carbonos e sílica mesoporosa modificados foram realizados através da reação de esterificação entre ácido oleico e três diferentes álcoois o octanol, 2-etilhexanol e o TMP, conforme apresentado na Figura 7. As condições reacionais estão presentes na tabela 4.

Figura 7 – Esquema ilustrativo da reação de esterificação entre o ácido oleico e octanol (a), 2-etilhexanol (b) e TMP (c)



R – Cadeia linear $\text{C}_{17}\text{H}_{33}$, 18:1 cis-9.

R_1 – Cadeia linear C_8H_{17} .

R_2 – Cadeia ramificada C_8H_{17} , $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{CH}(\text{C}_2\text{H}_5)\text{CH}_2\text{OH}$

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5.1 Acompanhamento da conversão ao longo do tempo

O acompanhamento da conversão foi realizado para verificação da atividade dos catalisadores, e com a reação em andamento alíquotas foram retiradas e analisadas por RMN de ^1H . A reação ocorreu em atmosfera inerte de N_2 num sistema em refluxo, as condições reacionais são mostradas na Tabela 4. As alíquotas foram retiradas com tempo de 5, 10, 20 e 30 minutos, e depois com 1, 2, 3, 4, 5 e 6 horas de reação.

Tabela 4 – Condições reacionais de todas reações de esterificação

Reagentes	Razão molar ^a	Tempo (h)	Temperaturas (°C)	Porcentagem de catalisador (%) ^b
AO c/ octanol	1:4	6	90	4
AO c/ 2-etilhexanol	1:4	6	90	4
AO c/ TMP	4:1	6	90	4

^a Relação molar entre ácido oleico e álcool;

^b Percentagem em massa em relação a mistura reacional.

Fonte: Elaborada pelo autor.

3.5.2 Avaliação da estabilidade

O procedimento experimental para avaliação da estabilidade catalítica consiste na realização de quatro usos sucessivos para cada catalisador. Ao final de cada uso, retirou-se uma alíquota da mistura reacional e o produto da reação foi separado do catalisador utilizando um filtro com tamanho de poro igual a 0,45 µm, para ser analisado por RMN de ¹H. O catalisador foi filtrado a vácuo, lavado com água destilada e seco a 100 °C por 12 horas. Então, o catalisador foi pesado e juntamente com as novas massas de reagentes foi ressubmetido à reação. Este procedimento experimental foi realizado por quatro vezes sucessivas com o objetivo de verificar a estabilidade catalítica do catalisador frente a sucessivos usos.

O catalisador ACS1 passou também por um procedimento de lavagem diferente dos demais catalisadores, esse procedimento se deu, numa tentativa de otimizar a conversão do ácido oleico e a seletividade do éster frente a sucessivos usos. Toda a mistura reacional é a mesma descrita anteriormente, o catalisador (ACS1) utilizador foi agitado por 30 min em uma solução de 1 M de H₂SO₄ em temperatura ambiente. O material foi então filtrado e lavado com água destilada até pH neutro, em sequência foi colocado na estufa para secar a 100 °C por 12 h. Com o ACS1 seco foi então reutilizado na reação de esterificação do ácido oleico com o octanol.

3.5.3 Ressonância Nuclear Magnética de Hidrogênio (RMN de ^1H)

A análise dos produtos da reação de esterificação foi realizada por Ressonância Magnética Nuclear de ^1H obtidos em espectrômetros Bruker de modelo AVANCE operando em uma frequência de 400 MHz. As amostras foram todas filtradas para a separação do catalisador. O solvente utilizado para as análises foi o diclorometano deuterado (CDCl_3) numa temperatura de 25 °C. Os cálculos e equações são descritas abaixo, assim como, os sinais utilizados em cada cálculo.

O sinal destinado à ligação $-\text{CH}_2-$, aproximadamente em 2,25-2,5 ppm, foi usado como referência nos cálculos de conversão em ésteres de oleato, e o sinal para a ligação de $-\text{HC}=\text{CH}-$ foi utilizado para os cálculos de seletividade conforme equações abaixo:

$$\text{CO} = \frac{a_1}{2} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 2})$$

$$\text{DC} = \frac{2-a_2}{2} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 3})$$

$$\text{S} = \frac{\text{CO}}{\text{CO}+\text{DC}} \cdot 100\% \quad (\text{Eq. 4})$$

em que: a_1 é a área do pico em aproximadamente 4,0 ppm, atribuído a $-\text{CH}_2-$ ligado ao oxigênio; a_2 é a área do sinal referente a dupla ligação em $\sim 5,5 - 5,25$ ppm; CO é a conversão em oleato; DC é a conversão na dupla ligação e S é a seletividade.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo são apresentados os resultados de todas as caracterizações dos catalisadores (FTIR, DRX, MEV/TEM, TG/DTG, XPS, Fisissorção de N₂) e a avaliação das atividades catalíticas nas reações de esterificação do ácido graxo com diferentes álcoois.

4.1 Caracterização dos catalisadores

4.1.1 Carbonos ativados

A área superficial específica (S_{BET}) e o volume de microporos dos materiais foram obtidos por Adsorção/Dessorção de N₂, conforme Figura 8 e Tabela 5. Todos os carbonos exibiram isotermas e histerese do tipo IV e H4, respectivamente, significando que esses materiais são carbonos micro e mesoporosos. Levando em consideração que todos apresentaram o mesmo tipo de isoterma (Figura 8a), deduzimos que o tratamento com ácido sulfúrico não afetou significativamente as propriedades texturais dos catalisadores, porém, proporcionou uma leve diminuição na S_{BET} , assim como outros autores relataram (NIU, 2018; PÉREZ, 2012; MALINS, 2015; MAHTO, 2016; MANEECHAKR; SAMERJIT; KARNJANAKOM, 2015). Todos os autores atribuíram a diminuição da área superficial à introdução do agrupamento sulfônico nos materiais, dando como explicação, que os mesoporos estariam colapsando durante a sulfonação. No entanto, a mudança relatada pelos autores é bastante significativa, enquanto neste trabalho, basicamente não houve alteração na S_{BET} dos catalisadores. Sabendo que a precisão na medida da área superficial não é alta, pode-se concluir que realmente o tratamento com o ácido não afetou os catalisadores, principalmente, ACS2 e ACS3. A mudança mais significativa foi notada no catalisador ACS1, que houve diminuição mais acentuada em seu valor de área superficial, possivelmente causada pelo tratamento a mais baixa temperatura (100 °C).

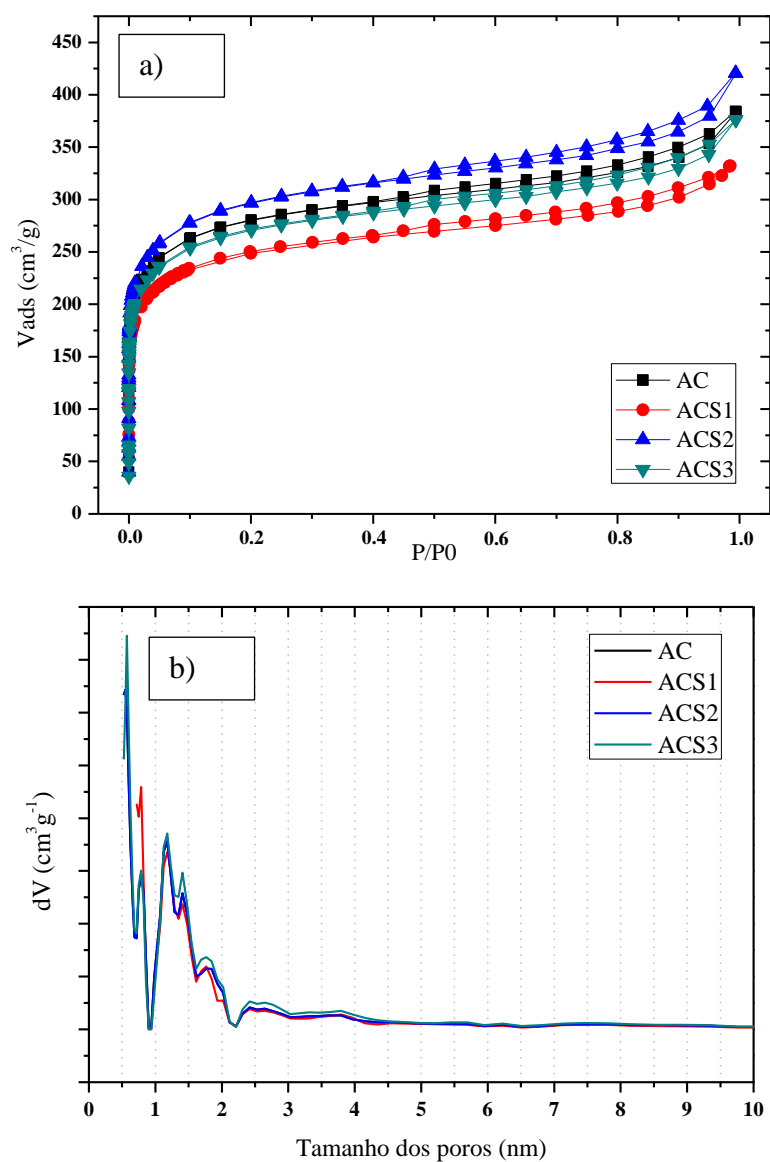
No entanto, quando observamos a Figura 8b (dados obtidos pelo método DFT), notamos que os catalisadores não diferenciam entre eles, mostrando uma distribuição de tamanhos de poros bem similar. Essa similaridade nos leva a concluir o já mencionado acima, que o tratamento com o ácido sulfúrico concentrado não alterou a estrutura dos carbonos.

Tabela 5 – Propriedades texturais dos catalisadores AC, ACS2 e ACS3

Propriedades	AC	ACS1	ACS2	ACS3
S_{BET} (m ² /g)	931	714	954	869
Volume total de poros (m ² /g)	0,454	0,468	0,483	0,440
Volume de microporos, DR (m ² /g)	0,397	0,336	0,419	0,400

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 8 – a) Curvas de adsorção e dessorção dos catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3; b) Distribuição do tamanho dos poros.

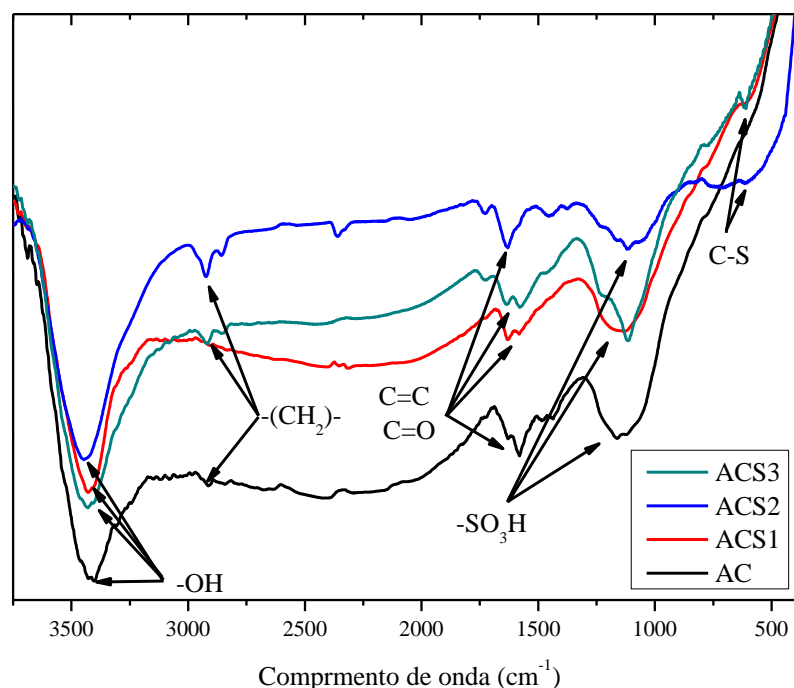


Fonte: Elaborada pelo autor.

O tipo de ligação existente na superfície dos catalisadores foi analisado por FTIR, conforme é mostrado na Figura 9. Esse tipo de análise foi realizado a fim de confirmar a presença do grupamento sulfônico na superfície dos materiais através de suas ligações.

O comprimento de onda entre 3500 e 3250 cm^{-1} é referente ao grupo $-\text{OH}$, como esperado de um material formado basicamente de carbono, oxigênio e hidrogênio. A banda vibracional entre 1250 e 1000 cm^{-1} é referente a ligação $\text{S}=\text{O}$ (MAHTO, 2016), e nessa mesma região é mostrado por Yao et al. (2018) a presença da ligação $\text{C}=\text{S}$ no comprimento de onda 1120 cm^{-1} , os autores ainda relatam o estiramento que fica em aproximadamente 600 cm^{-1} pertencente a ligação $\text{C}-\text{S}$, assim como é observado na Figura 9. Assim, comprova a presença do grupamento sulfônico nos catalisadores, contudo, é notado também a presença da ligação $\text{S}=\text{O}$ no material de partida, AC, porém o tipo de ligação $\text{C}-\text{S}$ não foi observado para esse material.

Figura 9 – Espectrogramas de FTIR dos catalisadores AC, AS1, ACS2 e ACS3



Fonte: Elaborada pelo autor.

Como técnica de comprovação da inserção dos grupamentos sulfônicos na superfície dos catalisadores a espectroscopia fotoeletrônica de raio-X (XPS) foi realizada (Figura 10). As ligações de carbono na superfície foram identificadas pelos picos 284.5 eV ($\text{C}-$

C/C=C), 285.6 eV (C–O/C–S) e 287.0 eV (O=C OH) (YAO et al, 2018; TAM et al, 2017). Esses tipos de ligações são comumente encontrados em materiais a base de carbono e foram observadas em todos os materiais. O estiramento S 2p foi identificado nos materiais de dois tipos diferentes de ligação, o que é referente ao enxofre tiofênico (–C–S–C–), pico localizado entre 163 e 166 eV (YAO et al, 2018). O pico posicionado em 168 eV, observado em todos os materiais com exceção do AC (Figura 10b,d,f,h), é atribuído aos grupos sulfônicos (SO_3H) (YAO et al, 2018; SABOYA et al, 2017; MUN et al, 2017).

Figura 10 – Espectros de XPS de alta resolução de C 1s e S 2p

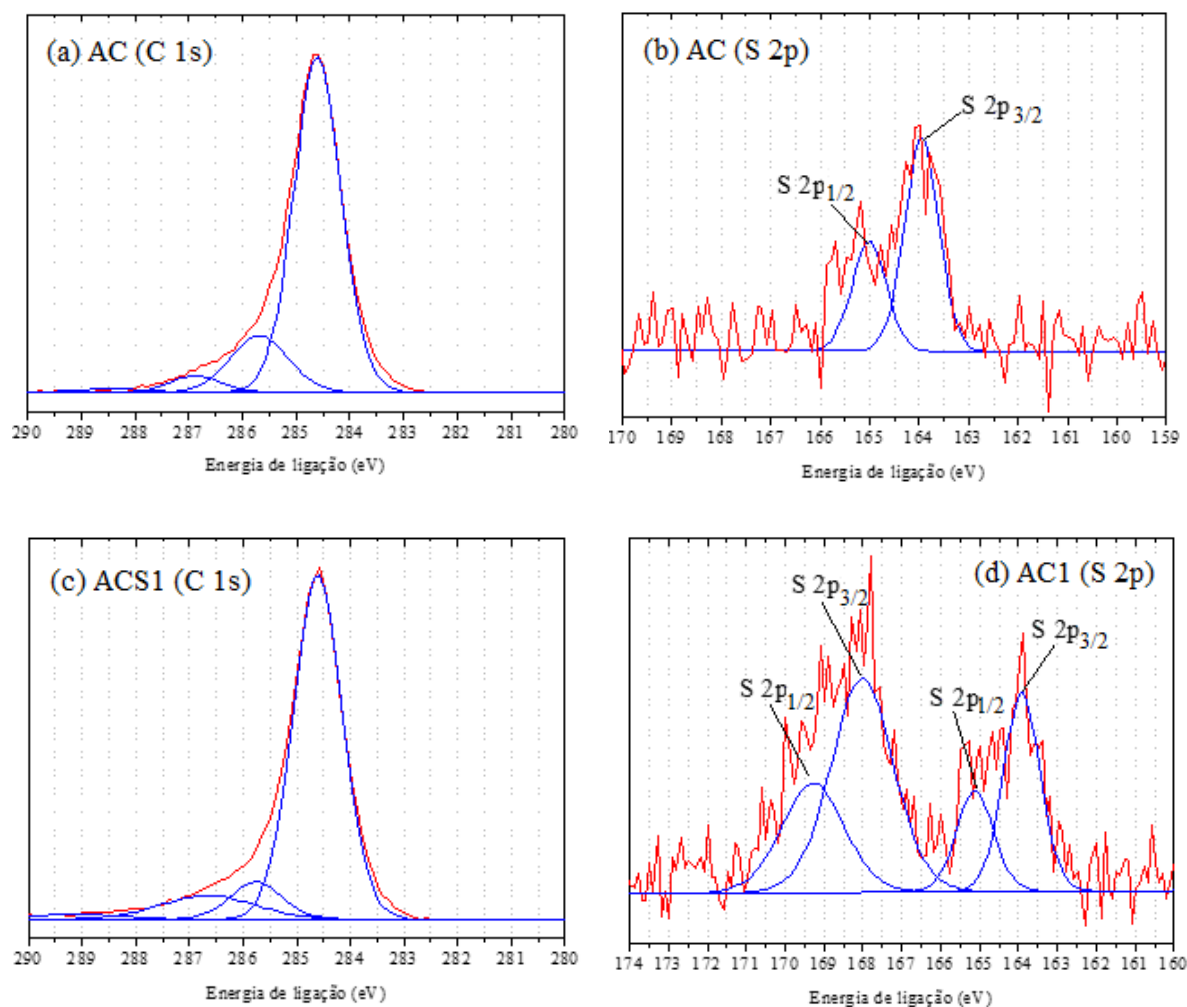
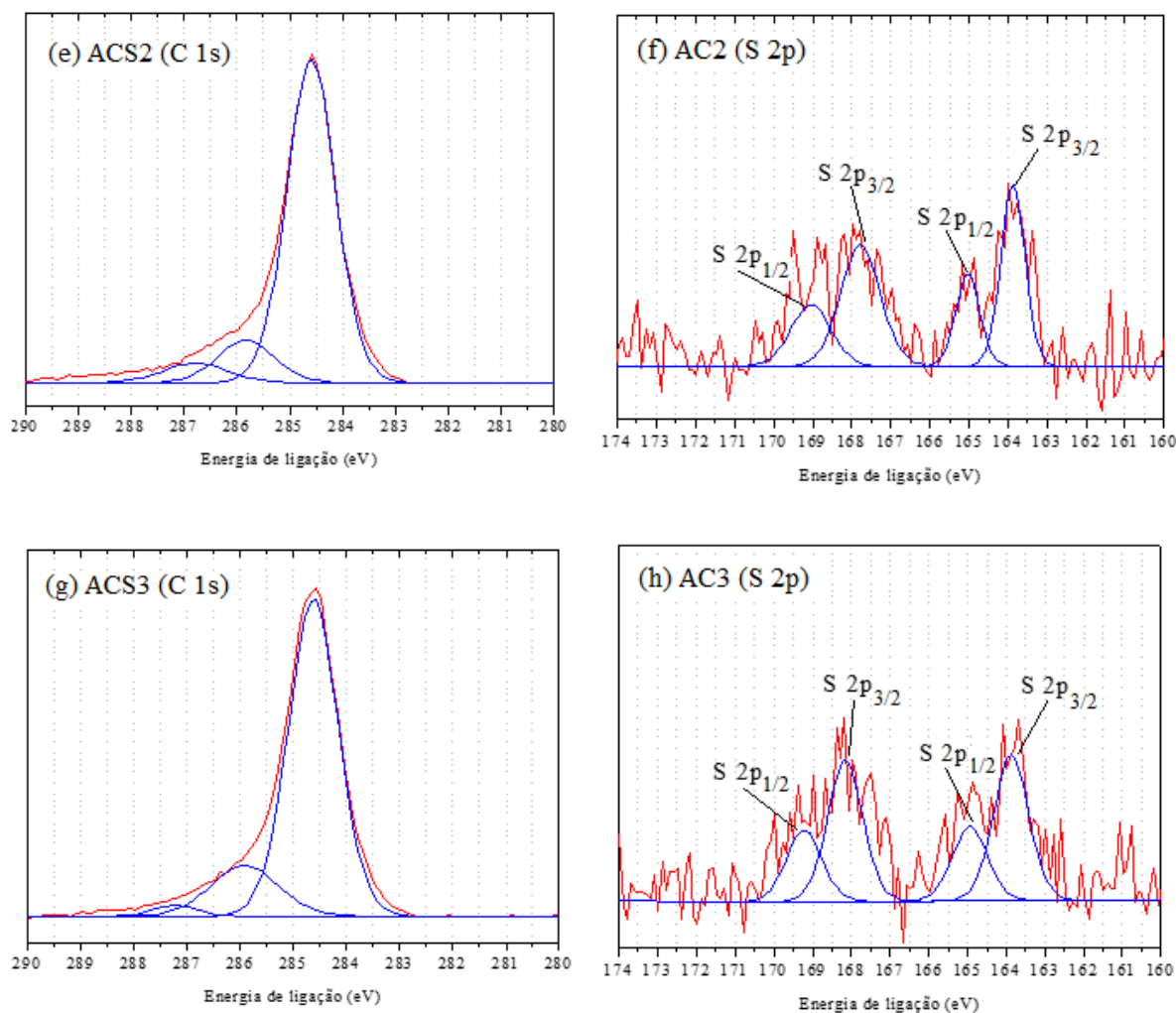


Figura 10 – Espectros de XPS de alta resolução de C 1s e S 2p (Continuação)



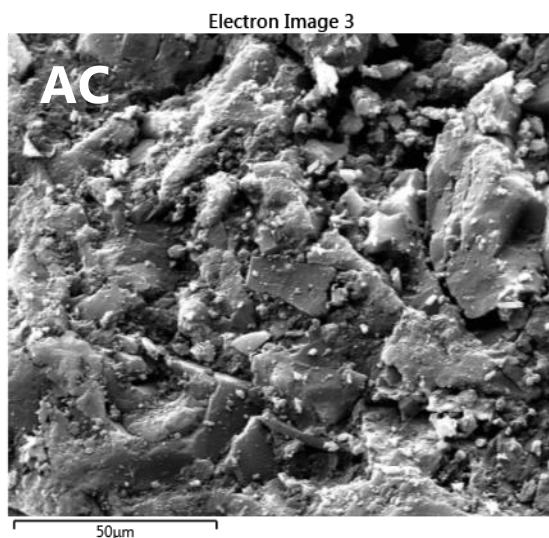
Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 11 mostra as imagens de MEV dos carbonos modificados com diferentes temperaturas. De uma visão geral, os carbonos apresentam morfologia completamente irregular, ou seja, são amorfos e com granulometria bastante grande apresentando uma pequena diferença no carbono tratado a 150 °C, ACS2, que aparentemente apresenta mais superfície disponível. Juntamente com o MEV foi realizado o mapa superficial dos elementos presentes nesses materiais, Tabela 6. Apesar de essa análise não ser quantitativa (seria necessário fazer uma calibração no equipamento antes de iniciar a análise), podemos fazer uma comparação com resultados anteriores. Os resultados de FTIR mostraram a presença de grupamentos sulfônico já no material de partida, o mesmo o que mostra na Tabela 6, porém a porcentagem mássica do

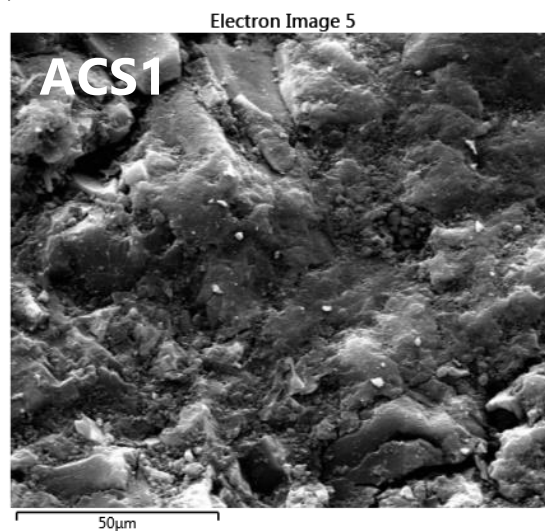
material AC é inferior aos materiais tratados com ácido sulfúrico. Houve também um aumento na presença de oxigênio o que pode também está associada a presença do grupo $-\text{SO}_3\text{H}$.

Figura 11 – Imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura dos catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3

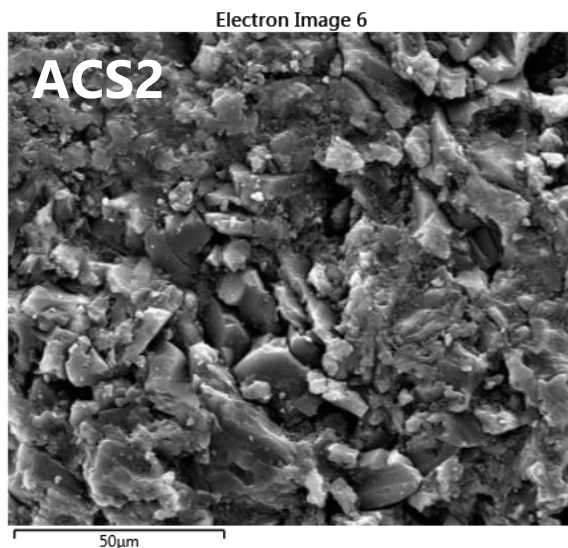
a)



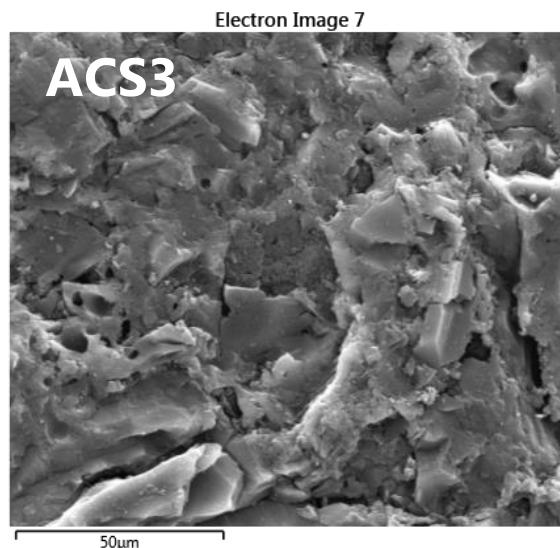
b)



c)



d)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Porcentagem mássica dos elementos presentes na superfície dos catalisadores

Elementos	AC (mássica %)	ACS1 (mássica %)	ACS2 (mássica %)	ACS3 (mássica %)
C	83,8	75,3	80,2	84,6
O	6,2	8,4	7,8	8,4
S	0,7	1,1	1,6	1,6
Si	1,3	1,5	1,0	0,6
Al	1,1	1,1	0,9	0,5
Cl	0,7	0,4	0,5	0,2
K	0,1	0,1	0,1	-

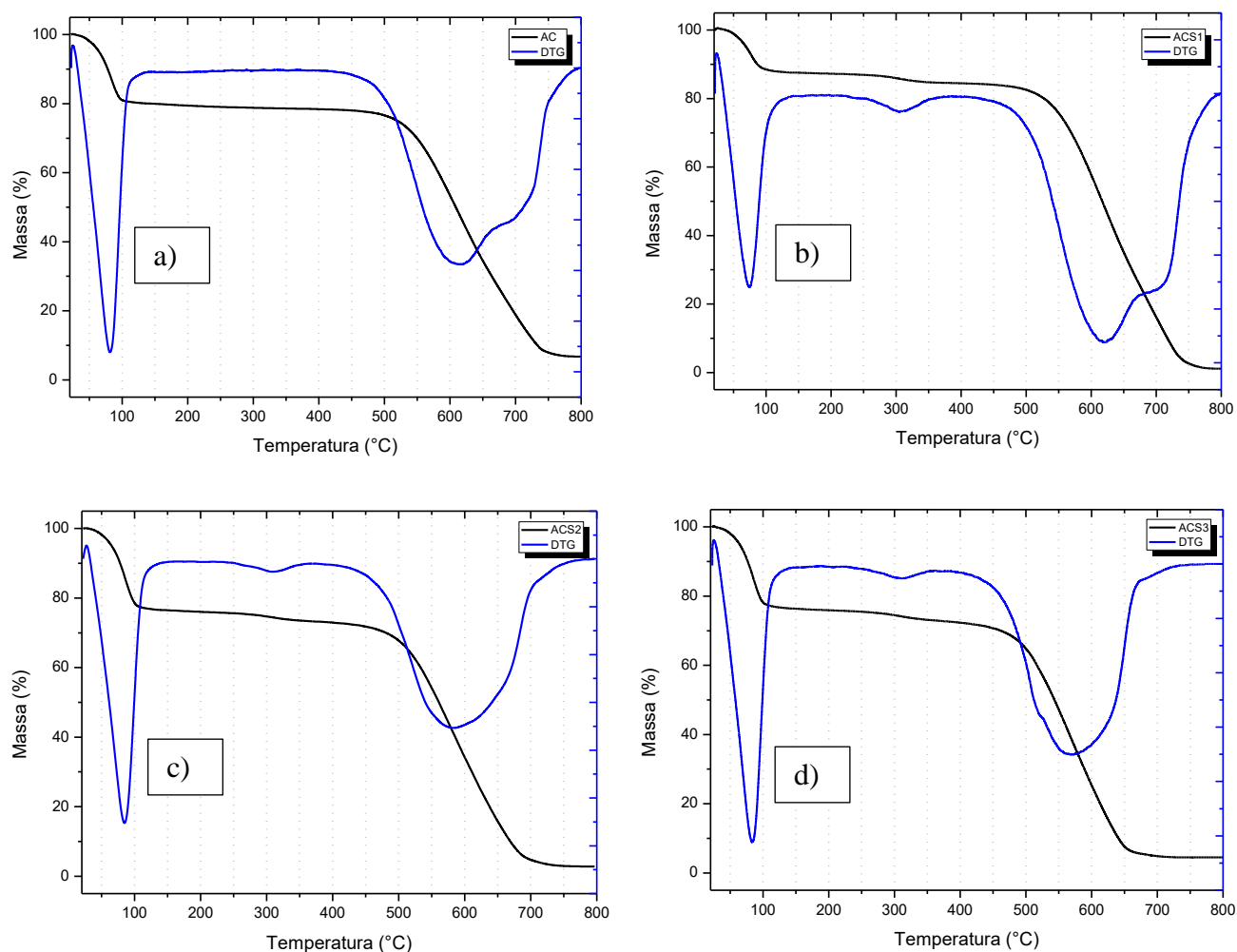
Dados obtidos por EDS

Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 12 estão presentes as curvas de perda de massa e as derivadas de cada catalisador. No geral os materiais apresentam dois patamares de perda de massa mais significante, o primeiro patamar observado é entre 0-100 °C, nessa região essa perda pode ser associada a saída de água que está fisissorvida nos poros dos materiais. O segundo patamar, entre 500 e 750 °C, por se tratar de materiais a base de carbono, saída de CO e CO₂ pela combustão quase que completa dos materiais. Esses dois patamares de perda de massa são observados em todos os carbonos, os modificados e não modificados.

No entanto, os carbonos ativados sulfonados (Figura 12 b, c, d) apresentaram perda de massa na região de aproximadamente 300 °C. Marlins et al. (2015) sintetizaram carbonos ativados incorporando grupamentos sulfônicos, proveniente do tratamento com ácido sulfúrico, e mostraram essa mesma região de perda de massa em aproximadamente 300 °C em que associaram a decomposição e dessorção de grupamentos SO₃H e PhSO₃H. Assim, podemos concluir a inserção do grupamento sulfônico nos carbonos ativados. Foi calculado a perda de massa na região em questão, em aproximadamente 300 °C, o resultado obtido foi uma porcentagem de 3,5 %, 2,9 % e 3,2 % para os carbonos ACS1, ACS2 e ACS3, respectivamente. Essa porcentagem de perda nos mostra que o material ACS1 se destaca dentre os demais, visto que, apresenta uma maior quantidade de grupamentos sulfônicos.

Figura 12 – Curvas de perda de massa e suas derivadas para cada material, (a) AC, (b) ACS1, (c) ACS2 e (d) ACS3 (Queima realizada em atmosfera oxidante)



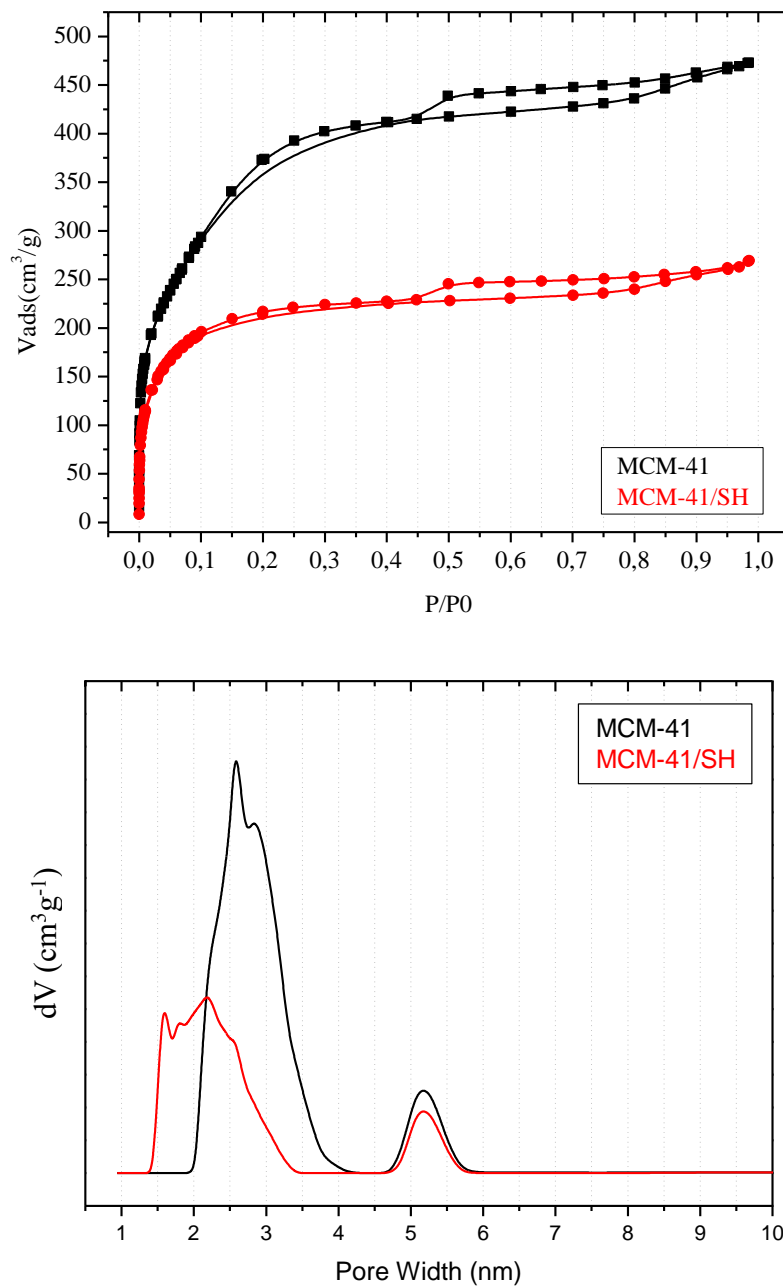
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1.2 MCM-41 funcionalizada

Na Figura 13a estão presentes as curvas de adsorção e dessorção de N_2 a $-196^\circ C$. De acordo com a IUPAC, as sílicas apresentam um tipo IV de isoterma e uma histerese do tipo H4, o que quer dizer, que os poros dos materiais não são regulares, ou seja, o diâmetro da boca do poro é diferente da espessura do canal do poro. A inserção do MPTS através da silização foi monitorada pela adsorção/dessorção de nitrogênio. Como mostra a Tabela 7, a área superficial específica teve uma diminuição de 855 para 600 m^2/g após a silização, mostrando assim, que os grupamentos $-SH$ foram de fato inseridos no material. Além do mais, esse

resultado pode ser confirmado pela Figura 13b que mostra a distribuição do tamanho de poro. Das et al. (2001) também observou a redução no diâmetro de poro da MCM 41 depois funcionalização do material com MPTS, e ainda foi observado que a estrutura mesoporosa foi mantida.

Figura 13 – Curvas de adsorção e dessorção de N_2 (a) e Distribuição do tamanho dos poros dos materiais (b)



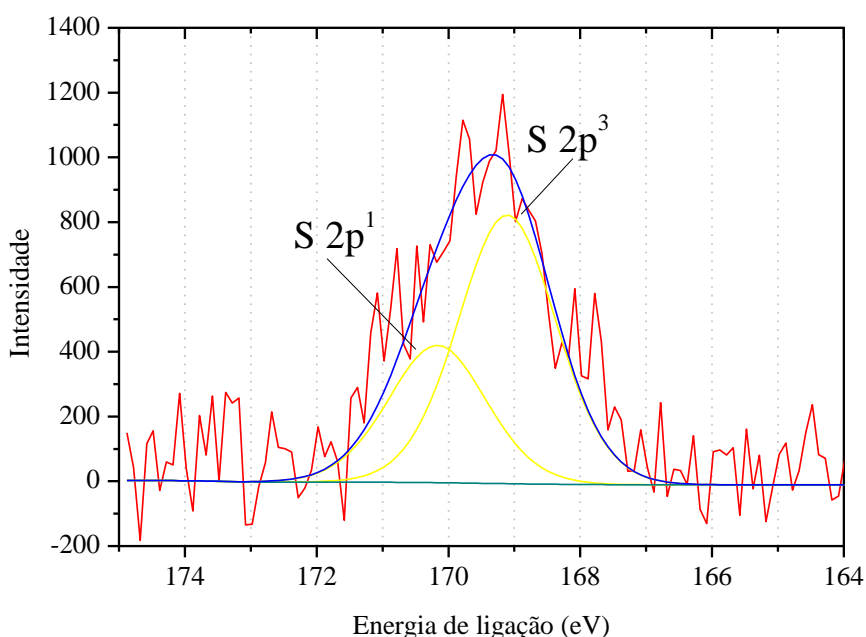
Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 – Propriedades texturais dos catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO₃H

Catalisadores	S _{BET} (m ² /g)	Volume total de poro (m ² /g)
MCM-41	855	0.709
MCM-41/ SO ₃ H	600	0.394

Fonte: Elaborada pelo autor.

A oxidação dos grupamentos tióis foram comprovadas através da espectroscopia fotoeletrônica de raio-X de alta resolução (Figura 14), onde foi possível identificar os grupamentos –SO₃H. Os picos entre 168 – 172 eV foram atribuídos a esses grupos (VALLE-VIGÓN et al, 2012; GONZÁLEZ et al, 2012), mostrando assim, que a oxidação dos grupamentos –SH foram de fato efetivadas.

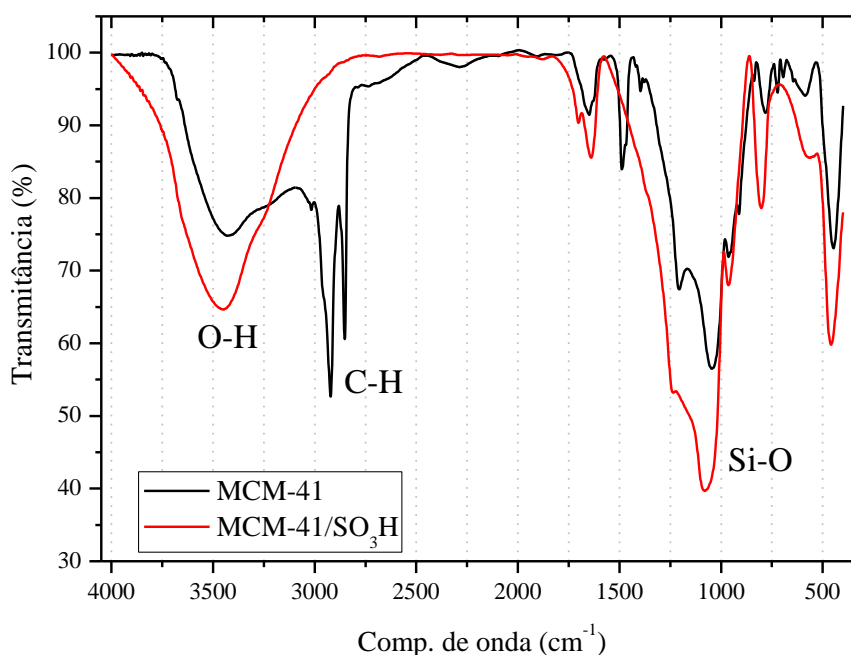
Figura 14 – Espectro de XPS de alta resolução de S 2p da MCM-41/SO₃H

Fonte: Elaborada pelo autor.

O FTIR foi realizado como caracterização adicional para o XPS e comprovando assim, a ancoragem dos grupamentos sulfônicos. Na Figura 15 podemos identificar uma banda larga em 1080 cm⁻¹ que representa a vibração ante simétrica da ligação Si-O, nesta mesma

região deveria ser possível observar o grupamento sulfônico que seria referente aos estiramentos assimétrico e simétrico $O=S=O$ e $S=O$, respectivamente. Contudo, essas ligações não são possíveis de observar devido a sobreposição da banda referente a ligação SiO_2 (CHERMAHINI et al, 2015). Em aproximadamente 970 cm^{-1} pode ser atribuído ao estiramento $Si-O-Si$, a larga banda entre 3100 e 3700 cm^{-1} é atribuído aos grupos hidroxilas provenientes de grupos silanois e da água (Kister e Roessner, 2012). A MCM-41 tal como sintetizada (Figura 15, linha preta) apresenta no interior dos seus poros o surfactante CTA^+ , assim sendo, as bandas vibracionais na região de 2900 e 1470 cm^{-1} são relativas ao estiramento $C-H$ (REYES et al, 2015).

Figura 15 – Espectro de FTIR da MCM-41 tal como sintetizada e da MCM-41/SO₃H

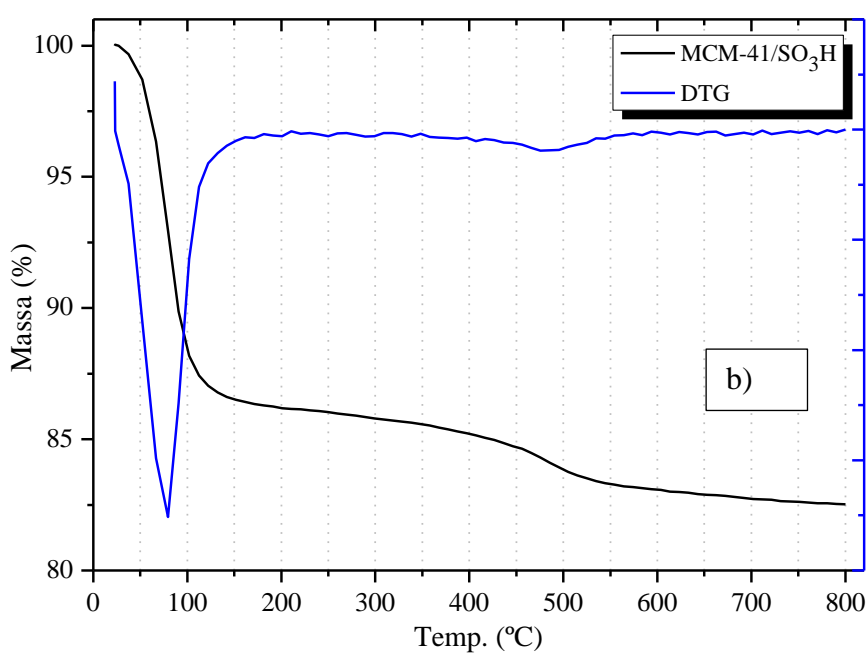
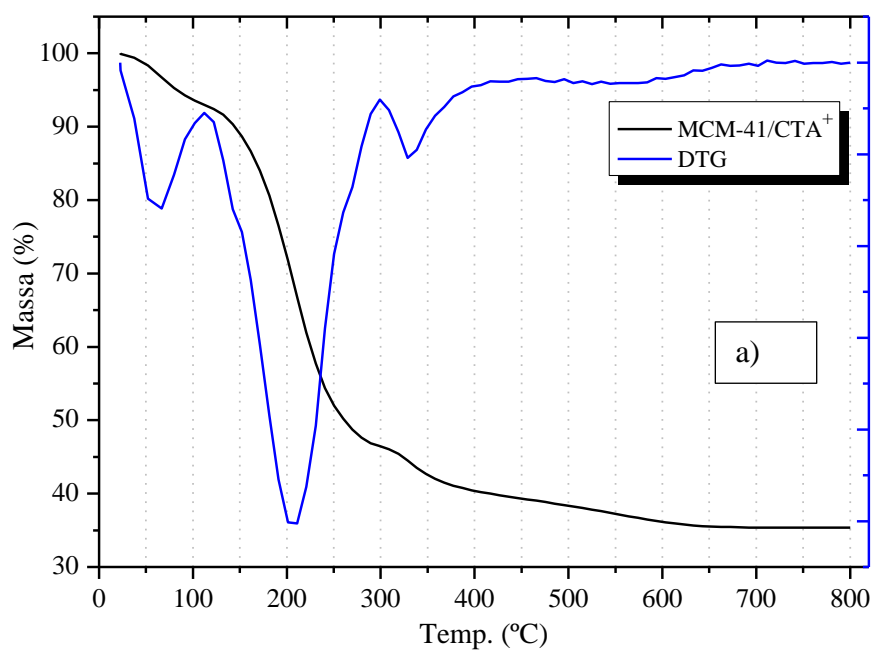


Fonte: Elaborada pelo autor.

Na Figura 16 estão presentes as análises termogravimétricas, assim como, suas derivadas das sílicas. Em ambos os materiais podemos identificar um patamar de perda de massa até 100 °C , essa região de perda é atribuída a saída de água fisissorvida nos poros dos materiais que está em conformidade com a análise de FTIR. Para a sílica tal como sintetizada (Figura 16a), a TG mostra mais patamares de perda de massa, onde até 350 °C é atribuída a saída do material orgânico proveniente do CTA^+ (DÍAZ et al, 2001). Acima desta temperatura, pode ser atribuída a condensação dos grupamentos silanois liberando assim, H_2O . Para o

material sulfonado (Figura 16b), apenas dois patamares de perda de massa são apresentados, o primeiro já comentado anteriormente e o segundo entre 150 °C e 500 °C. Das et al. (2001) atribuem essa perda a decomposição dos grupamentos sulfônicos (isso ocorre até aproximadamente 350 °C) e a saída de água devido a condensação dos grupos silanois.

Figura 16 – Análise termogravimétrica e suas derivadas a) MCM-41/CTA⁺ e b) MCM-41/SO₃H, o aquecimento foi em atmosfera inerte de N₂



Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando analisamos a morfologia dos materiais, no geral, eles não apresentam organização a longa distância conforme mostra a Figura 17a,b. Em contra partida, esse tipo de catalisador apresenta organização no arranjo dos seus poros, como pode ser confirmado na Figura 17c-f, e ainda, a funcionalização não afetou na morfologia da sílica e nem na organização dos poros.

Figura 17 – Imagens de microscopia de varredura e transmissão dos catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO₃H

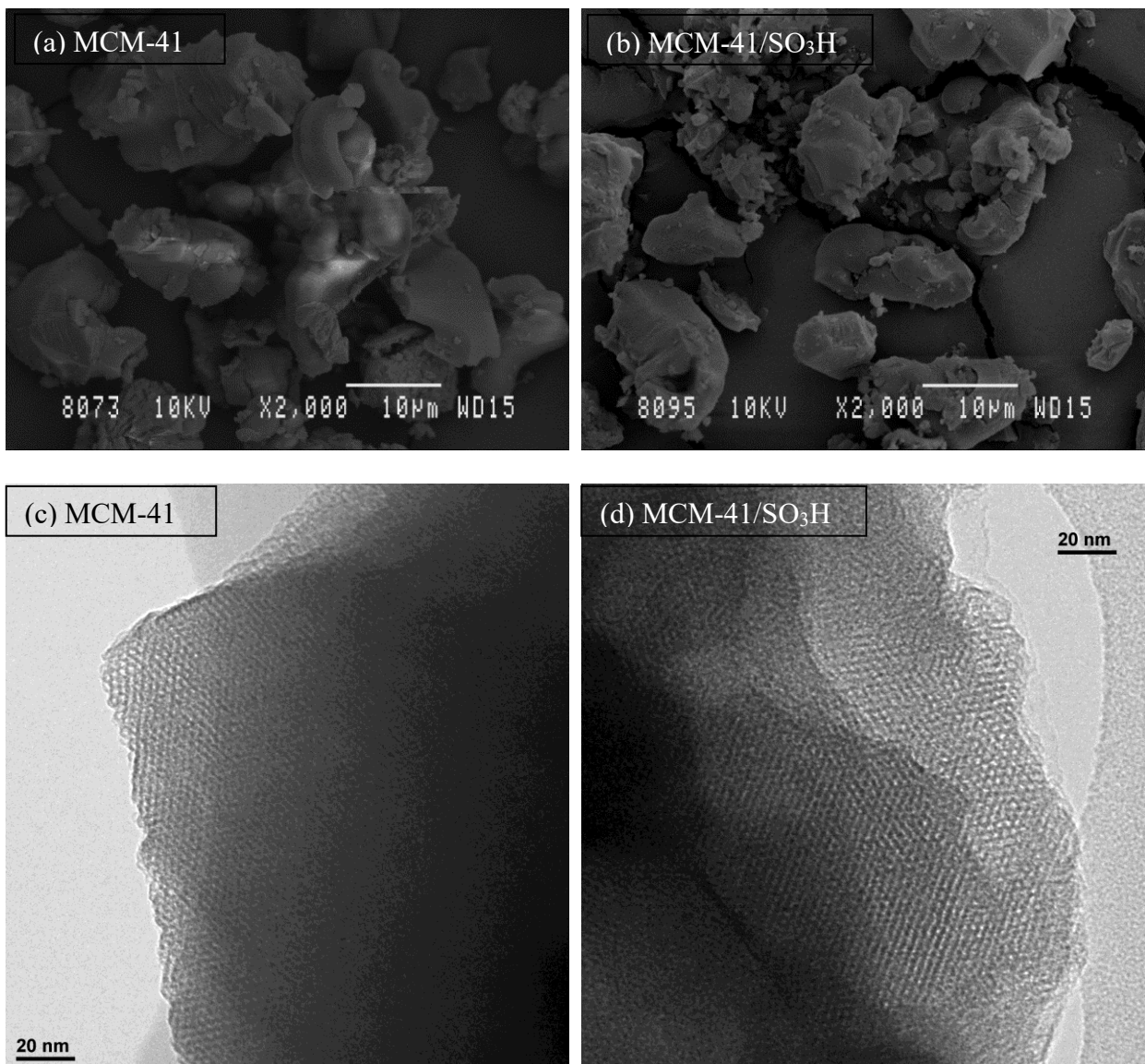
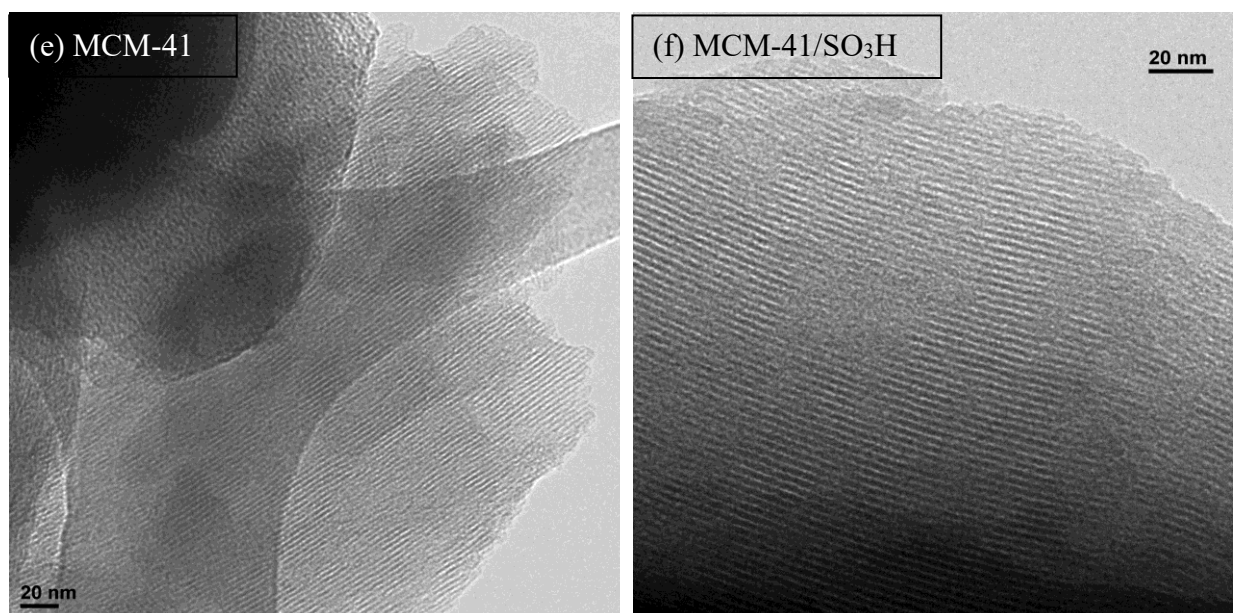


Figura 17 – Imagens de microscopia de varredura e transmissão dos catalisadores (Continuação)



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Avaliação da atividade catalítica

Nesta seção será apresentada a atividade catalítica dos catalisadores funcionalizados com ácido sulfúrico e MPTS. Os resultados foram analisados por RMN de ¹H, para isso foi feita a análise do ácido oleico e de todos os produtos da reação de esterificação (Figuras 18). Os números de cada sinal são referentes ao número de prótons existente naquela região. Na Figura 8a o sinal que fica entre 5,25-5,5 ppm pertence aos dois prótons da dupla ligação (-HC=CH-) da molécula de ácido oleico, já o sinal em aproximadamente 2,25-2,5 ppm é referente aos hidrogênios da ligação -CH₂- próximo a carbonila. Esse sinal da ligação -CH₂- foi tomado como sinal de referência nos cálculos de conversão em oleato e o sinal referente a ligação -HC=CH- foi usado para os cálculos de seletividade.

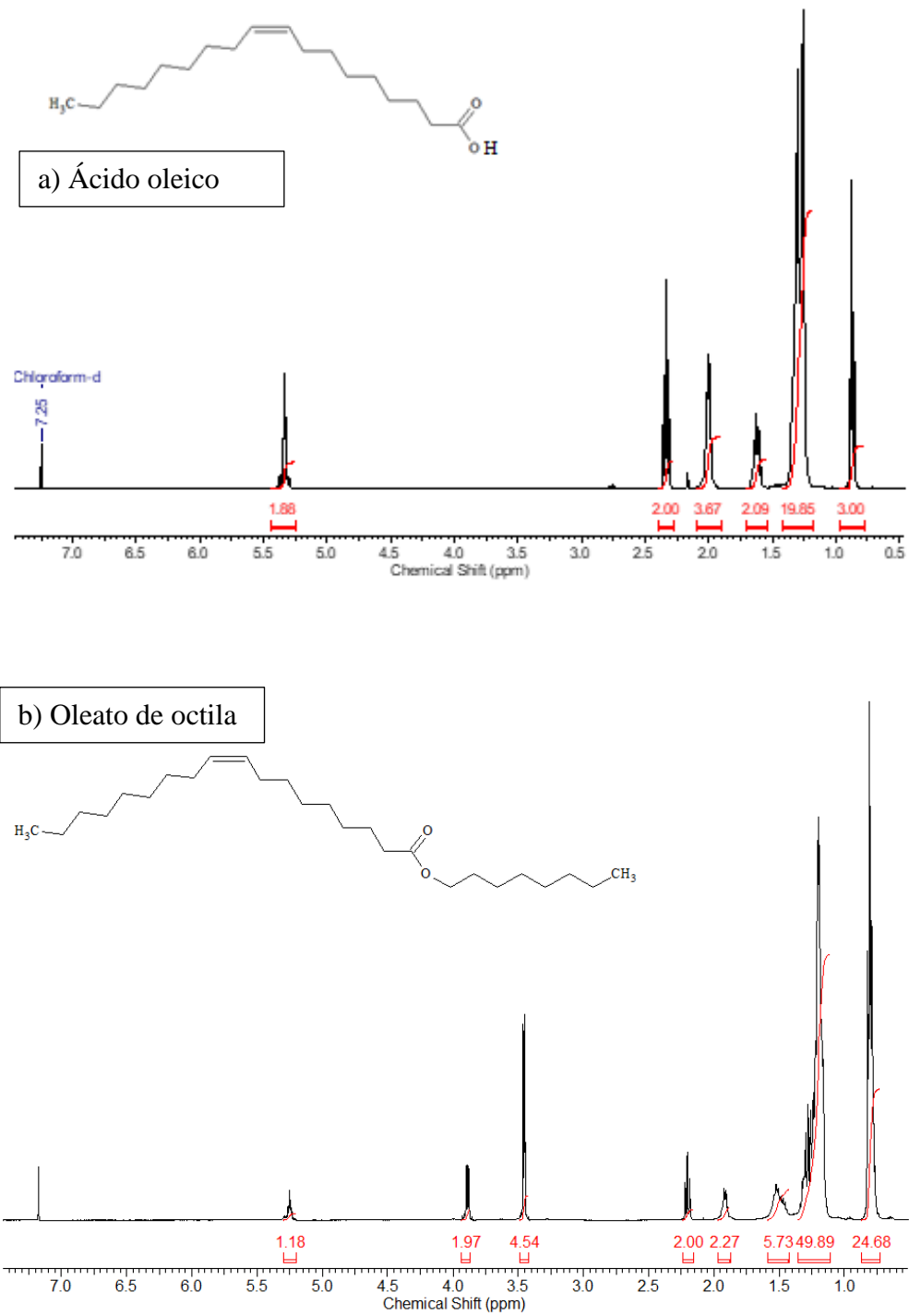
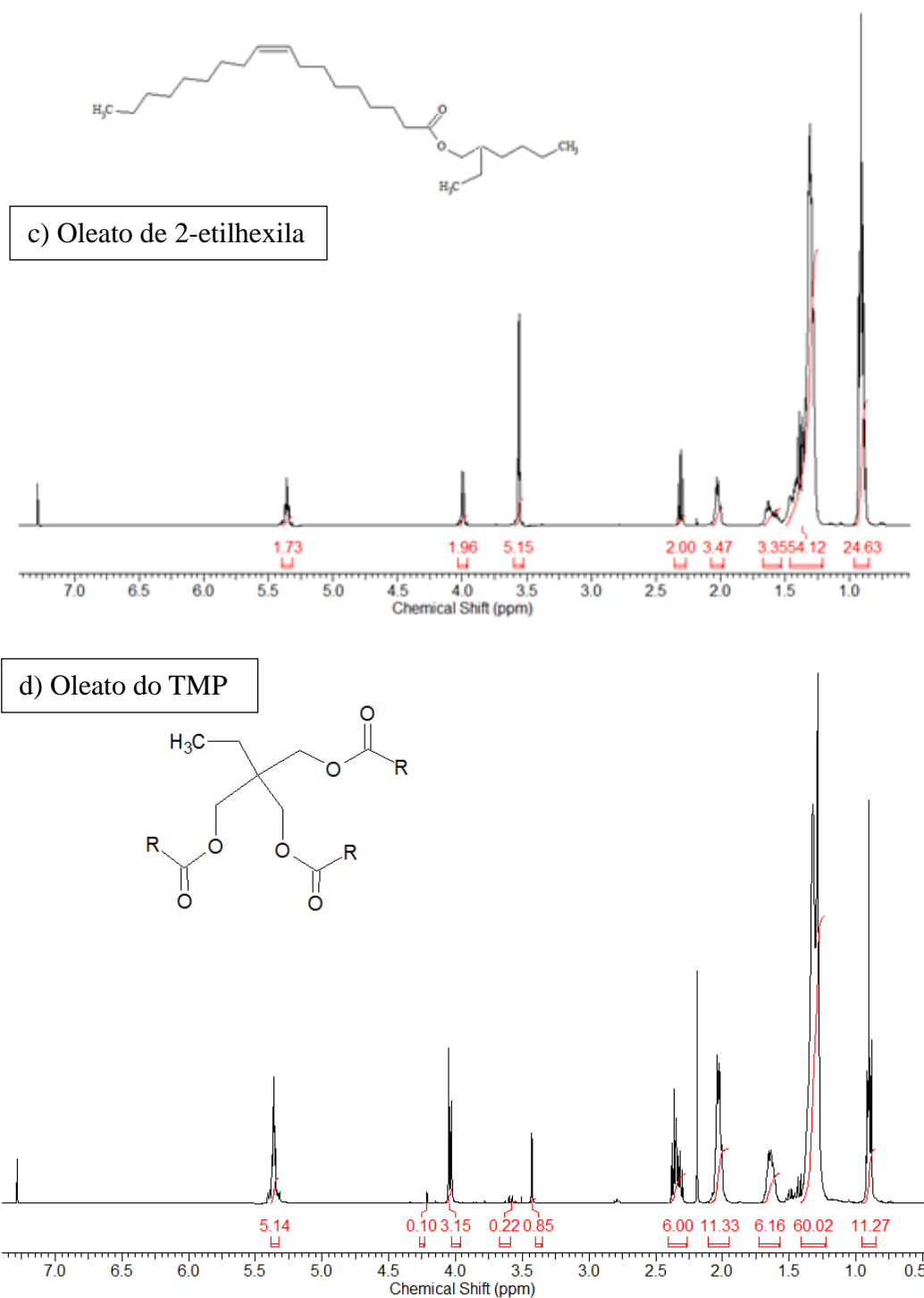
Figura 18 – RMN de ^1H do ácido oleico e dos produtos da reação de esterificação.

Figura 18 – RMN de ^1H do ácido oleico e dos produtos da reação de esterificação (Continuação)

Fonte: Elaborada pelo autor.

Quando comparamos a Figura 18a com as demais, observamos que a maioria dos sinais coincidem, com exceção dos sinais entre 2,5 a 5,25 ppm. Nas Figuras 18 b,c os sinais em aproximadamente 3,5 ppm são referente a ligação $-\text{CH}_2-$ das moléculas de álcoois octanol e 2-

etilhexanol, pois estão em excesso na reação. Na Figura 18d os sinais próximos a 3,5 ppm são referentes ao mono ou di ésteres formados da reação de esterificação. Os sinais em 4,0 ppm pertencem aos prótons do $-CH_2-$ ligado ao oxigênio ao lado dos ésteres formados (moléculas estão ilustradas nas Figuras 18).

4.2.1 Catalisadores à base de carbono

Os resultados do acompanhamento da conversão com o tempo e a seletividade, para a formação de ésteres, dos catalisadores à base de carbono são apresentados na Figura 19 e 20. Observando o comportamento da reação de esterificação sem a ação do catalisador, nota-se que, obteve conversões equivalentes quando utilizado o carbono sem modificação (AC), sugerindo assim, que praticamente não houve interferência catalítica na conversão do ácido oleico. Já para os resultados de conversão, quando utilizado os monos álcoois (octanol e 2-etilhexanol) e os catalisadores modificados (ACS1, ACS2 e ACS3), esses últimos, mostraram-se bastante promissores com valores próximos de 100 % e seletividade próximo a 80 % e 90 % com 6 h de reação. Quando o octanol foi utilizado os catalisadores não apresentaram diferença entre eles, porém, ao utilizar um álcool com ramificação pode-se diferenciá-los. A diferença foi mais significativa ao utilizar com o álcool o TMP, mostrando que o catalisador ACS1 obteve melhor performance e mais seletivo frente a esta reação (conversão ~70 % e seletividade ~60 % para o trioleato do TMP). O ACS3 apresentou o pior desempenho, sendo notado desde a reação com álcool 2-etilhexanol. Na terceira reação (com o TMP) o catalisador praticamente não apresentou atividade, com conversões em trioleato do TMP baixíssimas.

Figura 19 – Curvas de conversão ao longo do tempo das reações de esterificação para os catalisadores à base de carbono (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C)

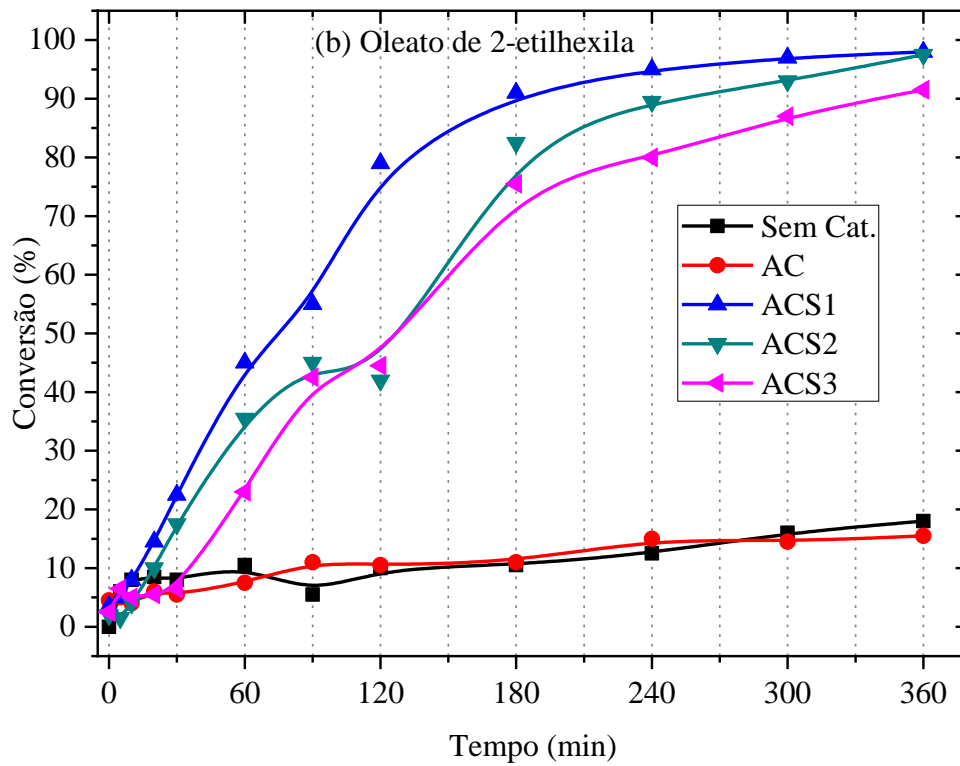
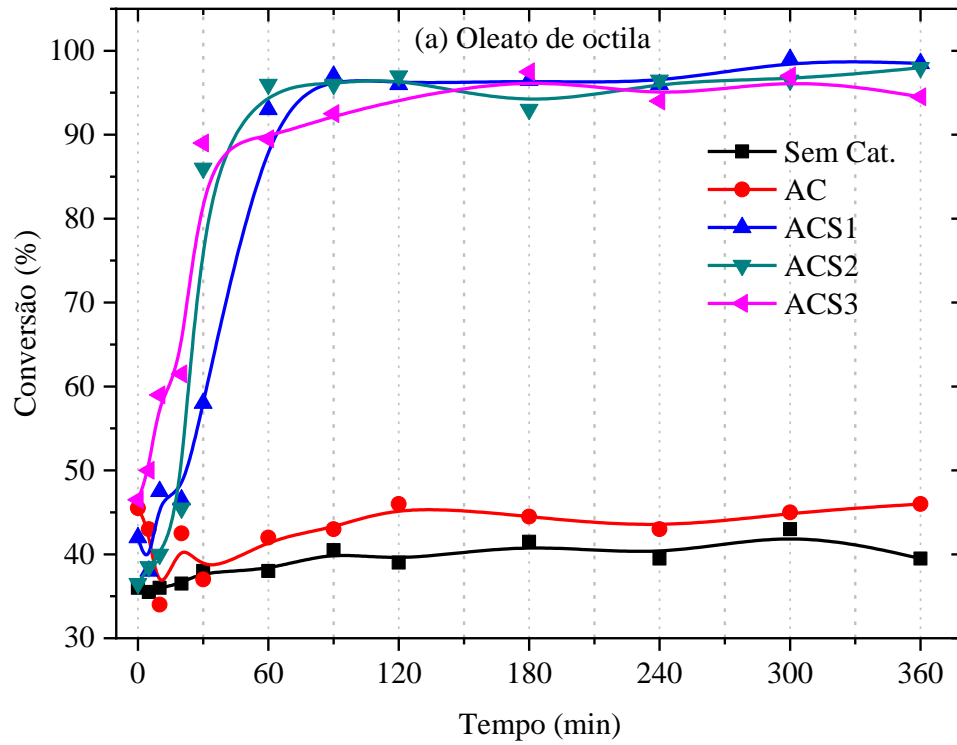
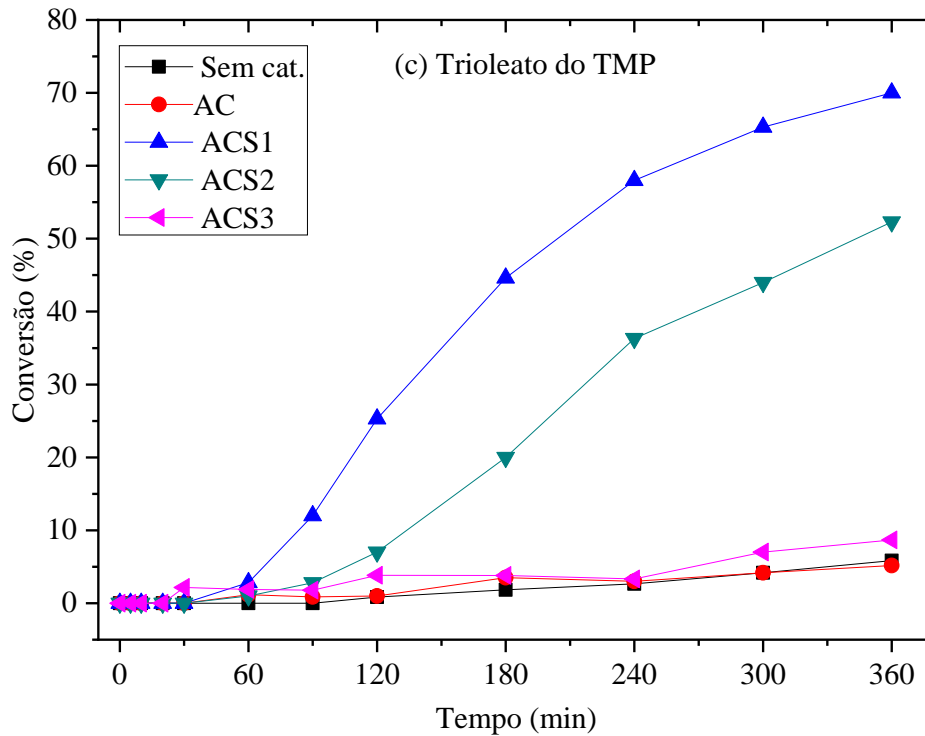
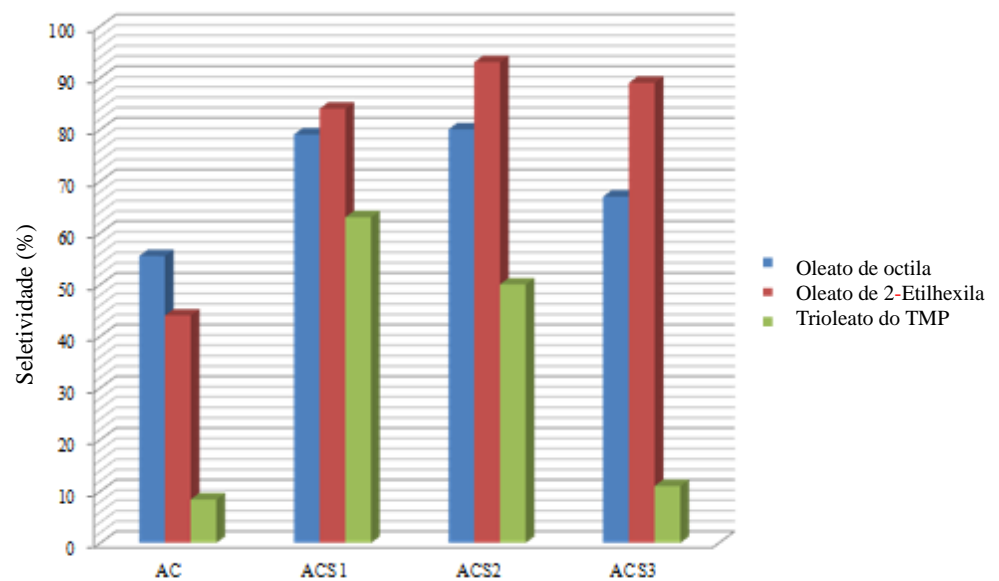


Figura 19 – Curvas de conversão ao longo do tempo das reações de esterificação para os catalisadores à base de carbono (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C) (Continuação)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 – Seletividade dos catalisadores a base de carbono para os ésteres de Oleato (com 6 h de reação)



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.2 Catalisadores à base de sílica

Para os catalisadores à base de sílicas os resultados da conversão ao longo do tempo estão apresentados na Figura 21. Assim como os catalisadores à base de carbono, a MCM-41/SO₃H apresentou excelente desempenho frente a reação de esterificação quando utilizado os monos álcoois com conversões próximas a 100 % e uma boa seletividade (75 %), Figura 22. A atividade catalítica é menor na tentativa de obtenção do trioleato do TMP atingindo conversão próxima a 35 %. Díaz et al. (2001 e 2005) alcançaram conversões próxima a 90 %, contudo esse resultado é na obtenção do mono éster e com um tempo, superior ao utilizado neste trabalho, de reação de 24 h

Entretanto, a reação de esterificação de ácidos graxos é bastante comum utilizando álcoois com cadeia carbônica curtas e lineares (ex.: metanol ou etanol). O aumento no tamanho da cadeia do álcool pode acarretar alguns efeitos na reação de esterificação, tais como, a diminuição na nucleofilicidade do álcool e criando impedimentos estéricos na molécula (SABOYA et al, 2016). Esses efeitos explicaria a diminuição na atividade catalítica dos catalisadores frente a reação utilizando o TMP.

Figura 21 – Acompanhamento da conversão ao longo do tempo para os catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO₃H (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C)

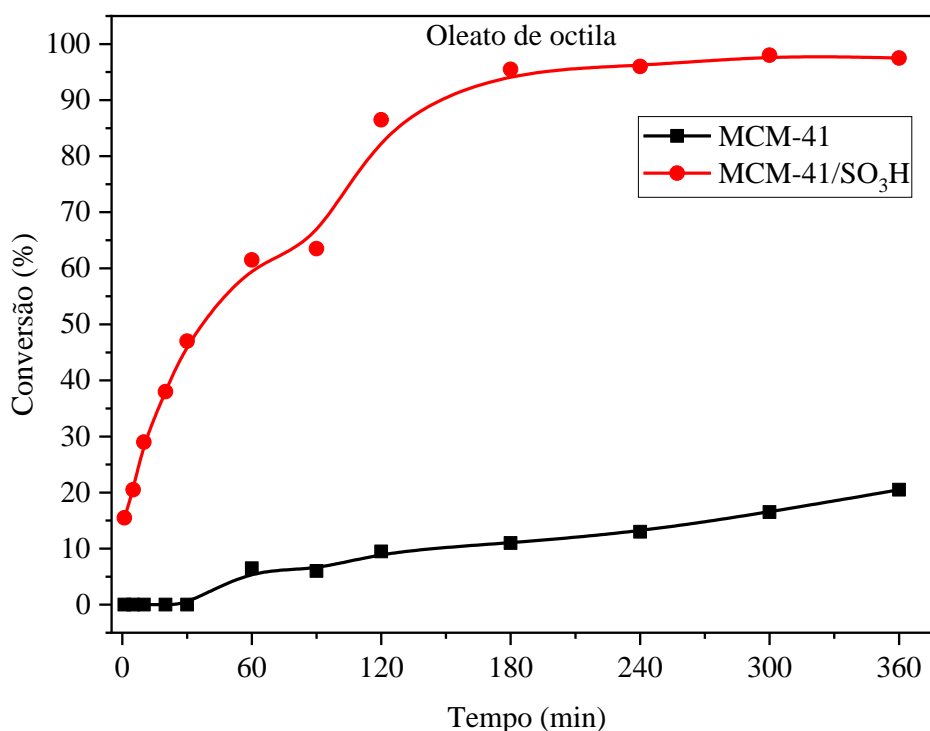
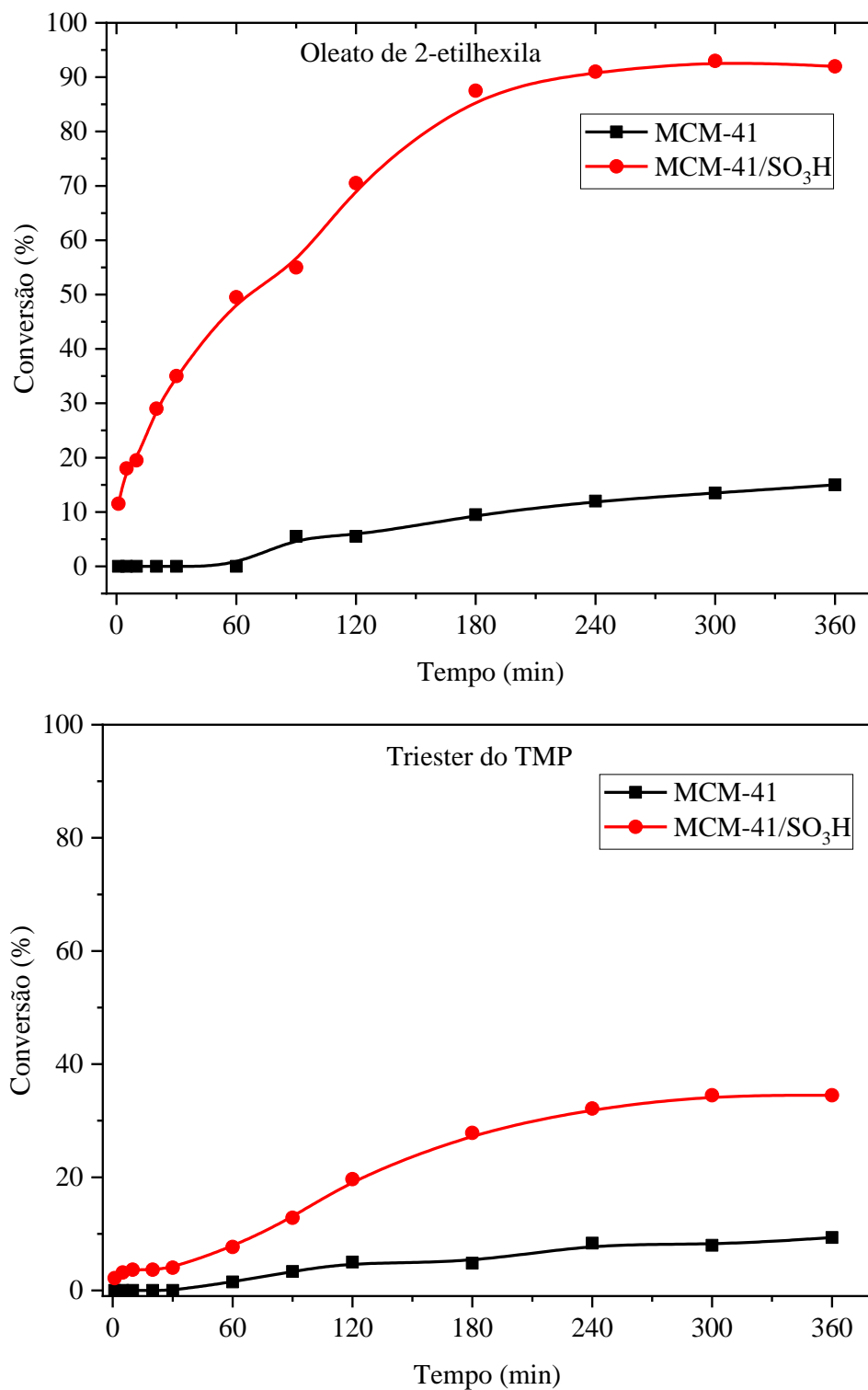
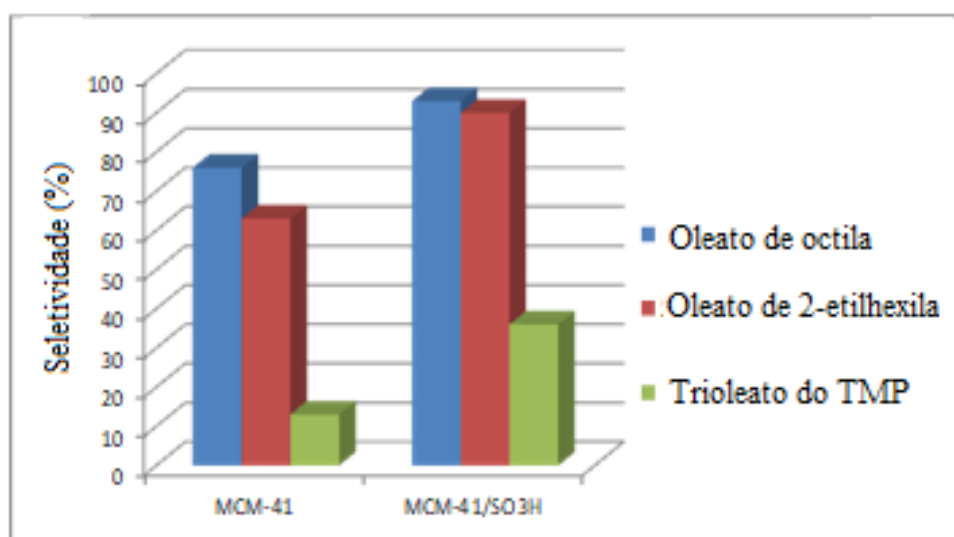


Figura 21 – Acompanhamento da conversão ao longo do tempo para os catalisadores MCM-41 e MCM-41/SO₃H (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 6 h; 90 °C) (Continuação)



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Seletividade na conversão de ésteres de Oleato da sílica mesoporosa MCM-41/SO₃H (com 6 h de reação)



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2.3 Avaliação da estabilidade

O teste de estabilidade catalítica foi realizado através da reutilização dos materiais (um total de 4 ciclos) frente a reação de esterificação (Figuras 23 e 24). Obtido os resultados das conversões ao longo do tempo foi decidido que o tempo de reação para esta avaliação seria de 3 h e as demais condições reacionais seriam mantidas. O tempo de 3 horas foi definido devido a boa performance dos catalisadores à base de carbono ao fim de 6 h de reação, apresentando valores de conversões muito próximas (para os resultados usando os monos álcoois). Numa tentativa de diferenciá-los, o tem de 3 h para as reações de estabilidade foi definido.

4.2.3.1 Carbonos ativados

Na Figura 23 estão presentes os resultados para os materiais a base de carbono. Como observado, os catalisadores têm excelentes conversões iniciais, chegando a quase 100 % em oleato de octila, e próximo a isso, quando utilizado o álcool 2-etilhexanol. Já mencionado

anteriormente, o ACS1 mostrou melhor desempenho que os demais catalisadores. Quanto na obtenção do trioleato do TMP, os catalisadores obtiveram diferenças significativas em suas conversões iniciais, com valores bem inferiores aos apresentados com os monos álcoois (aproximadamente 45 %). O ACS1 se destacou como melhor catalisador. Porém, após a reutilização deles frente à todas as reações, a conversão cai significativamente mostrando que os catalisadores não são estáveis quando reutilizados. No terceiro e quarto uso praticamente não se é notado a interferência dos catalisadores, com valores muito próximo ao obtido com o carbono sem nenhuma modificação. Essa queda na atividade pode ser devida a lixiviação dos grupamentos sulfônicos e/ou por deposição de carbono na superfície dos materiais, impedindo assim, o acesso aos sítios ativos.

Figura 23 – Estabilidade catalítica para os catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3 (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 3 h; 90 °C)

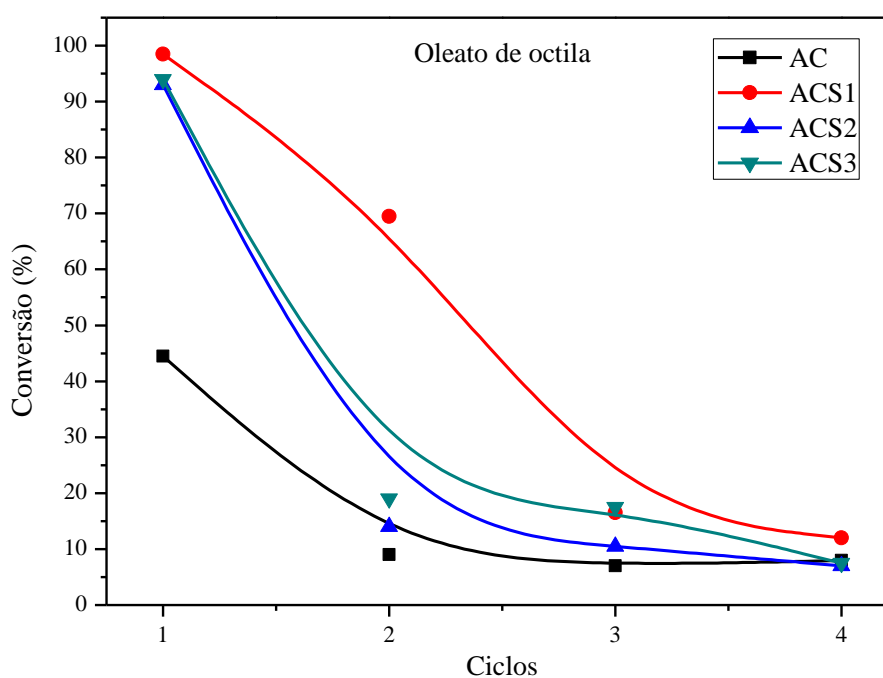
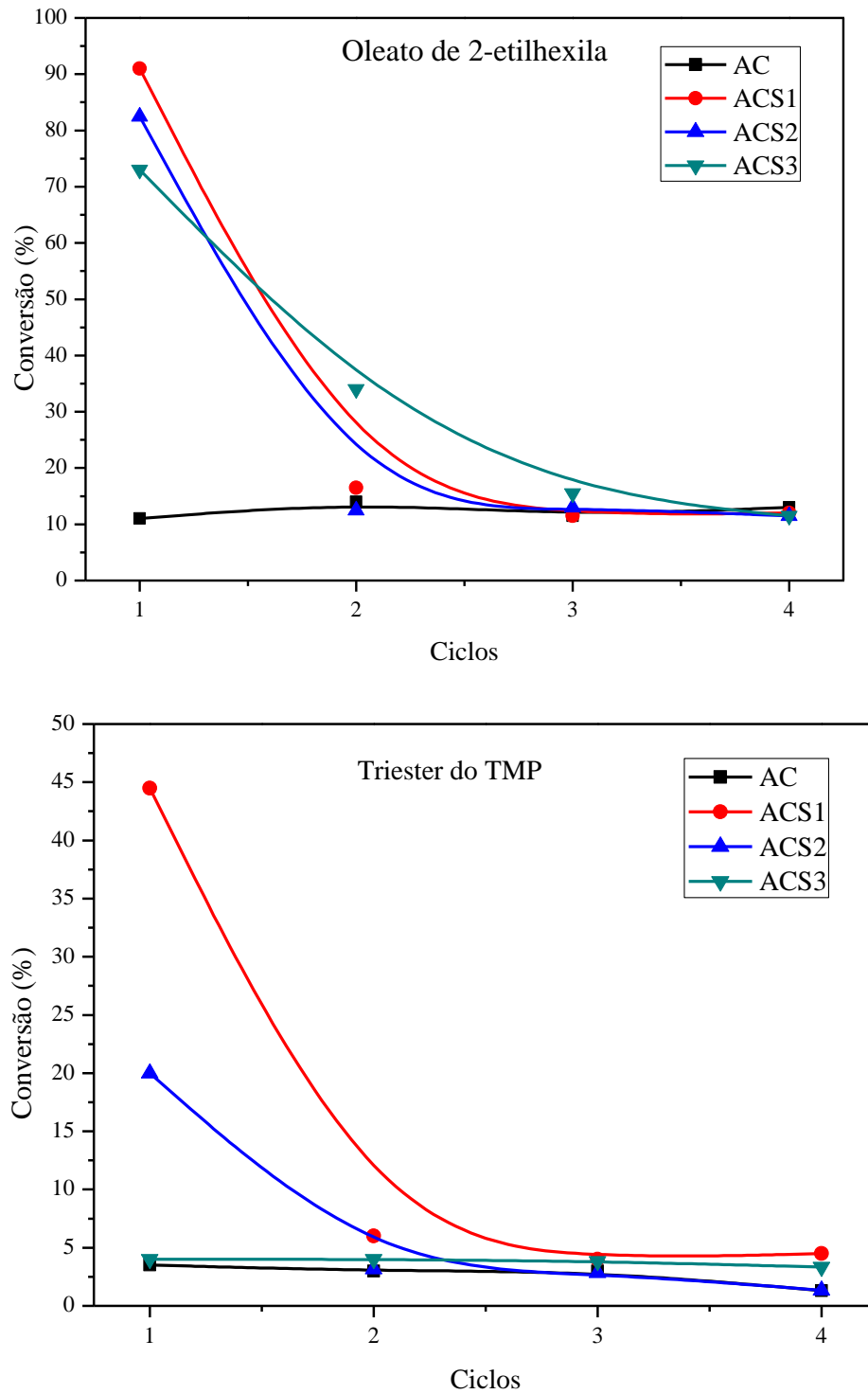


Figura 23 – Estabilidade catalítica para os catalisadores AC, ACS1, ACS2 e ACS3 (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 3 h; 90 °C) (Continuação)



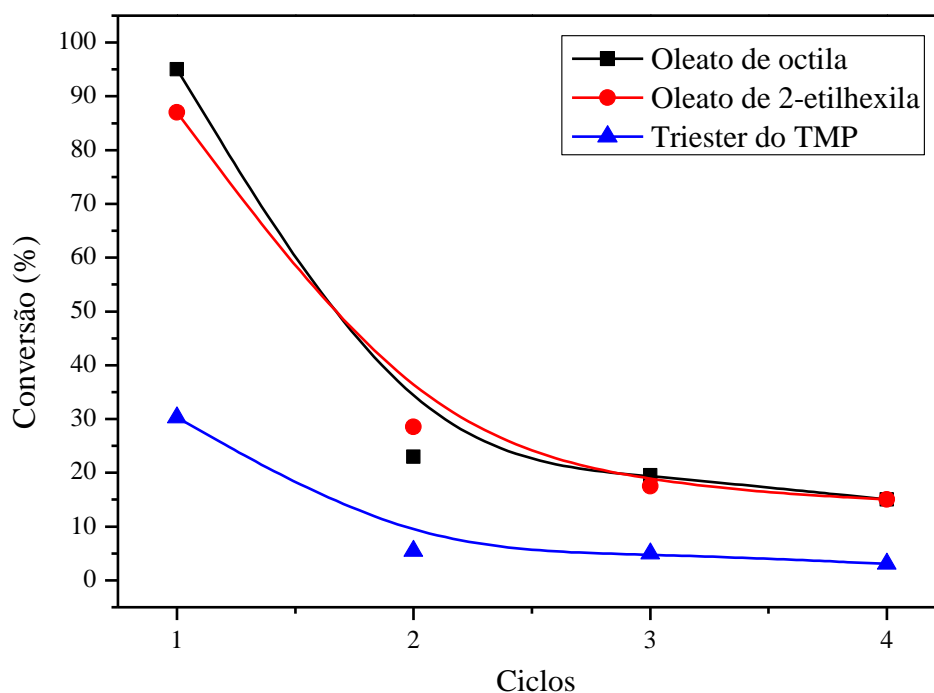
Fonte: Elaborado pelo autor.

Para tentar solucionar a perda de atividade catalítica, pensou-se numa maneira de reativação dos sítios. Então, foi realizada uma nova lavagem com o catalisador que mostrou melhor desempenho inicial, o ACS1, com solução de 1 M de H_2SO_4 . O catalisador ACS1 foi reutilizado na reação esterificação do ácido oleico com o octanol, o produto desta reação foi avaliado por teste de acidez. O ACS1 foi lavado após ter passado por 4 ciclos, e mesmo assim, apresentou conversão do ácido oleico de 84 % no seu 5º uso. Foi então realizado uma sexta reutilização e novamente mostrou bom resultado com valor de conversão de 80 %, mostrando que o trabalho de reativação do catalisador foi eficiente.

4.2.3.2 *Sílica*

Fazendo uma avaliação geral dos catalisadores, tanto os carbonos ativados quanto a sílica, possuem excelentes conversões iniciais nas reações utilizando os monos álcoois (octanol e 2-etilhexanol) (Figuras 23 e 24). No que diz respeito a obtenção do triéster do TMP, podemos observar diferenças significantes quanto a atividade catalítica iniciais dos catalisadores. O ACS1 mostrou melhor desempenho frente a essa reação, chegando à conversão de 45 % do ácido oleico, aproximadamente, e a MCM-41/ SO_3H em apenas 30 %. Porém, quanto a estabilidade catalítica ambos os catalisadores estão na mesma condição, seguem desativando. Conforme mostra a Tabela 8 (dados obtidos por XPS dos catalisadores após uso), a causa da desativação dos materiais suportados em carbono ativado é devida a lixiviação dos sítios ativos para o meio reacional, já para o catalisador MCM-41/ SO_3H além da lixiviação o material sofre uma deposição de carbono na superfície do material impossibilitando assim, o acesso aos sítios ativos.

Figura 24 – Estabilidade catalítica para o catalisador MCM-41/SO₃H (razão molar AO/mono álcool – 1/4; razão molar AO/TMP – 4/1; 4 % de cat.; 3 h; 90 °C)



Fonte: Elaborado pelo autor.

Tabela 8 – Porcentagem atômica dos elementos presentes na superfície dos materiais

Elementos Materiais	Sem uso (%)				Após 4 ciclos (%)			
	S	C	O	Si	S	C	O	Si
AC	0,21	93,0	6,5	-	0,21	92,5	7,75	0,1
ACS1	0,56	91,6	7,3	-	0,3	91,6	7,92	0,1
ACS2	0,32	92,6	6,5	-	0,25	90,18	10,47	0,1
ACS3	0,40	92,2	6,8	-	0,26	90,5	9,23	0,09
MCM-41	0.14	3.5	63.0	33.0	0.12	25	50	24
MCM-41/SO ₃ H	0.58	6.0	62.0	31.0	0.34	37.0	42.0	19.0

* Dados obtidos por XPS.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5 CONCLUSÃO

Conclui-se desta pesquisa que:

- A modificação dos carbonos ativados com ácido sulfúrico foi bem-sucedida, e caracterizada por diferentes análises. A Fisissorção de N₂ mostrou que o tratamento com o ácido sulfúrico não interferiu significativamente na estrutura dos carbonos, assim como, na morfologia. Já as análises de FTIR, XPS mostraram a incorporação dos grupamentos sulfônicos, através de vibrações de ligações e energia de ligação, respectivamente. A TG dos catalisadores modificados mostrou uma região de perda de massa a mais do que o AC;
- A síntese da MCM-41 foi bem-sucedida e sua posterior funcionalização com MPTS, assim como, a oxidação com o H₂O₂. As diferentes técnicas empregadas para a caracterização deste material mostraram que a silalização e oxidação foram realizados. A Fisissorção como forma de comprovação inicial da silalização, mostrou a diminuição da área superficial, em consequência na diminuição do tamanho dos poros. O XPS foi utilizado na comprovação da oxidação dos grupamentos tióis;
- Todos os catalisadores foram aplicados na reação de esterificação e foi comprovada a excelente atividade catalítica de todos os materiais. Os catalisadores empregados na reação com os monos álcoois mostraram desempenho (conversão ~100 %) e seletividade (~70 – 80 %) bastante promissores;
- Na obtenção do trioleato do TMP, o ACS1 foi o catalisador que mostrou melhor desempenho (~70 % para a reação com 6 h de duração). Provavelmente, o impedimento estérico e a diminuição na nucleofilicidade com o aumento da cadeia e aumento na ramificação interferiram para que a atividade catalítica diminuísse;
- Comparando os catalisadores modificados com os não modificados, percebeu-se a eficiência catalítica na funcionalização deles. As diferenças

significativas na conversão do ácido oleico foi a comprovação que os grupamentos sulfônicos foram incorporados nos suportes;

- A estabilidade catalítica frente a sucessivos usos, mostrou que os catalisadores perderam atividade conforme eram reutilizados na reação de esterificação. Os resultados de XPS após o uso dos materiais apresentou que carbono foi depositado na superfície e também que a quantidade de enxofre sofreu uma redução significativa, resultando na diminuição da atividade catalítica após vários usos.

REFERÊNCIAS

- ARAÚJO, J.A.; CRUZ, F.T.; CRUZ, I.H.; CARDOSO, D.; Encapsulation of polymers in CTA-MCM-41 via microemulsion, **Micropor. Mesopor. Mat.** 180, p. 14-21, 2013.
- BART, J. C. J.; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. **Biolubricants: Science and technology.** Cambridge CB2 1TN: Woodhead Publishing Limited, 2013.
- BLIN, J. L.; SU, B.-L.; Tailoring Pore Size of Ordered Mesoporous Silicas Using One or Two Organic Auxiliaries as Expanders. **Langmuir.** 18, p. 5303-5308, 2002.
- BORREGO, T.; ANDRADE, M.; PINTO, M.L.; SILVA, A.R.; CARVALHO, A.P.; ROCHA, J.; FREIRE, C.; PIRES, J.; Physicochemical characterization of silylated functionalized materials, **Journal of Colloid and Interface Science.** 344, p. 603–610, 2010.
- CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; BALTANÁS, M.A. Lubricants from chemically modified vegetable oils. **Bioresource Technology.** 101, p. 245–254, 2010.
- CHERMAHINI, A.N.; OMRAN, M.K.; DABBAGH, H.A.; MOHAMMADNEZHAD, G.; TEIMOURI, A.; Application of a functionalized mesoporous silica catalyst to the synthesis of tetrazoles, **New J. Chem.** 39, p. 4814-4820, 2015.
- DAS, D.; LEE, J-F; CHENG, S.; Sulfonic acid functionalized mesoporous MCM-41 silica as a convenient catalyst for Bisphenol-A synthesis, **Chem. Commun.** 21, p. 2178–2179, 2001.
- DÍAZ, I.; MOHINO, F.; BLASCO, T.; SASTRE, E.; PÉREZ-PARIENTE, J.; Influence of the alkyl chain length of HSO₃-R-MCM-41 on the esterification of glycerol with fatty acids, **Microporous and Mesoporous Materials,** 80, p. 33–42, 2005.
- FREITAS, C.; PENTEADO, M. **Biodiesel: Energia do Futuro.** 1.^a ed. São Paulo: Letra Boreal, 2006.
- GALÁN, J.M.J.; ALBERO, A.S.; ALBERO, S.A.; REINOSO, F.R. Synthesis of activated carbon with highly developed “mesoporosity”. **Micro and Meso Materials.** 117, 2009.
- GALLO, J.M.R.; ALAMILLO, R.; DUMESIC, J.A. Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural. **Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.** 422, p. 13–17, 2016
- GAO, Z.; TANG, S.; CUI, X.; TIAN, S.; ZHANG, M. Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid. **Fuel.** 140, p. 669–676, 2015.

GARCÉS, R.; MARTÍNEZ-FORCE, E.; SALAS, J. J. Vegetable oil basestocks for lubricants. **Grasas y aceites**, 62 (1), p. 21-28, 2011.

GIERSZAL, K.P.; JARONIEC, M. Carbons with Extremely Large Volume of Uniform Mesopores Synthesized by Carbonization of Phenolic Resin Film Formed on Colloidal Silica Template. **J. Am. Chem. Soc.** 128, 10026, 2006.

GOMES, H.T.; MIRANDA, S.M.; SAMPAIO, FIGUEIREDO, J.L.; SILVA, A.M.T.; FARIA, J.L. The role of activated carbons functionalized with thiol and sulfonic acid groups in catalytic wet peroxide oxidation. **App. Cat. B: Env.** 106, p. 390-397, 2011.

GOMES, S.V.; LIMA, A.A.T.; REZENDE, J.; **Biodiesel: Uma nova fonte em potência produtivo e econômico.** XXVIII Encontro nacional de engenharia de produção. ENEGEP. Rio de Janeiro, RJ, 2008.

GONÇALVES, M.; MANTOVANI, M.; CARVALHO, W. A.; RODRIGUES, R.; MANDELLI, D.; SILVESTRE-ALBERO, J. Biodiesel wastes: An abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction. **Chemical Engineering Journal**. 256, p. 468-474, 2014.

GONZÁLEZ, M.D.; CESTEROS, Y.; LLORCA, J.; SALAGRE, P.; Boosted selectivity toward high glycerol tertiary butyl ethers by microwave-assisted sulfonic acid-functionalization of SBA-15 and beta zeolite, **Journal of Catalysis**, 290, p. 202-209, 2012.

HOFFMANN, F.; CORNELIUS, M.; MORELL, J.; FROBA, M. Silica-Based mesoporous organic-inorganic hybrid materials. **Angew Chem. Int.** 45, p. 3216-3251, 2006.

HUANG, Y.; CHAO, P.Y.; CHENG, T.Y.; HO, Y.; LIN, C.T.; HSU, H.Y.; WONG, J.J.; TSAI, T.C.; Design of sulfonated mesoporous silica catalyst for fructose dehydration guided by difructose anhydride intermediate incorporated reaction network, **Chemical Engineering Journal**, 283, p. 778–788, 2016.

ÍAZ, I.; MÁRQUEZ-ALVAREZ, C.; MOHINO, F.; PÉREZ-PARIENTE, J.; SASTRE, E.; A novel synthesis route of well ordered, sulfúric-bearing MCM-41 catalysts involving mixture of neutral and cationic surfactants, **Micropor. Mesopor. Mat.** 44-45, p. 295-302, 2001.

KISTER, O.; ROESSNER, F.; Synthesis and characterization of mesoporous and amorphous silica modified with silica-organo-sulfogroups, **J. Porous Mater.** 19, p. 119–131, 2012.

KITANO, M.; ARAI, K.; KODAMA, A.; KOUSAKA, T.; NAKAJIMA, K.; HAYASHI, S.; HARA, M. Preparation of a sulfonated porous carbon catalyst with high specific surface area, **Catal. Lett.** 131, p. 242-249, 2009.

LIU, Ya; CHEN, J.; YAO, J.; YONG LU; ZHANG, L.; LIU, X.; Preparation and properties of sulfonated carbon-silica composites from sucrose dispersed on MCM-48, **Chemical Engineering Journal**, 148, p. 201–206, 2009.

MAHTO, T.K.; JAIN, R.; CHANDRA, S.; ROY, D.; MAHTO, V.; SAHU, S.K. Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: A promising carbo-nano material for biodiesel production. **Jour. of Env. Chem. Eng.**, 4, p. 2933-2940, 2016.

MALINS, K.; KAMPARS, V.; BRINKS, J.; NEIBOLTE, I.; MURNIEKS, R. Synthesis of activated carbon based heterogenous acid catalyst for biodiesel preparation. **Applied Catalysis B: Environmental**. 176–177, p. 553–558, 2015.

MANEECHAKR, P.; SAMERJIT, J.; KARNJANAKOM, S. Ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil over novel sulfonic functionalized carbon spheres derived from cyclodextrin via one-step: a way to produce biodiesel at short reaction time. **RSC Adv.**, 5, 55252-55261, 2015.

MANG, T.; DRESEL, W.; **Lubricants and Lubrication**, Wiley-VCH, 2001.

MCNUTT, J.; QUAN, S.H.; Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification. **Journal of Industrial and Engineering Chemistry**, 36, 1 12, 2016.

MEYNEN, V.; COOL, P.; VANSANT, E.F. Verified syntheses of mesoporous materials. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 125, p. 170-223, 2009.

MORTIER, R. M.; FOX, M. F.; ORSZULIK, S. T. **Chemistry and Technology of Lubricants**. 3° ed. Heidelberg: Springer Netherlands, 2010.

MUN, D.; HOANG VO, A.T.; KIM, B.; SHUL, Y.-G.; CHO, J.K.; Solventless esterification of fatty acids with trimethylolpropane using sulfonated amorphous carbons derived from wood powder, **Catalysis Communications**, 96, p. 32–36, 2017.

NEVES, AA.S. Avaliação do aproveitamento de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel na área metropolitana do porto. 2008. 276 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Energias Renováveis**, Universidade do Porto, Porto, 2008.

NIU, S.; NING, Y.; LU, C.; HAN, K.; YU, H.; ZHOU, Y. Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo. **Energy Conversion and Management**. 163, p. 59–65, 2018.

NOUREDDINI, H.; TEOH, B.C.; CLEMENTS, L.D.; Viscosities of vegetable oils and fatty acids. **J. Am. Oil. Chem. Soc.** 12, p. 1189-1191, 1992.

OWUNA, F. J.; DABAI, M. U.; SOKOTO, M. A.; DANGOGGO, S. M.; BAGUDO, B. U.; BIRNI-YAURI, U. A.; HASSAN, L. G.; SADA, I.; ABUBAKAR, A. L.; JIBRIN, M. S. Chemical modification of vegetable oils for the production of biolubricants using trimethylolpropane: A review. **Egyptian Journal of Petroleum**. 29, p. 75–82, 2020.

PARK, J.Y.; KIM, D.K.; LEE, J.S. Esterification of free fatty acids using water-tolerable Amberlyst as a heterogeneous catalyst. **Bioresour. Technol.** 101, S62–S65, 2010.

PÉREZ, A.A.; ROJAS, L.L.; GÓMEZ, R.; GÓMEZ, M.E.N.; Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid. **Fuel**. 100, p. 128–138, 2012.

POONJARERNSILP, C.; SANO, N.; TAMON, H. Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid. **Appl. Catal. B Environ.** 147, p. 726–732, 2014.

QUINTELLA, S.A. Síntese, caracterização e propriedades catalíticas da peneira molecular nano-estruturada modificada com lantânio. 90 f. **Tese (Doutorado) – Curso de Doutorado em Química**, Universidade federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2009.

REYES, G. B. DE L.; DASOG, M.; NA, MENGXING; TITOVA, L. V.; VEINOT, J. G. C.; HEGMANN, F. A.; Charge transfer state emission dynamics in blue-emitting functionalized silicon nanocrystals, **Phys.Chem.Chem.Phys.** 17, p. 30125-30133, 2015.

RUDNICK, L. R. **Lubricant Additives: Chemistry and Applications**. 3^o ed. Boca Raton: CRC Press, 2017.

RYOO, R.; JOO, S.H.; JUN, S. Synthesis of Highly Ordered Carbon Molecular Sieves via Template-Mediated Structural Transformation. **J. Phys. Chem. B**. 103, 7743, 1999.

SABOYA, R.M.A.; CECILIA, J.A.; GARCÍA-SANCHO, C.; DE LUNA, F.M.T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR., C.L.; WO₃-based catalysts supported

on porous clay heterostructures (PCH) with Si–Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, 124–125, p. 69–78, 2016.

SABOYA, R.M.A.; CECILIA, J.A.; GARCÍA-SANCHO, C.; SALES, A.V.; DE LUNA, F.M.T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE Jr, C.L.; Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil, **Catalysis Today**, 279, p. 274–285, 2017.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: Raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **Eur. J. Lipid Sci. Technol.** 112, p. 519–530, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N; YOUSIF, E. Improvement of pour point and oxidative stability of synthetic ester basestocks for biolubricant applications. **Arabian Journal of Chemistry**. 5, p. 193-200, 2012.

SCHNEIDER, M.P.; Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids. **Journal Science Food Agricultural**. 86, p. 1769-1780, 2006.

SILVA, J. A. C. Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e térmica. 2012. 169f. **Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química)**, UFRJ (COPPE), Rio de Janeiro, 2012.

SONI, S.; AGARWAL, M. Lubricants from renewable energy sources – a review. *Green Chemistry Letters and Reviews*, v. 7 (4), p. 359-382, 2014.

TAM, T.V.; KANG, S.G.; BABU, K.F.; EUN-SUOK OH; LEE, S.G.; CHOI, W.M.; Synthesis of B-doped graphene quantum dots as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, **Journal of Materials Chemistry A**, 5, p. 10537–10543, 2017.

TEIXEIRA, E.L. Produção de biodiesel através da hidroesterificação do óleo de andiroba (*Carapa guianensis*, Aubl.) via catálise heterogênea ácida. 2011. 88 f. **Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química**, Universidade Federal do Pará, Belém, 2011.

TENNISON, S.R. Phenolic-resin-derived activated carbons. **Appl. Catal. A: Gen.** 173, p. 289-311, 1998.

VALLE-VIGÓN, P.; SEVILLA, M.; FUERTES, A.B.; Sulfonated mesoporous silica–carbon composites and their use as solid acid catalysts, **Applied Surface Science**. 261, p. 74–583, 2012.

VARTULI, J. C.; SCHMITT, K. D.; KRESGE, W. J.; ROTH, M. E.; LEONOWICZ, S. B.; MCCULLEN, S. D.; HELLRING, J. S.; BECK, J. L.; SCHLENKER, D.; OLSON, H.; SHEPPARD, E. W. Effect of Surfactant/ Silica Molar Ratios on the Formation of Mesoporous Molecular Sieves: Inorganic Mimicry of Surfactant Liquid-Crystal Phases and Mechanistic Implications. **Chem. Mater.**, v.6, n.2, p. 2317-2326, 1994.

YAO, Y.; GUO, Y.; DU, W.; TONG, X.; ZHANG, X. In situ synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots decorated carbon nanoparticles hybrid as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**. 29, p. 17695–17705, 2018.

ZAPATEIRO, G. L. A.; DELGADO M. A.; FRANCO J. M.; VALENCIA, C.; MÉNDEZ R. M. V.; GARCÉS, R.; GALLEGOS, C. Oleins as a source of estolides for biolubricants applications. **Grasas y Aceites**. 61, p. 171-174, 2010.

APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS

Serão apresentados aqui os trabalhos publicados em periódicos e em eventos, relacionados ao tema da tese.

Artigo aceito para publicação em periódico

1. FERREIRA, A.R.O.; SILVESTRE-ALBERO, J.; MAIER, M.E.; RICARDO, N.M.P.S.; CAVALCANTE Jr, C.L.; LUNA, F.M.T. Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis. **Molecular Catalysis**, v. 488, 2020, 110888.

Artigo submetido para a publicação em periódico

1. Molecular Catalysis. FERREIRA, A.R.O.; SILVESTRE-ALBERO, J.; MAIER, M.E.; RICARDO, N.M.P.S.; CAVALCANTE Jr, C.L.; LUNA, F.M.T. MCM-41 sulfonated as catalyst for the esterification of oleic acid with long-chain alcohols.

Trabalhos publicados em eventos

1. FERREIRA, A.R.O.; RICANTE, M.B.; VIEIRA, R.S.; SILVESTRE-ALBERO, CAVALCANTE Jr, C.L.; LUNA, F.M.T. Synthesis of bio-based lubricants using sulfonated activated carbon catalysts. **In: 4TH International Congresso n Catalysis for Biorefineries – CatBior2017, 2017, Lyon, France.** Pôster PB84.
2. FERREIRA, A.R.O.; VIEIRA, R.S.; SILVESTRE-ALBERO, CAVALCANTE Jr, C.L.; LUNA, F.M.T. Obtenção de catalisador ácido à base de carbono ativado aplicado na obtenção de biolubrificante. **In: Tercer Taller Latinoamericano de Materiales de Carbono – TLMC3, 2018, Bogotá, Colombia.** Pôster P33.
3. FERREIRA, A.R.O.; SILVESTRE-ALBERO, J.; MAIER, M.E.; RICARDO, N.M.P.S.; CAVALCANTE Jr, C.L.; LUNA, F.M.T. **In: 9TH Brazil-Germany Symposium on Sustainable deVelopment, 2019, Stuttgart, Germany.** Pôster seção A. Natural sciences and biodiversity.

APÊNDICE B – ARTIGO ACEITO PARA PUBLICAÇÃO EM PERIÓDICO

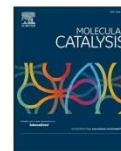
Molecular Catalysis 488 (2020) 110888



Contents lists available at ScienceDirect

Molecular Catalysis

journal homepage: www.elsevier.com/locate/mcat



Sulfonated activated carbons as potential catalysts for biolubricant synthesis

Aurélia R.O. Ferreira^a, Joaquín Silvestre-Albero^b, Martin E. Maier^c, Nágila M.P.S. Ricardo^d,
Célio L. Cavalcante Jr.^a, F. Murilo T. Luna^{a,*}

^a Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes, Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção, Depto. de Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, BL 709, Fortaleza, CE, 60440-900, Brazil

^b Laboratorio de Materiales Avanzados, Depto. de Química Inorgánica, Universidad de Alicante, E-03690, San Vicente del Raspeig, Spain

^c Fachbereich Chemie, Institut für Organische Chemie, Auf der Morgenstelle 18, Tübingen, 72076, Germany

^d Laboratório de Polímeros e Inovação de Materiais, Depto. de Química Orgânica e Inorgânica, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, BL 940, Fortaleza, CE, CEP 60440-900, Brazil



ARTICLE INFO

Keywords:
Activated carbon
Sulfonation
Esterification
Oleic acid
Biolubricants

ABSTRACT

In this study, sulfonated activated carbons have been prepared, under different conditions, with the purpose of evaluating the effect of the nature and amount of sulfonic surface groups on the esterification reaction of free fatty acids (FFA) with different long-chain alcohols. The synthesized catalysts were characterized using different techniques and ¹H NMR was used for monitoring the reaction products. The modifications of the surface functionalities were assessed by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS) and Thermogravimetric analysis (TGA), while changes in the porous network and morphology of the samples were evaluated before and after the treatment of the original activated carbon sample. XPS results showed the presence of two types of sulfur, one from thiophenic sulfur (present on all materials, including the unmodified sample), and the other from sulfonic groups (SO₃H), at 168 eV (present only in the modified samples). These catalysts were applied in the esterification reaction and presented excellent catalytic performances, while the original activated carbon exhibited conversions similar to reactions without any catalyst. On the other hand, the conversion of fatty acids when using the modified carbons improves significantly with values up to ~100 % to mono alcohols and 70 % to trimethylolpropane.

1. Introduction

Lubricants constitute an enormous market worldwide, their consumption being mainly in the automotive industry [1]. An interesting approach that would help in reducing the impact caused by petroleum derivatives and their anthropogenic impact to the environment is the use of lubricants obtained from vegetable oils. Since the 1980s, the trend in bio-based lubricants has been to overcome the limitations of the oils derived from plants, e.g. by chemical modification of these oils, or the synthesis of esters that may be partially derived from renewable resources [2]. The vegetable oils are formed by fatty acids that may be used to synthesize new bio-based lubricants. In general, the fatty acids comprise about 85 % of the vegetable oils, thus making them the major factor for their physicochemical properties. Their chain lengths and the number of double bonds are important features for the melting point, stability and viscosity of the final products [3].

Nevertheless, a lot of research has been done on the exploration of new feedstocks and modification methods, development of more

efficient catalysts for chemical modification of fatty acids, for example oleic acid, and optimization of the modification approaches, using diols, polyols as well as linear and branched alcohols [4–6]. Chemical modifications are mainly devoted to reactions on the carboxylic functional group and double bonds present in the oil. One way is to obtain new esters from triglycerides through transesterification or hydrolysis/esterification to obtain new products with improved physicochemical properties for lubrication applications [7]. The reaction between carboxylic acid and alcohol is used for the synthesis of drugs, solvents, perfumes and biofuels [8]. Normally, this reaction is carried out with short chain alcohols such as methanol and ethanol [9–11]. However, long chain alcohols (between C8 and C14) with linear or branched carbon chain or a polyol are considered more interesting for the production of esters that are used as basestocks oil for lubricants formulation. These types of long chain alcohols, when used to produce bio-based lubricants, have a large influence on the properties of the final products, such as viscosity, pour point, oxidative stability and others [12].

* Corresponding author.

E-mail address: murilo@gpsa.ufc.br (F.M.T. Luna).

<https://doi.org/10.1016/j.mcat.2020.110888>

Received 7 January 2020; Received in revised form 6 March 2020; Accepted 11 March 2020
2468-8231/ © 2020 Elsevier B.V. All rights reserved.



Fig. 1. Sulfonation of activated carbon (modified from [8]).

Catalytic esterification of free fatty acids or carboxylic acid usually works over Brønsted acids such as H_2SO_4 , HCl , HF , among others. A problem with these catalysts is the difficulty to remove them from the reaction mixture after their use. In addition, the liquid acid can be corrosive to the reactor and produce large amounts of acidic waste water. To try to overcome the problem inflicted by the homogenous catalysts, several studies have used carbonaceous materials with potential application in catalysis. These materials are frequently chemically modified with the purpose to obtain improved catalytic activity, selectivity and stability when dealing with reactions to obtain bioproducts [8,13–20].

In this study, activated carbons were modified to be used as catalyst in the esterification reaction of free fatty acids (FFA) with different long-chain alcohols (octanol, 2-ethylhexanol and trimethylolpropane). The kinetics of each reaction and selectivity measurements were carried out for all catalysts. The original and the sulfonated activated carbons

were characterized by X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS), Fourier Transformed Infrared Spectroscopy (FTIR), N_2 adsorption/desorption, Thermogravimetric analysis (TGA) and Scanning Electron Microscopy (SEM) to evaluate the changes in the surface, the morphology and the porous structure of the catalysts.

2. Experimental section

2.1. Materials

Activated carbon (GAC 1240 PLUS) was provided by Norit (Netherlands). Octanol (> 99 wt.%), trimethylolpropane (> 98 wt.%), 2-ethylhexanol (> 99.6 wt.%) and deuterated chloroform (CDCl_3 , 99.8 %) were purchased from Sigma-Aldrich (USA). Oleic acid (C18:1, > 98 wt.%) was provided by VETEC (Brazil) and used as FFA model for the esterification reactions. Analytical grade reagents (hydrochloric acid and sulfuric acid) were purchased from Dinâmica (Brazil).

2.2. Modification and characterization of the activated carbon

The sulfonic groups were introduced by aromatic electrophilic substitution (Fig. 1). In a first step, the activated carbon (AC) sample was washed with hydrochloric acid (0.1 mol/L) in deionized water until neutral pH, and then oven-dried at 110 °C for 24 h. The AC sample was

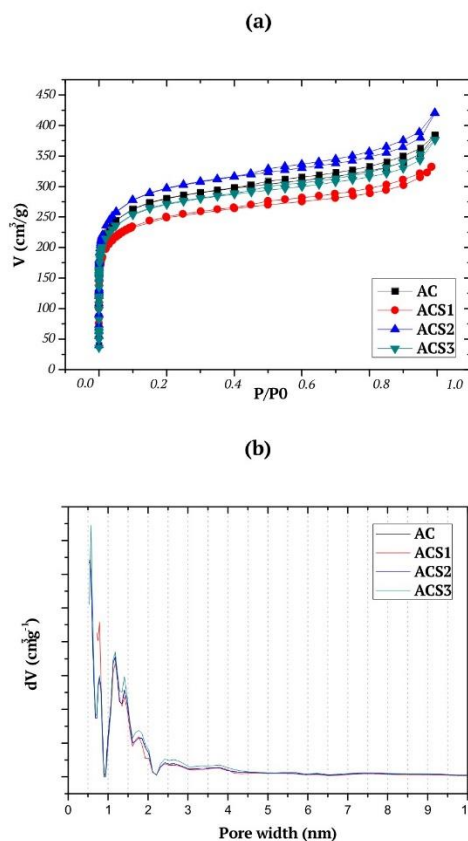


Fig. 2. (a) Nitrogen adsorption/desorption isotherms at $-196\text{ }^\circ\text{C}$ for all samples; (b) Pore size distribution obtained by DFT.

Table 1
Textural properties of samples (AC, ACS1, ACS2 and ACS3).

	AC	ACS1	ACS2	ACS3
S_{BET} (m^2/g)	931	714	954	869
Total pore volume (cm^3/g)	0.454	0.468	0.483	0.440
Micropore volume, DR^* (cm^3/g)	0.397	0.335	0.419	0.400
Meso-macropore volume (cm^3/g)	0.057	0.133	0.064	0.040
Atomic percentage of S (%)	–	0.36	0.17	0.20
From SO_3H (at 168 eV)**				

*Dubinin-Radushkevich (DR); **Data from XPS.

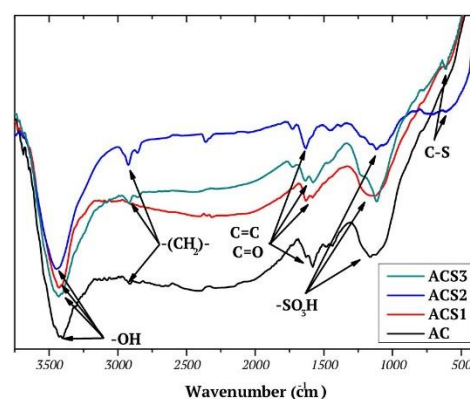


Fig. 3. FTIR spectra of samples AC, AS1, ACS2 and ACS3.

subsequently chemically treated with sulfuric acid. The treatment was carried out using 5 g of AC with 50 mL of concentrated sulfuric acid, under reflux at 100 °C, 150 °C and 200 °C (labeled ACS1, ACS2 and ACS3, respectively) for 5 h. All materials were then repeatedly washed

with deionized water until neutral pH and dried at 110 °C for 24 h.

Textural properties were evaluated by nitrogen adsorption at -196 °C in Autosorb IQ3 from Quantachrome Instruments (USA). Approximately 40 mg of sample were degassed under vacuum with the

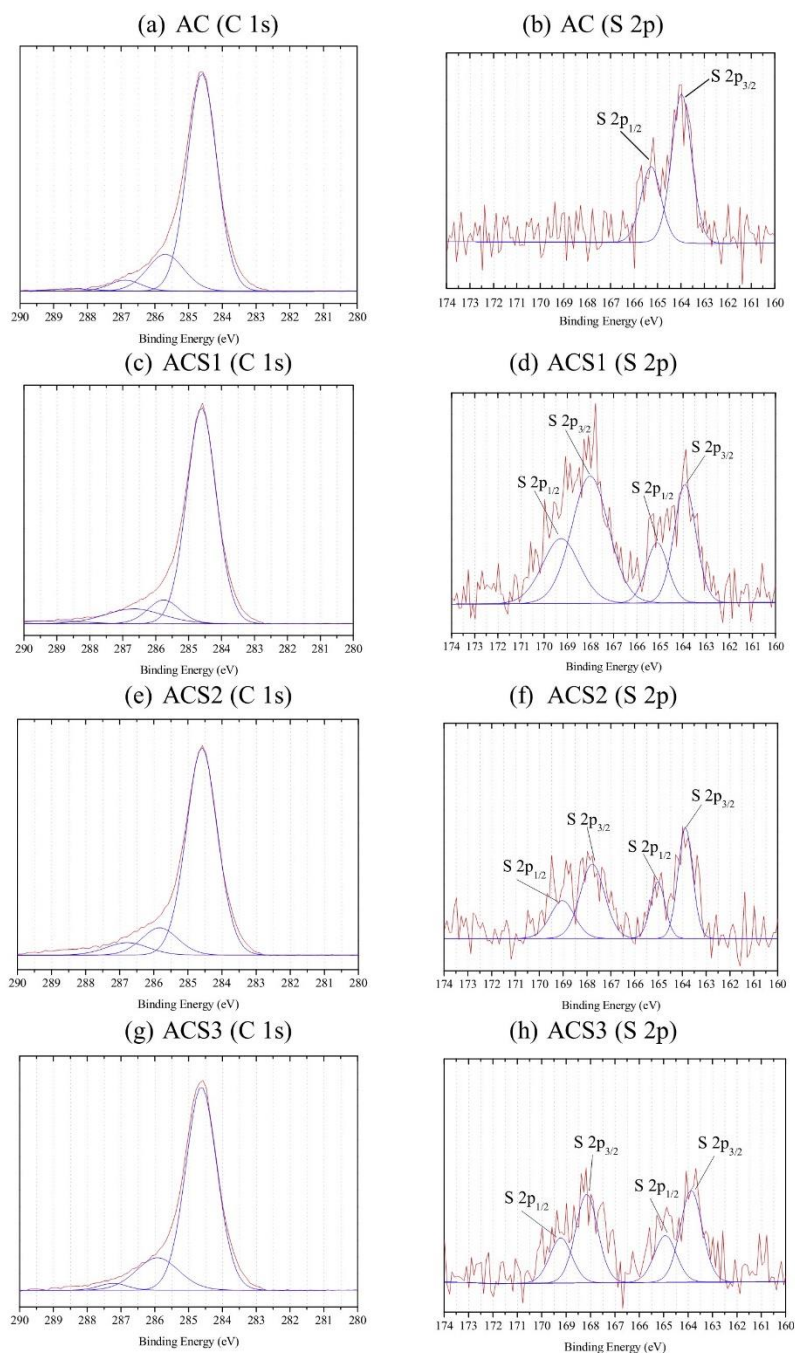


Fig. 4. XPS spectra of high-resolution C 1s and S 2p of all catalysts.

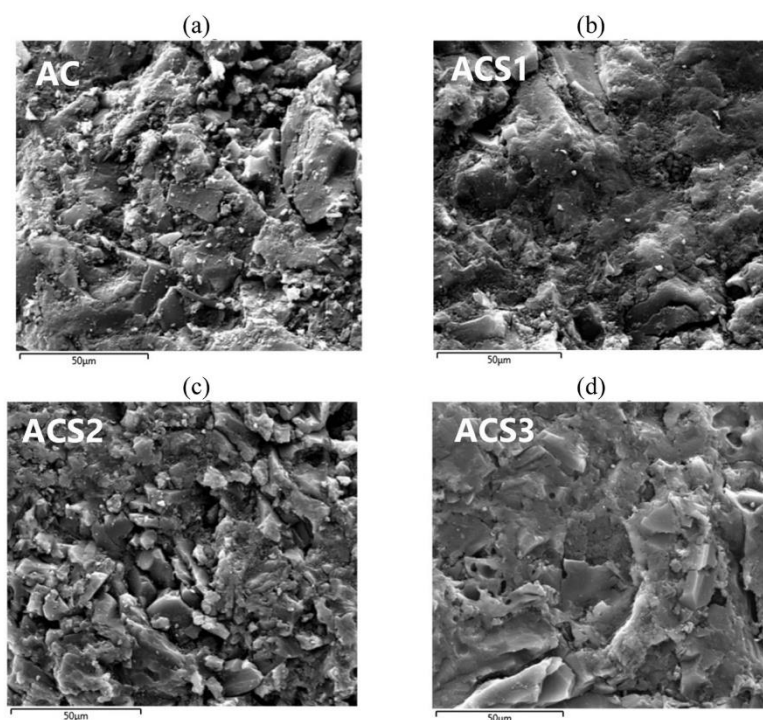


Fig. 5. Images obtained by scanning electron microscopy of samples (a) AC, (b) ACS1, (c) ACS2 and (d) ACS3.

aid of a turbo-molecular pump, heated from room temperature to 150 °C for 6 h, heating rate: 1 °C/min. The specific surface area (S_{BET}) was calculated using the BET method and micropore volume was determined using the Dubinin–Radushkevich (DR) equation. The mesopore volume was obtained by subtracting the micropore volume from the total pore volume. The pore size distributions were calculated using the density functional theory method (DFT), following the approach reported by Jaciello and Thommes [21].

The infrared spectra were recorded on an ABB Bomem FTLA 2000-102 FTIR instrument (USA). The spectra were acquired by accumulating 100 scans at 4 cm^{-1} resolution in the range of 400–4000 cm^{-1} using samples (2 wt.%) with KBr.

The study of the morphology was carried out by scanning electron microscopy using Inspect S50 FEI, USA in the magnification range between 500 and 10,000. The preparation of the samples was carried out by dispersing it on a carbon tape, and then metalizing it with Au. Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy EDS, measured with the SEM, was used to evaluate the elemental content of the original and modified samples.

Thermal stability of catalysts was measured by thermal gravimetric analysis (TGA-QMS customized, model STA 409 CD/403/5/G SKIMMER – Netzsch, Germany) with a heating ramp of 10 °C/min, from 30 °C to 800 °C.

X-ray photoelectron spectra (XPS) were collected using a K-Alpha spectrometer from Thermo Scientific (USA). All spectra were collected using Al-K α radiation (1486.6 eV), monochromatized by a twin crystal monochromator, yielding a focused X-ray spot (elliptical in shape with a major axis length of 400 μm) at 3 mA \times 12 kV. The alpha hemispherical analyzer was operated in the constant energy mode with survey scan pass energies of 200 eV to measure the whole energy band and 50 eV in a narrow scan to selectively measure the particular

elements. Charge compensation was achieved with the system flood gun that provides low energy electrons and low energy argon ions from a single source. The C 1s core level was used as reference binding energy, and it is located at 284.6 eV. The powder samples were pressed and mounted on the sample holder and placed in the vacuum chamber. Before recording the spectrum, the samples were maintained in the analysis chamber until a residual pressure of ca. 5×10^{-7} N/m² was reached. The quantitative analysis was estimated by calculating the integral of each peak, after subtracting the S-shaped background, and by fitting the experimental curve to a combination of Lorentzian (30 %) and Gaussian (70 %) lines.

2.3. Catalytic experiments

The catalytic activities in the esterification reaction of oleic acid (OA) with octanol (OcA), 2ethylhexanol (EhA) and trimethylolpropane (TMP) were carried out under inert atmosphere at 90 °C using a catalyst/oleic acid ratio of 4.0 wt.% and stirring of 500 rpm. The molar ratios of monoalcohols (OcA and EhA) to oleic acid were 4:1. For the

Table 2
Elemental content of the original and modified samples from the EDS measurements.

Elements	AC (wt.%)	ACS1 (wt.%)	ACS2 (wt.%)	ACS3 (wt.%)
C	83.8	75.3	80.2	84.6
O	6.2	8.4	7.8	8.4
S	0.7	1.1	1.6	1.6
Si	1.3	1.5	1.0	0.6
Al	1.1	1.1	0.9	0.5
Cl	0.7	0.4	0.5	0.2
K	0.1	0.1	0.1	–

TMP, the molar ratio was 1:4 (TMP:OA). The reaction experiments were carried out until 6 h. The products of the esterification reaction were evaluated by Nuclear Magnetic Resonance of Hydrogen (^1H NMR) obtained on Bruker model AVANCE spectrometers operating at a frequency of 400 MHz. The solvent used for the NMR measurements was deuterated chloroform at a temperature of 25 °C. The equations and calculations are described below as well as the reference peaks for each calculation.

The peak of the $-\text{CH}_2-$ bond, at approximately 2.25–2.5 ppm, was taken as reference in the conversion calculations and the peak for the $-\text{HC}=\text{CH}-$ bond was used for the selectivity calculations using Eqs. (1)–(3):

$$\text{CO} = \frac{a_1}{2} \cdot 100\% \quad (1)$$

$$\text{DC} = \frac{2 - a_2}{2} \cdot 100\% \quad (2)$$

$$S = \frac{\text{CO}}{\text{CO} + \text{DC}} \cdot 100\% \quad (3)$$

where: a_1 is the area of the new binding peak, concerning $-\text{CH}_2-$ bond, approximately 4.0 ppm; a_2 is the peak area of double bond, approx. 5.5–5.25 ppm; CO is the conversion of oleic acid; DC is the double bond conversion and S is selectivity for oleic ester.

3. Results and discussion

3.1. Characterization of modified activated carbons

The N_2 adsorption/desorption isotherms at -196 °C of the catalysts are shown in Fig. 2a (data included in Table 1). All materials exhibited

a type IV isotherm, according to the IUPAC classification [22], with narrow H4 type hysteresis. This means that the materials are micro-mesoporous carbons, as shown in Fig. 2b. Therefore the treatment with sulfuric acid does not affect significantly their total pore volume, however, a decrease in specific surface area was observed for the ACS1 sample, as previously reported [8,13,14,23,24]. It can be observed that ACS1 has larger meso-macropore volume than other catalysts. The PSD curves presented in Fig. 2b indicated that the modified activated carbons were very similar in terms of pore size distributions.

The type of bond on the surface of the catalysts was evaluated using FTIR (Fig. 3), to verify the presence of the sulfonic groups on the surface of the materials through their bonds. The wavenumber between 3500 and 3250 cm^{-1} refers to $-\text{OH}$ group, and the region between 1630 – 1730 cm^{-1} is attributed to stretching of $-\text{C}=\text{C}-$ and $-\text{COOH}$ bonds. Sulfonic acid, when in its anhydrous form, absorbs in the second region: 1150–1300 cm^{-1} . However, a displacement is observed in Fig. 3 that may be due to the rapid hydration of the sulfonic groups forming hydronium sulfonates in the experimental conditions used in this study [25]. The vibrational band between 1250 and 1000 cm^{-1} refers to the $\text{S}=\text{O}$ bond [23]. The presence of the $\text{C}=\text{S}$ bond was confirmed at the wavenumber 1120 cm^{-1} [26] and the stretch remaining at approximately 600 cm^{-1} is due to $\text{C}-\text{S}$ binding. Therefore, the presence of the sulfonic groups in all modified samples was evidenced.

XPS studies were carried out to better evaluate the sulfonic groups in all catalysts (see Fig. 4). The high resolution C 1s can be divided into three small peaks at 284.5 eV ($\text{C}-\text{C}/\text{C}=\text{C}$), 285.6 eV ($\text{C}-\text{O}/\text{C}-\text{S}$), and 287.0 eV ($\text{O}=\text{C}$), which are present in all samples (Fig. 4a,c,e,g) [8,26,27]. The narrow S 2p presents two relative sulfur types of $-\text{C}-\text{S}-\text{C}-$ attributed to thiophenic sulfur (between 163 and 166 eV) [26]. The sulfonic groups SO_3H (168 eV) [26,28] were observed only in modified samples. Between all catalysts (ACS1, ACS2 and ACS3), the

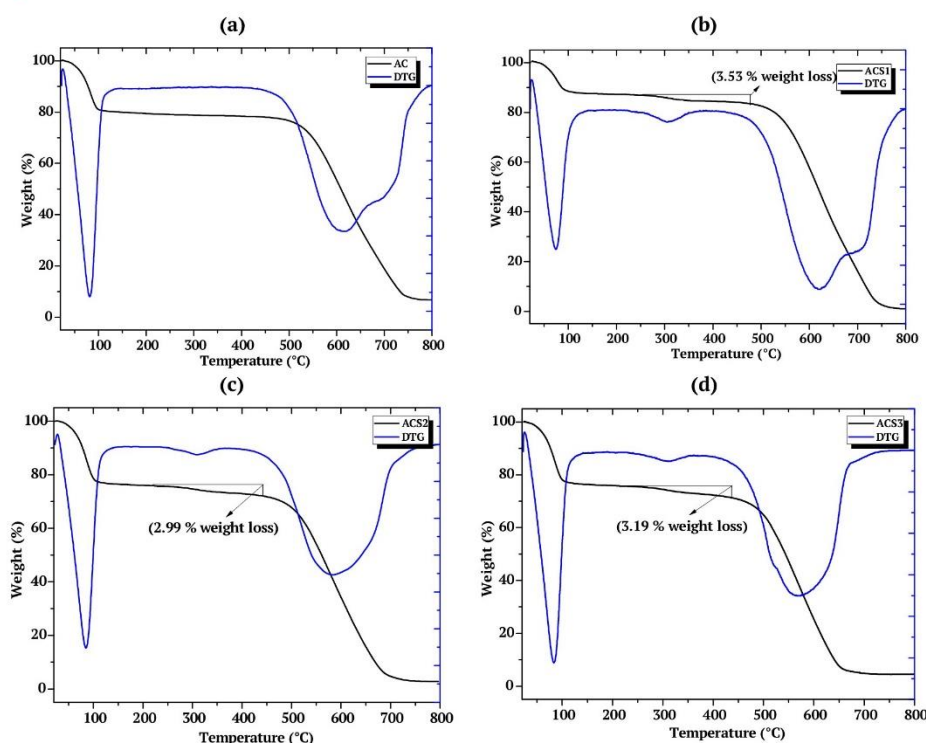


Fig. 6. Mass loss curves and their derivatives: (a) AC, (b) ACS1, (c) ACS2 and(d) ACS3.

ACS1 stands out for the amount of sulfonic groups on the surface, much higher than the other catalysts (see Table 1).

The SEM images of activated carbons modified at different temperatures are shown in Fig. 5. The carbons have a completely irregular morphology, in other words, they are amorphous and have a large particle size with a small difference in the sample treated at 150 °C (ACS2) which apparently has more available surface. The EDS results, measured with the SEM, are shown in Table 2. The FTIR results had

shown the presence of sulfonic groups already in the original carbon, as shown in Table 2; however, it is observed that the mass percentage of sulfur found in the original AC is lower than in those samples treated with sulfuric acid. There was also an increase in the presence of oxygen which may also be associated with the presence of the -SO₂H groups.

The weight loss curves and those derived from each catalyst sample are presented in Fig. 6. All samples exhibit a mass loss up to 100 °C, associated to the loss of water. Also, all catalysts present a mass loss in

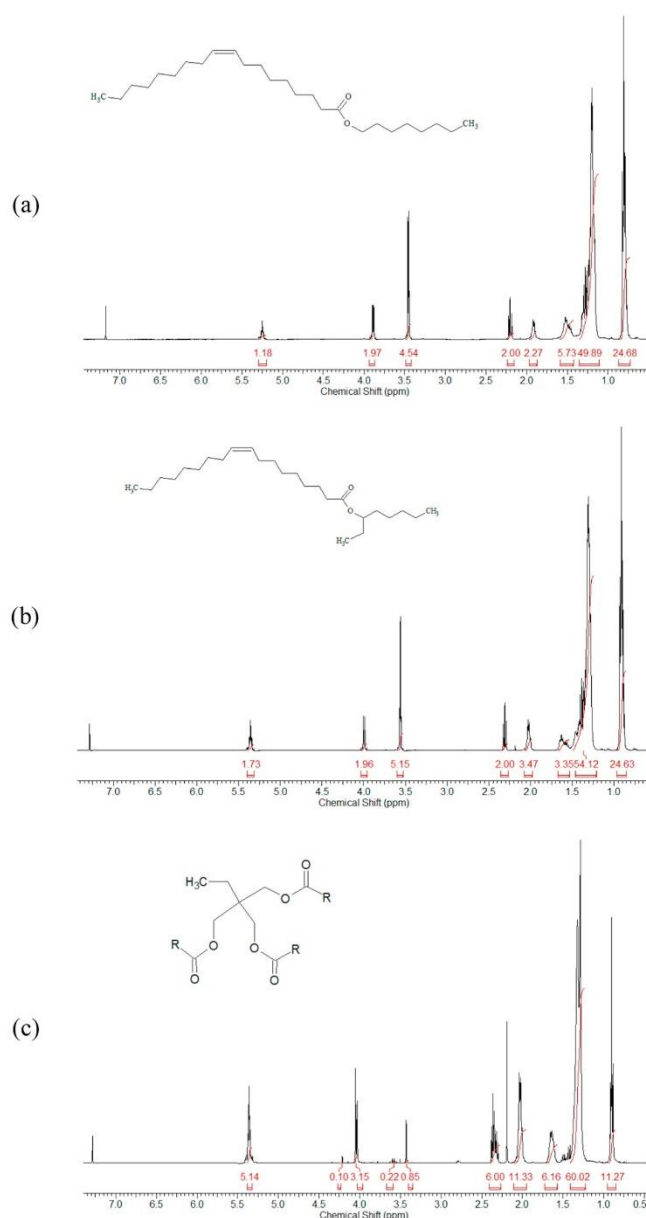


Fig. 7. ¹H NMR of samples obtained after esterification reactions of oleic acid with octanol (a), 2-ethylhexanol (b) and TMP (c) alcohols at 90 °C. Conditions: 4:1 M ratio to octanol or 2-ethylhexanol/oleic acid; 1:4 to TMP/oleic acid; 4 wt.% of the catalyst/oleic acid.

the region of 300 °C, except the original AC (Fig. 6a). Malins et al. [6] have associated this loss to the decomposition of SO_3H groups. These results are in compliance with what had been observed for the XPS studies (Table 1).

3.2. Catalytic experiments

The catalytic performance was measured by ^1H NMR (Fig. 7) trying to identify mainly the products of the esterification reactions. The peak at approximately 5.25–5.5 ppm is related to the protons of the double bond ($-\text{HC}=\text{CH}-$) of the oleic acid molecule and the peak at 2.25–2.5 ppm refers to the hydrogen of the $-\text{CH}_2-$ group near the carbonyl group. The esterification reaction is confirmed in Fig. 7 with the appearance of the peak at 4.0 ppm. As the alcohol had an excess, for reactions with octanol and 2-ethylhexanol, the peak about 3.5 ppm is referring to $-\text{CH}-$ related to oxygen, as shown in Fig. 7a,b.

The results of the conversion over time, for esterification reaction using octanol, 2-ethylhexanol and TMP, are presented in Figs. 8–10, respectively. For all experiments, the AC sample exhibit a low catalytic activity in the oleic acid esterification, with conversion values close to results of the non-catalytic process, meaning there was no specific catalytic action. The catalytic results reveal that all sulfonated samples showed excellent conversion values. For octanol, all samples presented similar results (conversion $\approx 100\%$ after ca. 100 min). However, for 2-ethylhexanol (Fig. 9) and TMP (Fig. 10), the ACS1 sample (most sulfonated one) displayed higher conversion values than the others (ACS2 and ACS3).

Although the ACS1 stands out among the catalysts, it exhibits oleic

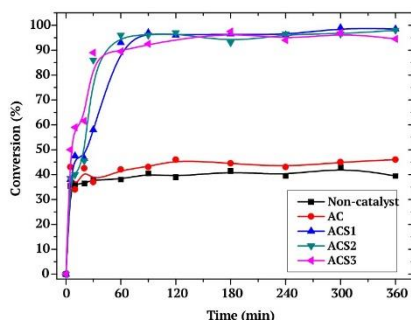


Fig. 8. Conversion over time of the oleic acid with octanol at 90 °C. Conditions: 4:1 M ratio to octanol/oleic acid; 4 wt.% of the catalyst/oleic acid.

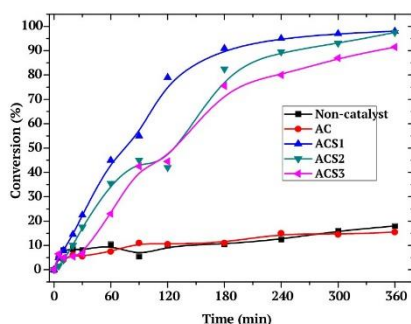


Fig. 9. Conversion over time of the oleic acid with 2-ethylhexanol at 90 °C. Conditions: 4:1 M ratio to 2-ethylhexanol/oleic acid; 4 wt.% of the catalyst/oleic acid.

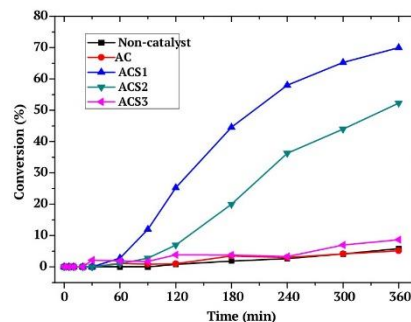


Fig. 10. Conversion over time of the oleic acid with TMP at 90 °C. Conditions: 1:4 to TMP/oleic acid; 4 wt.% of the catalyst/oleic acid.

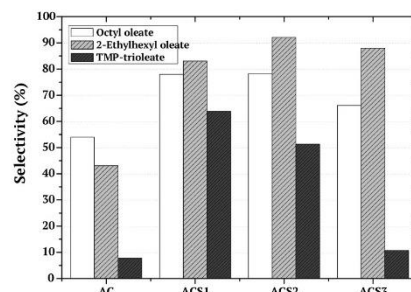


Fig. 11. Selectivity in oleate esters for experiments of oleic acid with octanol, 2-ethylhexanol and TMP at 90 °C (time = 6 h), for all catalysts.

acid conversion value of $\sim 70\%$ when using TMP (Fig. 10). This may be due to a decrease of the nucleophilicity of the alcohol, a steric effect and lower vapor pressure, all these effects would lead to lower conversion values [12,29–31].

The selectivities to esters are presented in Fig. 11. Despite the branching of 2-ethylhexanol, the catalysts were more selective in this reaction reaching 90 % when ACS2 was used. However, the selectivity to esters was 48 % when TMP alcohol was used on ACS2 catalyst. The values of selectivities to esters showed decreasing trend with increasing branching level of alcohols (octanol < 2-ethylhexanol < TMP), for non-modified catalyst (AC). The sulfonated catalysts showed better performances than AC for all alcohols. Thus, the selectivity to esters increased with the presence of the sulfonated catalyst, in all cases in such a way that the modified catalysts exhibited similar selectivity trend (2-Ethylhexyl oleate > Octyl oleate > TMP oleate) after 6 h of reaction. On the one hand, increasing the sulfonic groups and meso-macropore volume in the catalysts (ACS1 > ACS2 > ACS3), as checked by textural properties and XPS results, the selectivity to obtain TMP trioleate was improved with respect to original AC.

4. Conclusions

Sulfonated activated carbons were prepared by aromatic electrophilic substitution. The results of N_2 physisorption and MEV showed that the treatment with sulfuric acid did not change significantly the structure of the materials. However, changes in micropore volume of sulfonated activated carbons were observed. The presence of sulfonic groups was evidenced by XPS and TGA, in the peak S 2p at 168 eV and an additional region of weight loss at 300 °C, respectively. The XPS results exhibited the occurrence of two types of sulfur, one from thiophenic sulfur (present on all materials, including the unmodified

sample), and the other from sulfonic groups (SO₃H), at 168 eV (present only in the modified samples).

The catalytic results in the esterification reaction of oleic acid with three different alcohols were very promising. The original AC showed no significant effect when compared with a non-catalytic process. Nevertheless, the difference is quite discrepant when using the modified carbons (ACS1, ACS2 and ACS3). Conversions values for these catalysts reached approximately 100 % when the mono alcohols were used, with excellent selectivity (up to 90 %). However, the ACS1 sample revealed better performance in obtaining the ester of TMP with selectivity above of 60 %, due mainly the high content of sulfonic groups and meso-macropore volume in this catalyst.

CRedit authorship contribution statement

Aurélia R.O. Ferreira: Conceptualization, Methodology, Investigation. Joaquín Silvestre-Albero: Data curation, Supervision. Martín E. Maier: Data curation, Supervision. Nágila M.P.S. Ricardo: Supervision, Funding acquisition. Célio L. Cavalcante: Writing - review & editing. F. Murilo T. Luna: Conceptualization, Writing - review & editing.

Declaration of Competing Interest

The authors declare that they have no known competing financial interests or personal relationships that could have appeared to influence the work reported in this paper.

Acknowledgments

The authors wish to acknowledge the financial support provided by CNPq (*Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico*). This study was financed in part by the *Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior* (CAPES) – Brazil – Finance Code 001. FMTL and JSA acknowledge financial support from the University of Alicante (INV19-18). Also, financial support from MINECO (MAT2016-80285-p), GV (PROMETEOII/2014/004), and H2020 (MSCA-RISE-2016/NanoMed Project) is gratefully acknowledged.

References

- [1] T. Mang, W. Dresel, *Lubricants and Lubrication*, 2nd ed, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [2] M.P. Schneider, Plant-oil-based lubricants and hydraulic fluids, *J. Sci. Food Agric.* 86 (2006) 1769–1780, <https://doi.org/10.1002/jsfa.2559>.
- [3] R. Garcés, E. Martínez-Force, J.J. Salas, Vegetable oil base stocks for lubricants, *Grasas y Aceites* 62 (2011) 21–28, <https://doi.org/10.3989/gya.045210>.
- [4] H. Wagner, R. Luter, T. Mang, Lubricant base fluids based on renewable raw materials. Their catalytic manufacture and modification, *Appl. Catal. A Gen.* 221 (2001) 429–442, [https://doi.org/10.1016/S0926-860X\(01\)00891-2](https://doi.org/10.1016/S0926-860X(01)00891-2).
- [5] H.A. Hamid, R. Yunus, U. Rashid, Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as potential biolubricants: chemical kinetics modeling, *Chem. Eng. J.* 200–202 (2012) 532–540, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2012.06.087>.
- [6] J. Salimon, N. Salih, E. Yousif, Biolubricant base stock from chemical modified ricinoleic acid, *J. King Saud Univ. Sci.* 24 (2012) 11–17, <https://doi.org/10.1016/j.jksus.2010.08.008>.
- [7] J. McNutt, Q. (Sophia) He, Development of biolubricants from vegetable oils via chemical modification, *J. Ind. Eng. Chem.* 36 (2016) 1–12, <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2016.02.008>.
- [8] A. Aldana-Pérez, L. Lartundo-Rojas, R. Gómez, M.E. Niño-Gómez, Sulfonic groups anchored on mesoporous carbon Starbons-300 and its use for the esterification of oleic acid, *Fuel* 100 (2012) 128–138, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2012.02.025>.
- [9] M. Hümmer, S. Kara, A. Liese, I. Huth, J. Schrader, D. Holtmann, Synthesis of menthol fatty acid esters in and from menthol and fatty acids novel concept for lipase catalyzed esterification based on eutectic solvents, *Mol. Catal.* 458 (2018) 67–72, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2018.08.003>.
- [10] A.L. de Lima, J.S.C. Vieira, C.M. Ronconi, C.J.A. Mota, Tailored hybrid materials for biodiesel production: tuning the basetype, support and preparation method for the best catalytic performance, *Mol. Catal.* 458 (2018) 240–246, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.09.032>.
- [11] M. Jin, M. Choi, Hydrothermal deoxygenation of triglycerides over carbon supported bimetallic PtRe catalysts without an external hydrogen source, *Mol. Catal.* 474 (2019) 110419, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110419>.
- [12] R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, F.M.T. de Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr, WO₃-based catalysts supported on porous clay heterostructures (PCH) with Si–Zr pillars for synthetic esters production, *Appl. Clay Sci.* 124–125 (2016) 69–78, <https://doi.org/10.1016/j.clay.2016.02.004>.
- [13] S. Niu, Y. Ning, C. Lu, K. Han, H. Yu, Y. Zhou, Esterification of oleic acid to produce biodiesel catalyzed by sulfonated activated carbon from bamboo, *Energy Convers. Manage.* 163 (2018) 59–65, <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2018.02.055>.
- [14] K. Malins, V. Kampars, J. Brinks, I. Neibolte, R. Murnieks, Synthesis of activated carbon based heterogeneous acid catalyst for biodiesel preparation, *Appl. Catal. B* 176–177 (2015) 553–558, <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2015.04.043>.
- [15] Z. Gao, S. Tang, X. Cui, S. Tian, M. Zhang, Efficient mesoporous carbon-based solid catalyst for the esterification of oleic acid, *Fuel* 140 (2015) 669–676, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.10.012>.
- [16] J.M.R. Gallo, R. Alamillo, J.A. Dumesic, Acid-functionalized mesoporous carbons for the continuous production of 5-hydroxymethylfurfural, *J. Mol. Catal. A Chem.* 422 (2016) 13–17, <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2016.01.005>.
- [17] D. Mun, A.T. Hoang Vo, B. Kim, Yong-Gun Shul, J.K. Cho, Solventless esterification of fatty acids with trimethylolpropane using sulfonated amorphous carbons derived from wood powder, *Catal. Commun.* 96 (2017) 32–36, <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2017.03.015>.
- [18] M. Gonçalves, M. Mantovani, W.A. Carvalho, R. Rodrigues, D. Mandelli, J.S. Albero, Biodiesel wastes: an abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction, *Chem. Eng. J.* 256 (2014) 468–474, <https://doi.org/10.1016/j.cej.2014.07.013>.
- [19] Zhichao Miao, Zhenbin Li, Jinping Zhao, Weijiang Si, Jin Zhou, Shuping Zhuo, MoO₃ supported on ordered mesoporous zirconium oxophosphate: an efficient and reusability solid acid catalyst for alkylation and esterification, *Mol. Catal.* 444 (2018) 10–21, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.10.028>.
- [20] S. He, W. Wang, Z. Shen, G. Li, J. Kang, Z. Liu, Gui-Chang Wang, Q. Zhang, Y. Wang, Carbon nanotube-supported bimetallic Cu-Fe catalysts for syngas conversion to higher alcohols, *Mol. Catal.* 479 (2019) 110610, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2019.110610>.
- [21] J. Jaciello, M. Thommes, Comparison of DFT characterization methods based on N₂, Ar, CO₂, and H₂ adsorption applied to carbons with various pore size distributions, *Carbon* 42 (2004) 1227–1232, <https://doi.org/10.1016/j.carbon.2004.01.022>.
- [22] M. Thommes, K. Kaneko, A.V. Neimark, J.P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K.S.W. Sing, Physisorption of gases, with special reference to the evaluation of surface area and pore size distribution (IUPAC Technical Report), *Pure Appl. Chem.* 87 (9–10) (2015) 1051–1069, <https://doi.org/10.1515/pac-2014-1117>.
- [23] T.K. Mahto, R. Jain, S. Chandra, D. Roy, V. Mahto, S.K. Sahu, Single step synthesis of sulfonic group bearing graphene oxide: a promising carbon-nano material for biodiesel production, *J. Environ. Chem. Eng.* 4 (2016) 2933–2940, <https://doi.org/10.1016/j.jece.2016.06.006>.
- [24] P. Maneechakr, J. Samerjit, S. Karnjanakom, Ultrasonic-assisted biodiesel production from waste cooking oil over novel sulfonic functionalized carbon spheres derived from cyclodextrin via one-step: a way to produce biodiesel at short reaction time, *RSC Adv.* 5 (2015) 55252, <https://doi.org/10.1039/CSRA09499B>.
- [25] S.M. de Rezende, B.G. Soares, F.M.B. Coutinho, S.C.M. dos Reis, M.G. Reid, E.R. Lachter, R.S.V. Nascimento, Aplicação de Resinas Sulfônicas como Catalisadores em Reações de Transesterificação de Óleos Vegetais, *Polímeros: Ciência e Tecnologia* 15 (3) (2005) 186–192, <https://doi.org/10.1590/S0104-14282005000300008>.
- [26] Y. Yao, Y. Guo, W. Du, X. Tong, X. Zhang, In situ synthesis of sulfur-doped graphene quantum dots decorated carbon nanoparticles hybrid as metal-free electrocatalyst for oxygen reduction reaction, *J. Mater. Sci. Mater. Electron.* 29 (2018) 17695–17705, <https://doi.org/10.1007/s10854-018-9875-5>.
- [27] T.V. Tam, S.G. Kang, K.F. Babu, Eun-Suok Oh, S.G. Lee, W.M. Choi, Synthesis of B-doped graphene quantum dots as a metal-free electrocatalyst for the oxygen reduction reaction, *J. Mater. Chem. A* 5 (2017) 10537–10543, <https://doi.org/10.1039/C7TA01485F>.
- [28] R.M.A. Saboya, J.A. Cecilia, C. García-Sancho, A.V. Sales, F.M.T. de Luna, E. Rodríguez-Castellón, C.L. Cavalcante Jr, Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil, *Catal. Today* 279 (2017) 274–285, <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2016.02.020>.
- [29] F.M. Fadzil, J. Salimon, D. Derawi, Synthesis of TMP-ester biolubricant base stock from palm stearin fatty acids, *AIP Conference Proceedings* 1940 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5028000.020095>.
- [30] N. Mohd Nor, D. Derawi, J. Salimon, Synthesis of palm oil fatty acid and trimethylolpropane based ester for biolubricant base stocks, *AIP Conference Proceedings* 1940 (2018), <https://doi.org/10.1063/1.5028010.020085>.
- [31] Kalliopi V. Avramidou, Federica Zacccheria, Stamatia A. Karakoulia, Kostas S. Triantafyllidis, Nicoletta Ravasio, Esterification of free fatty acids using acidic metal oxides and supported polyoxometalate (POM) catalysts, *Mol. Catal.* 439 (2017) 60–71, <https://doi.org/10.1016/j.mcat.2017.06.009>.