



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ**  
**CENTRO DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA**  
**CURSO DE ENGENHARIA DE PETRÓLEO**

**MILENA DE BRITO RICARTE**

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO A BASE  
DE CARBONO SULFONADO APLICADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO**

**FORTALEZA**

**2017**

MILENA DE BRITO RICARTE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO A BASE DE  
CARBONO SULFONADO APLICADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Monografia apresentada ao Curso de Engenharia de Petróleo do Centro de Tecnologia da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Orientador: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna

FORTALEZA

2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária  
Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

---

R376s Ricarte, Milena de Brito.

Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo a base de carbono sulfonado aplicado na reação de esterificação / Milena de Brito Ricarte. – 2017.  
36 f. : il. color.

Trabalho de Conclusão de Curso (graduação) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Curso de Engenharia de Petróleo, Fortaleza, 2017.

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

1. Catalisador heterogêneo. 2. Carbono ativado. 3. Grupos sulfônicos. 4. Reação de esterificação. I. Título.  
CDD 665.5092

---

MILENA DE BRITO RICARTE

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE CATALISADOR HETEROGÊNEO A BASE DE  
CARBONO APLICADO NA REAÇÃO DE ESTERIFICAÇÃO.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado ao curso de Engenharia de Petróleo do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará, como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Petróleo.

Aprovado em: \_\_\_/\_\_\_/\_\_\_\_\_.

BANCA EXAMINADORA

---

Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Me. Aurélia Retiella Oliveira Ferreira (Coorientadora)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

---

Eng. Vanessa Fernandes de Oliveira  
Universidade Federal do Ceará (UFC)

A Deus.

Aos meus pais, Antônio e Salete.

## AGRADECIMENTOS

A Deus, pelas graças alcançadas durante todo o meu caminho.

Aos meus pais, Antônio Lindomar Ricarte e Salete de Brito, por todo o apoio, dedicação e amor a mim concedidos.

A minha tia Gerusia Ricarte que sempre deu bons conselhos e apoiou nas minhas decisões.

Aos meus familiares que sempre apoiaram e torceram por esse momento.

Aos professores, pelo conhecimento amplamente transmitido ao longo desses cinco anos de graduação.

A todos os meus colegas de graduação, em especial aos meus amigos: Lucas Timbó, Rafael Gomes, Vanessa Salomão, e Gustavo Ross pelo companheirismo e amizade verdadeira.

À Universidade Federal do Ceará, que me permitiu adquirir amplos conhecimentos através da sua infraestrutura como um todo.

A Society of Petroleum Engineers (SPE) pela oportunidade de desempenhar e participar de atividades fundamentais para minha formação acadêmica.

Ao capítulo estudantil da SPE/UFC pelas experiências acadêmicas vividas e amizades construídas.

Ao Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA), pela oportunidade de ingressar no referido grupo.

Ao CNPq, pela bolsa de iniciação científica a mim concedida.

À doutoranda Aurélia Retiella, pela atenção, paciência e conhecimentos a mim concedidos, sem o qual, esse momento não seria possível.

Aos meus orientadores, Murilo Luna e Célio Loureiro Cavalcante, pela confiança, oportunidade e orientação durante a elaboração desse trabalho.

A todos os servidores da UFC, que cooperaram de alguma forma para a minha formação profissional durante esse período de graduação.

A todos que de alguma forma contribuíram para que eu chegasse nesse momento tão especial.

## RESUMO

O consumo de combustíveis fósseis derivados do petróleo apresenta um impacto significativo no meio ambiente, tornando-se necessária a produção de combustíveis que apresentem um impacto ambiental menor, como o biodiesel. Na indústria é muito comum a utilização da catálise homogênea para a obtenção de bioprodutos, porém, mesmo apresentando um alto rendimento, tal processo oferece desvantagens devido as etapas subsequentes de separação e neutralização. Dessa maneira, os catalisadores heterogêneos aparecem como solução para o problema, possibilitando também a reutilização do catalisador. Diante disso, o objetivo do trabalho foi sintetizar catalisadores heterogêneos, utilizando o carbono ativado (CA) comercial, Norit GAC 1240 PLUS, como matéria-prima. Os carbonos foram quimicamente modificados para obtenção de materiais com grupamentos sulfônicos ( $-\text{SO}_3\text{H}$ ) em sua superfície, e assim, produzir catalisadores com excelente atividade e estabilidade catalítica. Esses materiais foram sulfonados com ácido sulfúrico (98%), a diferentes temperaturas ( $150^\circ\text{C}$  e  $200^\circ\text{C}$ ), sendo produzido em um sistema reacional em refluxo. Após a síntese desses catalisadores foram realizadas análises com o intuito de comprovar a modificação da área superficial do material, bem como a presença dos grupamentos sulfônicos no carbono ativado. Por fim, os catalisadores sintetizados foram aplicados em reações de esterificação, e os produtos obtidos foram caracterizados físico-quimicamente por: índice de acidez, massa específica a  $20^\circ\text{C}$  e viscosidade cinemática a  $40^\circ\text{C}$  e  $100^\circ\text{C}$ . Após a realização das análises, foi possível observar pelo método de FTIR e pela fisissorção de nitrogênio a  $77\text{K}$  que os grupos sulfônicos estavam presentes no carbono ativado. Além disso, foram obtidos bioprodutos de alta conversão (97,04 – 98,98%) e de características físico-químicas semelhantes aos bioprodutos provenientes da reação de esterificação do ácido oleico e álcool (octanol e 2-etil-hexanol), na presença da Amberlyst-15. Diante disso, pode-se concluir que a aplicação do carbono ativado sulfonado em reações de esterificação é bastante promissora.

**Palavras-chave:** Catalisador heterogêneo. Carbono ativado. Grupos sulfônicos. Reação de esterificação.

## ABSTRACT

The consumption of fossil fuels derived from petroleum has a significant impact on the environment, as a consequence, the demand for fuels that have a lower environmental impact, such as biodiesel, has increased. In the industry it is very common to use homogeneous catalysis to obtain bioproducts, but even with a high yield, this process offers disadvantages due to subsequent separation and neutralization steps. Because of this, the heterogeneous catalysts appear as solution to the problem, allowing the reuse of the catalyst too. Therefore, the objective of the work was to synthesize heterogeneous catalysts using commercial activated carbon (CA), Norit GAC 1240 PLUS, as raw material. The carbons were chemically modified to obtain materials with sulphonic groups (-SO<sub>3</sub>H) on their surface, and thus to produce catalysts with excellent catalytic stability and activity. These materials were sulfonated with sulfuric acid (98%) at different temperatures (150°C and 200°C), being produced by a reaction system in reflux. After the synthesis of these catalysts, analyzes were carried out in order to verify the modification of the surface area of the material, as well as the presence of the sulphonic groups in the activated carbon. Finally, the synthesized catalysts were applied in esterification reactions, and the products obtained were physicochemically characterized by: acidity index, specific mass at 20°C and kinematic viscosity at 40°C and 100°C. After the analysis, it was possible to observe by the FTIR method and by the nitrogen adsorption measurements at 77 K that the sulfonic groups were present in the activated carbon. In addition, it was obtained bioproducts with high conversion (97.04 - 98.98%) and physical-chemical characteristics similar to bioproducts from the esterification reaction of oleic acid and alcohol (octanol and 2-ethylhexanol) in the presence of Amberlyst-15. In view of this, it can be concluded that the application of sulfonated activated carbon in esterification reactions is quite promising.

**Keywords:** Heterogeneous catalyst. Activated carbon. Sulphonic groups. Esterification Reaction.



## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Estrutura proposta do carbono ativado .....	15
Figura 2 - Representação geral da reação de esterificação .....	17
Figura 3 - Representação da estrutura química do ácido oleico .....	18
Figura 4 - Carbono comercial NORIT GAC 1240 PLUS .....	22
Figura 5 – Metodologia da sulfonação do carbono ativado.....	23
Figura 6 - Representação do sistema reacional .....	24
Figura 7 - Viscodensímetro SVM 3000 Anton-Paar .....	25
Figura 8 - Representação da análise do índice de acidez .....	26
Figura 9 – FTIR para o CabT150 e CabT200 .....	27
Figura 10 – FTIR de carbono ativados e carbono ativados sulfonados.....	28
Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N <sub>2</sub> a 77 K para carbono ativado (CA), CabT150 e CabT200.....	29

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades texturais do carbono ativado (CA), CabT150 e CabT200.....	29
Tabela 2 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico .....	30
Tabela 3 - Propriedades físico-químicas do ácido oleico segundo o frasco do reagente .....	30
Tabela 4 - Conversões das reações de esterificação .....	31
Tabela 5 - Propriedades físico-químicas do oleato de octíla .....	32
Tabela 6 - Propriedades físico-químicas do oleato de 2-etil-hexila .....	33
Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do oleato de octíla ao utilizar a Amberlyst-15 como catalisador.....	34

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>12</b>
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>14</b>
<b>2.1 Catálise heterogênea .....</b>	<b>14</b>
<b>2.2 Carbono ativado.....</b>	<b>14</b>
<b>2.3 Funcionalização do carbono ativado .....</b>	<b>16</b>
<b>2.4 Reação de esterificação .....</b>	<b>16</b>
<b>2.5 Biolubrificantes .....</b>	<b>17</b>
<b>2.6 Ácido oleico.....</b>	<b>18</b>
<b>2.7 Caracterizações do carbono ativado sulfonado.....</b>	<b>18</b>
<i>2.7.1 Fisissorção de nitrogênio a 77K.....</i>	<i>18</i>
<i>2.7.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....</i>	<i>19</i>
<b>2.8 Caracterizações do biolubrificante .....</b>	<b>19</b>
<i>2.8.1 Massa específica.....</i>	<i>19</i>
<i>2.8.2 Viscosidade.....</i>	<i>19</i>
<i>2.8.3 Índice de acidez.....</i>	<i>20</i>
<b>3 MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Materiais.....</b>	<b>21</b>
<i>3.1.1 Síntese do carbono ativado sulfonado .....</i>	<i>21</i>
<i>3.1.2 Reação de esterificação .....</i>	<i>21</i>
<b>3.2 Métodos .....</b>	<b>21</b>
<i>3.2.1 Síntese do carbono ativado sulfonado .....</i>	<i>21</i>
<i>3.2.2 Reação de esterificação .....</i>	<i>23</i>
<i>3.2.3 Caracterização do carbono ativado sulfonado.....</i>	<i>24</i>
<i>3.2.4 Caracterização do biolubrificante .....</i>	<i>25</i>
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES .....</b>	<b>27</b>
<b>4.1 Caracterização do carbono ativado sulfonado .....</b>	<b>27</b>
<b>4.2 Caracterização do ácido oleico .....</b>	<b>30</b>
<b>4.3 Caracterização dos biolubrificantes .....</b>	<b>31</b>
<b>5 CONCLUSÃO.....</b>	<b>35</b>
<b>REFERÊNCIAS.....</b>	<b>36</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Com o advento de novas técnicas e tecnologias, além da crescente preocupação com os impactos ambientais gerados pelos diversos processos industriais, tornou-se necessário uma reformulação em alguns processos industriais com o intuito de promover um ambiente mais sustentável.

A necessidade por combustíveis fósseis se tornou inerente ao ser humano, porém, esses tipos de combustíveis são prejudiciais ao meio ambiente e são recursos energéticos finitos devido a sua origem (KNOTHE *et al.*, 2006). Diante disso, foram descobertos novos recursos energéticos que desempenham a mesma função dos combustíveis fósseis, sendo os óleos vegetais uma ótima alternativa para a produção de biocombustíveis.

Os biolubrificantes oriundos desses óleos vegetais são obtidos através da reação de esterificação dos ácidos graxos presentes na sua composição. Esse processo de esterificação dos ácidos graxos, geralmente, ocorre por via catálise homogênea, porém esse processo gera muitos resíduos que são prejudiciais ao meio ambiente, além de utilizar muitos reagentes na reação, tornando a separação do biolubrificante final mais complicada. Devido a essas características por via homogênea, o custo de produção aumenta, bem como o preço final do produto.

Uma das alternativas que está sendo utilizada na indústria para produção de biolubrificantes é a reação de esterificação de ácido graxo via catálise heterogênea, pois tem a vantagem de não danificar os equipamentos devido ao potencial oxidativo dos ácidos graxos, por ser facilmente separado do produto final e o catalisador poder ser utilizado em outras reações (*apud* GALVÃO *et al.*, 2012).

Diversos catalisadores sólidos são bastante utilizados em reações de esterificação como as resinas Amberlyst e Nefion. Porém, esses catalisadores, além de terem um custo elevado, não apresentam atividade catalítica similar ao do ácido sulfúrico (HAJAMINI *et al.*, 2015). Diante disso, diversos estudos têm mostrado que o carbono ativado se mostra como um suporte de catalisador promissor, pois é oriundo de recursos renováveis e apresenta características adequadas, tais como baixo custo, alta área de superfície, estabilidade térmica e alta atividade (KONWAR; BORO; DEKA, 2013). Devido a essas características, a utilização de carbono ativado sulfonado em reações de transesterificação e esterificação têm sido estudadas recentemente.

Diante do exposto, o presente trabalho tem como objetivo sintetizar carbono ativado sulfonado, através de um sistema reacional em refluxo, produzindo-os a uma temperatura

reacional de 150°C e 200°C. Os catalisadores obtidos foram caracterizados por FTIR e fisissorção de nitrogênio a 77K para observar se a sulfonação do carbono ativado ocorreu da forma desejada.

Após a síntese desses carbonos ativados sulfonados, os catalisadores foram utilizados na reação de esterificação, utilizando o ácido oleico como óleo de partida para obtenção de biolubrificantes. Os álcoois utilizados nas reações de esterificação foram octanol e 2-etil-hexanol. Em seguida foi avaliado o desempenho dos catalisadores utilizados nas reações de esterificação, caracterizando as propriedades físico-químicas dos biolubrificantes obtidos.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Catálise heterogênea

Diversos processos reacionais utilizam HCl e H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> como catalisadores em meio homogêneo, e após a reação, os catalisadores são separados dos produtos obtidos através de lavagens e etapas de purificação. Porém, o catalisador não pode ser reutilizado e uma quantidade grande de água é gerada e deve ser neutralizada antes de ser descartada (KANDA *et al.*, 2016). Além disso, catalisadores homogêneos são bastante corrosivos, sendo prejudiciais aos equipamentos, promovendo formação de co-produtos indesejáveis.

Diante dessas desvantagens em relação a catálise homogênea, torna-se necessário um meio alternativo que simplifique o processo. Com isso, catalisadores sólidos estão sendo utilizados como uma rota alternativa, pois seu método de separação é mais simples e barato, gera menos resíduos em comparação aos catalisadores homogêneos e podem ser reutilizados em outras reações. Vários tipos de catalisadores heterogêneos têm sido estudados, como resinas, zeólitas, argilas e carbonos ativados.

Diversos estudos têm mostrado a aplicação de carbono ativado sulfonado como catalisador heterogêneo em reações de esterificação e transesterificação, devido sua alta área superficial, estabilidade térmica, e atividade catalítica, além de ser obtido de matéria prima barata (KONWAR; BORO; DEKA, 2014).

### 2.2 Carbono ativado

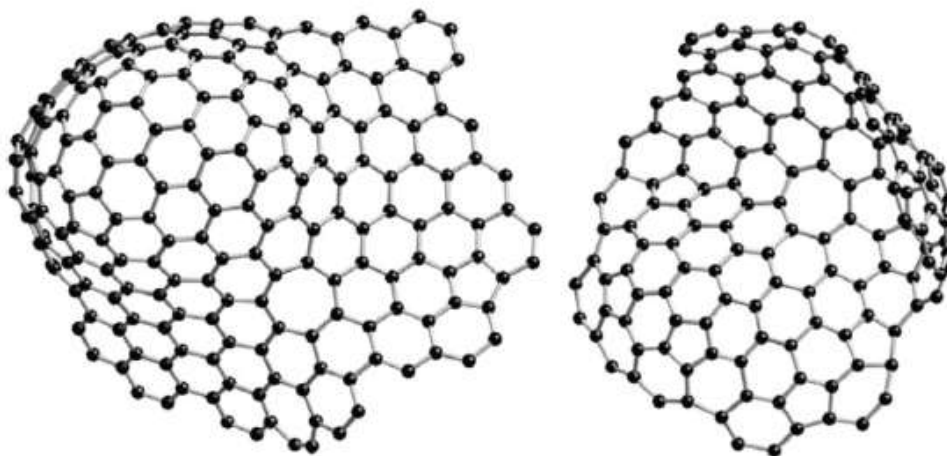
Carbono ativado é um tipo de carbono amorfo que é bastante poroso e tem grande área superficial disponível para adsorção ou para reações químicas (DEMIRBAS; PEHLIVAN, 2006). É utilizado principalmente para filtragem de ar e gases, no tratamento de água, removedor de agentes poluentes, e como suporte de catalisador (KONWAR; BORO; DEKA, 2014).

Carbono ativado pode ser obtido de materiais com alto teor de carbono como madeira, turfa, endocarpo de coco, e resíduos de petróleo (JÜNTGEN, 1986; IOANNIDOU e ZABANIOTOU, 2007). Esses materiais são convertidos em carbono ativado por decomposição térmica em um forno, através do uso de uma atmosfera controlada e de calor para ativação física ou química seguindo as seguintes etapas: 1) remoção de toda a água presente no material; 2) conversão da matéria orgânica em elementos de carbono, retirando a porção do material não

constituída de carbono; 3) Ativação do carbono pela ampliação dos poros (AHMADPOUR, 1997). Podem ser classificados em três categorias diferentes, baseando-se nas suas características físicas: (a) carvão ativado em pó (PAC); b) carvão ativado granular (GAC); e c) carvão ativado extrudido (EAC) (MANTELL, 1968).

O carbono ativado é uma forma bruta de grafite e apresenta uma estrutura amorfa de alta porosidade com diversos tamanhos de poros. Porém sua estrutura atômica é desconhecida, sendo assemelhada aos fulerenos, como ilustrado na Figura 1. Esse padrão estrutural explica bastante a microporosidade do carbono, bem como suas outras propriedades (HARRIS; LIU; SUENAGA, 2008). É um material que apresenta todas as propriedades necessárias para ser utilizado como suporte de catalisador e apresenta propriedades únicas como resistência ao calor e estabilidade em meios ácidos e básicos (KONWAR; BORO; DEKA, 2014).

Figura 1 – Estrutura proposta do carbono ativado.



Fonte: *apud* Konwar; Boro; Deka (2014).

O uso do carbono ativado como suporte de catalisador tem se tornado popular nos últimos tempos devido a sua matéria prima ser de baixo custo e por ter propriedades adequadas como alta área superficial e estabilidade térmica. Suas propriedades físicas e químicas na superfície podem ser modificadas por diferentes procedimentos, suportando a dispersão de fases metálicas ativas, a calcinação/redução das propriedades do metal ativado, e a interação entre metais e ligas para formação de catalisadores bimetálicos (AKSOYLU; FREITAS; FIGUEREIDO, 2000a, 2000b).

Além disso, devido a sua estrutura se assemelhar ao grafite é também possível funcionalizar o carbono ativado com grupos tipo  $-\text{SO}_3\text{H}$  e  $\text{Ph-SO}_3\text{H}$  que são similares ao grafite, fulereno, grafeno. Devido a isso, diversos pesquisadores estão produzindo carbonos ativados sulfonados com o grupo  $-\text{SO}_3\text{H}$  para substituir  $\text{H}_2\text{SO}_4$  que é utilizado na indústria. Esses catalisadores sulfonados podem ser utilizados em reações como esterificação, transesterificação, nitração e hidrólise de celulose (KONWAR; BORO; DEKA, 2014).

### 2.3 Funcionalização do carbono ativado

Carbono ativado sulfonado pode ser obtido por diversos processos diferentes, dependendo da matéria prima utilizada e das condições reacionais. O principal objetivo da funcionalização é produzir um catalisador altamente estável com alta densidade de sítios ativos de  $-\text{SO}_3\text{H}$ , apresentando boa performance em reações de esterificação de ácidos graxos, além de poder ser reutilizado em outras reações (OKAMURA *et al.*, 2006). Diversos estudos recentes mostram a aplicação desse catalisador em reações de esterificação e transesterificação, apresentando desempenho similar ao  $\text{H}_2\text{SO}_4$  utilizado na indústria como catalisador homogêneo (MARCHETTI; ERRAZU, 2008).

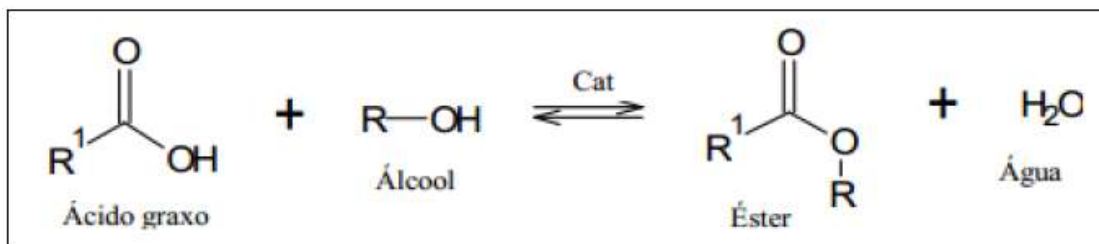
Existem dois métodos de sulfonação do carbono ativado, o método direto e o método via alquilação/arilação redutiva. O método direto é o mais utilizado e tem-se estudado os diversos parâmetros como o agente sulfonante, o tempo de sulfonação e a origem do carbono, para avaliar o desempenho dos catalisadores formados (KONWAR; BORO; DEKA, 2014).

### 2.4 Reação de esterificação

A produção de biolubrificantes ocorre por meio da reação de esterificação. Essa reação consiste na obtenção de ésteres a partir da reação entre um ácido carboxílico e um álcool, podendo estar na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático.



Figura 2 – Representação geral da reação de esterificação.



Fonte: Texeira (2011).

Essa reação difere da reação de transesterificação, pois utilizam-se ácidos graxos como matéria-prima ao invés de triglicerídeos. Essa diferença torna o processo de obtenção do biolubrificante mais vantajoso, pois utiliza matéria-prima de baixo valor agregado e não ocorre a formação de glicerina como subproduto da reação (BARROS, 2012).

Existem vários métodos para realização da reação de esterificação, dentre esses métodos um bom exemplo é a reação de esterificação de Fisher, na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool, produzindo éster e água. Esta reação quando é realizada a temperatura ambiente, é lenta, porém com aquecimento e/ou catalisador é acelerada (TEXEIRA, 2011).

## 2.5 Biolubrificantes

Lubrificantes são produtos oriundos de óleos minerais que são obtidos a partir da destilação do petróleo. Apresentam grande aplicabilidade em diversos setores da indústria, porém não é facilmente degradável. Diante disso, tornou-se necessário o desenvolvimento de lubrificantes degradáveis.

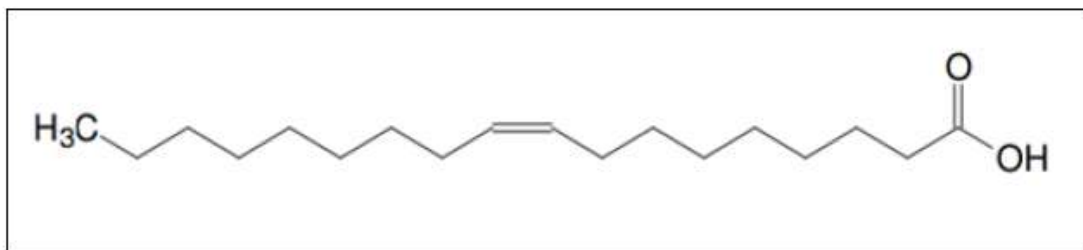
Os biolubrificantes vêm se apresentando como uma boa alternativa aos lubrificantes, pois apresentam características como biodegradabilidade, baixa volatilidade, alto índice de viscosidade, e boa lubricidade. Além disso, são oriundos, na maioria das vezes, de fontes renováveis como os óleos vegetais e gorduras animais, gerando menos impacto ao meio ambiente por ser biodegradável. Entretanto, esses bioprodutos apresentam algumas desvantagens, como baixa estabilidade oxidativa e térmica devido a insaturação presente em sua estrutura molecular, restringindo suas propriedades de lubricidade. Porém essas desvantagens são minimizadas através do incremento de aditivos que melhoram suas propriedades físicas e químicas. Além disso, os biolubrificantes são 1.5 a 5 vezes mais caros que os lubrificantes convencionais, porém com o desenvolvimento de novas técnicas e

procedimentos, como a utilização de processos contínuos, a síntese de biolubrificantes se torna viável desde que sejam atingidas altas conversões em pouco tempo (PEREZ, 2009).

## 2.6 Ácido oleico

Ácido oleico é um ácido graxo de cadeia longa bastante abundante em óleos vegetais e em gorduras animais, possuindo 18 carbonos em sua estrutura molecular. É um líquido viscoso amarelado, apresentando as seguintes propriedades físico-químicas: massa molar 282,46 g/mol; densidade 0,895 g/ml; ponto de fusão entre 13-14°C e ponto de ebulição de 360°C (NICOLAU, 2009).

Figura 3 – Representação da estrutura química do ácido oleico.



Fonte: Nicolau (2009).

Devido a sua abundância, o ácido oleico é bastante usado em reações de esterificação para obtenção de biolubrificantes. Embora o ácido oleico apresente boas características como estabilidade oxidativa, o mesmo precisa ser misturado com outros óleos, em geral sintéticos, para melhorar seu ponto de fluidez (MARQUES, 2015).

## 2.7 Caracterizações do carbono ativado sulfonado

### 2.7.1 Fisissorção de nitrogênio a 77K

A fisissorção de nitrogênio é um tipo de caracterização bastante utilizada em adsorventes e em catalisadores com o intuito de avaliar as propriedades físicas do material. Essa técnica calcula a área superficial específica, o diâmetro e o volume poroso formado pela remoção dos cátions orgânicos (FERREIRA, 2016). Com os resultados obtidos por essa técnica é possível analisar a qualidade do material em estudo, com o intuito de comprovar a eficiência do seu processo de síntese, por exemplo.

### ***2.7.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)***

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica que determina os grupos funcionais de uma amostra através da frequência de absorção característica de cada grupo funcional. Essas frequências têm vibrações específicas que podem ser de estiramento ou de deformação, correspondendo a nível de energia das moléculas (SILVERSTEIN *et al*, 1994, *apud* OLIVEIRA, 2011).

Esse método pode analisar amostras líquidas, sólidas e gasosas. Utiliza-se a interação da radiação eletromagnética com os átomos e as moléculas para fornecer informações quantitativas e qualitativas do material em estudo, ao analisar o comprimento de onda ou a frequência do espectro de energia que é absorvido ou emitido (O'SULLIVAN *et al*, 1999, *apud* OLIVEIRA, 2011).

A espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier é um método muito mais amplo do que espectrômetro dispersivo, pois recolhe dados de uma vasta gama espectral, utilizando a transformada de Fourier, um processo matemático, para transformar os dados obtidos em espectros de radiação.

## **2.8 Caracterizações do biolubrificante**

### ***2.8.1 Massa específica***

Massa específica é uma propriedade física que expressa a relação entre a massa de uma substância e massa de igual volume de água a 4°C. Através dessa propriedade é possível ter uma ideia da estrutura molecular de ésteres, pois quanto maior for a cadeia do bioproduto, maior será sua massa específica. Além disso, é possível determinar a presença de insaturações presentes na molécula, pois quanto maior for a quantidade de insaturações, menor será o peso do bioproduto devido a menor interação molecular (COSTA, 2006).

### ***2.8.2 Viscosidade***

A viscosidade é uma propriedade física que relaciona a resistência de determinado fluido ao escoamento. Pode também ser definida como o atrito interno que ocorre quando um fluido se move contra outra camada de fluido.

Para os ácidos graxos, a viscosidade aumenta de acordo com seu peso molecular, ou seja, com o aumento do comprimento dos ácidos graxos, e diminui quando aumenta as insaturações. A alta viscosidade presente nos óleos é devido as atrações intermoleculares das grandes cadeias de ácido graxo que são constituídas por triglicerídeos. Além disso, existe uma relação direta entre a temperatura e a viscosidade que é utilizada para especificar e qualificar produtos (COSTA, 2006).

Existem dois tipos de viscosidade: a viscosidade dinâmica e a viscosidade cinemática. A viscosidade dinâmica é dada em termos de força requerida para mover uma unidade de área a uma unidade de distância, sendo expressa em centiPoise (m.Pa.s). Já a viscosidade cinemática é a razão entre a viscosidade dinâmica e a massa específica do fluido, e é expressa em centiStokes ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ).

### ***2.8.3 Índice de acidez***

O índice de acidez é definido como a quantidade de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos livres em óleos vegetais ou em gorduras. Essa propriedade está muito relacionada a qualidade e as condições de conservação da matéria prima, além da pureza e do tipo do óleo. Quando o óleo não está em boas condições, o mesmo apresenta um alto teor de acidez, e dependendo desse índice de acidez, o óleo não desempenha sua função com eficiência. Além disso, o índice de acidez é bastante utilizado para calcular a conversão de óleos ou ácidos graxos em bioprodutos de alto valor agregado (COSTA, 2006).

Os métodos que avaliam a acidez titulável resumem-se em titular com soluções de álcali-padrão, a acidez do produto ou soluções aquosas/alcoólicas do produto, assim como os ácidos graxos obtidos dos lipídios (INSTITUTO ADOLFO LUTZ, 2005).

### **3 MATERIAIS E MÉTODOS**

#### **3.1 Materiais**

##### ***3.1.1 Síntese do carbono ativado sulfonado***

Para a realização da síntese do catalisador heterogêneo foi utilizado o carbono comercial NORIT GAC 1240 PLUS como matéria-prima. O carbono comercial foi macerado e peneirado por peneiras padronizadas de 850  $\mu\text{m}$  de diâmetro, antes das etapas de funcionalização do carbono ativado. Para as etapas de sulfonação os reagentes utilizados foram o ácido clorídrico (37%) e o ácido sulfúrico puro (98%) da marca Sigma-Aldrich.

Para a caracterização do catalisador funcionalizado foram realizadas as análises de fisissorção de nitrogênio a 77K e espectrometria de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).

##### ***3.1.2 Reação de esterificação***

Para a realização da reação de esterificação foi utilizado o ácido oleico da marca Dinâmica Química Contemporânea Ltda. Os álcoois aplicados nas reações de esterificação foram o octanol e 2-etil-hexanol, ambos da marca Sigma-Aldrich. O catalisador utilizado foi o carbono ativado sulfonado que foi sintetizado em um sistema de refluxo.

Para a caracterização dos bioprodutos com maiores conversões, foram realizadas as análises de índice de acidez, viscosidade e massa específica.

#### **3.2 Métodos**

##### ***3.2.1 Síntese do carbono ativado sulfonado***

A síntese do carbono ativado sulfonado foi baseada na metodologia utilizada em ALBERO *et al* (2014).

### 3.2.1.1 Etapas de maceração e peneiramento

O carbono comercial NORIT GAC 1240 PLUS foi macerado e, em seguida, peneirado por peneiras padronizadas de diâmetro 850  $\mu\text{m}$ , afim de obter grãos de carbono de diâmetro médio de 850  $\mu\text{m}$ .

Figura 4 – Carbono comercial NORIT GAC 1240 PLUS.



Fonte: Autor.

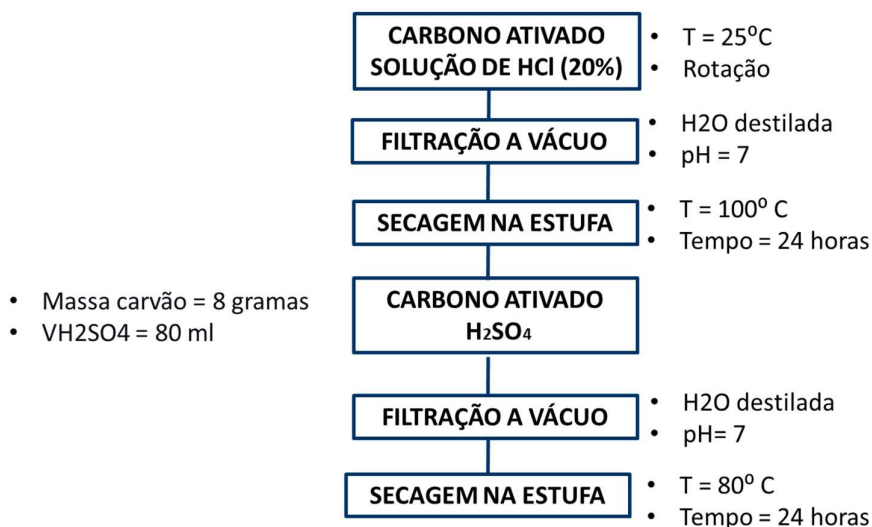
### 3.2.1.2 Lavagem do carbono ativado

Após a padronização do diâmetro do carbono ativado, o mesmo foi lavado com uma solução de ácido clorídrico (0,1 mol/L) com intuito de retirar possíveis materiais indesejáveis presentes no catalisador. Essa etapa foi realizada a temperatura ambiente por 30 minutos, sob agitação. Após a lavagem, o material foi filtrado a vácuo e foi neutralizado com água destilada. Por fim o carbono ativado foi secado na estufa a 100° C por 24 horas.

### 3.2.1.3 Sulfonação do carbono ativado

A funcionalização do catalisador foi realizada através de um sistema reacional de refluxo. O carbono ativado e o ácido sulfúrico puro foram colocados em um balão, em seguida foi acoplado em um sistema de refluxo. A reação de síntese ocorreu nas temperaturas de 150 °C e de 200°C por 5 horas, sob agitação, obtendo-se dois tipos de catalisadores sulfonados (CabT150 e CabT200). Após a síntese, o material foi filtrado a vácuo e lavado com água destilada até neutralização do pH. Por fim, o catalisador foi seco a 80 °C por 24 h, na estufa.

Figura 5 – Metodologia da sulfonação do carbono ativado.



Fonte: Autor.

### 3.2.2 Reação de esterificação

A metodologia adotada para a reação de esterificação do ácido oleico foi de MARQUES, 2015, na qual a reação foi realizada utilizando um sistema de refluxo acoplado a um balão de vidro a uma temperatura reacional de 90 °C por 6 horas, sob agitação e em atmosfera inerte de nitrogênio. A razão molar utilizada de álcool: ácido oleico foi 4:1 e 4 % de catalisador em relação a massa de ácido oleico. Foram utilizados dois álcoois diferentes (octanol e 2-etil-hexanol) nas reações de esterificação.

Após o fim da reação realizou-se uma filtração para retirar o catalisador. O filtrado foi transferido para um outro balão de fundo redondo específico para ser utilizado no destilador a vácuo, kugelrhor, a uma temperatura de 140°C, para completa evaporação do álcool restante e da água formada. O produto obtido foi analisado por titulação, sendo caracterizado os bioprodutos.

Figura 6 – Representação do sistema reacional.



Fonte: Autor.

### ***3.2.3 Caracterização do carbono ativado sulfonado***

#### ***3.2.3.1 Fisissorção de nitrogênio a 77K***

A técnica de fisissorção de nitrogênio foi realizada com o intuito de calcular a área superficial específica, o diâmetro e o volume dos poros do carbono ativado funcionalizado.

A análise foi realizada pela adsorção de nitrogênio a 77K, no qual a amostra passou pelo processo de regeneração a uma temperatura 150°C por 6 horas com o intuito de remover impurezas ou resquícios de água. 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; o volume total de poros foi calculado pelo volume máximo de nitrogênio adsorvido na pressão relativa  $P/P_0$  igual a 0,98.



### 3.2.3.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros foram realizados em pastilha de brometo de potássio (KBr) em equipamento Shimadzu modelo IRTracer-100, na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ . A pressão utilizada para fazer a pastilha foi de 8KN~8toneladas, e o KBr utilizado foi da marca Sigma-Aldrich (FT-IR grade), sendo feitos 32 scans com uma a resolução de 4 $\text{cm}^{-1}$ .

### 3.2.4 Caracterização do biolubrificante

#### 3.2.4.1 Massa específica e Viscosidade cinemática

A massa específica a 20 °C e as viscosidades cinemáticas a 40 °C e 100 °C foram analisadas no viscosímetro SVM 3000 Anton Paar. Para a determinação da massa específica foi utilizada a norma ASTM D-4052; e para as viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C, foi utilizada a norma ASTM D-445. Após o cálculo das viscosidades, o equipamento determinou o índice de viscosidade do material em análise pelos valores das viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C.

Figura 7 – Viscodensímetro SVM 3000 Anton-Paar.



Fonte: Autor.

#### 3.2.4.2 Índice de acidez

As análises do índice de acidez para óleos foram realizadas segundo o método AOCS Cd 3d-63. Para a realização da análise índice de acidez, foi pesado 0,1 gramas da amostra do bioproduto e, em seguida, foram adicionados 25 ml de álcool etílico neutralizado e 2 gotas

do indicador fenolftaleína. Após a uniformização dessa mistura, foi realizada a titulação da amostra com uma solução de NaOH 0,1M até o aparecimento de uma coloração rósea, observando o volume de hidróxido de sódio utilizado para neutralizar. Com isso, o índice de acidez pode ser calculado pela fórmula a seguir.

$$\text{Índice de acidez (IA)} = \frac{\text{VolumeNaOH} \cdot \text{N} \cdot \text{f} \cdot 56.11}{\text{massa (gramas)}} \quad (1)$$

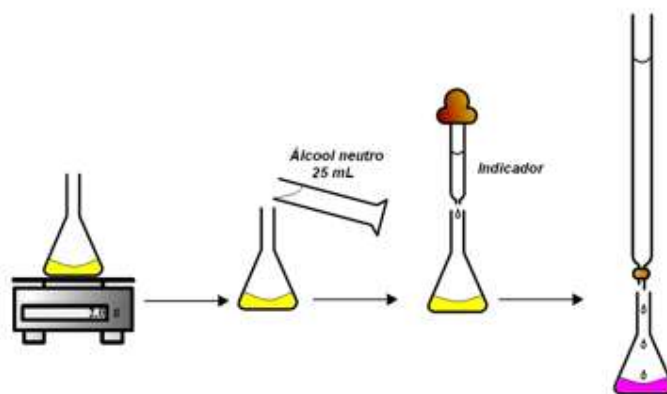
Onde: Volume NaOH = vol. de NAOH necessário para titular

f = fator da solução de NaOH

N = normalidade da solução de NAOH

massa = massa da amostra analisada

Figura 8 – Representação da análise do índice de acidez.



Fonte: Autor.

A partir dos valores do índice de acidez calculados, foi possível determinar a conversão da matéria prima em biolubrificante, podendo-se observar a efetividade da reação de esterificação. Para o cálculo da conversão do material, foi utilizado a fórmula a seguir:

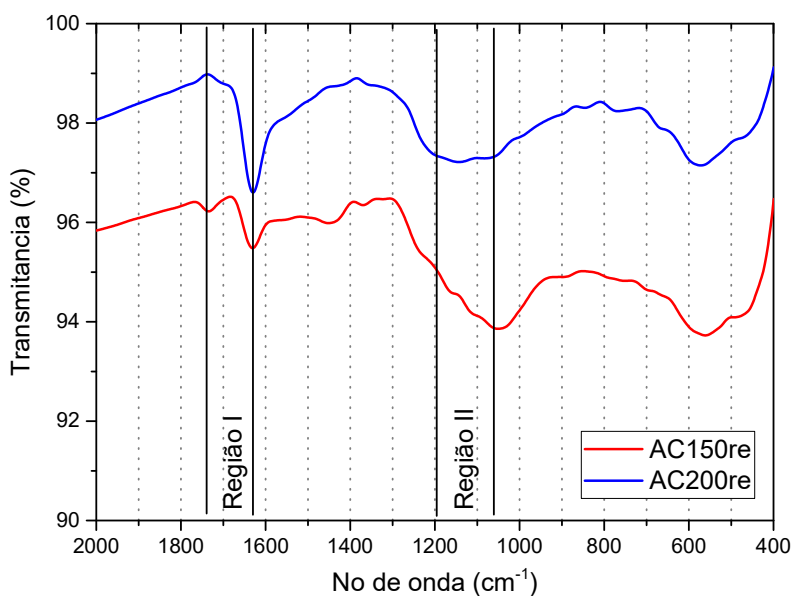
$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(\text{IA, ácidos graxos} - \text{IA, biolubrificante})}{\text{IA, ácidos graxos}} * 100 \quad (2)$$

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1 Caracterização do carbono ativado sulfonado

A Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para analisar as ligações presentes nos carbonos ativados sulfonados CabT150 e CabT200. A Figura 9 mostra o resultado dessa análise.

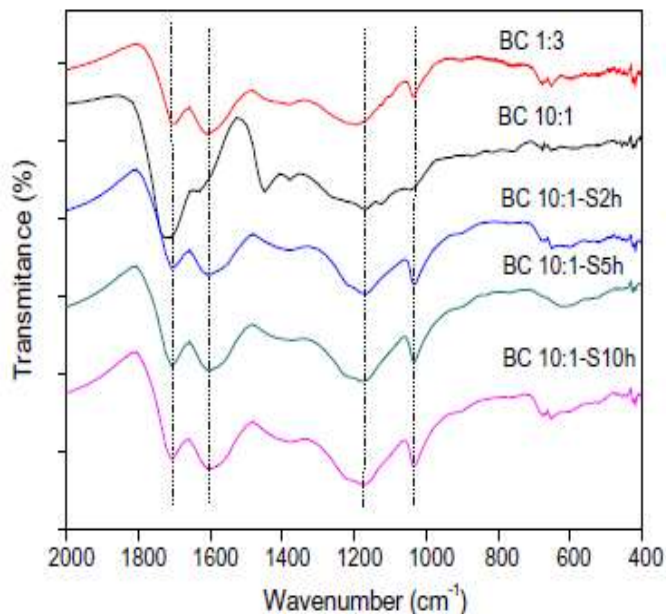
Figura 9 – FTIR para o CabT150 e CabT200.



Fonte: Autor.

A primeira região, entre 1630 e 1730  $\text{cm}^{-1}$ , é atribuída ao estiramento de ligações C=C e -COOH. O ácido sulfônico, quando em sua forma anidra, absorve na segunda região: 1150-1300  $\text{cm}^{-1}$ . No entanto, a Figura 9 está mostrando que o grupo sulfônico está um pouco deslocado, isso pode ser explicado, pois, na ausência de um tratamento especial de secagem das amostras e de manipulação anidros atmosféricos, os grupos sulfônicos se hidratam rapidamente formando sulfatos de hidrônio. Os resultados obtidos pelo método de FTIR foi comparado com os observados na Figura 10.

Figura 10 – FTIR de carbono ativado e carbono ativado sulfonado.



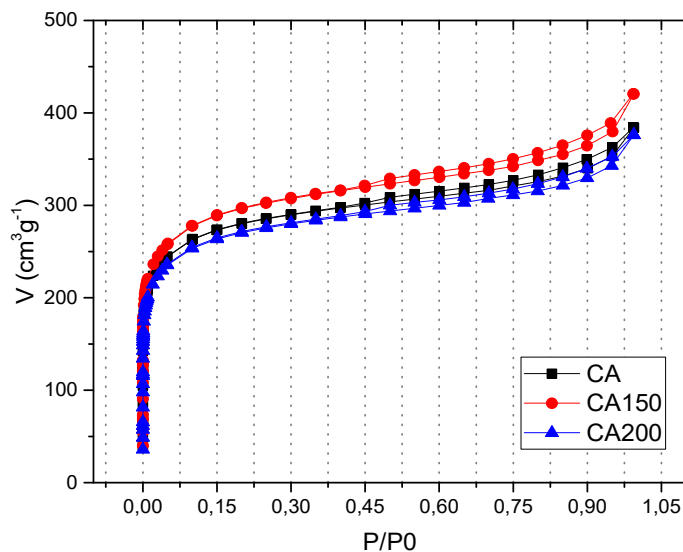
Fonte: ALBERO *et al* (2014).

A presença de grupos sulfônicos na segunda região é uma evidência de que a síntese do carbono ativado sulfonado foi eficiente.

Foi realizado a análise de fisissorção de nitrogênio a 77K no carbono ativado antes e após a sulfonação. Na Figura 11 é possível observar que a isoterma do carbono ativado (CA) é característica de uma adsorção limitada a poucas camadas moleculares. Esse comportamento é característico de sólidos microporosos, no qual as isotermas dos carbonos ativados mostram que ocorre uma adsorção considerável de volume de gás a baixas pressões relativas.

Para as isotermas dos carbonos ativados sulfonados CabT150 e CabT200 é possível observar o comportamento de histerese que está associada com o enchimento e o esvaziamento dos mesoporos. É possível perceber pelo comportamento das isotermas dos carbonos ativados sulfonados que ocorreu uma mudança na sua estrutura em relação ao carbono ativado antes do processo de sulfonação, podendo estar relacionada a presença de grupos sulfônicos na superfície do carbono ativado.

Figura 11 - Isotermas de adsorção/dessorção de N<sub>2</sub> a 77 K para carbono ativado (CA), CabT150 e CabT200.



Fonte: Autor.

As propriedades do carbono ativado, do CabT150 e do CabT200 estão na Tabela 1. Observa-se que o carbono ativado apresenta alta área superficial, que é uma característica desse tipo de material. Os catalisadores CabT150 e Cab200 apresentam área superficial maiores que o do carbono ativado devido a presença dos grupos sulfônicos no carbono ativado.

Tabela 1 – Propriedades texturais do carbono ativado (CA), CabT150 e CabT200.

Análises	CA	CabT150	CabT200
Área superficial específica (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	688	954	869
Volume total de poros (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,432	0,483	0,440
Volume de microporos, DR (cm <sup>3</sup> .g <sup>-1</sup> )	0,310	0,419	0,400
Vol. de mesoporos/vol. total poros (%)	28	14	10

Fonte: Autor.

## 4.2 Caracterização do ácido oleico

Foram realizadas algumas análises físico-químicas do ácido oleico utilizado na reação de esterificação. Os procedimentos realizados foram o índice de acidez, a viscosidade cinemática a 40°C e 100°C, e a densidade a 20°C.

Tabela 2 – Propriedades físico-químicas do ácido oleico.

Análises	Unidade	Metodologia	Resultado
<b>Índice de acidez</b>	mg KOH/g	AOCS	203
<b>Massa específica a 20°C</b>	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,8982
<b>Viscosidade cinemática a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	22,553
<b>Viscosidade cinemática a 100°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	5,1936
<b>Índice de viscosidade</b>		ASTM D-445	172,1

Fonte: Autor.

Tabela 3 – Propriedades físico-químicas do ácido oleico segundo o frasco do reagente.

Análises	Unidade	Resultado
<b>Massa específica a 25°C</b>	g/cm <sup>3</sup>	0,889 – 0,895
<b>Índice de acidez</b>	mg/KOHg	196 - 204

Fonte: Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Observando o resultado da análise do índice de acidez (Tabela 3), pode-se notar que o ácido graxo utilizado nas reações de esterificação (Tabela 2) apresenta um valor de índice de acidez similar ao fornecido no frasco de reagente, mostrando que o ácido oleico usado estava com suas propriedades conservadas. É bastante importante analisar as propriedades do ácido graxo utilizado, pois, dependendo das condições de armazenamento do material pode ocorrer mudança indesejável, como oxidação e degradação da matéria-prima. Se o ácido graxo analisado está de acordo com as especificações presentes no frasco do reagente, o mesmo pode ser utilizado para obtenção de bioprodutos.

Além disso, os valores da densidade a 20°C e das viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C observados estão de acordo com as especificações do ácido oleico.

### 4.3 Caracterização dos biolubrificantes

As reações de esterificação com o ácido oleico foram realizadas utilizando dois tipos de álcoois diferentes (octanol e 2-etil-hexanol) e os dois catalisadores sintetizados (CabT150 e CabT200). Além disso foram realizadas reações de esterificação com e sem o carbono ativado não funcionalizado. Ao total foram realizadas 8 reações com o intuito de conferir a influência do catalisador na reação de esterificação. Na Tabela 4 estão presentes as conversões das reações.

Tabela 4 – Conversões das reações de esterificação.

<b>Bioproduto</b>	<b>Sem catalisador</b>	<b>Carbono Ativado</b>	<b>CabT150</b>	<b>CabT200</b>
<b>Oleato de octila</b>	17%	28,34%	97,27%	98,56%
<b>Oleato de 2-etil-hexila</b>	21,7%	26,61%	97,04%	98,98%

Fonte: Autor.

A partir das conversões, Tabela 4, é possível observar que os resultados da atividade catalítica dos catalisadores tratados com ácido sulfúrico foram bastante promissores quando comparados com o carbono ativado e sem o catalisador.

Os bioprodutos, obtidos das reações de esterificação do ácido oleico com os dois álcoois (octanol e 2-etil-hexanol) e os dois catalisadores sintetizados (CabT150 e CabT200), tiveram suas propriedades físico-químicas analisadas. A Tabela 5 está mostrando os resultados dessas propriedades para os oleatos de octila, provenientes das reações de esterificação com os catalisadores CabT150 e CabT200.

Tabela 5 – Propriedades físico-químicas do oleato de octíla.

	<b>Análises</b>	<b>Unidade</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Resultado</b>
<b>Carbono ativado funcionalizado 150°C (CabT150)</b>	Índice de acidez	mg KOH/g	AOCS	5,60
	Massa específica a 20°C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,8777
	Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	10,8430
	Viscosidade cinemática a 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	3,1199
	Índice de viscosidade		ASTM D-445	160,70
	Conversão	%		97,27
<b>Carbono ativado funcionalizado 200°C (CabT200)</b>	Índice de acidez	mg KOH/g	AOCS	2,90
	Massa específica a 20°C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,8746
	Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	9,9777
	Viscosidade cinemática a 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	2,9810
	Índice de viscosidade		ASTM D-445	167,50
	Conversão	%		98,56

Fonte: Autor.

A partir da análise do índice de acidez realizada nos bioprodutos ao utilizar os catalisadores CabT150 e CabT200, foi possível observar uma diminuição expressiva do índice de acidez em comparação com o observado no ácido oleico. Isso é justificado pelo fato do ácido graxo ter sido convertido em éster após a reação de esterificação e essa modificação na estrutura torna o produto menos ácido, pois uma menor quantidade de hidrogênios ionizáveis estão presentes na estrutura do bioprodutos, segundo MARQUES (2015). A partir dos valores do índice de acidez, foi possível calcular a conversão do ácido oleico em oleato de octíla. Foi utilizada a Equação 2 para o cálculo da conversão e foi observado que os bioprodutos obtidos tiveram uma conversão promissora de 97,27% e 98,56%, respectivamente.

Os valores de massa específica dos oleatos de octíla, oriundos das reações de esterificação com os catalisadores CabT150 e CabT200, são menores que o do ácido oleico, pois nos bioprodutos as interações intermoleculares são mais fracas devido a menor quantidade de ligações de hidrogênio. Quanto menor a força de interação entre moléculas, mais livres elas estarão para ocupar um espaço maior, ou seja, terão uma massa específica menor, pois essa propriedade é a razão da massa da amostra pelo volume ocupado pela mesma.



Comparando-se os valores obtidos nas viscosidades cinemáticas a 40°C e 100°C dos bioprodutos, pode-se observar que houve uma pequena variação dessa propriedade com o aumento da temperatura. Essa pequena variação mostra que o material tem uma boa estabilidade em relação a variação da temperatura. O índice de viscosidade, calculado pelo viscodensímetro Anton Paar, mostra essa dependência da viscosidade com a temperatura, pois quanto maior o índice de viscosidade, menor será a variação de viscosidade. No caso dos bioprodutos obtidos, foi possível observar um índice de viscosidade de 160 e 167,5, respectivamente.

Através dos valores da Tabela 5 para as reações de esterificação realizadas, pode-se notar que CabT150 e CabT200 tiveram quase a mesma ação catalítica na reação, apresentando pouca diferença de resultados nas análises, mostrando-se promissores catalisadores diante dos dados obtidos.

Na Tabela 6 estão presentes os resultados obtidos da esterificação do ácido oleico com 2-etil-hexanol, utilizando os catalisadores CabT150 e CabT200.

Tabela 6 – Propriedades físico-químicas do oleato de 2-etil-hexila.

	<b>Análises</b>	<b>Unidade</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Resultado</b>
<b>Carbano ativado funcionalizado 150°C (CabT150)</b>	Índice de acidez	mg KOH/g	AOCS	6,0
	Massa específica a 20°C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,8736
	Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	9,8335
	Viscosidade cinemática a 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	2,9443
	Índice de viscosidade		ASTM D-445	166,00
	Conversão	%		97,04
<b>Carbano ativado funcionalizado 200°C (CabT200)</b>	Índice de acidez	mg KOH/g	AOCS	2,10
	Massa específica a 20°C	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,8734
	Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	9,6932
	Viscosidade cinemática a 100°C	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-445	2,9299
	Índice de viscosidade		ASTM D-445	169,20
	Conversão	%		98,98

Fonte: Autor.

Observando os resultados das propriedades físico-químicas caracterizadas, foi possível observar, a partir do que foi discutido para os resultados do oleato de octila, que as

reações de esterificação do ácido oleico com 2-etil-hexanol forneceram bioprodutos promissores e de alta conversão.

O octanol e o 2-etil-hexanol tiveram desempenho similar nas reações de esterificação, mostrando que pode ser utilizado qualquer um dos álcoois para as condições reacionais que foram usadas, pois os bioprodutos obtidos dessas reações apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes.

Pode-se notar que os ambos os catalisadores desempenharam atividade catalítica semelhante ao analisar a conversão calculada na reação de esterificação do ácido oleico com o álcool 2-etil-hexanol. Além disso, todas as outras propriedades tiveram valores semelhantes independente do catalisador utilizado.

Ao comparar a atividade catalítica do carbono ativado funcionalizado em relação ao catalisador Amberlyst-15 utilizado em MARQUES (2015), foi possível observar que ambos desempenharam sua função de forma similar, apresentando conversões próximas e propriedades físico-químicas parecidas. A tabela 7 está mostrando os resultados das propriedades analisadas do oleato de octila proveniente da reação do ácido oleico e octanol, utilizando Amberlyst-15 como catalisador.

Tabela 7 – Propriedades físico-químicas do oleato de octila ao utilizar a Amberlyst-15 como catalisador.

<b>Análises</b>	<b>Unidade</b>	<b>Metodologia</b>	<b>Resultado</b>
<b>Índice de acidez</b>	mg KOH/g	AOCS	4,12
<b>Massa específica a 20°C</b>	g/cm <sup>3</sup>	ASTM D-4052	0,869
<b>Viscosidade cinemática a 40°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-455	9,211
<b>Viscosidade cinemática a 100°C</b>	mm <sup>2</sup> /s	ASTM D-455	2,9370
<b>Conversão</b>	%		99

Fonte: Adaptado de MARQUES (2015).

Com isso, o carbono ativado funcionalizado pode se tornar uma promissora alternativa de catalisador para reações de esterificação, porém é necessário analisar se o catalisador sintetizado não sofre lixiviação após a sua utilização em reações de esterificação.

## 5 CONCLUSÃO

Através do trabalho realizado foi possível observar a efetividade na síntese do catalisador heterogêneo a base de carbono sulfonado e a sua aplicabilidade em reações de esterificação. A presença dos grupos sulfônicos no carbono ativado foi analisada pelo método de FTIR, no qual mostrou que os grupos sulfônicos dos catalisadores CabT150 e CabT200 estão no intervalo onde o estiramento é correspondente da ligação  $\text{-SO}_3\text{H}$ . Com isso, a presença de grupos sulfônicos é um indicativo de que a síntese do carbono ativado sulfonado foi eficiente.

Além disso, foi possível concluir pelas isotermas de nitrogênio a 77K do CabT150 e CabT200 que houve mudança na superfície no carbono ativado utilizado na sulfonação, indicando que os grupos sulfônicos podem ter sido os responsáveis por essa mudança na superfície do material em estudo.

Os catalisadores CabT150 e CabT200 sintetizados em um sistema em refluxo tiveram desempenho similar nas reações de esterificação realizadas, apresentando atividade catalítica parecidas ao comparar os valores de conversão obtidos dos bioprodutos. Além disso, não houve diferença significativa quanto ao tipo de álcool utilizado na reação de esterificação, pois os bioprodutos provenientes dessas reações apresentaram propriedades físico-químicas semelhantes.

As reações de esterificação que foram realizadas resultaram em bioprodutos de alta conversão, com propriedades físico-químicas similares aos bioprodutos oriundos da mesma reação de esterificação ao utilizar Amberlyst-15 como catalisador. Com isso, a aplicação do carbono ativado sulfonado como catalisador heterogêneo em reações de esterificação, tem-se mostrado bastante promissora.

Portanto, catalisadores heterogêneos, a base de carbono sulfonado, apresentam uma boa atividade catalítica em comparação a outros tipos de catalisadores, apresentando a vantagem de ser oriundo de recursos renováveis e de apresentar características adequadas, tais como baixo custo, alta área de superfície, estabilidade térmica e alta atividade.

## REFERÊNCIAS

- AHMADPOUR A. Do D. D. **The preparation of activated carbon from macadamia nutshell by chemical activation.** Carbon v. 35, p. 1723–1732, 1997.
- AKSOYLU A. E.; FREITAS M.M.A.; FIGUEIREDO J. L. **Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon—I. The effects of support modification and impregnation strategy.** Applied Catalysis A, v.192, p. 29–42, 2000a.
- AKSOYLU A. E.; FREITAS M. M. A.; FIGUEIREDO J. L. **Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon. II.CO oxidation.** Catalysis Today, v. 62, ed. 4, p. 337–346, 2000b.
- ALBERO, J. S. *et al.* **Biodiesel wastes: Na abundant and promising source for the preparation of acidic catalysts for utilization in etherification reaction,** Chem. Eng. J., 256, p. 468 – 474, 2014.
- BARROS, D. T.; COELHO, A.V; LACHTER, E. R.; GIL, R. A. S.; DAHMOUCHE, K.; SILVA, M. I. P.; SOUZA, A. L. F. **Esterification of lauric acid with butanol over mesoporous materials.** Renewable Energy v. 50, p. 585-589, 2012.
- COSTA, T. L. **Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona.** 2006. 113 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Mestrado em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Campina Grande, 2006.
- DEMIRBAS A.G.; PEHLIVAN A. E. **Recent studies on activated carbons and fly ashes from Turkish resources.** Energy Sources A, p. 627–638, 2006.
- FERREIRA, A. R. O. **Propriedades de sílicas híbridas obtidas por co-condensação com HDTMS e TPOAC.** 2016. 99 f. Dissertação (Mestrado). Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade federal de São Carlos, São Carlos, 2016.
- GALVÃO, F. C.; BARBOSA, M. N.; ARAUJO, A. S. **Iodeto de potássio suportado em peneiras moleculares mesoporosas (SBA-15 e MCM-14) como catalisador básico para síntese de biodiesel.** *Quím. Nova* 2012, V. 35, No. 1, São Paulo.
- HAJAMINI, Z. *et al.* **Waste fish oil (WFO) esterification catalyzed by sulfonated activated carbon under ultrasound irradiation.** Applied Thermal Engineering 94, p. 141–150, 2016.
- HARRIS P. J. F.; LIU Z.; SUENAGA K. **Imaging the atomic structure of activated carbon.** Journal of Physics: Condensed Matter, v.20, n. 36, 2008.
- INSTITUTO ADOLFO LUTZ. **Métodos físico-químicos para a análise de alimentos.** 4ª edição. ANVISA, Brasília, 2005.
- IOANNIDOU O.; ZABANIOTOU A. **Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review.** Renewable and Sustainable Energy Reviews, v.11, ed. 9, p. 1966–2005, 2007.

JÜNTGEN H. **Activated carbon as catalyst support: a review of new research results.** Fuel, v. 65, ed. 10, p. 1436–1446, 1986.

KANDA, L. R. S. *et al.* **Kinetics evaluation of the ethyl esterification of long chain fatty acids using commercial montmorillonite K10 as catalyst.** Fuel, v. 193, p. 265 – 274, 2016.

KNOTHE, G. *et al.* **Manual de biodiesel.** Tradução Luiz Pereira Ramos. Curitiba: Edgard Blucher, 2006.

KONWAR L.; BORO J.; DEKA D. **Review on latest developments in biodiesel production using carbon-based catalysts** Renewable and Sustainable Energy Reviews 29, p. 546–564, 2014.

LEITE, L. L. B. **Aplicação da espectroscopia de Ressonância Magnética Nuclear quantitativa por Hidrogênio (RMNq-H<sup>1</sup>) na área farmacêutica e afins.** 2013. 55 f. TCC (Graduação) – Curso de Graduação em Farmácia, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2013.

LUNA, F. M. T. **Estudos de adsorção de poliaromáticos em materiais nanoporosos.** 2007.132 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de mestrado em Engenharia Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2007.

MANTELL C. L. **Carbon and graphite handbook.** New York: Interscience, 1968.

MARCHETTI J. M.; ERRAZU A. F. **Esterification of free fatty acids using sulfuric acid as catalyst in the presence of triglycerides.** Biomass Bioenergy, v. 32, p. 892–895, 2008.

MARQUES, J. P. C. **Síntese, caracterização e avaliação de potenciais bases biolubrificantes a partir do ácido oleico.** 2015. 52 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

NICOLAU, A. **Polímeros obtidos a partir do ácido oleico: Obtenção e caracterização físico-química no estado sólido e em solução.** 2009. 113 f. Tese (Doutorado) - Curso de Doutorado em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.

OKAMURA M.; TAKAGAKI A.; TODA M.; KONDO J. N.; DOMEN K.; TATSUMI T.; *et al.* **Acid-catalyzed reactions on flexible polycyclic aromatic carbon in amorphous carbon.** Chemistry of Materials, v. 18, p. 3039–3045, 2006.

OLIVEIRA, M. C. P. P. **Espectrofotometria no infravermelho por metodologia FTIR (Fourier Transform Infrared): validação da análise do teor de uréia e de outros parâmetros de qualidade do leite.** 2011. 70 f. Dissertação (Mestrado) – Curso de Medicina Veterinária, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2011.

PEREZ, H. I. Q. **Produção de Biolubrificantes para usos especiais.** 2009. 117 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2009.

ROSSET, I. G. **Produção de biodiesel empregando biocatálise via reações de esterificação e transesterificação.** 2011. 152 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Mestrado em Físico-química, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.

SABOYA, R. M. A. *et al.* **Synthesis of biolubricants by the esterification of free fatty acids from castor oil with branched alcohols using cationic exchange resins as catalysts.** *Industrial Crops & Products* v.104, p. 52-61, 2017.

SABOYA, R. M. A. *et al.* **Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of castor oil.** *Catalysis Today* v.279, p. 274-285, 2016.

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.