



UNIVERSIDADE FEDERAL DO CEARÁ  
CENTRO DE TECNOLOGIA  
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA QUÍMICA

# **PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE CADEIA LONGA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Carolina Barbosa Veloso

Fortaleza – Ceará

2009

CAROLINA BARBOSA VELOSO

**PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE CADEIA LONGA VIA  
CATÁLISE HETEROGÊNEA**

Monografia apresentada à disciplina de Trabalho Final de Curso do Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal do Ceará.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Mônica Castelo Guimarães Albuquerque

FORTALEZA – CE

2009

CAROLINA BARBOSA VELOSO

## PRODUÇÃO DE ÉSTERES DE CADEIA LONGA VIA CATÁLISE HETEROGÊNEA

Monografia submetida à Coordenação do Curso de Graduação em Engenharia Química, da Universidade Federal do Ceará (UFC), como requisito parcial para obtenção do grau de Graduado em Engenharia Química.

Aprovada em 27/11/09

BANCA EXAMIDADORA



Prof. Dra. Mônica Castelo Guimarães Albuquerque (Orientadora)  
Universidade Federal do Ceará – UFC



Prof. Dra. Diana Cristina Silva de Azevedo  
Universidade Federal do Ceará – UFC



Dra. Solange Assunção Quintella  
Universidade Federal do Ceará - UFC

*Á minha querida e amada mãe,*

*Leozanira.*

## **AGRADECIMENTOS**

A Deus, por tudo que consegui até agora e por me manter motivada para superar todos os obstáculos.

A minha mãe, por todo apoio tanto moral quanto financeiro e todo esforço para me fazer chegar até aqui.

À Professora Mônica Castelo G. Albuquerque, por acreditar em mim e ter-me orientado com competência e atenção durante o desenvolvimento desse relatório.

A minha amiga Milene Muniz Eloy da Costa, pela contribuição na obtenção dos dados experimentais dessa pesquisa compartilhar os desafios da mesma.

À Larissa pela contribuição na obtenção e interpretação dos resultados de caracterização do catalisador.

Aos meus colegas de laboratório, Roberta, Denise, Davi, Pedro Henrique, Nathália, Marianna e Caio, por proporcionarem momentos de descontração.

*“Pouco conhecimento faz que as criaturas se sintam orgulhosas. Muito conhecimento, que se sintam humildes...”*

*Leonardo da Vinci*

## ÍNDICE

NOMENCLATURA.....	VIII
LISTA DE FIGURAS.....	IX
LISTA DE TABELAS .....	XI
RESUMO.....	XII
ABSTRACT.....	XIII
CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO	
1.1. Caracterização do Problema e Justificativas.....	02
1.2. Objetivo do Trabalho.....	05
CAPÍTULO 2 – REVISÃO DA LITERATURA	
2.1. Ésteres e Processo de Produção.....	07
2.2. Catálise Homogênea <i>versus</i> Catálise Heterogênea.....	09
2.3. Fatores que Afetam a Reação de Transesterificação.....	10
2.4. SBA-15.....	11
CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS	
3.1. Materiais.....	14
3.2. Preparação do Catalisador.....	14
3.2.1. Síntese da SBA-15.....	14
3.2.2. Impregnação do suporte SBA-15.....	15
3.2.3. Caracterização do Suporte e do Catalisador Impregnado.....	16

3.3. Ativação do Catalisador.....	17
3.4. Reação de transesterificação.....	18
3.5. Caracterização dos Produtos Formados.....	20
<b>CAPÍTULO 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES</b>	
4.1. Caracterização do Catalisador.....	24
4.2. Resultados Catalíticos.....	24
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES</b>	
5.1. Conclusões.....	31
<b>CAPÍTULO 6 – REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	
6.1. Referências.....	34

## NOMENCLATURA

### LETRAS ALFABÉTICAS

C	Número de Carbonos
°C	Grau Celsius
h	Horas
K	Kelvin
m	Metro
mm	Milímetro
M	Concentração Molar (mol/L)
t	Tempo (h)

### LETRAS GREGAS

$\mu$	Micrometro
-------	------------

### SIGLAS

ANP	Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis
CENPES	Centro de Pesquisas e Desenvolvimento Leopoldo Américo Miguez de Mello
DIC	Detector de Ionização de Chamas
GPSA	Grupo de Pesquisa de Separações por Adsorção
LCL	Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes – UFC
NUEF	Núcleo Experimental de Fortaleza – CENPES/PETROBRAS

## LISTA DE FIGURAS

### CAPÍTULO 1

Figura 1.1. Exemplo de ácidos graxos. Fonte: <http://www.alanrevista.org/ediciones>, 2009.

Figura 1.2. Camadas do Pré-sal. (PETROBRAS, 2009.)

### CAPÍTULO 2

Figura 2.1. Reação de esterificação típica. Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Esterifica>, 2009.

Figura 2.2. Reação de transesterificação típica. Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Transesterifica>, 2009.

Figura 2.3. Esquema da Reação de Produção de Ésteres de Cadeia Longa. (Adaptado de Cermak e Isbell, 2003.)

Figura 2.4. Estruturas formadas durante a síntese do SBA-15 a partir do plurônico. (Albuquerque, 2008.)

### CAPÍTULO 3

Figura 3.1 Fluxograma da síntese do SBA-15. (Albuquerque, 2008.)

Figura 3.2 Esquema de impregnação do suporte pelo método do volume incipiente. (Albuquerque, 2008.)

Figura 3.3. Classificação das Isotermas (Figueiredo et al (1989)).

Figura 3.4. (a) Tubo de Quartzo, (b) Forno cilíndrico.

Figura 3.5. Sistema reacional.

Figura 3.6. (a) Balão de três bocas, (b) Indicador de fluxo.

Figura 3.7. Cromatógrafo gasoso.

## **CAPÍTULO 4**

Figura 4.1 Isotermas de Adsorção e Dessorção do SBA-15.

Figura 4.2 Cromatogramas. (a) Biodiesel de Babaçu, (b) Experimento 01, (c) Experimento 02.

Figura 4.3 Curvas de Conversão.

Figura 4.4 Cromatogramas dos produtos com 12h de reação. (a) Experimento 03, (b) Experimento 04, (c) Experimento 05.

Figura 4.5 Espectrometria de Massa. (a) Biodiesel de Babaçu, (b) Produto do Experimento 03.

Figura 4.6 Curvas de Conversão das Corridas com Variação de Percentual de Catalisador.

## **LISTA DE TABELAS**

### **CAPÍTULO 2**

Tabela 2.1. Características da Estrutura SBA-15.

### **CAPÍTULO 3**

Tabela 3.1 Temperatura de Aquecimento do Forno do Cromatógrafo Gasoso.

Tabela 3.2 Temperatura de Aquecimento do Forno do Espectômetro de Massa.

### **CAPÍTULO 4**

Tabela 4.1 Experimentos de 5 horas de reação.

Tabela 4.2 Experimentos de 26 horas de reação.

Tabela 4.3 Porcentagem da Área.

Tabela 4.4 Experimentos de 4 horas de reação.

## RESUMO

Os ésteres são aplicáveis a diversas áreas industriais como cosmética, revestimentos, produção de sabões e atualmente estão sendo utilizados na produção de bioprodutos. Estudos na literatura mostram a aplicabilidade de ésteres de cadeia carbônica longa como lubrificantes, devido à similaridade estrutural com o derivado de petróleo. As rotas de síntese mais utilizadas para a produção desses bioprodutos fazem uso de óleo vegetal como matéria prima e catalisadores à base de piridina e ácidos fortes. A utilização desses produtos como catalisadores é inviável para aplicação em escala industrial, e necessitariam ainda de etapas adicionais de lavagem para eliminação dos subprodutos da reação e catalisador remanescente. Com isso, pretende-se utilizar catalisadores sólidos com o intuito de reduzir os custos e melhorar as condições operacionais de produção dos ésteres, tornando-o competitivo em relação aos produtos derivados do petróleo. Com a aplicação da catálise heterogênea neste processo, o tratamento dos produtos da reação poderia ser simplificado e não haveria a formação de sabões decorrente da neutralização dos ácidos graxos livres ou da saponificação dos triglicerídeos. Neste trabalho foram utilizados catalisadores básicos mesoporosos para a produção de ésteres de cadeia longa a partir da reação de transesterificação de diferentes tipos de óleo vegetais e alcoóis com elevado peso molecular. Foram realizadas inicialmente reações utilizando biodiesel de babaçu como fonte de triglicerídeos e 2-etil-1-hexanol e octanol como alcoóis transesterificantes. O catalisador utilizado para estas reações foi o óxido de cálcio suportado em SBA-15, pois há estudos que comprovam sua potencialidade em catalisar reação de transesterificação. Os parâmetros reacionais tais como a porcentagem de catalisador no meio, velocidade de agitação, temperatura e tempo de reação foram estudados para obtenção de uma melhor rota. A eficiência do processo foi avaliada por meio de análise de cromatografia gasosa e espectrometria de massa e verificou-se que reações com octanol não apresentaram bom rendimento quando comparadas com as reações realizadas com 2-etil-hexanol. Obteve-se, portanto, para as reações com 2-etil-1-hexanol, produção de 67% de ésteres de cadeia longa em 12 horas de reação com elevados teores de compostos pesados (C20+). Além disso, verificou-se o aumento na conversão com aumento da quantidade de catalisador no meio reacional, indicando o potencial catalítico do óxido de cálcio suportado em SBA-15.

Palavras chaves: Ésteres de cadeia longa, SBA-15, transesterificação.

## ABSTRACT

Esters are applicable to various industrial areas such as cosmetics, coatings, soaps production and are currently being used in the bioproducts production. There are studies that show the applicability of long carbon chain esters as lubricants, due to structural similarity with the petroleum derivative. Synthesis routes for the production of these products are found in the literature using vegetable oil as feedstock and catalysts based on pyridine and strong acids, that are not suitable for an application on an industrial scale, and require additional washing steps to eliminate reaction by-products and remaining catalyst. The proceeds will be used solid catalysts in order to reduce costs and improve esters production operating conditions, making it competitive with petroleum products, since this would simplify the reaction products processing (separation and purification), there would be soap formation due to free fatty acids neutralization or triglycerides saponification and would be used a kind of catalyst non-toxic and capable of industrial application. In this paper we used basic mesoporous catalysts for the long chain esters production from transesterification of different vegetable oils and alcohols with high molecular weight. At first, reactions using babassu biodiesel as glycerides source and 2-ethyl-1-hexanol and octanol as transesterifying alcohols. The catalyst used for these reactions will be the calcium oxide supported on SBA-15, as there are studies showing its potential in biofuel production. The reaction parameters such as the percentage of catalyst in the middle, stirring speed, temperature and reaction time will be studied to obtain a better route. Process efficiency will be evaluated by gas chromatography analysis and mass spectrometer and was found that reaction with octanol did not show high performance when compared to the reaction with 2-ethyl-1-hexanol. Obtained, therefore, for the reactions with 2-ethyl-1-hexanol, producing of 67% long chain esters in 12 hours of reaction with high levels of heavy compounds (C<sub>20</sub> +). Also, there was an increase in conversion with increase of catalyst, indicating the calcium oxide supported on SBA-15 catalytic potential.

Keywords: Long carbon chain esters, SBA-15, transesterification.

CAPÍTULO 1  
INTRODUÇÃO

---

## 1.1. Caracterização do Problema e Justificativas

Há um aumento constante do uso de produtos ambientalmente corretos devido à atual regulamentação governamental com a preocupação com o ecossistema. Matérias primas renováveis, como óleos e gorduras, estão tendo destaque no âmbito industrial, por oferecerem grande aplicabilidade industrial e não agredirem o meio ambiente.

Óleos e gorduras de origem vegetal, animal ou residual são potenciais fontes de ácidos graxos, exemplificados na Figura 1.1, que são ácidos carboxílicos de longa cadeia alquílica. Esses são usados na produção de sabão, de flavorizantes, de cosméticos e perfumes.

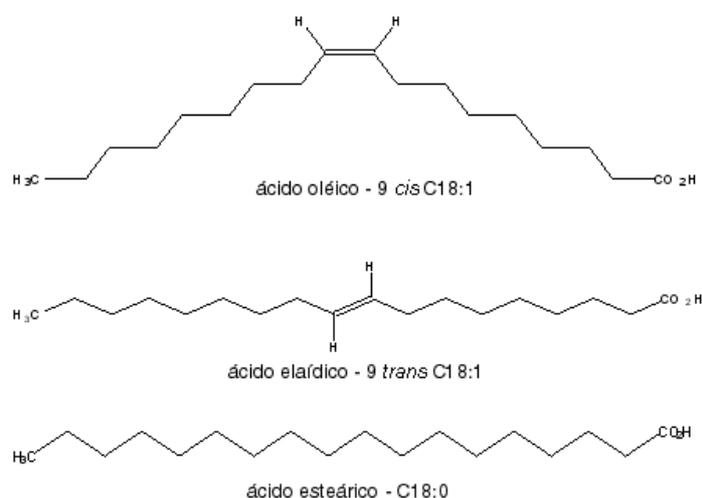


Figura 1.1 - Exemplo de ácidos graxos.  
Fonte: <http://www.alanrevista.org/ediciones.2009>.

Devido à crescente demanda por combustíveis renováveis exigida pelo cenário energético atual, a utilização de ácidos graxos está se destacando, nos dias de hoje, principalmente para produção de biocombustíveis, como biodiesel.

Pode-se definir biodiesel como éster de ácido graxo derivado da transesterificação de triglicerídeos com álcool de cadeia carbônica curta (geralmente metanol e/ou etanol). Quando a reação de transesterificação é realizada com alcoóis de seis a oito carbonos obtêm-se *estolides*, que, por consequência da reação, são ésteres de cadeia longa que segundo Cermak e Isbell (2003), são promissores como cosméticos, revestimentos e lubrificantes biodegradáveis.

Não se pode dizer que a necessidade de busca por energias renováveis e bioprodutos está ligada a uma eminente escassez das fontes fósseis, pois foi descoberto um modelo geológico de reserva de petróleo em águas profundas abaixo da camada de sal denominada de pré-sal e ilustrada pela Figura 1.2. A descoberta da camada do pré-sal, que se estende entre o litoral do Espírito Santo e Santa Catarina e está a 7000 metros de profundidade, modifica o cenário petrolífero do Brasil e do mundo. Estima-se que essa reserva, produzida atualmente pela Bacia de Tupi, pode recuperar entre 5 e 8 bilhões de barris de óleo equivalente (óleo mais gás), que representa aproximadamente 50% das reservas atuais (PETROBRAS, 2009).

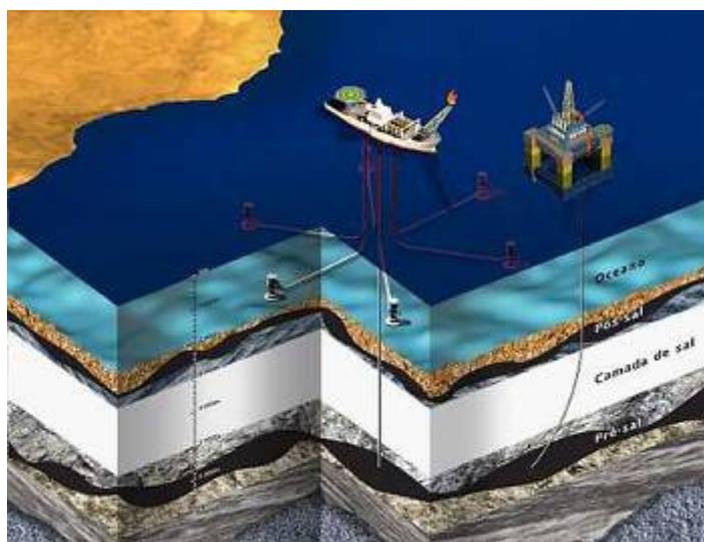


Figura 1.2 – Camadas do Pré-sal. (PETROBRAS, 2009.)

O petróleo brasileiro que possui as propriedades necessárias para gerar lubrificantes tem teores indesejados de enxofre e nitrogênio que contaminam o produto final e danificam os equipamentos, tubulações e instalações. Essa contaminação exige tratamentos para sua remoção e manutenções corretivas frequentes aumentando os custos do processo, e, conseqüentemente, dos produtos finais.

Com intuito de solucionar a dificuldade de obtenção de óleos lubrificantes, estudos estão apresentando rotas de síntese de produtos com propriedades lubrificantes utilizando ácidos graxos oriundos de óleos vegetais, como óleos de mamona, coco, babaçu e outros, por esses serem biodegradáveis e não tóxicos (Beran, 2008; Cermak e Isbell, 2002; Cermak e Isbell, 2001; Cermak *et al.*, 2006; Isbell *et al.*, 2001; Harry-Okuru *et al.*, 2001).

Os ésteres de cadeia longa, relatados por Cermak e Isbell (2002), possuem propriedades lubrificantes e biodegradabilidade superiores aos fluidos hidráulicos a base de petróleo.

Cermak e Isbell (2002) propuseram uma rota de produção de *estolides* a partir de ácido oleico e alcoóis de cadeia longa utilizando ácido forte como catalisador. O produto formado possui características lubrificantes expressivas tornando-se promissor competidor dos derivados minerais. Entretanto, quando se analisa o catalisador utilizado observa-se a toxicidade e a corrosividade desse, podendo ser prejudiciais os que manuseiam e ao meio ambiente e ainda reduziria a vida útil dos equipamentos. Por ser miscível no meio reacional, esse catalisador é homogêneo o que requer a utilização de etapas de separação, neutralização e lavagem para eliminação de subprodutos e do catalisador remanescente. Todos esses pontos elevariam os custos de produção dos ésteres em escala industrial.

A utilização de catalisadores heterogêneos surge como uma alternativa para minimizar esses problemas, promovendo, ainda, uma possível reutilização, por ser de fácil separação e não necessitar de etapas de neutralização. Além disso, pode-se citar também como vantagem da catálise heterogênea o aumento da taxa reacional reduzindo o tempo de reação e a possível utilização de matérias primas menos nobres (Albuquerque, 2008).

Albuquerque (2008) reporta a eficiência de catalisadores sólidos básicos em reações de transesterificação como o óxido de cálcio suportado no SBA-15. O SBA-15 é uma peneira molecular de sílica sintetizada a partir do surfactante P-123 (poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)) com a utilização de direcionais estruturais. Esse suporte contém mesoporos de arranjos hexagonais uniformes e paredes espessas, dando-lhe uma maior estabilidade térmica e hidrotérmica que a sílica mesoporosa convencional MCM-41, e também microporos. Os agentes direcionadores de estrutura utilizados são relativamente mais baratos, não tóxicos e biodegradáveis quando comparados aos da síntese do MCM-41 (Albuquerque, 2008).

A SBA-15 não possui atividade catalítica para reações de transesterificação sendo necessária a impregnação metais. Trabalhos reportam que óxidos metálicos básicos se mostraram promissores para a reação de transesterificação com alcoóis de cadeia curta

(Albuquerque *et al.*, 2009, Albuquerque, 2008). Devido ao exposto, foi utilizado neste trabalho óxido de cálcio suportado na SBA-15 como catalisador nas reações de transesterificação.

## **1.2. Objetivo do Trabalho**

O objetivo desse trabalho é a utilização de catalisadores sólidos não tóxicos para a síntese de ésteres de cadeia longa utilizando fontes de glicérides renováveis e alcoóis de cadeias longas e avaliar os parâmetros reacionais.

CAPÍTULO 2  
REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

---

## 2.1. Ésteres e Processo de Produção

Ésteres são compostos orgânicos provenientes da reação de esterificação (Figura 2.1) de ácidos carboxílicos e alcoóis (SOLOMOS *et al.*, 2002), que possuem grande aplicabilidade como sabões e cosméticos, por exemplo. A reação, reversível, geralmente, se processa na presença de catalisadores ácidos e o seu ponto de equilíbrio se baseia na produção de ésteres, sendo necessária a utilização de excesso de álcool ou do ácido carboxílico.

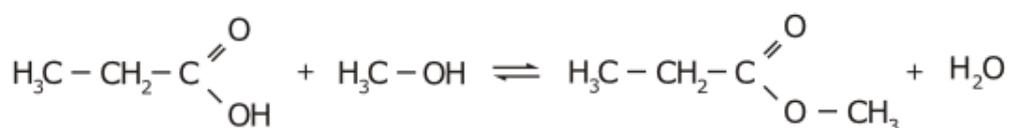


Figura 2.1 - Reação de esterificação típica.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Esterifica>, 2009.

Ao reagir um éster com um álcool na presença de um catalisador produz-se outro éster se tem uma reação de transesterificação, como ilustrada na Figura 2.2. Com a utilização desse tipo de reação pode-se produzir moléculas denominadas *estolides* que são ésteres com cadeia carbônica longa (vinte carbonos ou mais) que possuem aplicação na indústria de cosméticos, revestimentos e lubrificantes.

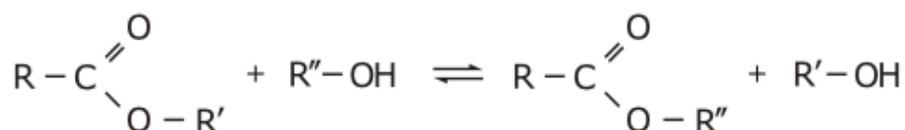


Figura 2.2 - Reação de transesterificação típica.

Fonte: <http://pt.wikipedia.org/wiki/Transesterifica>, 2009.

Por serem provenientes de óleos vegetais ou de ácidos graxos, são produtos renováveis e apresentam caráter biodegradável, que favorece sua aplicação sem causar impactos ambientais.

A reação de transesterificação para produção de ésteres de cadeia longa pode ser realizada com óleo vegetal ou ácido graxo e álcool de cadeia longa, preferencialmente de seis

e oito carbonos (Sreepasanth *et al.*, 2006). A reação ocorre com excesso de álcool no meio, pois por ser um processo reversível, o excesso promove o deslocamento do equilíbrio para a formação de produtos aumentando o rendimento da reação.

Alguns autores publicaram rotas sintéticas de produção de ésteres de cadeia longa. Sreepasanth *et al* (2006) relatam experimentos de transesterificação em leito fixo de óleos com octanol utilizando complexo de cianeto duplo metálico (Fe-Zn) como catalisador. Já Cermak e Isbell (2003) relataram a produção de ésteres de cadeia longa partindo da reação de esterificação do ácido oléico com ácidos graxos livres na presença de ácido perclórico produzindo *estolides* livres. O *estolide* livre produzido reage com 2-etil-1-hexanol/ $\text{BF}_3$  a  $60^\circ\text{C}$  com agitação magnética, como esquematizado na Figura 2.3, produzindo *estolide* éster 2-etil-hexílico.

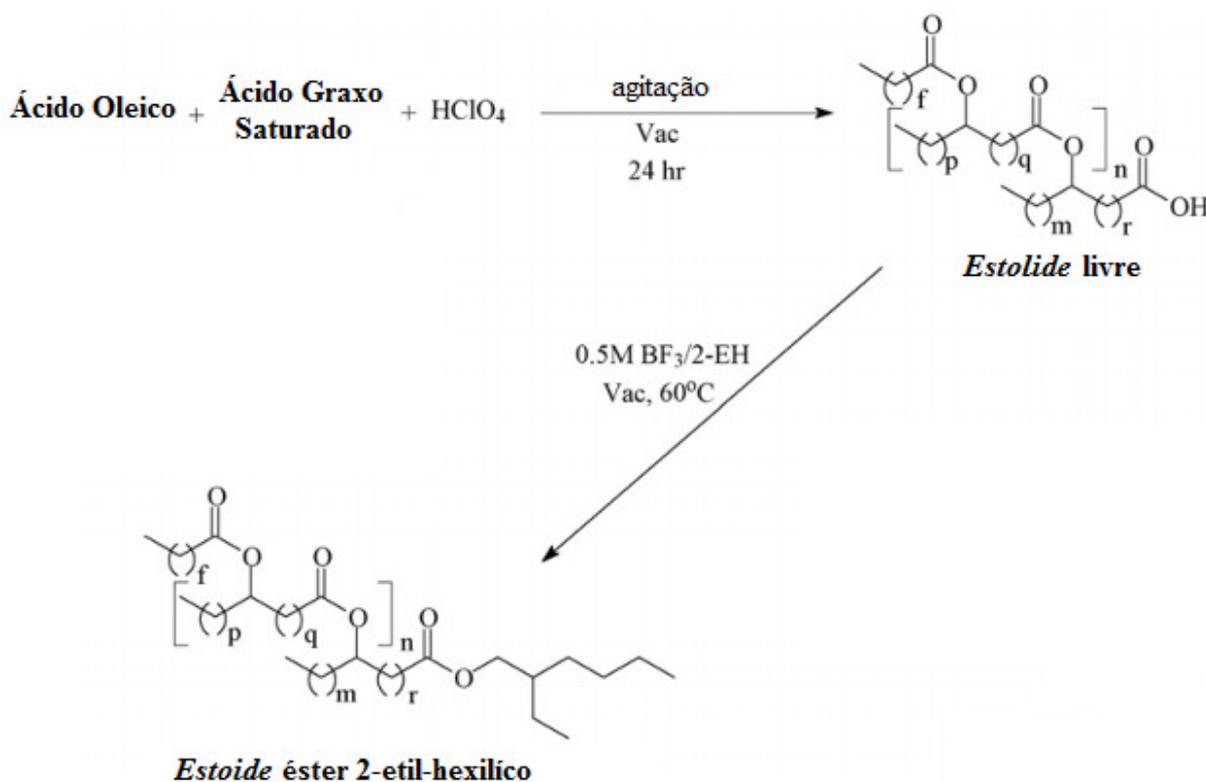


Figura 2.3 – Esquema da Reação de Produção de Ésteres de Cadeia Longa. (Adaptado de Cermak e Isbell, 2003.)

## 2.2. Catálise homogênea *versus* Catálise heterogênea

Como mencionado anteriormente, a produção de ésteres é mais comumente realizada por reações de transesterificação, que necessitam de catalisadores para acelerar a taxa reacional. Cermak e Isbell (2003) utilizam em seus diversos trabalhos catalisadores homogêneos ácidos, tais como ácido sulfúrico e ácido perclórico, para produzir *estolides* em condições brandas de reação obtendo produtos com características lubrificantes satisfatórias.

Na catálise homogênea ácida, do ponto de vista industrial, verifica-se a necessidade de etapas mais onerosas de separação do catalisador, como destilação à vácuo ou extração líquido-líquido, e de etapas de neutralização.

Segundo Sreeprasanth *et al* (2006) processos utilizando catalisadores homogêneos, além de causarem corrosão, necessitam de etapas para remoção de ácidos graxos livres, água da matéria prima e restos de catalisador dos produtos. Quando os ácidos graxos livres estão presentes, eles reagem com os catalisadores alcalinos homogêneos, formando sabão que é um subproduto indesejável e pode desativar o catalisador.

O uso de catalisadores heterogêneos ácidos ou básicos é reportado por Sreeprasanth *et al* (2006) em reações de transesterificação. Albuquerque (2008) mostra a utilização de óxidos básicos não tóxicos suportados em estruturas mesoporosas de sílica como catalisadores promissores em reações de transesterificação.

Quando se utiliza catalisadores heterogêneos básicos, consegue-se ampliar a vida útil dos equipamentos, pois como o óxido básico está confinado nos poros do suporte, não há contato com o material reduzindo, assim, a corrosão. A separação pode ser efetuada por filtração, devido ao catalisador não se dissolver ao meio reacional e etapas de neutralização podem ser excluídas do processo, devido à separação ser mais rápida e eficiente. Além disso, Albuquerque (2008) cita outras vantagens na utilização de catalisadores sólidos como a reutilização do catalisador sólido e a não produção de emulsões de glicerina na fase orgânica.

### 2.3. Fatores que Afetam a Reação de Transesterificação

O processo de produção dos ésteres é afetado por diversos parâmetros associados às condições de reação. Alguns desses fatores serão relatados a seguir:

- Tipo de álcool transesterificante

A reação de transesterificação se dá com um álcool de cadeia longa. A natureza do álcool influencia na reação, pois quanto maior a cadeia carbônica do álcool menor a sua reatividade. Entretanto, quando há uma ramificação na cadeia, a nuvem eletrônica da substância é alterada tornando-a mais ativa. Sreeprasanth *et al* (2006) constata que o uso de alcoóis de cadeias maiores leva a conversões inferiores aos de cadeias menores.

- Relação estequiométrica glicerídeo:álcool

A relação estequiométrica entre o glicerídeo e o álcool interfere na formação dos produtos. Para promover o melhor rendimento processa-se com excesso de moles de álcool para deslocar o equilíbrio da reação para formação de produtos. (Albuquerque, 2008)

- Percentual de catalisador

Por necessitar de catalisador no meio, a reação de transesterificação é influenciada pela quantidade de catalisador. Como a reação é reversível, nem sempre quanto maior a quantidade de catalisador maior a conversão, pois quando há formação excessiva de produtos o equilíbrio tende a se deslocar para a formação dos reagentes reduzindo o rendimento de produção dos ésteres. (Albuquerque, 2008)

- Velocidade de agitação

A rotação promove maior contato entre os reagentes e o catalisador. Quando se trabalha com catalisadores sólidos porosos, a rotação se torna uma ferramenta para efetuar a difusão dos reagentes no meio e nos poros até o sítio ativo para que haja a reação.

Para acelerar a reação, controla-se a agitação de modo a reduzir efeitos negativos causados pela difusão externa, dos reagentes no meio, e pela difusão interna, dos reagentes

dentro dos poros do catalisador. Entretanto, se a agitação for excessiva pode provocar o rompimento das paredes do catalisador, quebrando a estrutura e diminuindo o rendimento. (Albuquerque, 2008)

- Temperatura e tempo de reação

A temperatura de reação está diretamente ligada à conversão dos ésteres segundo Albuquerque (2008). Porém, não deve ser excessiva para não degradar os reagentes e os produtos. O tempo de reação viria proporcionar um contato mais prolongado entre os reagentes e os catalisadores, mas se for maior que o ótimo de operação favorecerá a reação reversível reduzindo o rendimento de produção dos ésteres.

## 2.4. SBA-15

Albuquerque (2008) discute o interesse da ciência em matérias de sílica com estruturas mesoporosas ordenadas como o SBA-15 (Santa Bárbara nº.15). Esse sólido foi obtido por uma rota sintética utilizando o plurônico e apresenta uma forma bidimensional hexagonal (Zhao *et al* (1998)) como mostrado na Figura 2.4.

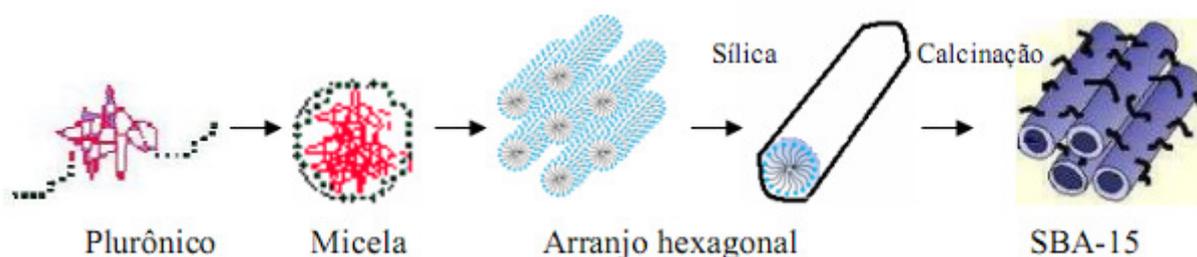


Figura 2.4 – Estruturas formadas durante a síntese da SBA-15 a partir do plurônico. (Albuquerque, 2008.)

O plurônico, P-123 (poli(etilenoglicol)-poli(propilenoglicol)-poli(etilenoglicol)), copolímero do tipo triblock-polioxialquileno é descrito por Zhao *et al* (1998), assim como outros compostos da mesma natureza, como bom candidato na síntese de estruturas mesoporosas devido sua ordenação mesoestrutural, seu baixo custo, sua disponibilidade comercial e biodegradabilidade.

O SBA-15 possui uma boa estabilidade térmica e hidrotérmica tornando-o promissor para reações catalíticas. Albuquerque (2008) destaca que essas características são proporcionadas por uma grande área superficial específicas, elevados tamanhos de poros e grandes volumes de poros, com uma faixa de espessura de parede inorgânica espessa, mostrados na Tabela 2.1 que foram obtidos pelo autor.

Tabela 2.1 – Características da Estrutura SBA-15.

<b>Características</b>	<b>Valores</b>
Área superficial	690 a 1040 m <sup>2</sup> /g
Tamanhos de poros	4,6 – 30,0 nm
Volume de poros	até 2,5cm <sup>3</sup> /g
Espessura de parede inorgânica	3,1 a 6,4 nm

Por não possuir metais em sua estrutura, o SBA-15 não possui sítios ativos necessários para o caracterizado como catalisador. Logo se faz necessário a impregnação de um íon metálico para sua utilização em reações catalíticas.

CAPÍTULO 3  
MATERIAIS E MÉTODOS

---

### **3.1. Materiais**

Nesse trabalho foram utilizados como fonte de glicerídeo o biodiesel de babaçu fornecido pelo Núcleo Experimental de Fortaleza (NUEF/CENPES) da Petrobras e como álcool transesterificantes o 2-etil-hexanol e octanol da Aldrich e VETEC, respectivamente.

### **3.2. Preparação do Catalisador**

#### *3.2.1. Síntese do SBA-15*

O suporte do catalisador utilizado foi sintetizado segundo procedimento descrito por Albuquerque (2008) a partir da dissolução de 5g de plurônico em solução de ácido sulfúrico 0,4M. Essa solução foi mantida em agitação por 18 horas a temperatura ambiente. Foi adicionado, em seguida, pastilhas de hidróxido de sódio (NaOH) mantendo a agitação, e após 30 minutos, aproximadamente, adicionou-se uma solução de silicato de sódio ( $\text{SiO}_2 \cdot \text{NaOH}$ ) pouco a pouco. A agitação foi mantida por cinco dias e o sólido formado foi lavado com água destilada, filtrado e seco na estufa a 60°C por 24 horas. O material seco foi calcinado por 6 horas a 550°C para eliminação do surfactante. A Figura 3.1 esquematiza as etapas de síntese.

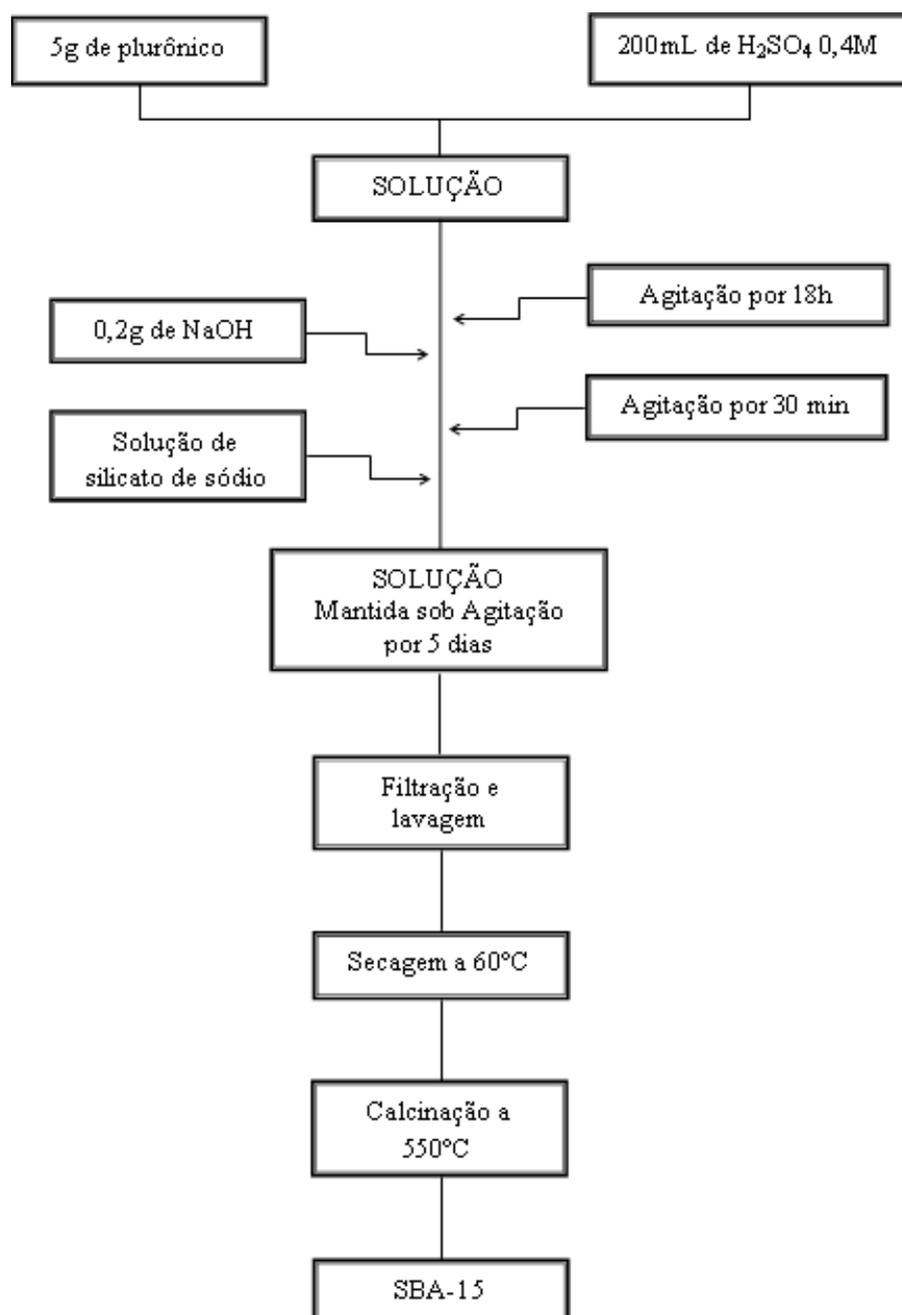


Figura 3.1 - Fluxograma da síntese do SBA-15. (Albuquerque, 2008.)

### 3.2.2. Impregnação do suporte SBA-15

Para impregnação do suporte optou-se pelo óxido de cálcio, devido aos seus satisfatórios resultados em reações de transesterificação em outros trabalhos (Albuquerque, 2009, Albuquerque, 2008).

O processo de impregnação do óxido de cálcio no SBA-15 se deu pelo método de umidade incipiente, que, segundo Albuquerque (2008) baseia-se na determinação do volume mínimo de impregnação. Foi adicionado água em uma massa conhecida do suporte até que ficasse totalmente umedecido. Com o volume de impregnação determinado, o catalisador utilizado foi impregnado com uma solução 16% em massa de acetato de cálcio ( $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), seco a  $60^\circ\text{C}$  e calcinado a  $600^\circ\text{C}$  por 6 horas. A Figura 3.2 esquematiza as etapas de síntese.

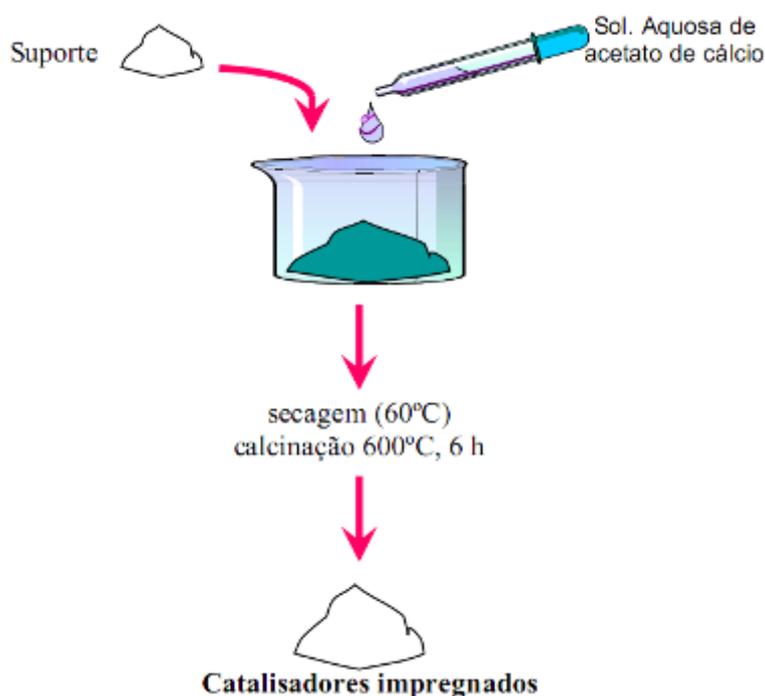


Figura 3.2 – Esquema de impregnação do suporte pelo método do volume incipiente. (Albuquerque, 2008.)

### 3.2.3. Caracterização do Suporte e do Catalisador Impregnado

O suporte e o catalisador tiveram as propriedades texturais determinadas pela análise de adsorção e dessorção de nitrogênio a  $77\text{K}$ , realizada por uma equipe do Grupo de Pesquisa de Separações por Adsorção (GPSA) no equipamento AutoSorb 1-MP (Quantachrome, USA). Esse equipamento fornece a isoterma, para determinar o tipo do material analisado, e calcula a área superficial entre outros parâmetros.

De acordo com o perfil da isoterma obtida pela análise pode-se prever o tipo de material pela classificação dessas segundo Figueiredo *et al* (1989) como mostrada na Figura 3.3.

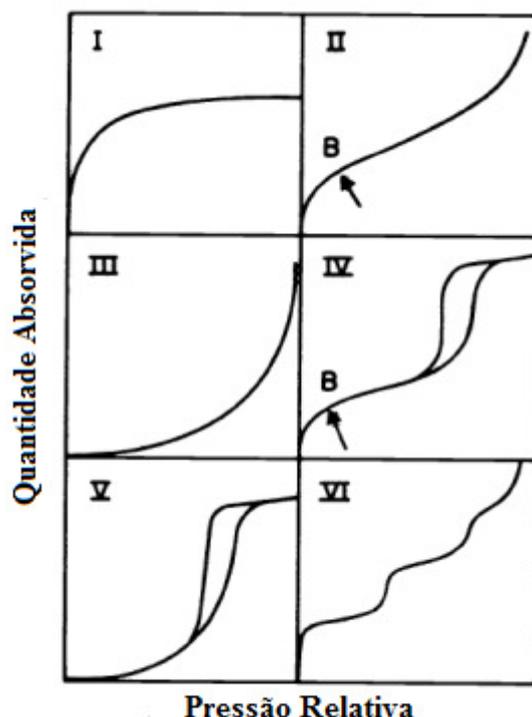


Figura 3.3 – Classificação das Isotermas (Figueiredo *et al* (1989)).

Segundo Figueiredo *et al* (1989) a isoterma do tipo I caracteriza sólidos microporosos enquanto a do tipo II e III corresponde a sólidos não porosos ou macroporos. A do tipo IV e V representa sólidos mesoporosos e do tipo VI representa a adsorção em superfície uniforme sem poros.

### 3.3. Ativação do Catalisador

O catalisador a temperatura ambiente e na presença de oxigênio não possui atividade porque o óxido se encontra em forma de carbonato. Para retomar a atividade é necessário realizar ativação com uso de temperatura adequada e fluxo de gás inerte para garantir a atividade do catalisador. Essa ativação foi feita em um reator tubular de quartzo (Figura 3.4 (a)), com fluxo constante de gás nitrogênio em um forno (Figura 3.4 (b)), à 800°C por uma hora.

A ativação do catalisador se iniciou com a pesagem do catalisador no tubo de quartzo e conexão desse na linha de gás inerte. Em seguida, levou-se o tubo para o forno cilíndrico programando uma taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir 800°C, mantendo-o nessa por 1 hora.



Figura 3.4 – (a) Tubo de Quartzo, (b) Forno cilíndrico.

### 3.4. Reação de Transesterificação

A reação foi realizada em um sistema, mostrado na Figura 3.5, constituído por um balão de fundo chato com três bocas, um banho, chapa aquecedora com agitação magnética e um condensador. A reação também foi mantida sob atmosfera inerte para manter a atividade do catalisador.

O balão de três bocas possui entrada para termômetro, para amostragem, sem necessidade de abrir o balão, e entrada de fluxo de gás, mantendo o sistema inerte, além de se conectar ao condensador de refluxo, como mostrado na Figura 3.6 (a). O fluxo do gás inerte bem como a vedação do sistema foi garantido pela utilização de um balão de borracha localizado no topo do condensador, mostrado na Figura 3.6 (b).

Após a ativação da SBA-15/CaO, adicionou-se o biodiesel ao reator juntamente com o catalisador, ainda sob fluxo do gás, e, por fim, o álcool transesterificante, mantendo a mistura sob atmosfera inerte e refluxo, temperatura e agitação magnética constantes. Utilizou-se uma relação molar glicerídeo:álcool de 1:12, para garantir o máximo de conversão de produtos.

Inicialmente foram testados dois alcoóis: octanol e o 2-etil-1-hexanol em reação de 5 horas a 65°C com biodiesel de babaçu e 1,8% em massa de catalisador. Posteriormente, foram feitas reações de 26 horas com o 2-etil-1-hexanol para determinação do ótimo de produção alterando a agitação magnética. E por fim, alterou-se o percentual de catalisador no meio reacional de 1,8% para 2,5% para verificar sua influência na conversão de ésteres de cadeia longa.

Ao término das reações, o catalisador foi retirado do meio reacional por filtração, lavado e seco para realização de pesquisas posteriores visando sua reutilização.

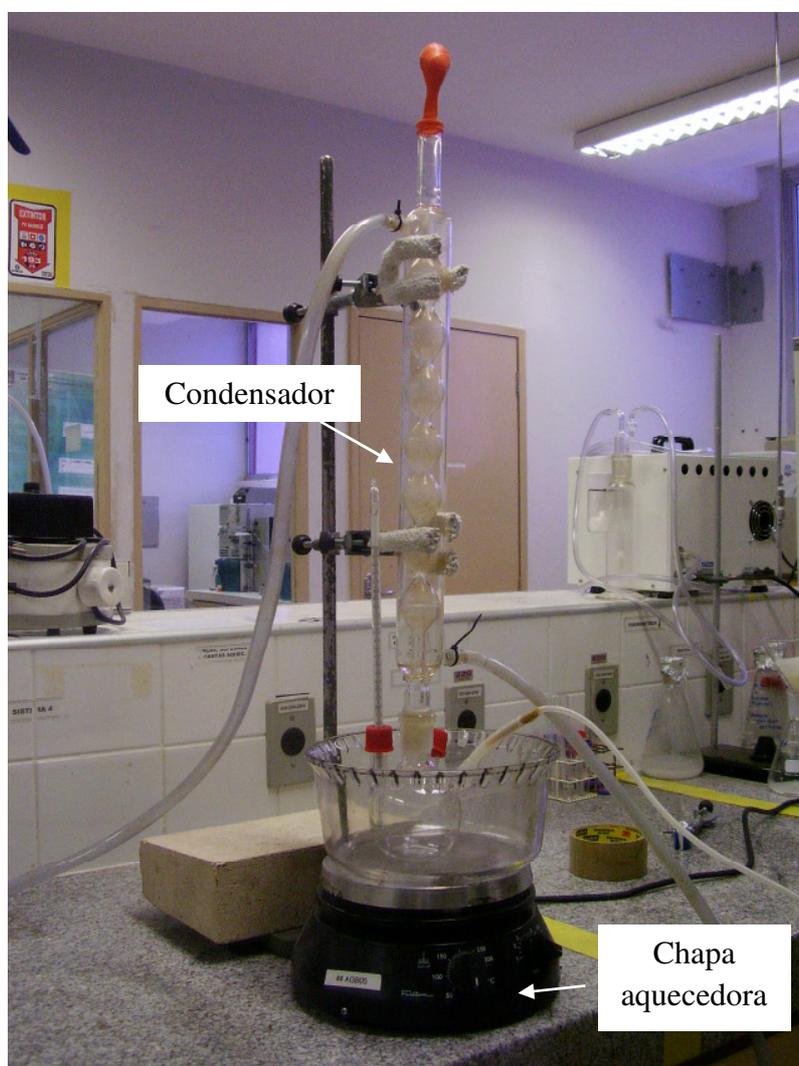


Figura 3.5 – Sistema reacional.



Figura 3.6 – (a) Balão de três bocas, (b) Indicador de fluxo.

### 3.5. Caracterização dos Produtos Formados

Foram retiradas alíquotas para acompanhamento da reação, e antes de serem analisadas, realizou-se o tratamento da amostra adicionando ácido clorídrico 0,1 M, para neutralização do catalisador básico, e diclorometano para acelerar a separação das fases éster e glicerol. A fase éster das alíquotas foi analisada para geração dos resultados.

Os produtos foram analisados em um cromatógrafo gasoso (Figura 3.7) CG-3800 Varian, equipado com uma coluna apolar CP Wax 52 CB de 3m x 0,25mm x 0,5µm. O utilizado foi o de ionização de chamas - DIC tendo o hélio como gás de arraste e a programação de temperatura do forno foi efetuado segundo a Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Temperatura de Aquecimento do Forno do Cromatógrafo Gasoso.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Permanência (min)
-	40	0,5
25	195	0
3	205	0
3	230	45



Figura 3.7 – Cromatógrafo gasoso.

O método utilizado foi o Teor de Éster, desenvolvido anteriormente por uma equipe do Laboratório de Combustíveis e Lubrificantes (LCL) do Grupo de Pesquisa de Separação por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará (UFC). Esse método se baseia na identificação e quantificação dos ésteres classificando-os pelo número de carbonos existentes na cadeia, tendo como padrão hidrocarbonetos com o mesmo número de carbonos. Neste método não há um padrão para comparação para compostos maiores que vinte carbonos sendo necessária a utilização de outros métodos para conclusão dos resultados.

Realizou-se também espectrometria de massa no equipamento QP 2010 da Shimadzu onde foram analisados os compostos presentes na amostra com programação de temperatura do forno segundo a Tabela 3.2. Os ésteres presentes foram identificados por comparação do peso molecular em uma biblioteca.

Tabela 3.2 – Temperatura de Aquecimento do Forno do Espectrometro de Massa.

Taxa de aquecimento (°C/min)	Temperatura (°C)	Permanência (min)
-	80	0
40	170	0
20	180	0
10	200	2
1	204	3
1	210	0
10	220	0
20	300	0

CAPÍTULO 4  
RESULTADOS E DISCUSSÃO

---

#### 4.1. Caracterização do Catalisador

A análise no AutoSorb 1-MP forneceu as isotermas de adsorção e dessorção do suporte SBA-15 mostrada na Figura 4.1.

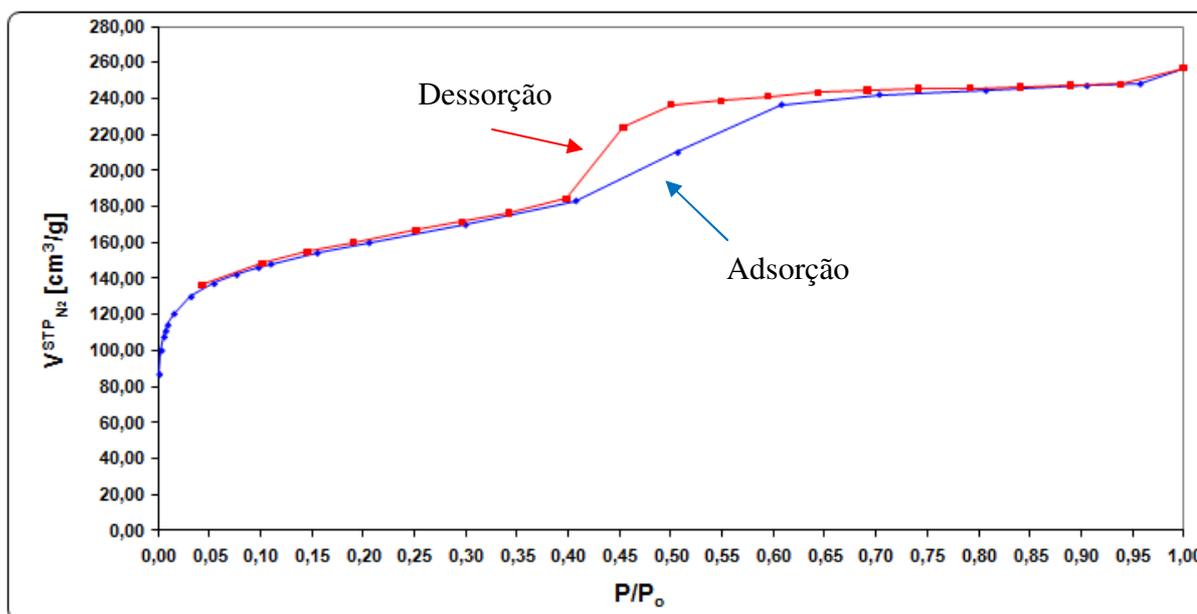


Figura 4.1 – Isotermas de Adsorção e Dessorção do SBA-15.

O perfil se assemelha ao do tipo IV que caracteriza um sólido mesoporoso com microporos. Essa isoterma apresenta ciclos de histerese, que ocorrem quando a dessorção não percorre o mesmo caminho da adsorção. A área superficial obtida foi 500 m<sup>2</sup>/g, resultado satisfatório.

#### 4.2. Resultados Catalíticos

Os cromatogramas das reações de transesterificação do biodiesel de babaçu com o 2-etil-1-hexanol e octanol são apresentados na Figura 4.2. Os experimentos foram realizados de acordo com o mostrado na Tabela 4.1.

Tabela 4.1 – Experimentos de 5 horas de reação.

Experimento	Glicerídeo	Álcool	% de Catalisador	Rotação
01	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	1,8	60 rpm
02	Biodiesel de Babaçu	Octanol	1,8	60 rpm

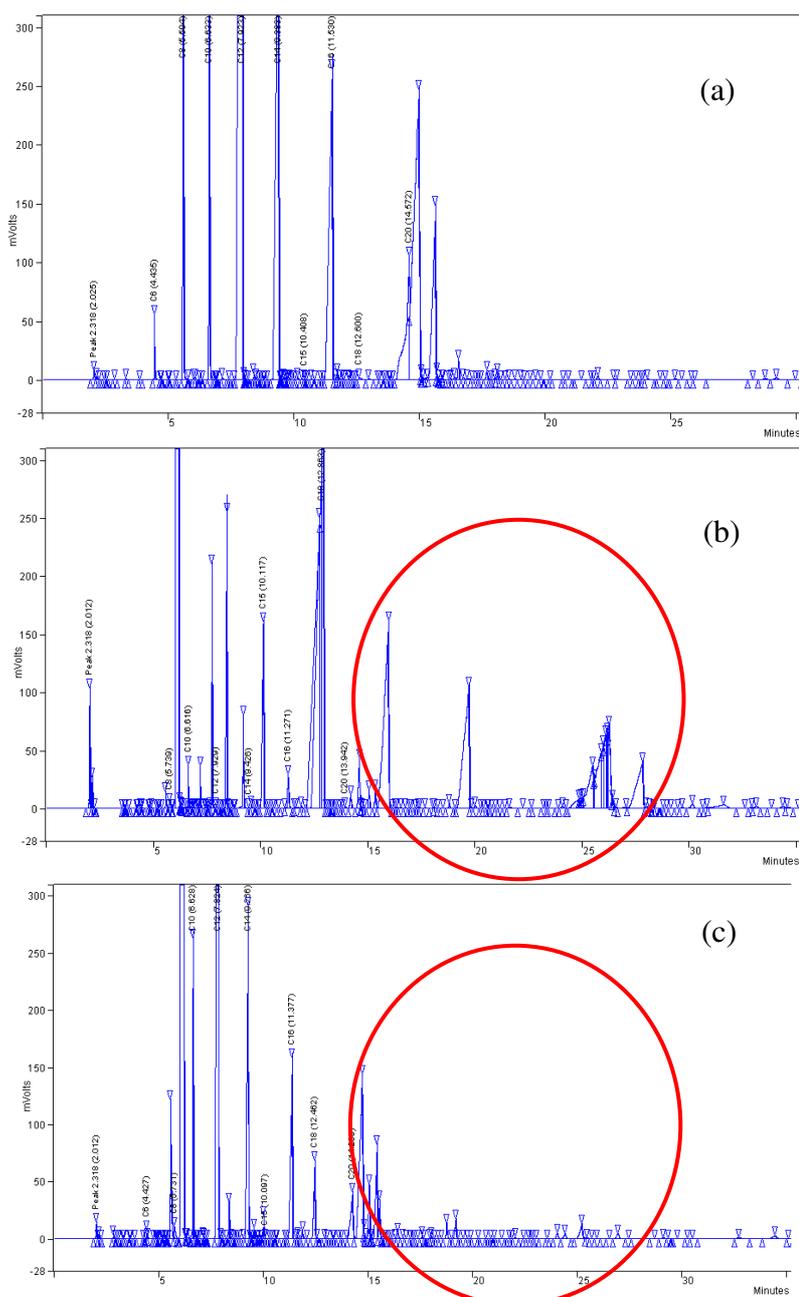


Figura 4.2 – Cromatogramas. (a) Biodiesel de Babaçu, (b) Experimento 01, (c) Experimento 02.

Através dos cromatogramas pode-se verificar que a reação do biodiesel de babaçu com o octanol (Figura 4.2 (c)) não é produtiva, pois não se observa o consumo de C12 e C14 nem a produção de compostos mais pesados que C20 quando comparada à reação com o 2-etil-1-hexanol (Figura 4.2 (b)). Isso pode ser justificado pela baixa reatividade do octanol, que reduz a produção dos ésteres de cadeia longa.

Visto que a reação com 2-etil-1-hexanol (Figura 4.2 (b)) apresentou produção significativa, foram feitas reações de 26 horas alterando a rotação do meio reacional, como mostrada na Tabela 4.2, a fim de avaliar o ponto máximo de produção. Os produtos dessas reações foram avaliados por cromatografia gasosa e espectrometria de massa e possibilitaram a construção da curva de conversão e identificação dos compostos existentes nas amostras.

Tabela 4.2 – Experimentos de 26 horas de reação.

Experimento	Glicerídeo	Álcool	% de Catalisador	Rotação
03	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	1,8	60 rpm
04	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	1,8	1700 rpm
05	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	1,8	1250 rpm

Com os dados da cromatografia gasosa, obteve-se as curvas de conversão mostrada na Figura 4.3.

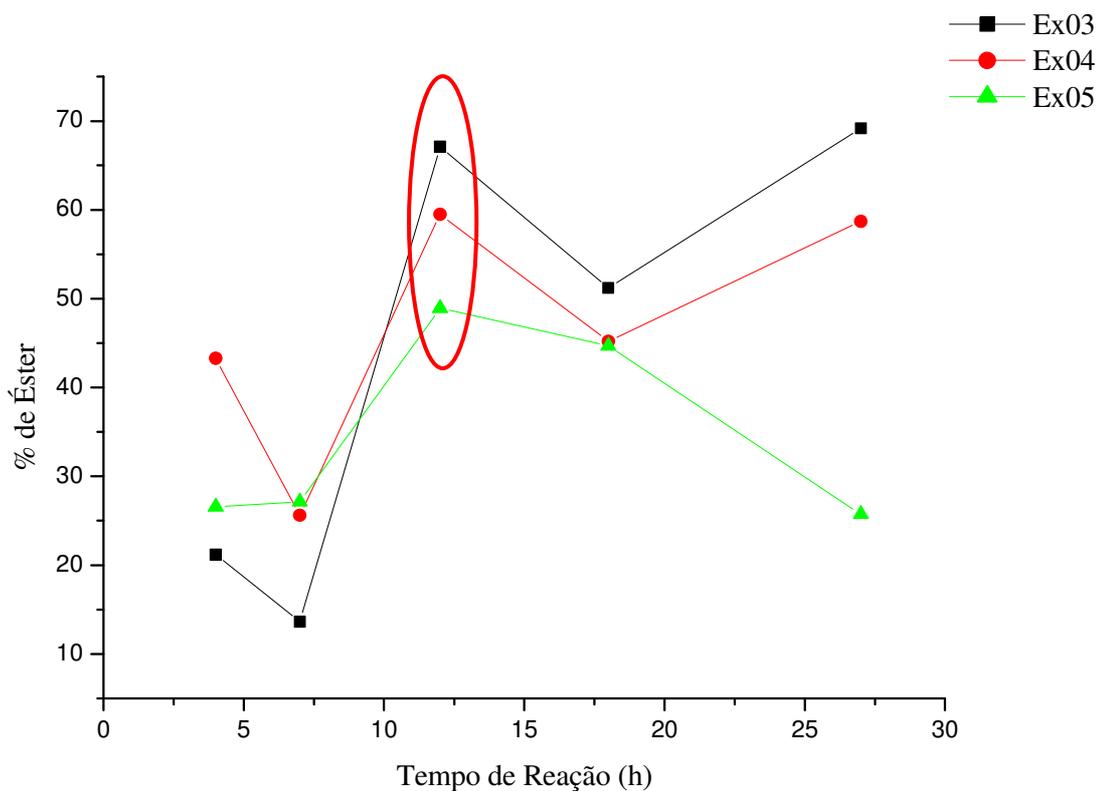


Figura 4.3 – Curvas de Conversão.

Todas as reações mostraram alta taxa de produção de ésteres de cadeia longa em 4 horas de reação, seguindo de uma queda e um aumento constante até 12 horas. Isso se dá pela reversibilidade da reação de transesterificação, que com a formação dos produtos desloca o equilíbrio para a formação dos reagentes. A Figura 4.4 ilustra os cromatogramas dos produtos formados nos experimentos acima no ponto mais alto de conversão.

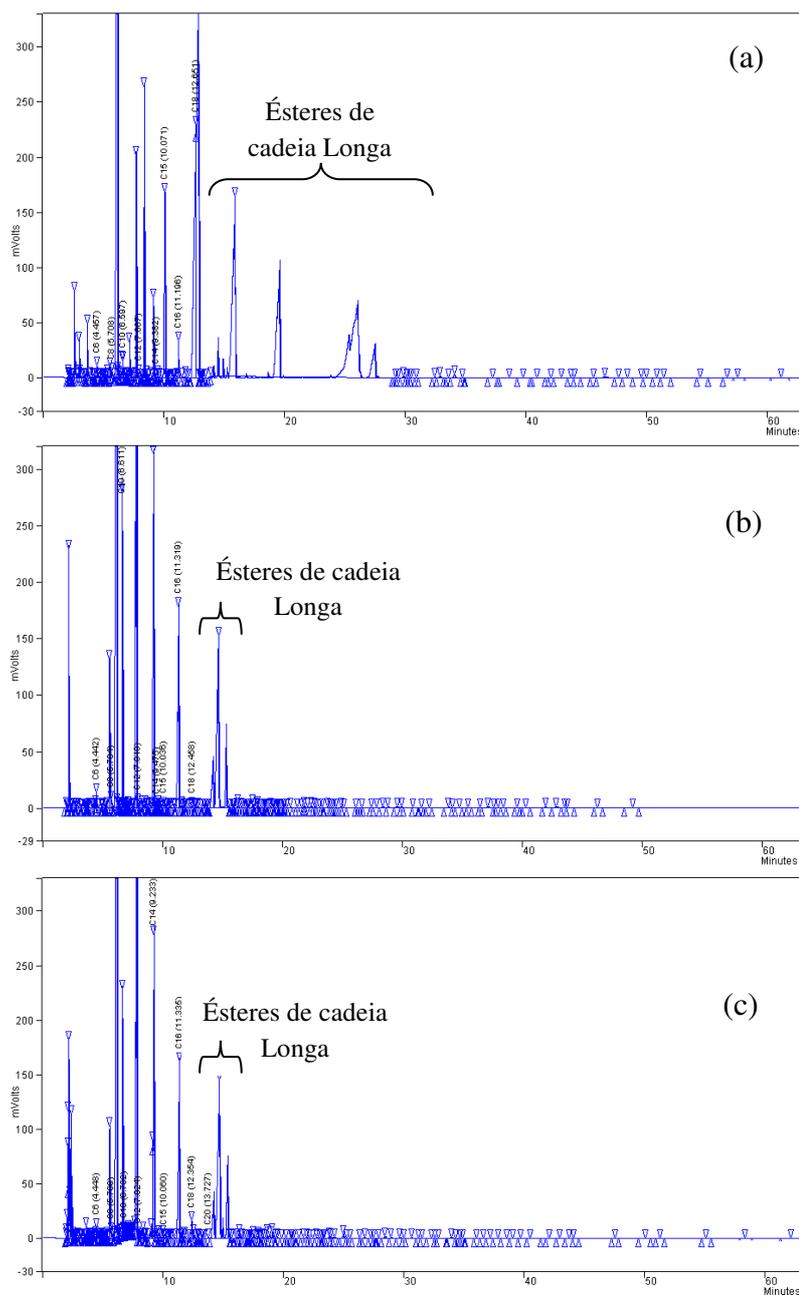


Figura 4.4 – Cromatogramas dos produtos com 12h de reação. (a) Experimento 03, (b) Experimento 04, (c) Experimento 05.

Nesse ponto, obteve-se conversões de 67% de éster no Experimento 03 (Figura 4.4 (a)), 59,5% no Experimento 04 (Figura 4.4 (b)) e 49% no Experimento 05 (Figura 4.4 (c)).

A reação mais satisfatória foi a 03 e pela espectrometria de massa observou-se que houve formação de compostos mais pesados que C20 como mostrado na Figura 4.5. O percentual da área de cada pico está explicitado na Tabela 4.3.

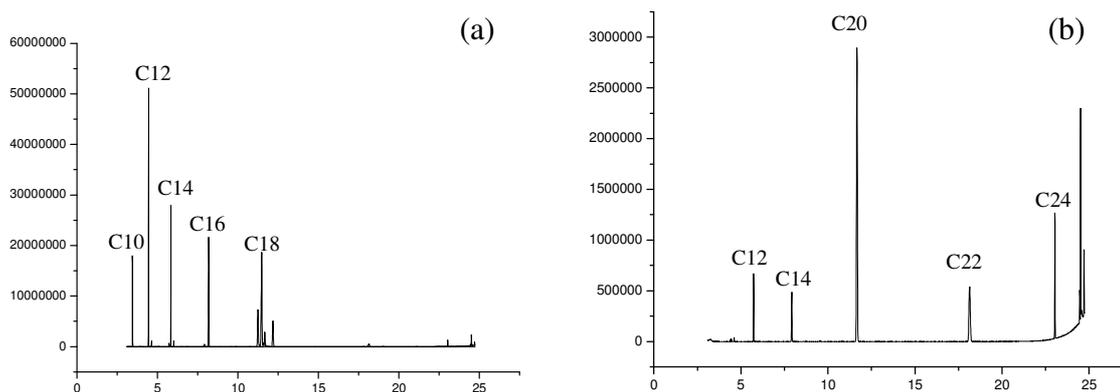


Figura 4.5 – Espectrometria de Massa. (a) Biodiesel de Babaçu, (b) Produto do Experimento 03.

Tabela 4.3 – Porcentagem da Área.

% Área	Biodiesel de Babaçu	% Área	Produto do Experimento 03
C10	7,89	C12	4,38
C12	16,37	C14	5,08
C14	8,62	C20	48,68
C16	21,22	C22	14,79
C18	45,87	C24	11,00

Observa-se que os compostos com 12 carbonos (C12) foram consumidos e convertidos em C20, os com 14 carbonos (C14) foram convertidos em C22 e o C16 em C24. Verifica-se também que compostos mais pesados que C24 foram obtidos, provavelmente, do consumo de C18. Contabilizando os ésteres com 20, 22 e 24 carbonos, o produto do Experimento 03 totaliza 74% de compostos mais pesados que C20.

Observou-se que com 4 horas de reação a produção de ésteres de cadeia longa já é perceptível. Por isso, analisou-se a variação do percentual de catalisador no meio reacional em experimentos de 4 horas de reação que está mostrado na Tabela 4.4 e na Figura 4.6.

Tabela 4.4 – Experimentos de 4 horas de reação.

Corrida	Glicerídeo	Álcool	% de Catalisador	Rotação
06	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	1,8	60 rpm
07	Biodiesel de Babaçu	2-etil-1-hexanol	2,5	60 rpm

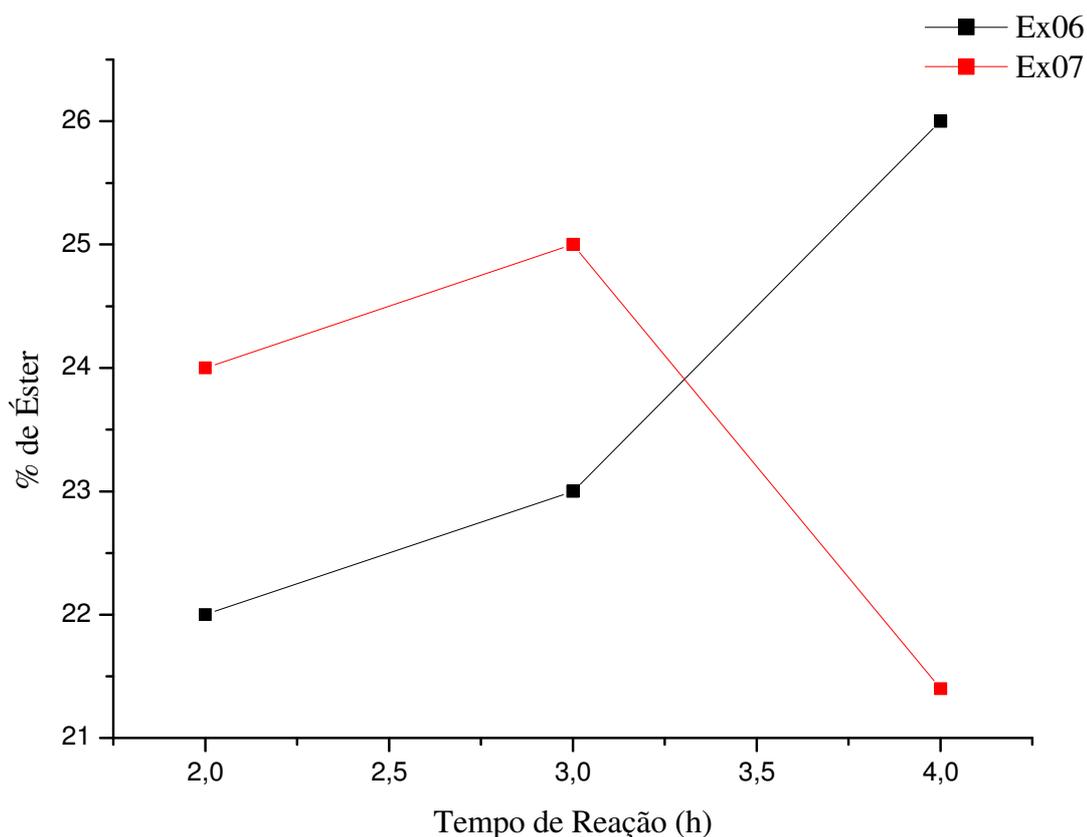


Figura 4.6 – Curvas de Conversão das Corridas com Variação de Percentual de Catalisador.

Observa-se que no experimento 07 houve maior produção com 2 horas de reação que no experimento 06, atestando que o aumento da quantidade de catalisador promove aumento da conversão dos reagentes em ésteres de cadeia longa. Entretanto, como a formação dos produtos é significativa e muito rápida o equilíbrio da reação é deslocado para conversão dos reagentes, reduzindo o rendimento, diferentemente da corrida 06 que apresenta aumento na conversão gradativamente até 4 horas de reação.

CAPÍTULO 5  
CONCLUSÕES

---

## 5.1 - Conclusões

Nessa Monografia de Trabalho Final de Curso relatou-se a necessidade de obter rota de produção de ésteres de cadeia longa a partir de fontes renováveis e viável industrialmente visando utilização como óleos lubrificantes. Reações de transesterificação foram realizadas tendo o produto avaliado por cromatografia gasosa e espectrometria de massa.

O procedimento experimental descrito nesse trabalho e os métodos analíticos foram ferramentas importantes para o estudo de uma nova rota de síntese. Os resultados obtidos não são conclusivos o suficiente para garantir a eficácia na produção e as características do produto sendo necessária comparação com lubrificantes minerais, caracterização e análise do caráter biodegradável do éster de cadeia longa. Além disso, etapas de purificação se tornam indispensáveis para a remoção do álcool em excesso não consumido e do subproduto formado.

Os resultados obtidos da caracterização do suporte sintetizado mostraram que o sólido apresenta ciclos de adsorção/dessorção de nitrogênio típicos de sólido mesoporos e possui área superficial satisfatória próxima a obtida por Albuquerque (2008).

Com a análise dos resultados das reações de transesterificação do biodiesel de babaçu com octanol conclui-se que esse álcool é pouco reativo para produção de ésteres de cadeia longa com óxido de cálcio suportado em SBA-15 como catalisador devido sua estrutura orgânica não favorecer a ligação com o glicerídeo.

Nas reações com 2-etil-1-hexanol foi verificada produção expressiva de ésteres de cadeia longa principalmente no Experimento 03, que gerou produto com mais compostos C<sub>20+</sub>, cerca de 74%, mostrando que o catalisador utilizado é promissor para reações de transesterificação com alcoóis de cadeia longa.

Com a variação na agitação do sistema reacional não se pôde obter conclusões definitivas sobre a influência dessa na reação, pois observou-se na menor rotação (60 rpm) uma maior conversão, 67%, não seguindo comportamento linear nas demais rotações,

necessitando, portanto, de novos estudos para determinação da agitação ótima de produção para esse processo.

Entretanto, verificou-se que o máximo de produção de ésteres de cadeia longa foi alcançado em 12 horas de reação, garantindo a fixação de um parâmetro e possibilitando a avaliação dos outros fatores influenciadores na reação.

Com aumento do percentual de catalisador no meio constatou-se aumento imediato no teor de ésteres de cadeia longa, entretanto esse aumento foi anulado pela reversibilidade da reação que consumiu os ésteres produzidos convertendo-os nos reagentes.

CAPÍTULO 6  
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

---

## 6.1. Referências

ALBUQUERQUE, M. C. G.; AZEVEDO, D. C. S.; CAVALCANTE JR., C. L.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MÉRIDA-ROBLES, J. M.; MORENO-TOST, R.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A.; MAIRELES-TORRES, P. **Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts.** *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, n. 300 p. 19–24, 2009.

ALBUQUERQUE, M. C. G. **Síntese, caracterização e aplicação de catalisadores heterogêneos para a produção de biocombustíveis.** 2008. 147f. Tese (Doutorado em Química) – Centro de Ciências, Universidade Federal do Ceará, 2008.

BERAN, E. **Experience with evaluating biodegradability of lubricating base oils.** *Tribology International*, n. 41 p. 1212–1218, 2008.

CERMAK, S. C.; BRANDON, K. B.; ISBELL, T. A. **Synthesis and physical properties of estolides from lesquerella and castor fatty acid esters.** *Industrial Crops and Products*, n. 23 p. 54–64, 2006.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. **Synthesis and physical properties of estolide-based functional fluids.** *Industrial Crops and Products*, n. 18 p. 183-196, 2003.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. **Physical properties of saturated estolides and their 2-ethylhexyl esters.** *Industrial Crops and Products*, n. 16 p. 119–127, 2002.

CERMAK, S. C.; ISBELL, T. A. **Synthesis of Estolides from Oleic and Saturated Fatty Acids.** *Journal of the American Oil Chemists' Society*, n. 78 p. 557–565, 2001.

FIGUEIREDO, J.L.; RIBEIRO, F.R. **Catálise Heterogênea.** Porto: Fundação Calouste Gulbenkian, 1989.

Figura retirada do site: < [http://www.alanrevista.org/ediciones/2006-1/acidos\\_graxos\\_trans.asp](http://www.alanrevista.org/ediciones/2006-1/acidos_graxos_trans.asp)>. Acesso em: 12 ago. 2009, 16:30.

Figura retirada do site: <<http://pt.wikipedia.org/wiki/Esterifica%C3%A7%C3%A3o>> Acesso em: 23 set, 2009. 21:30

Figura retirada do site: < <http://pt.wikipedia.org/wiki/Transesterifica%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 23 set, 2009. 21:35

HARRY-OKURU, R. E.; ISBELL, T. A.; WEISLEDER, D. **Synthesis of Estolide Esters from cis-9-Octadecenoic Acid Estolides**. Journal of the American Oil Chemists' Society, n. 78 p. 219–222, 2001.

ISBELL, T. A.; EDGCOMB, M. R.; LOWERY, B. A. **Physical properties of estolides and their ester derivatives**. Industrial Crops and Products, n. 13 p. 11–20, 2001.

ISBELL, T. A.; FRYKMANA, H. B.; ABBOTT, T. P.; LOHR, J. E.; DROZD, J. C. **Optimization of the Sulfuric Acid-Catalyzed Estolide Synthesis from Oleic Acid**. Journal of the American Oil Chemists' Society, n. 74 p. 473–476, 1997.

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

PETROBRAS - Os Desafios do Pré-Sal. Rio de Janeiro, Brasil: Petrobras. Disponível em: <<http://www.petrobras.com.br/minisite/presal/perguntas-respostas/>>. Acesso em: 12 ago. 2009, 19:20.

SOLOMONS, G.; FRYHLE, C. **Química Orgânica – Volume 2**. Rio de Janeiro: LTC, 2002.

SREEPRASANTH, P. S.; SRIVASTAVA, R.; SRINIVAS, D.; RATNASAMY, P. **Hydrophobic, solid acid catalysts for production of biofuels and lubricants**. Applied Catalysis A : General, n. 314 p. 148–159, 2006.

ZHAO D., FENG J., HUO Q., MELOSH, N., FREDRICKSON, G. H., CHMELKA, B. F., STUCKY, G. D. **Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores**. Science, n. 279 p. 548 – 552, 1998.