

UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

VINÍCIUS KOTHE

AUTOCATÁLISE E CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO DE  
ÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL) E LEVULINATO DE ETILA

CURITIBA

2019

VINÍCIUS KOTHE

AUTOCATÁLISE E CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO DE  
ÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL) E LEVULINATO DE ETILA

Tese apresentada como requisito parcial à obtenção de doutor em Química no curso de Pós-Graduação em Química, Setor de Ciências Exatas e da Terra, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos

CURITIBA

2019

DADOS INTERNACIONAIS DE CATALOGAÇÃO NA PUBLICAÇÃO (CIP)  
UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ  
SISTEMA DE BIBLIOTECAS – BIBLIOTECA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

Kothe, Vinícius

Autocatálise e catálise heterogênea para a produção de ésteres graxos (biodiesel) e levulinato de etila. / Vinícius Kothe. – Curitiba, 2019.

1 recurso on-line : PDF.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-Graduação em Química.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos.

1. Biodiesel. 2. Transesterificação. 3. Catálise heterogênea. 4. Esterificação (Química). I. Ramos, Luiz Pereira. II. Universidade Federal do Paraná. Programa de Pós-Graduação em Química. III. Título.

Bibliotecária: Roseny Rivelini Morciani CRB-9/1585

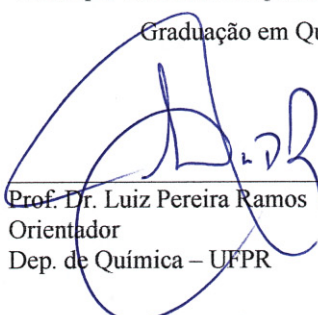
TERMO DE APROVAÇÃO

**AUTOCATÁLISE E CATÁLISE HETEROGÊNEA PARA A PRODUÇÃO  
DE ÉSTERES GRAXOS (BIODIESEL) E LEVULINATO DE ETILA**

por


VINÍCIUS KOTHE

Tese aprovada como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor no Programa de Pós-Graduação em Química, pela Comissão Examinadora composta por:



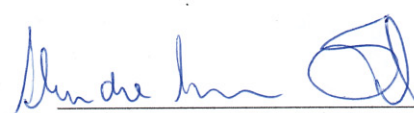
---

Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos  
Orientador  
Dep. de Química – UFPR




---

Prof. Dr. Edésio Luiz Simionatto  
Dep. de Química – FURB



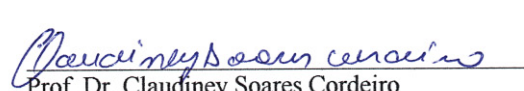
---

Prof. Dr. Alexandre Ferreira Santos  
Dep. de Engenharia Química – UFPR



---

Prof.ª Dr.ª Ana Luísa Lacava Lordello  
Dep. de Química – UFPR



---

Prof. Dr. Claudiney Soares Cordeiro  
Dep. de Química – UFPR

Curitiba, 30 de maio de 2019.

*Dedico,  
Aos meus pais, Rosane e Hilário  
Obrigado por tudo.*

## AGRADECIMENTOS

Agradeço infinitamente aos meus pais, por todo suporte, incentivo, carinho, compreensão, paciência e por suportar a distância que há anos nos separa.

À minha irmã e meu cunhado pelo suporte e por ter dado a nossa família o nosso querido Gael.

Ao Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos, pela orientação, apoio e paciência nesses 7 anos de convivência.

À Profa. Dra. Jaísa Fernandes Soares, a qual já disse e repito que sou imensamente grato.

Ao Prof. Dr. Helton José Alves, por me incentivar desde o início da graduação e por acreditar no meu potencial.

Aos professores do *Campus* Palotina da UFPR, Dra. Leda Colpini e Dra. Maria Cristina Milinsk.

Aos professores do DQUI/UFPR por todo conhecimento transmitido, conversas, incentivo e apoio.

Aos meus amigos, em especial aqueles que nunca saíram do meu lado.

À Débora Kohepka pela amizade, companheirismo, ajuda e colaboração em todos os momentos.

À Karen Mary Mantovani, pela amizade, discussões, incentivo e risadas.

Aos amigos e colegas do laboratório CEPESQ, Maria Juliane Suota, Tailor Peruzzolo, Giuliana Pavaneli, Nyelson Nonato, Aligia Useda, Priscila Vinholi, Luana Chiarello, Mateus Urio, Bruno Vanelli, Marcos Silveira, Ana Paula Pitarelo, Caio Sutile, André Melinski e Rafael Duarte de Lima.

A todos os colegas e amigos do LAQMA, LAPOCA, LACTA, LAPNEQ.

Aos professores Dr. Manoj Gawande e Dr. Radek Zboril e ao pós-doutorando Ravishankar Kadam por terem me acolhido durante os seis meses em que estive na República Tcheca.

Aos amigos que fiz durante minha estadia fora do Brasil, Carlos Salamanca, Camila Araújo, Marco Túlio Ferreira e Thalita Santana. Vocês tornaram os meus dias muito melhores. AHOJ!

À *Univerzita Palackého v Olomouci*, mais especificamente ao *Regional Centre of Advanced Technologies and Materials* pela recepção e viabilização do meu estágio sanduíche.

Ao Marcelino e a Fernanda, que são mais que funcionários da universidade, são conselheiros e salvadores.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior pelo apoio financeiro durante esse período de estudos, bem como aos demais órgãos de fomento: Conselho Nacional de Desenvolvimento Tecnológico e Científico e à Fundação Araucária.

À Universidade Federal do Paraná, especificamente ao Departamento de Química.

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para o desenvolvimento desse trabalho.

## RESUMO

A produção de biodiesel envolve majoritariamente o uso de óleos neutros, livres de impurezas como água e ácidos graxos livres. O uso de matérias-primas de baixo custo é refém dos processos catalíticos disponíveis industrialmente, como a transesterificação alcalina em meio homogêneo, que é a rota predominantemente utilizada em todo o mundo. Rotas catalíticas heterogêneas podem ser alternativas interessantes para o uso de matérias-primas de baixo valor comercial. Nesse sentido, peneiras moleculares do tipo MCM-41 foram sintetizadas e posteriormente aplicadas em testes catalíticos para produção de ésteres graxos após impregnação com cloreto e estearato de zinco. Infelizmente, nenhum dos métodos empregados garantiu eficiência na adsorção do zinco sobre superfície dos sólidos obtidos, que apresentaram baixa eficiência catalítica. Compostos lamelares também foram aplicados na esterificação e transesterificação de óleos ácidos derivados de borras ácidas de refino do óleo de soja. O estearato de zinco se mostrou eficiente tanto na esterificação dos ácidos graxos como na transesterificação dos acilglicerois. A temperatura foi o principal parâmetro de reação, uma vez que o estearato funde a aproximadamente 130 °C, aumentando assim a exposição dos íons de zinco e promovendo a formação dos ésteres. Sólidos à base de nitreto de boro também foram empregados como catalisadores de esterificação após impregnação com ácido clorossulfônico. As condições reacionais viabilizaram a obtenção de ésteres com conversões próximas de 100% após 15 min de reação. No entanto, o ácido que estava depositado na superfície do catalisador foi lixiviado, inviabilizando seu reuso em outros ciclos de reação. Paralelamente a estes ensaios, experimentos de esterificação etílica foram realizados em reator contínuo sob condições sub- e supercríticas visando avaliar a produção de ésteres em sistema auto-catalítico. O óleo ácido foi utilizado como matéria-prima para avaliar reações de esterificação e transesterificação simultâneas. Temperaturas de 220, 250 e 280 °C foram utilizadas, além de diferentes tempos de residência dos reagentes no reator, que foram controlados pela vazão de bombeamento dos reagentes com auxílio de um sistema de deslocamento positivo de alta pressão. Em todos os casos foi observado que o maior tempo de residência promoveu maiores taxas de conversão do óleo ácido em ésteres (aproximadamente 80%). Além disso, maiores temperaturas favoreceram o consumo dos reagentes, formando os produtos desejados ou intermediários de reação, como mono- e diacilglicerois provenientes de triacilglicerois. O ácido levulínico também foi testado nesse sistema buscando avaliar os possíveis efeitos que o tamanho da cadeia carbônica causaria, juntamente aos efeitos de viscosidade e densidade da matéria-prima. Os resultados obtidos em diferentes condições reacionais indicaram que ácido levulínico foi convertido em levulinato de etila com conversão superior a 90% em tempos de residência iguais ou superiores a 100 min, com seletividade de 100% em éster conforme análise por cromatografia a gás com detecção de massas. A vantagem do uso desse sistema contínuo está relacionada à menor contaminação dos produtos, eliminando a necessidade de etapas de lavagem e purificação, e à possibilidade do uso de materiais graxos de baixo custo, como é o caso do óleo ácido das borras de refino de óleo de soja.

Palavras-chave: esterificação, transesterificação, biodiesel, catálise heterogênea, autocatálise, óleo ácido de soja



## ABSTRACT

The production of biodiesel involves the use of neutral oils, free of impurities such as water and free fatty acids. The use of low-cost raw materials is related to the catalytic processes available industrially, such as alkaline transesterification in a homogeneous environment, which is the route predominantly used worldwide. Heterogeneous catalytic routes can be interesting alternatives for the use of raw materials of low commercial value. In this sense, molecular sieves like MCM-41 type were synthesized and later applied in catalytic tests for the production of fatty esters after impregnation with chloride and zinc stearate. Unfortunately, none of the methods applied guaranteed efficiency in the adsorption of zinc on the surface of the obtained solids, which showed low catalytic efficiency. Lamellar compounds were also applied in the esterification and transesterification of acid oils derived from soybean acid refining lees. Zinc stearate proved to be efficient both in the esterification of fatty acids and in the transesterification of acylglycerols. The temperature was the main reaction parameter, since the stearate melts at 130° C, thus increasing the exposure of zinc atoms and promoting the formation of esters. Boron nitride solids were also used as esterification catalysts after impregnation with chlorosulfonic acid. Reaction conditions made it possible to obtain esters with conversions close to 100% after 15 minutes of reaction. However, the acid that was deposited on the catalyst surface was leached, making its reuse in other reaction cycles unfeasible. In parallel to these tests, ethyl esterification experiments were carried out in a continuous reactor under sub- and supercritical conditions to evaluate the production of esters in an auto-catalytic system. The acid oil was used as raw material to evaluate simultaneous esterification and transesterification reactions. Temperatures of 220, 250 and 280° C were used in addition to different residence times of the reagents in the reactor, which were controlled by the pumping flow of the reagents with the aid of a high-pressure positive displacement system. In all cases, it was observed that the longer residence time promoted higher conversion rates of acid oil to esters (approximately 80%). In addition, higher temperatures favored the consumption of reagents, forming the desired products or reaction intermediates, such as mono- and diacylglycerols from triacylglycerols. Levulinic acid was also tested in this system, seeking to evaluate the possible effects that the size of the carbon chain would cause, together with the effects of viscosity and density of the raw material. The results obtained under different reaction conditions indicated that levulinic acid was converted to ethyl levulinate with efficiency greater than 90% in residence times equal to or greater than 100 min, with selectivity of 100% in ester, according to analysis by gas chromatography with mass detection. The advantage of using this continuous system is related to less contamination of the products, eliminating the need of washing and purification steps, and the possibility of using low-cost fatty materials, as is the case with acid oil from oil refining lees of soy.

Keywords: esterification, transesterification, biodiesel, heterogeneous catalysis, autocatalysis, soybean oil

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2</b>	<b>OBJETIVOS</b> .....	<b>17</b>
<b>2.1</b>	<b>Objetivo Geral</b> .....	<b>17</b>
<b>2.2</b>	<b>Objetivos específicos</b> .....	<b>17</b>
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>18</b>
3.1.1	Biodiesel: definição e legislação brasileira .....	18
3.1.2	Matérias-primas para a produção de biodiesel .....	19
3.1.3	Borra de refino de óleo de soja .....	25
<b>3.2</b>	<b>Rotas de produção de biodiesel</b> .....	<b>27</b>
3.2.1	Rota catalítica homogênea para produção de biodiesel .....	28
3.2.2	Rota catalítica heterogênea para produção de biodiesel .....	31
3.2.3	Peneiras moleculares como catalisadores heterogêneos.....	37
3.2.4	Compostos Lamelares .....	38
<b>3.3</b>	<b>Conversão autocatalítica em sistema supercrítico de ácidos carboxílicos em reator contínuo</b> .....	<b>41</b>
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
<b>4.1</b>	<b>Materiais</b> .....	<b>44</b>
<b>4.2</b>	<b>Métodos</b> .....	<b>44</b>
4.2.1	Acidificação da borra ácida .....	44
4.2.2	Determinação dos ácidos graxos livres .....	44
4.2.3	Índice de Saponificação (I.S.).....	45
4.2.4	Determinação da massa molar média .....	46
4.2.5	Determinação de umidade por Karl Fischer .....	46
<b>4.3</b>	<b>Síntese das peneiras moleculares</b> .....	<b>46</b>
4.3.1	Síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 de acordo com Grün .....	46
4.3.2	Síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 de acordo com Jacobson.....	47
4.3.3	Modificação do nitreto de boro .....	47
<b>4.4</b>	<b>Caracterização dos catalisadores</b> .....	<b>48</b>
4.4.1	Difratometria de raios X (DRX).....	48
4.4.2	Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier.....	48

4.4.3	Microscopia Eletrônica de Varredura.....	49
<b>4.5</b>	<b>Testes catalíticos: esterificação e transesterificação .....</b>	<b>49</b>
4.5.1	Peneiras moleculares sintetizadas .....	49
4.5.2	Estearato de zinco .....	49
4.5.3	Reator tubular sub e supercrítico .....	50
4.5.4	Nitreto de boro modificado com ácido clorossulfônico (BN-CSA) .....	50
4.5.5	Derivatização das amostras de óleo ácido para análise cromatográfica.....	51
4.5.6	Análises cromatográficas para a determinação da composição química do óleo ácido e dos produtos de reação.....	51
<b>4.6</b>	<b>Síntese de ésteres de ácido levulínico.....</b>	<b>54</b>
4.6.1	Esterificação do ácido levulínico .....	54
4.6.2	Análise cromatográfica dos derivados do ácido levulínico.....	56
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>57</b>
<b>5.1</b>	<b>Caracterização das matérias-primas.....</b>	<b>57</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos catalisadores .....</b>	<b>63</b>
5.2.1	Peneiras moleculares.....	63
<b>5.3</b>	<b>Emprego de catalisadores sólidos para conversão do óleo ácido .....</b>	<b>71</b>
5.3.1	Peneiras moleculares.....	71
5.3.2	Estearato de zinco comercial .....	72
<b>5.1</b>	<b>Conversão autocatalítica em reator tubular supercrítico .....</b>	<b>78</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÃO.....</b>	<b>89</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>91</b>

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Principais ácidos graxos encontrados nas oleaginosas.....	19
Figura 2. Esquema reacional da etapa de acidificação da borra ácida.....	25
Figura 3. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio básico, demonstrando a formação da primeira de três moléculas de éster a serem liberadas a partir do triacilglicerol (adaptado de SCHUCHARDT et al., 1998). .....	30
Figura 4. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio ácido, demonstrando a formação da primeira de três moléculas de éster a serem liberadas a partir do triacilglicerol (adaptado de SILVA, 2013).....	30
Figura 5. Mecanismo de esterificação em meio homogêneo ácido (adaptado de SILVA, 2013). .....	31
Figura 6. Proposta de mecanismo de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico de Lewis (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011).....	33
Figura 7. Proposta para o mecanismo da esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores ácidos de Lewis (adaptado de CORDEIRO <i>et al.</i> , 2011). .....	34
Figura 8. Mecanismo de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos de Brönsted. ....	34
Figura 9. Mecanismo de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos de Brönsted. ....	35
Figura 10. Esquema da produção de levulinato de etila a partir do ácido levulínico. ....	36
Figura 11. Representação esquemática do octanoato de zinco com visão a partir do eixo “b”. .....	39
Figura 12. Modelo esquemático do reator utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico.....	55
Figura 13. Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja (A) e dos ésteres metílicos do óleo ácido obtido de borras ácidas do óleo de soja (B).....	58
Figura 14. Análise da amostra de óleo ácido obtido a partir de borras de refino (A) e de óleo de soja comercial (B), na forma de ésteres metílicos, obtida por cromatografia de fase gasosa com detecção de massas (CG-EM), cuja escala foi ampliada para a observação de componentes minoritários. ....	60
Figura 15. Cromatograma do ácido levulínico, atestando seu nível de pureza necessária para os experimentos. ....	62
Figura 16. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular (A) tal qual sintetizada e (B) após o processo de calcinação. ....	63

Figura 17. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da peneira molecular [CTA <sup>+</sup> ]MCM-41 (A) como sintetizada e (B) após o processo de calcinação. ....	64
Figura 18. Difratoograma de raios X da peneira molecular [CTA <sup>+</sup> ]MCM-41 (A) antes e (B) depois da impregnação com como sintetizada e após o processo de calcinação.....	65
Figura 19. Difratoograma de raios X da síntese empregando estearato de zinco como precursor de fonte de zinco. ....	66
Figura 20. Difratoograma de raios X do estearato de zinco comercial. ....	67
Figura 21. Espectro na região do infravermelho do estearato de zinco comercial.....	68
Figura 22. Difratoograma dos catalisadores recuperados após as reações com óleo ácido. .	69
Figura 23. Difratoogramas de raios X para os catalisadores derivados do nitreto de boro antes e após a modificação com ácido clorossulfônico.....	70
Figura 24. Espectro na região do infravermelho para os sólidos obtidos à base de nitreto de boro. ....	71
Figura 25. Perfil de acilglicerois do óleo ácido antes e após as reações do planejamento fatorial 2 <sup>2</sup> . ....	73
Figura 26. Dados de conversão em ésteres metílicos utilizando o catalisador BN-CSA após amostragem em diferentes tempos de reação. ....	75
Figura 27. Cromatograma de um ensaio realizado utilizando óleo ácido derivado de borras ácidas de óleo de soja após 30 min de reação (90 °C, RM 1:12 e 5% m m <sup>-1</sup> de catalisador) com destaque para a região dos ésteres metílicos obtidos.....	76
Figura 28. Gráficos obtidos por cromatografia de fase gasosa apresentando a quantidade dos componentes reacionais em cada condição experimental (A: experimento realizado a 220 °C; B: experimento realizado a 250 °C; C: experimento realizado a 280 °C). ....	79
Figura 29. Cromatograma obtido por cromatografia de fase gasosa de uma amostra (220 °C, 100 bar e RM 1:9) de óleo ácido após reação em sistema supercrítico. ....	81
Figura 30. Cromatograma do levulinato de etila obtido por cromatografia de fase gasosa acoplado com detector por espectrometria de massas. ....	83
Figura 31. Gráfico de contorno do planejamento experimental realizado para pré-otimizar a esterificação etílica do ácido levulínico. ....	85
Figura 32. Diagrama de Pareto referente ao planejamento estatístico para a esterificação do ácido levulínico. ....	86
Figura 33. Mecanismo clássico de esterificação etílica do ácido levulínico na ausência de catalisador exógeno.....	87
Figura 34. Proposta mecanística alternativa para a esterificação etílica do ácido levulínico na ausência de catalisador exógeno, envolvendo uma etapa de prototropia. ....	87

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1. Principais ácidos graxos encontrados na natureza (incluindo C17 e C23). ....	20
Tabela 2. Quantidade de óleo estimada em diferentes matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.....	23
Tabela 3. Processos de produção de biodiesel e suas principais vantagens e desvantagens. ....	28
Tabela 4. Equações da reta e coeficientes de correlação linear dos padrões utilizados para quantificação dos acilglicerois.....	54
Tabela 5. Decodificação dos níveis das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.....	55
Tabela 6. Planejamento experimental para produção de levulinato de etila em condições sub e supercríticas. ....	55
Tabela 7. Dados utilizados para o cálculo de conversão do ácido levulínico em levulinato de etila.....	56
Tabela 8. Análise qualitativa da borra ácida de óleo de soja.....	57
Tabela 9. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e do óleo ácido obtido de borras ácidas de refino de soja, determinada por cromatografia de fase gasosa. ....	59
Tabela 10. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e do óleo ácido derivado de borras ácidas de refino, que foram analisados na forma de ésteres metílicos por cromatografia de fase gasosa com detecção de massas. ....	61
Tabela 11. Valores de umidade determinados pelo método de Karl Fischer para os reagentes utilizados nos testes reacionais. ....	62
Tabela 12. Dados coletados nos ensaios de primeiro uso e reuso dos catalisadores BN-CSA. ....	77
Tabela 13. Efeito de diferentes solventes na lavagem do catalisador sobre a conversão em ésteres.....	78
Tabela 14. Quantificação de mono, di e triacilglicerois presentes nos experimentos realizados em sistemas sub e supercrítico para a produção de ésteres etílicos a partir do óleo ácido derivado de borras de refino do óleo de soja. ....	80
Tabela 15. Equação da reta e coeficientes de correlação linear dos padrões analíticos utilizados.....	81
Tabela 16. Ensaios de esterificação etílica do ácido levulínico para determinar as melhores condições a serem empregadas no planejamento experimental. ....	82

Tabela 17. Condições reacionais utilizadas e quantidades de ácido remanescente e de éster formado no planejamento experimental projetado para investigar a esterificação etílica do ácido levulínico. ....	84
Tabela 18. Tabela de ANOVA do planejamento fatorial avaliando a conversão do ácido esteárico. ....	84

## 1 INTRODUÇÃO

O crescimento da demanda energética decorrente do aumento da densidade populacional do planeta, juntamente com a necessidade da produção industrial em grande escala, tem incentivado um consumo proporcional na utilização de combustíveis. Por consequência, seja para a produção de energia ou para combustão no setor automotivo, a utilização de derivados do petróleo, como diesel e gasolina, vem alcançando níveis muito elevados nas últimas décadas (JAICHANDAR e ANNAMALAI, 2011; HOSSEINZADEH-BANDBAFHA *et al.*, 2018). Paralelamente, diversos problemas estão associados ao alto consumo de petróleo, como a elevação da temperatura do planeta e outros problemas socioambientais (CRUZ *et al.*, 2018). Dados levantados pela Agência Espacial Norte Americana (NASA) revelaram que até 2015 a quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) emitida foi a maior já registrada e estima-se que, se nada for feito, esse montante continuará aumentando até atingir níveis proibitivos para a manutenção da vida no planeta. Nesse contexto, estima-se que o setor de transporte responderá por 92% do acréscimo da emissão de CO<sub>2</sub> até o ano de 2020 e que outros 8,6 bilhões de metros cúbicos de CO<sub>2</sub> serão emitidos por esse setor entre os anos de 2020 e 2035 (OTHMAN *et al.*, 2017).

Os combustíveis fósseis são denominados não renováveis porque, apesar de serem oriundos de fontes naturais, a taxa de renovação do petróleo é milhares de vezes menor do que a sua taxa de consumo. Por esse motivo tais combustíveis são considerados como finitos. Em contrapartida, combustíveis renováveis são derivados de processos naturais, cuja taxa de renovação é mais rápida e por isso podem substituir os combustíveis tradicionais em três grandes áreas: geração de eletricidade, aquecimento e/ou resfriamento de água e como combustível para o setor de transportes (PAIVA *et al.*, 2016).

Nesse cenário, a biomassa lignocelulósica surge como uma alternativa renovável para a produção de combustíveis, doravante denominados biocombustíveis. A taxa de produção anual desse tipo de biomassa é de aproximadamente 200 trilhões de toneladas por ano e suas principais fontes são resíduos de processamento de madeira, cana-de-açúcar, milho, arroz e trigo, dentre outras. As diferentes composições químicas desses materiais os tornam passíveis de conversão em uma vasta gama de produtos, como, por exemplo, glucose, frutose, sorbitol, ácidos orgânicos e biocombustíveis como etanol, hidrogênio e metano (BHOWMICK *et al.*, 2018; JIN *et al.*, 2017).

De maneira semelhante aos produtos derivados da biomassa lignocelulósica, espécies oleaginosas desempenham um papel importante como fonte de matéria-prima para a produção de combustíveis alternativos ao petróleo. Existem mais de 350 espécies de plantas com potencial oleífero passível de uso para esse fim. O principal produto da conversão desses



matérias-primas é o biodiesel. Cada país ou região possui cultivares específicas ou endêmicas que são responsáveis pela produção do óleo a ser convertido. Em geral, as fontes lipídicas para produção de biodiesel podem ser divididas em quatro grandes classes: óleos e gorduras comestíveis e não comestíveis de origem vegetal e animal (OTHMAN *et al.*, 2017).

Produtos de baixo valor agregado também surgem como excelente alternativa para conversão em biocombustíveis. Óleos residuais provenientes do processo de cocção de alimentos desempenham um papel importante no cenário acadêmico e industrial. Além disso, borras ácidas provenientes das etapas de neutralização e refino de óleos vegetais podem ser convertidas a ésteres por serem compostas primordialmente por ácidos graxos e triacilgliceróis. Portanto, sua composição química se assemelha à do óleo de soja atualmente utilizado na produção de biodiesel (HAJJARI *et al.*, 2017).

Atualmente o biodiesel é produzido pela reação de esterificação de ácidos graxos livres ou pela transesterificação de triacilgliceróis. Em ambos os casos podem ser utilizados catalisadores em fase homogênea ou heterogênea, sendo que para a esterificação podem ser utilizados catalisadores de caráter ácido enquanto no caso da transesterificação podem ser utilizadas espécies ácidas ou básicas. Além disso, processos envolvendo catálise enzimática também são descritos na literatura. Processos híbridos como, por exemplo hidroesterificação, que envolve hidrólise e esterificação da matéria-prima também emergem como uma alternativa, que como no caso da catálise enzimática e outros processos tecnológicos, contam com a vantagem de viabilizar o uso de insumos de menor qualidade, como é o caso dos óleos de fritura (RAMOS *et al.*, 2017).

As rotas catalíticas comercialmente utilizadas em larga escala no Brasil envolvem a necessidade de óleos com baixa umidade, isento de ácidos graxos livres. Processos alternativos como o uso de catalisadores heterogêneos podem surgir como uma opção para viabilizar o uso de óleos de menor qualidade, porém, seria necessário a adaptação das unidades fabris a fim de possibilitar o uso desta tecnologia (KNOTHE *et al.*, 2006).

Além de ser uma opção ambientalmente desejável principalmente para países em desenvolvimento como o Brasil, o uso de biocombustíveis viabiliza o crescimento de uma atividade socioeconômica regional, possibilitando o surgimento de empresas produtoras desse combustível de forma distribuída e favorecendo a expansão das cadeias produtivas de oleaginosas para micro, pequenos e médios produtores (RAMOS *et al.*, 2017).

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo Geral

Utilizar catalisadores sólidos na produção de ésteres graxos (biodiesel) a partir de matérias-primas graxas residuais e sintetizar ésteres de ácido levulínico em sistema de fluxo contínuo com potencial aplicação como diluente ao biodiesel.

### 2.2 Objetivos específicos

- [1] Caracterizar o óleo ácido oriundo de borras ácidas de refino de óleo de soja;
- [2] Sintetizar peneiras moleculares mesoporosas modificadas com zinco;
- [3] Utilizar materiais sólidos como catalisadores nas reações de esterificação e transesterificação (peneiras moleculares sintetizadas, estearato de zinco comercial e nitreto de boro modificado com ácido clorossulfônico) e avaliar a sua estabilidade estrutural;
- [4] Realizar um planejamento de experimentos para o sistema catalítico de melhor desempenho, visando maximizar os rendimentos de reação em bancada mediante a determinação do efeito de variáveis como a quantidade de catalisador, o tempo de reação e a razão molar entre os reagentes;
- [5] Investigar a síntese autocatalítica de ésteres etílicos em reator tubular, empregando o óleo ácido derivado de borras ácidas de refino de óleo de soja e o ácido levulínico como modelo de ácido carboxílico de baixa massa molar;
- [6] Comparar a viabilidade dos sistemas reacionais envolvidos nesse estudo para a produção de ésteres na ausência e na presença de um catalisador exógeno.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1.1 Biodiesel: definição e legislação brasileira

A produção do biodiesel no Brasil é controlada pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), que é vinculada ao Ministério das Minas e Energia do Governo Federal. De acordo com a Resolução ANP Nº 45 de 25/08/2014, o biodiesel é definido como um “combustível composto de alquil-ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal, e que atenda a especificação contida no Regulamento Técnico desta Resolução”. Sua comercialização em território brasileiro está restrita a órgãos autorizados pela ANP e visa majoritariamente atender à exigência nacional de adicionar biodiesel ao diesel de petróleo (ANP, 2014).

No âmbito legal acerca da produção e uso de biodiesel, há uma vasta gama de leis e resoluções que entraram em vigor no país. Inicialmente, em 13/01/2005 foi sancionada a Lei Nº 11.097 que trata da introdução do biodiesel na matriz energética brasileira (BRASIL, 2005). Naquela ocasião, foi proposta a adição de 2% de biodiesel ao diesel (B2) de petróleo, com previsão de aumento para 5% (B5) em 2013 (ANP, 2014). Posteriormente, a Resolução CNPE Nº 2 de 13/03/2008, publicada no Diário Oficial da União (DOU) em 14/03/2008, estabeleceu a adição de 3% de biodiesel ao diesel (B3) a partir de julho de 2008, adiantando as expectativas de misturas propostas inicialmente pelo Governo. A mistura B5 foi estabelecida pela Resolução ANP Nº 4 de 02/02/2010, reduzindo em três anos a previsão que havia sido publicada na Lei 11.097 (ANP, 2012). Novos aumentos na mistura de biodiesel no diesel para 6% (B6) e 7% (B7) foram estabelecidos a partir de julho e novembro de 2014, respectivamente. A Lei 13.263 de 23 de março de 2016 modificou a legislação anterior e definiu novos percentuais de adição de biodiesel ao diesel, que foram assim estabelecidos: 8% (B8) em até 12 meses, 9% (B9) em até 24 meses e 10% (B10) em até 36 meses da data de promulgação da Lei. Conforme observado anteriormente, o uso de B10 foi antecipado em um ano para 01/03/2018, sendo essa a mistura vigente até o momento. Essas alterações podem impactar na redução da importação anual de bilhões de litros de diesel (BRASIL, 2016).

Mensalmente boletins são divulgados no sítio eletrônico da ANP com informações atualizadas referentes à produção e consumo de biodiesel no país. Com esses dados é possível conhecer a distribuição geográfica e a diversidade de matérias-primas oleaginosas que vêm sendo utilizadas no país para esse fim.

Mais recentemente, no ano de 2017, foi instituída a Política Nacional de Biocombustíveis (RenovaBio) através da Lei 13. 576, que trata da expansão da produção e comercialização de biocombustíveis, do papel dos biocombustíveis na matriz energética nacional e do aumento da adição compulsória de biocombustíveis aos combustíveis fósseis, dentre outros. Essa política estratégica busca fornecer embasamento tanto para garantir a segurança energética nacional quanto para reduzir as emissões de gases causadores do efeito estufa e, conseqüentemente, os impactos ambientais causados pelo seu acúmulo na biosfera (BRASIL, 2017).

### 3.1.2 Matérias-primas para a produção de biodiesel

Os óleos e gorduras de origem animal ou vegetal possuem características de hidrofobicidade, sendo, portanto, insolúveis em água. Além disso a diferenciação entre óleos e gorduras dá-se pelo aspecto físico, uma vez que óleos são encontrados no estado líquido e gorduras no estado sólido a temperatura ambiente. Os principais componentes de óleos e gorduras são os triacilgliceróis (95-97%), seguido de componentes minoritários como esteróis, álcoois graxos, tocoferóis, corantes, ácidos graxos e hidrocarbonetos. Ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia alquílica longa, podendo ser saturada ou insaturada. Na natureza, as insaturações estão normalmente dispostas na configuração *Z* (cis), mas essas podem ser artificialmente isomerizadas para a configuração *E* (trans) visando aumentar a estabilidade dos produtos nos quais esses ácidos graxos venham a ser empregados. Usualmente são encontrados na natureza cadeias com número par de carbonos, sendo os mais comuns em oleaginosas os que contêm com 14, 16 e 18 átomos de carbono (**Figura 1**) (MORETTO e FETT, 1998).

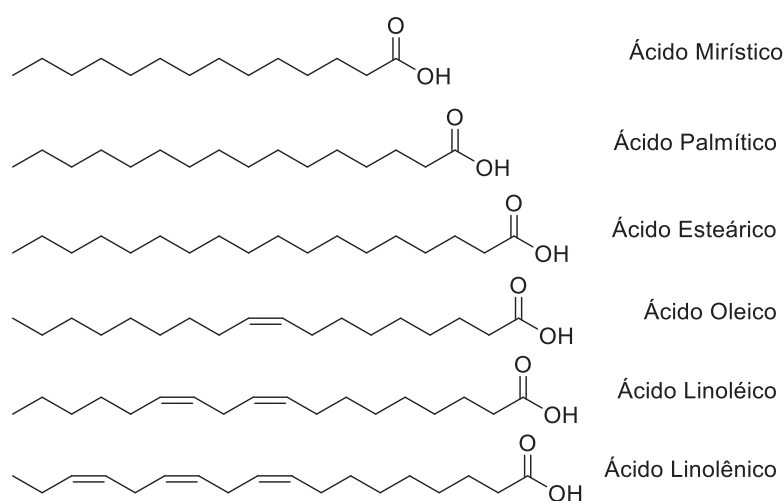


Figura 1. Principais ácidos graxos encontrados nas oleaginosas que são utilizadas para produção de biodiesel.

Os ácidos graxos podem ser encontrados na forma livre ou na forma de acilgliceróis sendo que estes últimos são formados pela esterificação de moléculas de ácidos graxos com glicerol, dando origem a mono, di e triacilgliceróis. Di e triacilgliceróis podem ser formados a partir de um único ou de vários tipos de ácido graxo, gerando estruturas diferentes propriedades químicas e reatividade. Dentre os diferentes ácidos graxos relatados na literatura (CÉSAR *et al.*, 2019), os mais importantes ou mais conhecidos são apresentados na **Tabela 1**.

Tabela 1. Principais ácidos graxos encontrados em oleaginosas de importância comercial (incluindo C17 e C23) (MORETTO e FETT, 1998).

Ácido Graxo	Nomenclatura	Fórmula Química	Símbolo
Butírico	Butanóico	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>	C4:0
Capróico	Hexanóico	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>	C6:0
Caprílico	Octanóico	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>	C8:0
Cáprico	Decanóico	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>	C10:0
Láurico	Dodecanóico	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C12:0
Mirístico	Tetradecanóico	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C14:0
Palmítico	Hexadecanóico	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C16:0
Palmitoleico	<i>cis</i> -9-hexadecenóico	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C16:1(n9)
Margárico	Heptadecanóico	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C17:0
Esteárico	Octadecanóico	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	C18:0
Oleico	<i>cis</i> -9-octadecenóico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C18:1(n9)
Eláídico	<i>trans</i> -9-octadecenóico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C18:1(tn9)
Linoleico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12-octadecadienóico	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C18:2(n9,12)
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15-octatrienóico	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C18:3(n9,12,15)
Ricinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9-octadecenóico	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>	C18:1(n9):OH(n12)
Araquídico	Eicosanóico	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>	C20:0
Behênico	Docosanóico	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	C22:0
Erúcico	<i>cis</i> -13-docosenóico	C <sub>22</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	C22:1(n13)
Tricosílico	Tricosanóico	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	C23:0
Lignocérico	Tetracosanóico	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	C24:0

Independentemente de sua classificação na escala filogenética, todos os seres vivos, incluindo plantas e animais, produzem quantidades variáveis de óleos ou gorduras. Por sua

vez, algumas espécies os produzem em quantidades passíveis de serem extraídas e comercializadas.

O Brasil possui uma diversidade de matrizes oleaginosas passíveis de serem utilizadas como matéria-prima para a produção de biodiesel. Dentre elas destacam-se os óleos de soja, de caroço de algodão, de colza, de canola e de girassol, além das gorduras de porco e frango e do sebo bovino (RAMOS e WILHELM, 2005; ANP, 2019). Nos últimos anos, o óleo de soja representou mais de 75% da fonte lipídica para a produção desse biocombustível. Essa vasta gama de matérias-primas permite a produção de biodiesel em todas as regiões do país. Além disso, o fato de poder produzir biodiesel a partir de uma grande variedade de insumos é uma vantagem para países que possuam condições climáticas que não permitam o cultivo em larga escala de determinadas espécies vegetais (RAMOS e WILHELM, 2005). Por outro lado, o uso de diversos tipos de matérias-primas pode causar problemas de controle de qualidade do produto. É o caso dos problemas gerados pela tendência à cristalização do biodiesel em baixas temperaturas e pela perda de estabilidade à oxidação, causados respectivamente pelo aumento do teor de ácidos graxos saturados e poli-insaturados na composição química do biocombustível. Para mitigar esses problemas, torna-se necessária a utilização de aditivos, como antioxidantes e anticongelantes, o que provoca um aumento significativo nos custos de comercialização (GUNSTONE, 2004). No continente Europeu e nos Estados Unidos, esses problemas são minimizados porque o biodiesel lá produzido é oriundo majoritariamente de apenas um tipo de oleaginosa: colza e soja, respectivamente (VENTURI e VENTURI, 2003).

No que diz respeito à aplicação de misturas de ésteres graxos (biodiesel) como combustível em motores diesel, é necessário que alguns parâmetros físico-químicos sejam observados e que esses estejam de acordo com normas nacionais ou internacionais que definem a qualidade do produto. No caso da legislação brasileira, a não observância das especificações constantes na Resolução ANP 45/2014 descaracteriza o biocombustível como biodiesel (ANP, 2014). Algumas dessas propriedades podem ser corrigidas com o uso de aditivos que tornem o produto passível de comercialização. Dentre os parâmetros que podem sofrer correção destacam-se os que se relacionam com às condições ambientais externas, denominadas propriedades de fluxo a frio, viscosidade, e a estabilidade oxidativa (RAMOS *et al.*, 2017). Joshi *et al.* (2011) descreveram que as principais propriedades passíveis de correção são o ponto de névoa, o ponto de entupimento de filtro a frio, o ponto de fluidez, a viscosidade e a estabilidade à oxidação.

A necessidade do uso de aditivos aumenta com o aumento na variação na composição química do biodiesel. Em um país como o Brasil, onde há uma grande variedade de insumos passíveis de serem utilizados, tem-se uma grande variação na composição dos ésteres. Na região norte e nordeste, onde há uma grande disponibilidade de palmáceas, observa-se uma

maior frequência de ésteres saturados, como os derivados dos ácidos láurico (C12:0) e palmítico (C16:0). Já nas demais regiões, onde há o uso do óleo de soja como principal matéria-prima, há a predominância de ésteres de cadeias insaturadas como, por exemplo, os derivados dos ácidos oleico e linoleico (C18:1 e C18:2, respectivamente) (RAMOS *et al.*, 2017).

A variação na composição química dos ésteres tende a alterar as propriedades de fluxo a frio, uma vez que ésteres com cadeias carbônicas saturadas possuem ponto de fusão diferente dos de cadeia insaturadas, solidificando em temperaturas mais baixas. Assim, a função principal dos aditivos é a de retardar ou modificar a etapa de cristalização dos derivados parafínicos do biodiesel. Ramos *et al.* (2017) citaram alguns tipos de aditivos poliméricos que possuem características que atendem à demanda e melhoram as propriedades de fluxo a frio do biodiesel e de suas misturas com o diesel de petróleo. Dentre esses aditivos figuram os copolímeros de acetato de vinila, copolímeros de acrilato de alquila e copolímeros de anidrido maleico. Além disso, a utilização de ésteres de ácidos orgânicos como aditivos, a exemplo do levulinato de etila, também atua como atenuante das desvantagens causadas pela diferente composição do biodiesel (JOSHI *et al.*, 2011).

Outra característica importante que deve ser avaliada e se necessária, corrigida, é a estabilidade à oxidação. Esse parâmetro está relacionado com o grau de insaturação dos ésteres alquílicos que compõem o biodiesel que, quanto maior, mais susceptível o combustível estará à oxidação. Inicialmente, oxidação leva à formação de peróxidos e se a exposição a altas temperaturas e ao ar for mantida, compostos voláteis como ácidos orgânicos de baixa massa molecular são produzidos. Além disso, em situações mais avançadas de decomposição do biodiesel, há a possibilidade de aumento da viscosidade do biodiesel devido a formação de peróxidos e compostos poliméricos oxidados promovendo a formação de gomas e/ou sedimentos que podem causar danos aos motores, como, por exemplo, o entupimento dos filtros de combustível e dos sistemas de injeção (KARAVALAKIS *et al.*, 2010). Naturalmente, os óleos possuem antioxidantes naturais, como por exemplo os tocoferóis, mas estes podem ser perdidos durante o processo de extração e purificação o óleo (LÔBO *et al.*, 2009).

A viscosidade também é um dos parâmetros de maior importância para a avaliar a qualidade do biodiesel, pois interfere no estágio inicial da combustão que está relacionado a eficiência de atomização nos bicos injetores dos motores. Assim, temperaturas reduzidas podem promover o aumento da viscosidade em combustíveis ricos em ésteres de cadeias graxas saturadas. Vale ressaltar que esse parâmetro de qualidade não é de exclusividade do biodiesel, uma vez que no diesel de petróleo há a presença de compostos parafínicos e apresentam um comportamento similar (KNOTHE, 2005).

Além dos parâmetros de qualidade supracitados, o cultivo de oleaginosas deve vislumbrar a produção de óleos com características que atendam a demanda para a síntese de biodiesel. O rendimento de produção de óleo por área de cultivo é um fator importante a ser observado quando novas culturas são consideradas especificamente para esse fim. Na **Tabela 2** é possível observar a estimativa da quantidade de óleo que algumas oleaginosas são capazes de produzir e o rendimento correspondente em litros por hectare por ano (ATABANI *et al.*, 2012). Com exceção do óleo de microalgas e de mamona, os demais tipos de óleos já são uma realidade no Brasil e no mundo.

A extração de óleos vegetais pode ser realizada por maneiras distintas, sendo que a extração por prensagem e a extração por solventes são as mais utilizadas industrialmente. A escolha pelo método a ser utilizado está diretamente relacionada com a quantidade de óleo presente na semente ou caroço. Oleaginosas com teor de óleo menor que 20-25% são submetidas diretamente à extração com solvente, enquanto oleaginosas com teores acima de 25% são normalmente prensadas para a extração do óleo virgem e, na sequência, o óleo remanescente é extraído pela adição de solventes (JORGE, 2009).

Tabela 2. Quantidade de óleo estimada em diferentes matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel.

<b>Matéria-prima</b>	<b>Quantidade de óleo (%)</b>	<b>Rendimento de óleo (L·ha<sup>-1</sup> ano)</b>
Caroço de algodão	18-25	325
Colza	38-46	1.190
Girassol	25-35	952
Mamona	53	1.413
Microalgas	30-70	58.700 – 136.900
Palma	30-60	5.950
Pinhão-manso	Semente: 35-40	1.892
	Amêndoa: 50-60	
Soja	15-20	446

Extraído de ATABANI *et al.* (2012)

O óleo de soja é a principal matéria-prima para a síntese do biodiesel no Brasil. No entanto, após a extração é necessário que este óleo seja submetido a uma etapa de purificação chamada degomagem. A goma é composta por fosfolipídeos, proteínas, açúcares,



substâncias coloidais, resinas e traços de metais. A remoção dos fosfolipídeos reduz perdas durante a etapa de neutralização, já que estes possuem propriedades emulsificantes.

As gomas são subdivididas em duas classes: hidratáveis e não-hidratáveis. Os fosfolipídeos hidratáveis são removidos facilmente adicionando-se água na mesma proporção ao volume da goma (JORGE, 2009). No entanto, apenas os compostos solúveis em água serão removidos. A quantidade de fosfolipídeos não-hidratáveis depende das condições edafoclimáticas do local de crescimento da planta, que por sua vez afeta a qualidade da semente. Outrossim, a forma de colheita, armazenamento, moagem e extração também afeta a qualidade do óleo. O uso de lipases apresenta-se como uma alternativa para a remoção de fosfolipídeos hidratáveis (JORGE, 2009). As fosfolipases A2 (EC 3.1.1.4) catalisam a hidrólise do fosfolipídeo, liberando ácidos graxos livres que podem ser recuperados e submetidos a reações de esterificação.

Já no caso de fosfolipídeos insolúveis em água, utiliza-se a degomagem ácida. Para isso, o ácido fosfórico é amplamente utilizado. Outros ácidos, como o clorídrico e o sulfúrico podem levar a reações secundárias e afetar a qualidade do óleo. Esse processo de degomagem consiste em aquecer o óleo a 80-90°C e adicionar 0,1-0,3% ( $v v^{-1}$ ) de ácido fosfórico concentrado. A mistura deve ser agitada durante 5 min e adicionada de 2 a 5% ( $v v^{-1}$ ) de água quente. Por fim, a goma é separada do óleo por centrifugação e o óleo é seco antes de ser estocado.

Depois de degomado, o óleo é submetido ao processo de neutralização. O principal objetivo dessa etapa é a remoção de ácidos graxos livres (AGLs) e fosfolipídeos residuais, além de pigmentos e esteróis. Soluções aquosas diluídas de hidróxido de sódio ou carbonato de cálcio são as mais utilizadas para esse fim. A escolha de qual reagente será empregado depende de fatores como a quantidade de AGLs, qualidade e cor final do óleo, dentre outros. Em escala industrial, a neutralização consiste na adição da solução de hidróxido ou carbonato selecionado ao óleo aquecido a 65-90 °C, seguido de agitação e separação por centrifugação. O coproduto obtido na centrifugação é denominado de borra ácida, que corresponde a 6% do volume total do óleo processado (MANDARINO, 2001; HAAS e SCOTT, 1996). Esse material contém aproximadamente: a) água (45%); b) ácidos graxos livres (10%); c) triacilgliceróis (10%); d) compostos insolúveis em solventes (14%); e) fosfolipídeos (8,5%), além de outros compostos minoritários (10%) (HAAS e SCOTT, 1996). Após a etapa de neutralização, o óleo ainda passa por outros processos de purificação para se tornar comestível, no entanto, para a produção de biodiesel, essas etapas adicionais não são necessárias.

O processo de produção de biodiesel no Brasil é realizado principalmente pela rota catalítica homogênea, utilizando normalmente o hidróxido de sódio e/ou seu respectivo alcóxido como catalisador de reação. Porém, caso o óleo não tenha um alto grau de pureza,

o hidróxido pode reagir com os ácidos graxos livres presentes no meio, reduzindo o rendimento de reação e gerando o acúmulo de sabões (REINOSO *et al.*, 2012). Isso pode elevar os custos de produção e acrescentar etapas de purificação para a obtenção de ésteres de boa qualidade (LUQUE e MELERO, 2012).

### 3.1.3 Borra de refino de óleo de soja

O uso convencional da borra de refino de óleo de soja (borra ácida) envolve a acidificação dos sais de ácido carboxílico utilizando solução aquosa de um ácido forte (ácido sulfúrico, por exemplo), gerando um produto composto por AGLs e o sal do ácido correspondente (**Figura 2**). Após a acidificação a borra de refino passa a ser denominada de óleo ácido (SU e WEI, 2014). Essa etapa visa quebrar a emulsão formada no processo de neutralização do óleo de soja e o óleo obtido é composto por cerca de 60% de ácidos graxos livres, 30% de triacilgliceróis, 6% de mono e diacilgliceróis e outros componentes minoritários.

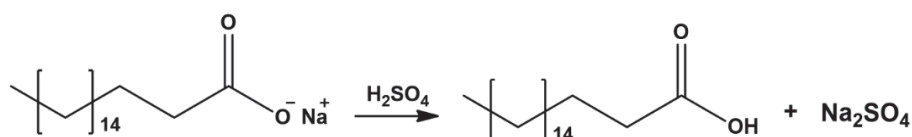


Figura 2. Esquema reacional da etapa de acidificação da borra ácida.

O uso de borra ácida para a produção de ésteres metílicos vem sendo relatado na literatura há vários anos. Haas *et al.* (2000, 2001 e 2003) produziram ésteres metílicos a partir da borra ácida de óleo de soja. Para que o resíduo da produção de óleo fosse passível de utilização, esses autores inicialmente realizaram a acidificação da borra (Figura 2), seguida da esterificação dos AGLs na presença de metanol, utilizando  $\text{H}_2\text{SO}_4$  como catalisador ácido de Brönsted. Em temperaturas de reação entre 35 e 69 °C, conversões de até 99% foram alcançadas sem a possibilidade de reuso do catalisador, uma vez que esse se encontrava na fase homogênea.

Wang *et al.* (2007) utilizaram borra ácida de óleo de soja após acidificação com ácido sulfúrico para a produção de ésteres metílicos. O processo de acidificação foi conduzido até a observação de duas fases, sendo a fase superior rica em lipídeos e a fase inferior aquosa, contendo os sais formados durante a reação. A produção dos ésteres se deu em um reator de 500 mL em duas etapas. Inicialmente o meio reacional foi mantido por 1 h a 80 °C e, posteriormente, a temperatura foi aumentada a 95 °C e nela mantida por 4 h. Observou-se que a quantidade de AGLs decresceu rapidamente, enquanto acilgliceróis precisaram de um tempo maior para conversão total; porém, após 5 h de reação, a quantidade de triacilgliceróis

já era negligenciável. Esses autores também observaram que a quantidade de AGL tende a aumentar no final da reação. Isso se deve ao fato de que para cada mol de éster formado há a formação de um mol de água, possibilitando que ocorra a hidrólise do éster.

Guo *et al.* (2012) utilizaram um catalisador carbonáceo a base de lignina modificado com H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Resíduos de *Xanthoceras sorbifolia* foram moídos e a mistura sólida obtida, composta por celulose, hemiceluloses e lignina, foi submetida à hidrólise com celulases, gerando um hidrolisado que foi fermentado para produção de etanol. O resíduo sólido da fermentação foi seco e 10 g desse material foram adicionados a um balão de 3 vias que continha 5 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> concentrado. A temperatura foi elevada a 150 °C e o sistema foi mantido por 60 min sob agitação para promover reações de carbonização e sulfonação. Após essa etapa, o material foi resfriado, lavado com água deionizada até pH 7 e finalmente seco a 150 °C por 2 h. O catalisador obtido foi empregado na conversão da borra ácida a qual foi inicialmente tratada com ácido sulfúrico a fim de se produzir os AGLs correspondentes. A reação de esterificação ocorreu em um balão de 3 vias acoplado a um condensador, utilizando metanol como agente esterificante durante 5 h. As demais variáveis foram investigadas para se obter a melhor condição experimental: razão molar de 3:1 a 9:1 (metanol:borra), temperatura de 50 a 80 °C e 1 a 7% de catalisador em relação à massa do óleo ácido utilizado no experimento. A conversão máxima obtida nos experimentos foi de 97,2% quando utilizaram 7% de catalisador, 70 °C e razão molar de 9:1. Nos ensaios de reuso a conversão foi reduzida para 67,8%, porém, a estrutura do catalisador se manteve inalterada. A queda na conversão foi relacionada a perdas físicas do catalisador.

Dentre os usos já relatados na literatura para a borra ácida encontra-se o processo de pirólise. Esse processo gera biocombustíveis majoritariamente compostos por hidrocarbonetos de 12 a 19 átomos de carbonos, cujas propriedades devem atender as normativas de qualidade para sua comercialização como combustível diesel (SANTOS *et al.*, 2010; WANG *et al.*, 2016; YU *et al.*, 2010). Santos *et al.* (2010) avaliaram a qualidade dos hidrocarbonetos obtidos por pirólise em comparação com o diesel comercial e concluiu que os parâmetros físico-químicos determinados atenderiam as exigências normativas de qualidade para seu uso em motores movidos a diesel.

Mais recentemente, diversos trabalhos foram conduzidos visando a conversão da borra ácida em ésteres utilizando lipases como catalisadores de esterificação (SOARES *et al.*, 2013; CHOI *et al.*, 2016; BOTTON *et al.*, 2018; CRUZ *et al.*, 2018). Nesses estudos, os acilglicerois foram hidrolisados a fim de se obter uma matéria-prima homogênea, composta integralmente por AGLs. Porém, quando se utilizam lipases nesse tipo de reação, o tempo necessário para conversão oscila entre 24 e 48 h, consideravelmente superior ao empregado na produção convencional de ésteres. Outrossim, o excesso de etanol no meio reacional e o estresse

térmico podem inibir a atividade enzimática, ou seja, é necessário manter um controle rigoroso das condições experimentais para a obtenção dos ésteres em altos rendimentos.

### 3.2 Rotas de produção de biodiesel

Diversas rotas catalíticas e não catalíticas já foram descritas para a produção de biodiesel cujos aspectos gerais estão contidos na **Tabela 3**. Certamente, o fator mais importante para a escolha do tipo de reação é a qualidade da matéria-prima disponível. Algumas matérias-primas oleaginosas possuem elevada acidez, enquanto outras como os óleos de soja, milho e canola são majoritariamente compostas por lipídeos neutros. Rotas catalíticas homogêneas e heterogêneas podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, sendo que as homogêneas são as mais amplamente empregadas no Brasil e no mundo (CORDEIRO *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2011; ROCHA *et al.*, 2019). Estas rotas ainda se subdividem em ácidas ou básicas. Além disso, processos utilizando enzimas também têm sido descritos, mas esses demandam tempos longos de reação para alcançar conversões desejáveis, o que implica em baixa produtividade do processo. Outro entrave é o custo do biocatalisador, atingindo a marca de 1000 dólares por quilo, enquanto uma base derivada de um metal alcalino pode custar cerca de 0,62 centavos de dólar por quilo. No entanto, é preciso ressaltar que o uso de enzimas permite que matérias-primas de baixa qualidade contendo água e/ou ácidos graxos sejam utilizadas sem que ocorra perda de rendimento e conversão (CHRISTOPHER *et al.*, 2014).

Além dos processos catalíticos descritos, existem rotas de produção de biodiesel baseadas no uso de sistemas supercríticos, na presença ou ausência de um catalisador, podendo compreender reações de esterificação ou transesterificação. As principais vantagens desses processos correspondem à possibilidade de conversão simultânea de acilgliceróis e ácidos graxos livres, dependendo das condições de reação. Como desvantagem tem-se a necessidade do uso de temperaturas e pressões elevadas para que o sistema atinja a sua condição supercrítica, o que normalmente reflete em altos custos operacionais. No entanto, processos vêm sendo desenvolvidos para otimizar a reação e dentre eles destaca-se a hidroesterificação, que corresponde à hidrólise prévia dos acilgliceróis e posterior esterificação dos ácidos graxos produzidos (TSAI *et al.*, 2013).

Tabela 3. Processos de produção de biodiesel e suas principais vantagens e desvantagens.

Processo	Caráter	Vantagens	Desvantagens
Homogêneo	Ácido	Não forma sabões; permite o uso de matérias-primas de alta acidez	Reação mais lenta do que a homogênea básica; há corrosão dos reatores e geração de efluentes de lavagem; o catalisador não pode ser reutilizado
	Básico	Condições reacionais brandas; Elevada atividade catalítica; baixos custos; ideal para óleos e gorduras neutros e livres de água	Formação de sabões com redução de rendimento; há a geração de efluentes de lavagem; o catalisador não pode ser reutilizado
Heterogêneo	Ácido	Fácil recuperação do catalisador, que pode ser reutilizado; há redução na produção de efluentes	Catalisadores normalmente caros; exige condições reacionais mais drásticas; o catalisador pode ser desativado
	Básico	Fácil recuperação do catalisador, que pode ser reutilizado; há redução na produção de efluentes	Catalisadores normalmente caros; o catalisador pode ser desativado
Enzimática		Fácil recuperação do catalisador, que pode ser reutilizado; ésteres e glicerina normalmente de alta pureza; reações em condições mais brandas	Catalisadores de alto custo; enzimas são sensíveis ao álcool reagente (metanol e/ou etanol) e a outros parâmetros de reação

Adaptado de Lima *et al.* (2016)

### 3.2.1 Rota catalítica homogênea para produção de biodiesel

A reação de transesterificação contempla uma importante classe de reações orgânicas onde um éster é convertido em outro pela troca da parte alcoxi da molécula. Essa reação é também conhecida como alcoólise quando um álcool é utilizado como reagente (SCHUCHARDT *et al.*, 1998). A produção de biodiesel envolve a alcoólise de uma molécula de triacilglicerol com três moléculas de álcool, dando origem a três mols de ésteres alquílicos

e um mol de glicerol. Geralmente, essa reação é conduzida na presença de um catalisador ácido ou básico.

As vias reacionais que envolvem a utilização de alcóxidos metálicos como catalisadores são denominados processos catalíticos homogêneos, uma vez que o catalisador se encontra na mesma fase que os demais reagentes. Estes alcóxidos são adicionados diretamente no meio de reação ou produzidos *in situ*, mediante a dissolução dos hidróxidos de sódio ou de potássio no álcool utilizado como reagente. Preferencialmente, sugere-se a adição dos alcóxidos diretamente, uma vez que a reação dos íons do hidróxido com o álcool gera o alcóxido e água e essa pode promover a reação de hidrólise dos ésteres e diminuir o rendimento da reação mediante a hidrólise do alcóxido e formação de sabão (RAMOS *et al.*, 2011).

O mecanismo reacional envolve diversas etapas. Primeiramente, para situações em que o hidróxido seja utilizado como precursor, o alcóxido (1) é formado pela abstração do próton do álcool pelo hidróxido presente no meio. Na sequência há o ataque do nucleófilo em um dos carbonos carbonílicos do triacilglicerol, preferencialmente na extremidade da molécula, formando um intermediário tetraédrico (2). Posteriormente ocorre o colapso do intermediário tetraédrico, gerando uma molécula desprotonada de diacilglicerol (3) e formando uma nova molécula de éster (4). Devido a reversibilidade da reação, o colapso do intermediário tetraédrico pode também retornar a etapa anterior. A base conjugada do diacilglicerol (3) desprotona uma molécula de álcool gerando o alcóxido correspondente, que reage com os ésteres de glicerol presentes no meio (mono, di e triacilglicerois) até a formação de glicerol e dos ésteres de alquila (4) conforme indica o conteúdo da **Figura 3**, onde está representada a formação da primeira de três moléculas de éster a serem liberadas a partir do triacilglicerol (RAMOS *et al.*, 2011; ISSAIYAKUL e DALAI, 2014, HELWANI *et al.*, 2009).

Quando conduzida em meio homogêneo ácido, a transesterificação possibilita o uso de matérias-primas ácidas, uma vez que os AGLs nelas presentes sofrem esterificação durante o mesmo processo. Em contrapartida, as reações são realizadas com razões molares álcool:óleo mais elevadas, de até 30:1, e requerem maior tempo reacional (RAMOS *et al.*, 2015). Neste processo, o grupo carbonila do triacilglicerol é protonado que na sequência sofre um ataque nucleofílico do álcool e forma um intermediário tetraédrico. Após a transferência do próton, tem-se a formação de um diacilglicerol e uma molécula de éster protonado. Por fim, a base presente no meio remove o próton da carbonila liberando uma molécula do éster. Este procedimento é repetido por mais duas vezes e assim, como no caso da transesterificação, formam-se três moles de ésteres e um mol de glicerol, conforme o esquema fornecido na **Figura 4** (SILVA, 2013). Além de demandar maiores razões molares e tempo reacional, essa rota catalítica também exige o emprego de maiores temperaturas e de

reatores resistentes à corrosão. Porém, a formação de sabões é evitada quando comparado à catálise homogênea em meio alcalino, aumentando rendimentos e facilitando as etapas de purificação do biodiesel (RAMOS *et al.*, 2017).

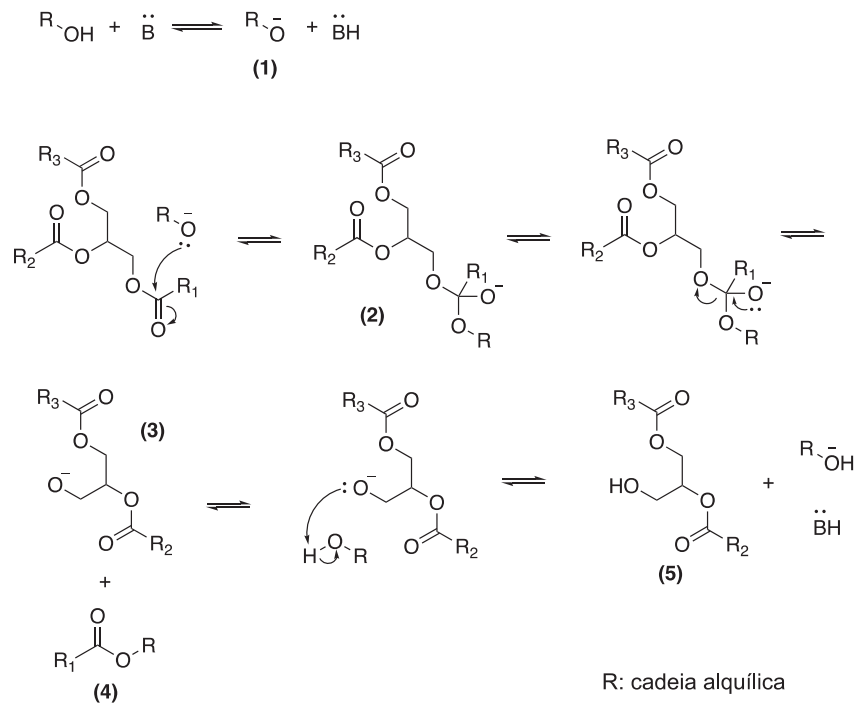


Figura 3. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio básico, demonstrando a formação da primeira de três moléculas de éster a serem liberadas a partir do triacilglicerol (adaptado de SCHUCHARDT *et al.*, 1998).

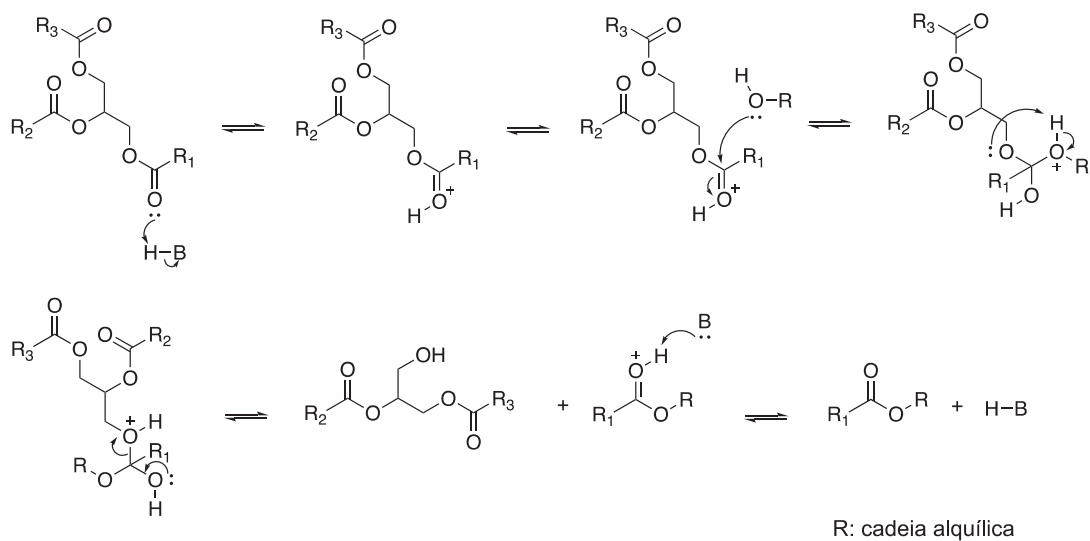


Figura 4. Mecanismo de transesterificação de triacilgliceróis em meio ácido, demonstrando a formação da primeira de três moléculas de éster a serem liberadas a partir do triacilglicerol (adaptado de SILVA, 2013).

O mecanismo de esterificação de AGLs está descrito na **Figura 5**. Nele, o grupo carbonila do ácido graxo é protonado na presença de ácidos de Brønsted-Lowry (usualmente H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ou HCl), aumentando o caráter eletrofílico do carbono da carbonila. Então, esse intermediário sofre um ataque nucleofílico por um par de elétrons do oxigênio do álcool, formando um intermediário tetraédrico que colapsa, eliminando assim uma molécula de água para a formação do ester protonado que em seguida perde o próton para uma base conjugada do ácido prótico presente no meio, formando assim uma molécula do éster desejado (RAMOS *et al.*, 2011).

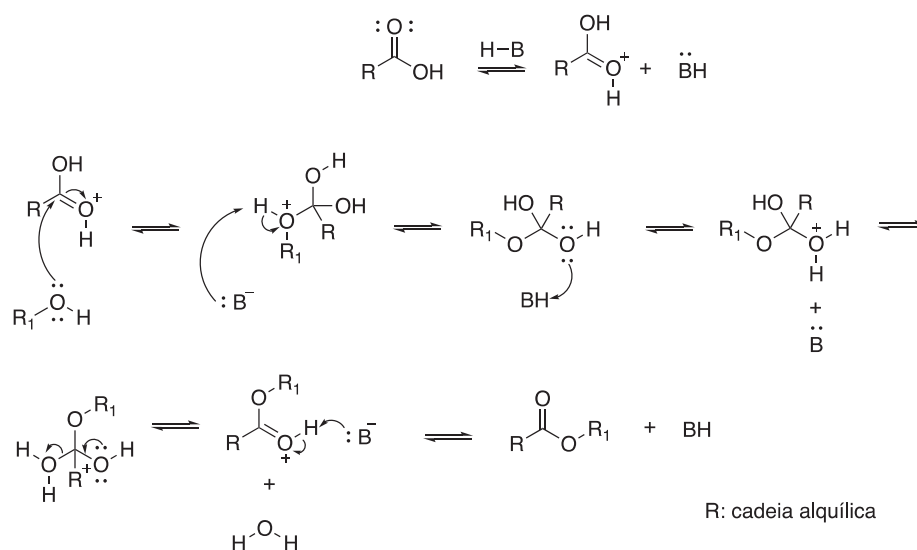


Figura 5. Mecanismo de esterificação em meio homogêneo ácido (adaptado de SILVA, 2013).

A reação de esterificação também possui a vantagem de poder ser utilizada para a conversão de matérias-primas de baixo custo comercial, no entanto, é necessário que haja a hidrólise dos acilglicerois presentes no meio para a obtenção de AGLs para que esses sejam convertidos aos seus respectivos ésteres de ácidos graxos (MARCHETTI *et al.*, 2007).

### 3.2.2 Rota catalítica heterogênea para produção de biodiesel

O uso de catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel pode ser vantajoso perante as rotas catalíticas homogêneas (LEE *et al.*, 2014). Dentre essas vantagens destacam-se a facilidade de separação e purificação dos ésteres, a possibilidade de reuso do sólido catalítico e a minimização na geração de resíduos no meio reacional, além da formação de uma fração glicerínica com maior teor de glicerol (RAMOS *et al.*, 2011; RAMOS, *et al.*, 2017, CORDEIRO *et al.*, 2011).

Catalisadores heterogêneos podem ser classificados como ácidos ou bases de Lewis ou de Brønsted e, em muitos casos, mais de uma espécie pode ser encontrada no mesmo



material, tornando mais complexa a avaliação da contribuição efetiva de cada um no processo catalítico de conversão. Geralmente, catalisadores ácidos de Brønsted são utilizados nas reações de esterificação enquanto catalisadores ácidos de Lewis são mais ativos nas reações de transesterificação (DI SERIO *et al.*, 2008). Por sua vez, López *et al.* (2007) descreveu um catalisador a base de zircônia sulfatada onde a contribuição dos sítios ácidos de Brønsted foram majoritariamente responsáveis pela transesterificação da triacetina, em comparação aos sítios ácidos de Lewis presentes na estrutura.

Dentre os catalisadores sólidos de caráter básico frequentemente utilizados em reações de transesterificação, figuram principalmente os derivados de óxidos alcalinos (KEERA *et al.*, 2011). Por exemplo, o óxido de cálcio tem sido amplamente empregado como um excelente catalisador para esse tipo de reação (LIMA, *et al.*, 2016).

Bankovic-Ilic *et al.* (2017) concluiu que diferentes nanomateriais derivados de óxido de cálcio podem ser utilizados em processos de produção de biodiesel a partir do óleo de soja. Dentre os materiais investigados destacam-se os sólidos sintetizados por dopagem ou deposição, ou até mesmo materiais *in natura*. Essa classe de materiais é atraente para a produção de biodiesel por transesterificação devido a sua alta área superficial e elevada reatividade devido à grande presença de sítios ativos em sua superfície. Além disso, nanocatalisadores de CaO dopados com diferentes tipos de metais (Zn, Zr, Li, K) apresentam a possibilidade de serem utilizados para a conversão de matérias graxas de baixa qualidade, ou seja, com alta quantidade de ácidos graxos livres e água.

Outros óxidos metálicos também foram testados na transesterificação do óleo de soja, dentre eles o óxido de magnésio (MgO) e o óxido de estrôncio (SrO), além do CaO. Tais experimentos foram conduzidos com razão molar entre óleo e metanol de 1:12, em condição de refluxo, por 1 h sob atmosfera de nitrogênio. Conversões de 93% foram obtidas sob essas condições. Curiosamente, quando os experimentos foram conduzidos sob pressão atmosférica, a conversão decaiu para 10% e isso foi explicado pela adsorção de água e CO<sub>2</sub> na superfície do catalisador, enfraquecendo os sítios básicos devido à formação de hidróxidos ou carbonatos (KOUZU, *et al.* 2008).

Nandan *et al.* (2018) desenvolveram catalisadores magnéticos com acidez de Brønsted para a esterificação de álcoois sob atmosfera de oxigênio. Os catalisadores eram compostos por cobalto, nitrogênio, oxigênio, enxofre e carbono (Co@NOSC) e como esses eram cataliticamente ativos apenas na presença de oxigênio, a reação foi denominada de esterificação oxidativa. A 60 °C e na presença de metanol por 24 h, as conversões foram superiores a 97% com seletividade em ésteres superior a 99%. Além disso, o catalisador se mostrou ativo em testes de reuso sem perda significativa de atividade após 6 ciclos reacionais.

Na avaliação do mecanismo de reação, catalisadores contendo sítios básicos de Lewis (**Figura 6**) interagem com as moléculas do álcool, removendo um próton e formando o alcóxido. Na sequência ocorre o ataque nucleofílico pelo par de elétrons do oxigênio do alcóxido no carbono da carbonila e há a formação de um intermediário tetraédrico. Na etapa seguinte há o colapso do intermediário formando uma molécula de diacilglicerol desprotonada e uma nova molécula de éster. Então, a base conjugada do diacilglicerol extrai um próton do catalisador protonado, liberando uma molécula de diacilglicerol e o catalisador desprotonado. Esse processo é repetido por mais duas vezes até que ao se final tenha 3 moléculas de éster e uma molécula de glicerol para cada molécula de triacilglicerol submetida ao processo (CORDEIRO *et al.*, 2011).

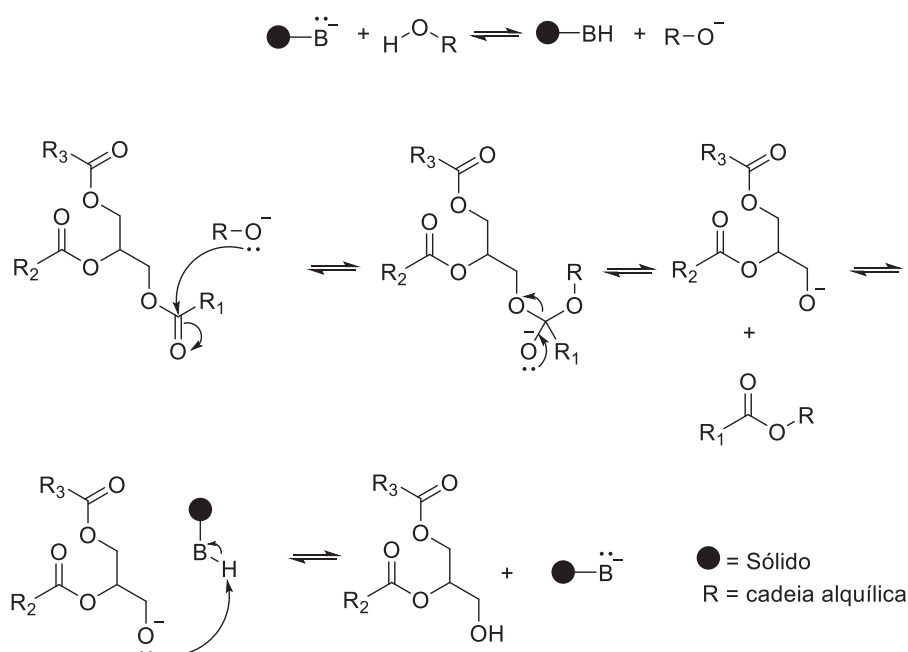


Figura 6. Proposta de mecanismo de transesterificação utilizando um catalisador heterogêneo básico de Lewis (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2011).

No caso do uso de catalisadores contendo sítios ácidos de Lewis (**Figura 7**) para esterificação, a superfície do catalisador adsorve os ácidos graxos presentes no óleo, uma vez que há interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico e o metal presente na superfície do catalisador. Devido ao aumento da densidade de carga positiva no carbono da carbonila, há um ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila do álcool, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência há a eliminação de uma molécula de água para o meio enquanto a molécula do éster permanece adsorvida na superfície do sólido. Finalmente, o éster é desorvido do catalisador e esse é liberado no meio para participar de novos ciclos de reação (CORDEIRO *et al.*, 2011).

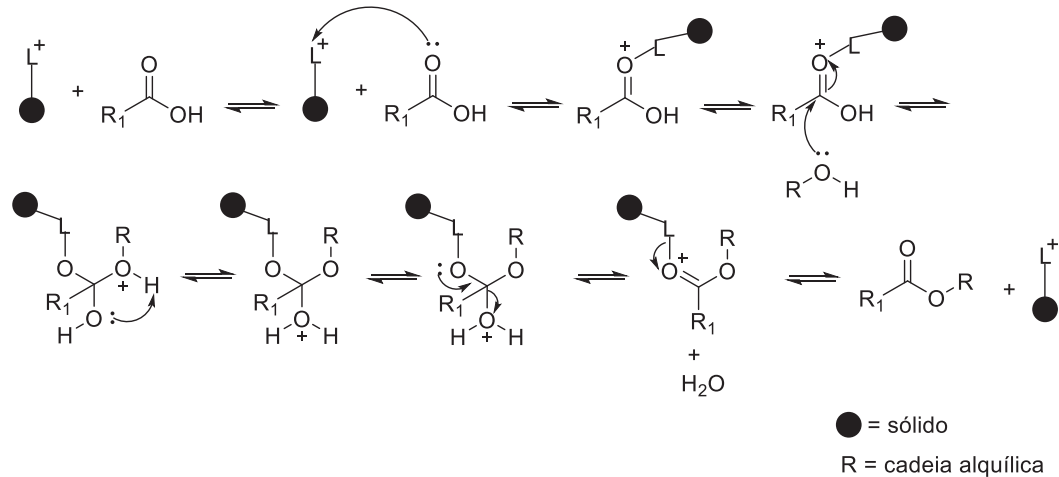


Figura 7. Proposta para o mecanismo da esterificação de ácidos graxos utilizando catalisadores ácidos de Lewis (adaptado de CORDEIRO *et al.*, 2011).

Catalisadores ácidos de Brønsted também podem ser aplicados para a produção de biodiesel via catálise heterogênea. Na reação de esterificação (**Figura 8**), há inicialmente a doação de um próton para o oxigênio carbonílico, originando uma espécie protonada. O álcool presente no meio reacional promove um ataque nucleofílico no carbono carbonílico dando origem a um intermediário tetraédrico. A hidroxila adjacente remove o próton da espécie tetraédrica, com a subsequente liberação de uma molécula de água. Posteriormente, a espécie catalítica que atua como base remove um próton do oxigênio carbonílico, reestabelecendo a estrutura do catalisador e formando uma molécula do novo éster.

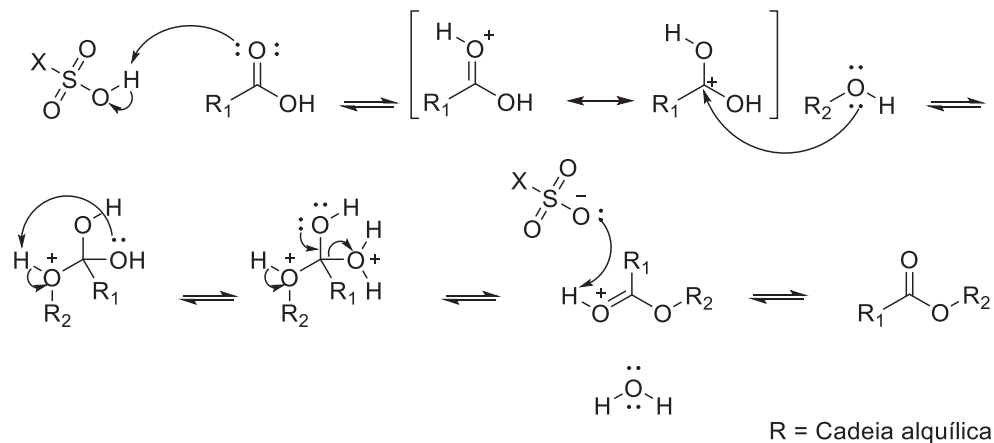


Figura 8. Mecanismo de esterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos de Brønsted.

Na transesterificação utilizando catalisadores ácidos de Brønsted, a molécula do triacilglicerol adsorve na superfície do sólido por meio da interação entre o oxigênio carbonílico

da molécula do acilglicerol e o hidrogênio do sítio ativo da superfície do catalisador (**Figura 9**). Por deslocalização eletrônica, forma-se um carbocátion que sofre ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio do álcool, levando à formação de um intermediário tetraédrico. Na sequência há a migração do próton pertencente ao álcool para o oxigênio vicinal seguido de duas movimentações eletrônicas, a fim de desorver o catalisador e liberar as moléculas do diacilglicerol e do éster. Posteriormente, esse mecanismo de reação se repete por mais duas vezes até que sejam produzidas uma molécula de glicerol e três moléculas do novo éster.

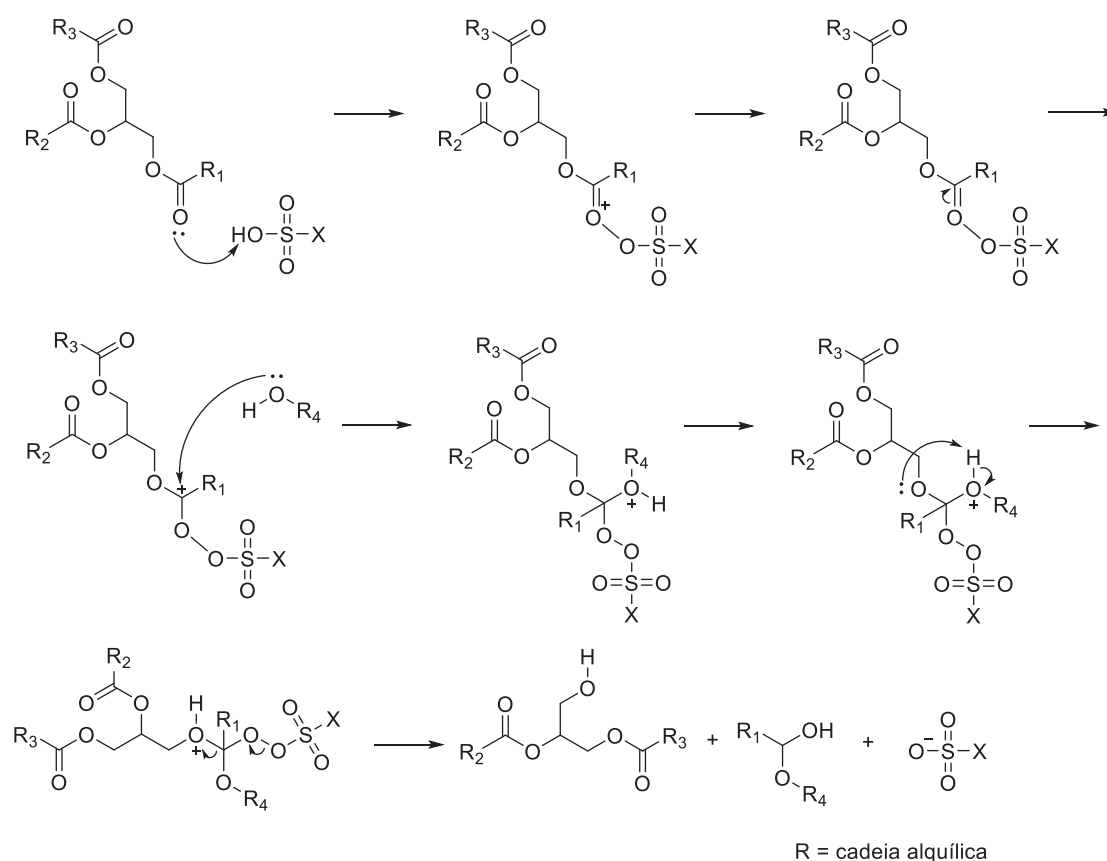


Figura 9. Mecanismo de transesterificação utilizando catalisadores heterogêneos ácidos de Brønsted.

Baig *et al.* (2016) utilizaram um catalisador do tipo nitreto de carbono grafitico sulfonado na esterificação do ácido oleico. A modificação do catalisador foi feita pela reação com ácido clorossulfônico, que insere espécies cataliticamente ativas (grupamentos  $\text{SO}_3\text{H}$ ) na sua superfície. Nos ensaios realizados, ésteres foram obtidos com conversões superiores a 99% a partir de 4 h de reação na temperatura ambiente. Além disso, o catalisador pode ser reutilizado por 5 ciclos sem perda significativa de atividade. Esse trabalho também incluiu ensaios de transesterificação metílica do benzoato e do cinamato de etila. As condições

experimentais foram semelhantes aos testes de esterificação (temperatura ambiente por 4 h) e as conversões obtidas também foram superiores a 99%. Assim como o nitreto de carbono, o nitreto de boro (BN) também possui potencial para ser utilizado como suporte catalítico para diversos tipos de reação, particularmente devido a sua elevada estabilidade térmica.

Embora o uso de sistemas heterogêneos apresente vantagens frente aos processos homogêneos, algumas desvantagens também devem ser eventualmente consideradas. Comumente, processos heterogêneos resultam em conversões menores do que processos homogêneos. Isto está fortemente atrelado a dificuldades na transferência de massa e na ocorrência de separação de fases durante a reação. Tais dificuldades podem ser minimizadas com o uso de cossolventes como o hexano, que aumentam a miscibilidade entre reagentes líquidos – quando etanol é o álcool reagente – ou promove a extração líquido-líquido do produto formado – quando metanol é o álcool reagente (RAMOS *et al.*, 2017).

As rotas catalíticas heterogêneas também são empregadas para a conversão de outros tipos de insumos que não acilglicerois e seus derivados. Em se tratando da reação de esterificação, a produção de ésteres de baixa massa molar é um dos processos onde essa tecnologia pode ser utilizada.

O ácido levulínico é um ácido orgânico derivado de carboidratos que é amplamente utilizado para produzir diversos produtos de origem comercial. É classificado como um dos 12 *building blocks* mais importantes para indústrias de perfumaria, medicamentos, fármacos e alimentos (PILEIDIS *et al.*, 2016; NANDIWALE *et al.*, 2015) e sua produção está usualmente associada à hidrólise ácida de glucanas (majoritariamente celulose), cujo produto (glucose) é convertido em ácido levulínico após várias etapas de desidratação e oxidação (PILEIDIS *et al.*, 2016; MASCAL e NIKITIN, 2010). Vale ressaltar que os ésteres do ácido levulínico (**Figura 10**) podem ser empregados como aditivos de combustíveis do tipo diesel (óleo diesel e biodiesel) para melhorar as suas propriedades de fluxo a frio [6].

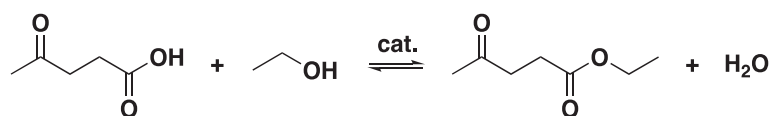


Figura 10. Esquema da produção de levulinato de etila a partir do ácido levulínico.

A conversão do ácido levulínico em levulinato de etila é usualmente realizada por esterificação em meio homogêneo utilizando catalisadores ácidos como os ácidos sulfúrico, clorídrico e fosfórico. No entanto, a substituição desses ácidos minerais por catalisadores heterogêneos é fortemente desejada, uma vez que facilita a separação dos produtos, reduz etapas de purificação e propicia sua recuperação e reuso por diversos ciclos de reação.

Fernandes *et al.* (2012) utilizaram uma série de catalisadores sólidos, dentre os quais zeólitas, resinas de troca iônica e peneiras moleculares, dentre outros, para otimizar a esterificação do ácido levulínico com etanol. Esses autores observaram que todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica, no entanto, a resina Amberlyst-15 destacou-se perante os demais. Além disso, testes de reuso não indicaram perda de atividade da resina Amberlyst-15 após 4 ciclos de reação. A desvantagem apresentada por esse tipo de modelo catalítico foi o tempo de reação de 5 h, considerado razoavelmente longo se comparado às reações de esterificação em meio homogêneo.

### 3.2.3 Peneiras moleculares como catalisadores heterogêneos

O termo “peneira molecular” foi criado por McBain em 1932 e refere-se a sólidos porosos capazes de adsorver moléculas seletivamente (LUNA e SCHUCHARDT, 2001). Essa seletividade pode então ser usada para adequar uma reação catalítica e prever com antecedência a formação dos produtos. Três tipos de seletividade são comumente descritas: (i) seletividade ao reagente: dos diferentes componentes do meio reacional, apenas os reagentes conseguem penetrar nos poros do catalisador; (ii) seletividade aos produtos: dos diferentes produtos formados, apenas os que conseguem sair dos poros do catalisador são obtidos; e (iii) seletividade ao estado de transição: o espaço no interior dos poros permite que sejam formados apenas alguns tipos de conformação do estado de transição, gerando a liberação dos produtos específicos desse estado de transição (LUNA e SCHUCHARDT, 2001; ESSAYEM *et al.*, 2010).

De acordo com a International Union of Pure and Applied Chemistry (I.U.P.A.C.), materiais porosos podem ser classificados de acordo com o diâmetro dos poros ( $D_p$ ) em: (a) sólidos microporosos, com diâmetro de poros inferior a 2 nm; (b) sólidos mesoporosos, com diâmetro de poros entre 2 nm e 50 nm; (c) sólidos macroporosos, com diâmetro de poros superior a 50 nm (SING *et al.*, 1985).

As peneiras moleculares são amplamente utilizadas em processos catalíticos como suporte ou diretamente como catalisadores, pois atendem aos requisitos necessários para essas aplicações (alta área superficial, presença de sítios cataliticamente ativos, etc.). No final da década de 90, uma nova classe de peneiras moleculares foi descoberta por pesquisadores da Mobil Research and Development Co. (New Jersey, EUA). Trata-se da família M41S composta pelas peneiras mesoporosas MCM-41, MCM-48 e MCM-50, sendo a primeira a mais estudada devido a sua alta área superficial (até  $1500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ), boa volumetria de poros (em torno de  $1,3 \text{ mL g}^{-1}$ ) e alta estabilidade térmica, o que a torna adequada para diversas aplicações em catálise (VARTULLI *et al.*, 2004; MOTA *et al.*, 2014; ESSAYEM *et al.*, 2010).

Além disto, suas propriedades catalíticas podem ser ajustadas pela incorporação de diferentes metais como titânio e alumínio (GRÜN *et al.*, 1999).

O desempenho de peneiras moleculares MCM-41 incorporadas com cálcio foi testado na transesterificação da oleína de palma com metanol. A reação foi realizada em reator Parr de 1 L a 200 °C com razão molar óleo:metanol de 1:25 e 1 % de catalisador em relação à massa do óleo. O sólido sem a presença de cálcio apresentou baixa atividade catalítica, com apenas 7 % de conversão de oleína de palma em ésteres metílicos. No entanto, após a impregnação com cálcio, a taxa de conversão atingiu patamares de até 90% após 3 h de reação. A reciclabilidade do catalisador foi testada em um novo ciclo de reação em que se obteve conversão de 87% em apenas 4 h de reação. A pequena redução da taxa de conversão foi relacionada ao resíduo de matéria orgânica que permaneceu adsorvido na superfície do catalisador (TANTIRUNGROTECHAI *et al.*, 2011).

Essayem *et al.* (2010) demonstraram a atividade catalítica da [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 sem a remoção do direcionador de estrutura (CTA<sup>+</sup>), sugerindo que os sítios ativos básicos são gerados pela interação dos ânions silóxi ( $\equiv\text{SiO}^-$ ) com os cátions CTA<sup>+</sup>. Para testar a atividade desses materiais mesoporosos, diferentes catalisadores foram sintetizados mediante a introdução de modificações estruturais. As reações foram realizadas a 79 °C (temperatura de ebulição do etanol) por 5 h utilizando-se óleo de canola e etanol com razão molar óleo:álcool de 1:18 e 2,5 % de catalisador. Conversões de 96 % e seletividades em éster de 91 % foram obtidas com uma espécie catalítica contendo o surfactante ocluído nos mesoporos. Apesar da baixa área superficial devido à presença do surfactante, observou-se uma basicidade peculiar devida à interação do ânion silóxi com o cátion CTA<sup>+</sup>.

Kothe *et al.* (2016) também utilizaram a peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 na transesterificação metílica do óleo de soja na temperatura de 70°C, sendo que a quantidade de catalisador variou entre 2,5 e 5%, a razão molar entre óleo de soja e metanol variou entre 1:6 e 1:12 e o tempo de reação variou entre 30 e 60 min. A melhor conversão (99,2%) em éster foi obtida na condição de 30 min de reação, com 3,75% de catalisador e razão molar entre os reagentes de 1:12, no entanto, o catalisador sofreu desativação já no primeiro uso devido à lixiviação do direcionador de estrutura (CTA) para o meio de reação. Esse arraste fez com que a interação entre o ânion silóxi e o cátion CTA<sup>+</sup> fosse perdida, diminuindo os sítios ativos da superfície do catalisador, causando assim a perda de sua atividade.

### 3.2.4 Compostos Lamelares

Carboxilatos lamelares são compostos com estruturas bidimensionais caracterizados pela presença de ligações covalentes em diferentes direções cristalográficas (“a” e “b”)

formando unidades de empilhamento mantidas por interações fracas na direção “c” (**Figura 11**). Em se tratando de lamelas eletricamente neutras, ligações intermoleculares do tipo van der Waals predominam na sua estabilização, porém, quando essas lamelas possuem cargas, interações eletrostáticas também são responsáveis pelo seu empilhamento (FUJITA e AWAGA, 1996).

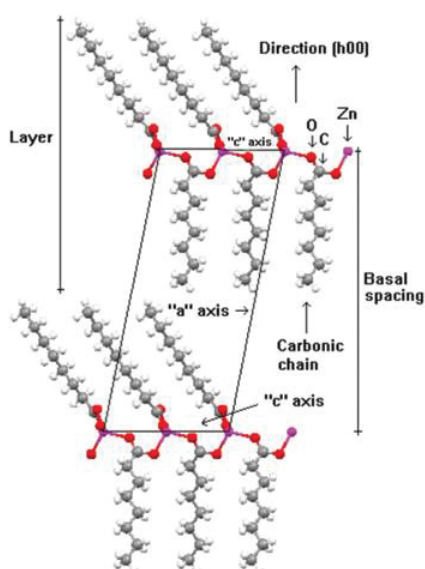


Figura 11. Representação esquemática do octanoato de zinco com visão a partir do eixo “b”.

Os carboxilatos metálicos possuem aplicação catalítica conhecida em diversos processos e dentre esses estão as reações de esterificação e de transesterificação (JACOBSON *et al.*, 2008; LISBOA *et al.*, 2011; RAMOS *et al.*, 2015). Jacobson *et al.* (2008) utilizaram o estearato de zinco imobilizado em sílica para converter óleos residuais de fritura com acidez de 15 %. A conversão nesses experimentos chegou a 98 % em ésteres metílicos após 10 h em reator Parr com agitação de 600 rpm, na presença de metanol e 3 % (m/m) de catalisador a 200 °C. De acordo com esses autores, o catalisador se manteve ativo por diversos ciclos de reação sem perda de atividade e sem alteração estrutural significativa.

No trabalho de Ramos *et al.* (2015), a atividade dos carboxilatos de zinco foi testada na conversão de óleo de palma contendo 40% de AGLs. A bifuncionalidade do catalisador foi avaliada utilizando metanol como álcool reagente e as condições reacionais foram otimizadas de acordo com um planejamento fatorial. Os melhores resultados de conversão foram obtidos em testes utilizando 4 % (m/m) de catalisador e razão molar álcool:ácidos graxos de 4:1, com rendimentos de até 96,1% em ésteres metílicos.



Lisboa *et al.* (2012) avaliaram o reuso dos lauratos de cobre e de lantânio para verificar a estabilidade dos sólidos e a possibilidade de sua utilização em diversos ciclos de reação. A escolha desses metais deu-se devido a estudos preliminares que avaliaram a reconstrução da estrutura lamelar após o resfriamento do meio reacional, haja vista que esses catalisadores fundem a aproximadamente 130 °C. Foi possível observar a manutenção da taxa de conversão quando se utilizou laurato de cobre, com redução de 90,5 % para 83 e 82 % do primeiro para o segundo e terceiro usos do catalisador, respectivamente.

A estabilidade das lamelas do catalisador foi avaliada por Paiva *et al.* (2015) empregando laurato e estearato de zinco a 150 °C, com razão molar entre ácido palmítico e metanol de 1:3 e 5 % (m/m) de catalisador. Foi observada a troca dos ânions interlamelares pelo ânion do ácido graxo mais abundante no meio de reação. Termodinamicamente, isso se deve ao fato de a reconstrução de lamelas mais estáveis é favorecida pela incorporação de ácidos graxos saturados que estejam presentes no meio de reação.

O zinco, no seu estado de oxidação  $Zn^{2+}$ , atua como um ácido de Lewis nas reações de esterificação e transesterificação de ácidos graxos e triacilgliceróis, promovendo um aumento da densidade de carga positiva no carbono carboxílico, favorecendo o ataque nucleofílico do álcool e promovendo subsequentemente a formação do éster desejado (REINOSO *et al.*, 2012).

Diante destas perspectivas, o uso de carboxilatos metálicos aparece como uma alternativa interessante para reações de esterificação e transesterificação utilizando matérias-primas de baixo valor agregado. Atualmente, os maiores gargalos para a aplicação industrial desse tipo de catalisador estão na sua possibilidade de reuso por diversos ciclos de reação, sem que haja perda significativa de atividade e sem mudanças significativas nas características físicas e químicas do sólido catalítico.

Nos últimos anos, o nitreto de boro (BN) tem surgido como um dos mais promissores nanomateriais inorgânicos para aplicações catalíticas. Este material é formado por átomos de boro (B) e nitrogênio (N) em igual proporção e, até alguns anos atrás, era conhecido apenas na sua forma sintética. No entanto, estudos recentes identificaram a ocorrência desse material em seu estado mineral natural (ZHENG *et al.*, 2017). Estruturalmente, o nitreto de boro é encontrado na forma hexagonal (h-BN) e cúbica (c-BN) e amorfo. A forma cúbica apresenta alta densidade e alta rigidez, sendo que sua estrutura cristalina se assemelha ao diamante. Por outro lado, o material em sua forma hexagonal possui estrutura similar ao grafite, sendo essa a sua forma mais estável. Além disso, a forma hexagonal apresenta alta estabilidade térmica, sendo passível de uso em diversos processos catalíticos. A forte ligação entre os átomos de boro e nitrogênio também propicia grande estabilidade química ao sólido, que atualmente é utilizado como isolante, lubrificante sólido e aditivo em produtos cosméticos.

O nitreto de boro possui aplicabilidade em processos que necessitam estabilidade térmica, condutividade e rigidez mecânica, particularmente no campo das engenharias. Particularmente, os nanomateriais do tipo h-BN têm sido amplamente utilizados como insumos para a fabricação de nanocompósitos poliméricos de alto desempenho. Assim como outros nanocompósitos, os materiais obtidos do nitreto de boro necessitam de modificação superficial para evitar a formação de agregados, aumentando assim a sua dispersão e melhorando as suas propriedades interfaciais (ZHENG *et al.*, 2017).

Vários autores citam a necessidade de exfoliação do nitreto de boro para que esse possa ser funcionalizado e utilizado em catálise. Jasuja *et al.* (2018) promoveram a introdução de sítios protonados em folhas de nitreto de boro hexagonal, bem como em nanotubos de carbono e grafeno. O uso do ácido clorossulfônico promoveu a exfoliação das lamelas do nitreto de boro e induziu a dispersão das nanofolhas em solução, sem a necessidade da adição de surfactantes. A aplicabilidade destas estruturas exfoliadas e protonadas se dá na produção de agentes liberadores de fármacos, nanomateriais luminescentes e membranas impermeáveis, dentre outros materiais. No entanto, o uso do nitreto de boro como catalisador ainda não foi descrito na literatura. Suas propriedades estruturais, como elevada área superficial e alta estabilidade térmica, apresentam potencial para uso como suporte de espécies catalíticas ativas.

### **3.3 Conversão autocatalítica em sistema supercrítico de ácidos carboxílicos em reator contínuo**

A conversão autocatalítica de ácidos orgânicos para a produção de ésteres de diferentes massas molares foi desenvolvida tecnologicamente para a obtenção de produtos com alto grau de pureza em curtos tempos de reação, particularmente quando empregados sistemas supercríticos. Ademais, esses sistemas não envolvem etapas de purificação para remoção do catalisador e reduzem significativamente o impacto ambiental do processo por minimizar a geração e o subsequente tratamento de efluentes (SANTOS, 2018).

O uso de matérias-primas graxas residuais visando a produção de biodiesel utilizando esse sistema catalítico foi descrito na literatura como eficiente e viável (GONZALEZ *et al.*, 2013; PATIL *et al.*, 2009). Tsai *et al.* (2013) utilizaram óleo de fritura residual para produção de ésteres metílicos em sistema supercrítico. Os autores concluíram que a transesterificação é impulsionada com a elevação da temperatura do sistema, mas não com a modificação da pressão. Outrossim, a presença de ácidos graxos residuais no óleo residual promoveu efeito positivo na transesterificação para produção de ésteres.

Santos *et al.* (2017) investigaram a esterificação de ácidos graxos utilizando reator tubular de fluxo contínuo e etanol em sistema supercrítico ( $T > 243,7$  °C e  $P > 63,9$  Bar). Nesse caso, não houve a adição de catalisador exógeno no meio reacional. Esses autores observaram que os ácidos graxos utilizados foram parcialmente convertidos a ésteres e que a temperatura foi a principal variável para aumentar as taxas de conversão. Quando utilizaram temperatura de 280 °C, ou seja, com etanol em condição supercrítica, os níveis de conversão chegaram a 90% em menos de 10 min de reação. A vantagem desse sistema é a não adição de catalisadores que têm que ser removidos *a posteriori* por uma sequência de etapas de lavagem e purificação dos produtos, reduzindo assim os custos operacionais do processo.

Santos (2018) conduziu experimentos de (trans)esterificação de óleo de soja acrescido de ácido oleico (grau reagente) para reduzir a acidez do óleo e com isso condicioná-lo à reação de transesterificação. A quantidade de ácido oleico adicionada ao óleo de soja comercial variou nas proporções mássicas de 5, 20 e 35%. As condições experimentais também variaram de 100 a 200 bar e de 220 a 350 °C, empregando razões molares entre a blenda óleo/ácido oleico e etanol de 1:2 a 1:20. De acordo com esse estudo, as melhores conversões em ésteres etílicos foram obtidas a 100 bar, 280 °C e razão molar entre os reagentes de 1:4 quando havia 20% ( $m\ m^{-1}$ ) de ácido oleico no óleo de soja. Em contrapartida, não existem relatos na literatura sobre o uso desse sistema catalítico para a conversão de matrizes lipídicas contendo elevada concentração de ácidos graxos (cerca de 55%), como, por exemplo, as borras ácidas de refino de óleos vegetais.

Por se tratar de uma matriz lipídica de elevada densidade e viscosidade, o aparato experimental muitas vezes pode precisar de ajustes físicos para viabilizar a realização dos experimentos. Sendo assim, ensaios preliminares com ácidos orgânicos de cadeia curta representam uma alternativa eficiente para avaliar esses parâmetros. Além disso, alguns ésteres derivados destes ácidos carboxílicos possuem propriedades compatíveis ao uso como biocombustíveis ou como aditivos e/ou diluentes do biodiesel convencional, como é o caso do levulinato de etila (PILEIDIS *et al.*, 2016).

Joshi *et al.* (2011) descreveram pela primeira vez o uso de levulinato de etila como diluente do biodiesel a fim de verificar alterações nas suas propriedades de fluxo a frio. O éster do ácido levulínico foi misturado a biodieseis oriundos do óleo do caroço de algodão e de gordura de frangos nas proporções de 0, 2,5, 5,0, 10,0 e 20,0 % (v/v) e os pontos de névoa, de congelamento e de entupimento de filtro a frio, bem como a viscosidade cinemática, dentre outros parâmetros, foram avaliados. Os resultados obtidos indicaram que houve redução expressiva nessas propriedades, caracterizando a possibilidade de utilizar o levulinato de etila como aditivo para viabilizar o seu uso em ambientes onde a temperatura ambiente seja mais baixa.

Russo *et al.* (2018) investigaram o efeito da adição de levulinato de etila sobre as propriedades combustíveis do diesel de petróleo. A adição de 20 % de levulinato de etila em uma mistura contendo 79 % de diesel e 1 % de um co-aditivo melhorou as suas propriedades de combustão e o seu desempenho em motores do ciclo diesel. Além disso, o levulinato de etila é livre de enxofre e contribui para a redução da emissão de óxidos de enxofre (SO<sub>x</sub>) durante a combustão do diesel. No entanto, entende-se que a redução da emissão de compostos de enxofre durante a combustão ocorra pelo fato do levulinato de etila atuar como um diluente do diesel. O diesel comercializado no Brasil deve atender à Resolução da ANP Nº 50 de 23 de dezembro de 2013 (ANP, 2013). Essa Resolução estabelece que o diesel utilizado em centros urbanos deva conter no máximo 10 mg kg<sup>-1</sup> de enxofre (S10) e aquele de uso rodoviário, no máximo 500 mg kg<sup>-1</sup> (S500). Embora essa diluição se apresente como uma alternativa para a redução de poluentes, o volume de levulinato de etila necessário para atender a demanda de 20% do consumo de diesel no Brasil seria de aproximadamente 10 milhões de litros e isso pode ser considerado impeditivo por uma questão de escala. Por outro lado, há a percepção de que esse éster possuiria maior valor comercial se utilizado para outros fins (PILEIDIS *et al.*, 2016).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

A borra ácida de refino de óleo de soja (borra ácida) foi fornecida pela refinaria da empresa Coamo Agroindustrial Cooperativa (Campo Mourão – PR). O estearato de zinco comercial foi fornecido pela empresa Sim Estearina Indústria e Comércio (Curitiba – PR). O óleo de soja comercial grau alimentício da marca Coamo foi adquirido na rede varejista de Curitiba – PR. O nitrato de boro foi gentilmente cedido pela empresa Momentive (Waterford, NY, EUA). Os demais reagentes, padrões e catalisador que estão descritos nos procedimentos experimentais foram utilizados em grau P.A. e sem tratamento prévio.

### 4.2 Métodos

#### 4.2.1 Acidificação da borra ácida

O experimento de acidificação baseou-se nos estudos de Johansen *et al.* (1996) e Haas e Scott (1996). Em um balão de fundo redondo de 1000 mL foram adicionados 300 g de borra ácida não tratada e 250 mL de solução aquosa de ácido sulfúrico 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O balão foi fechado e a mistura permaneceu sob agitação magnética por 2 h a 30 °C. Durante o processo, observou-se a mudança na coloração do amarelo claro para amarelo escuro/marrom. Após 2 h de reação, adicionou-se 100 mL de hexano e todo o conteúdo foi transferido para um funil de separação de 1000 mL. Hexano foi adicionado ao meio para facilitar a separação da fase orgânica, contendo ácidos graxos livres e mono, di e triacilglicerois, da fase aquosa que continha o ácido sulfúrico e o sal proveniente da quebra da emulsão. Na sequência, a fase aquosa foi decantada em funil de separação, a fase orgânica foi centrifugada a 1844 g por 5 min e o excesso de hexano do sobrenadante foi removido utilizando evaporador rotativo. O material livre de solvente, denominado óleo ácido, foi retirado e armazenado em frasco âmbar para posterior caracterização.

#### 4.2.2 Determinação dos ácidos graxos livres

O método da American Oil Chemists' Society para determinação de ácidos graxos livres indica o número de miligramas de hidróxido de potássio (KOH) necessários para neutralizar um grama de ácido graxo livre na mistura. O procedimento consiste em solubilizar a amostra em etanol seguido por titulação com solução aquosa de KOH padronizado. Pesou-se 0,15 g

do óleo ácido em Erlenmeyer de 250 mL. Adicionou-se 30 mL de etanol absoluto e 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína 1 % (m/v). Efetuou-se então a titulação até o ponto de viragem e aparecimento de coloração rósea persistente por 30 s. Ao final, anotou-se o volume da solução alcalina consumida para posterior cálculo da acidez. O experimento foi repetido por 3 vezes para se obter o erro médio das medidas. Além disso, um experimento de titulação do solvente na ausência da amostra foi conduzido para determinar se o mesmo possuía alguma acidez contaminante. O volume encontrado na titulação do solvente foi subtraído do volume encontrado na titulação de cada uma das amostras. O teor de ácidos graxos livres foi calculado pela Equação 1,

$$AGL_{\% \text{ ácido oléico}} = \frac{V_{NaOH} \times M_{Real} \times 28,2}{m_{amostra}} \quad \text{Equação 1}$$

onde  $V_{NaOH}$  corresponde ao volume da base consumido na titulação,  $M_{Real}$  é a concentração em mol L<sup>-1</sup> da solução de NaOH padronizada, 28,2 corresponde a um décimo da massa molar média do ácido oleico presente na amostra (no caso do óleo de soja, utiliza-se a massa molar do ácido oleico, uma vez que a composição majoritária desta matriz oleosa contém 18 carbonos), e  $m_{amostra}$  corresponde à massa de amostra utilizada para titulação. O resultado é expresso em mg de KOH necessários para neutralizar 1 g de ácido oleico.

#### 4.2.3 Índice de Saponificação (I.S.)

O procedimento AOCS Cd 3-25 da American Oil Chemists' Society estabelece as condições para determinar a quantidade de KOH suficiente para saponificar uma determinada quantidade de amostra de qualquer tipo de óleo ou gordura (usualmente 1 g). Essa metodologia, que foi adaptada para reduzir a massa e o volume dos reagentes utilizados, consistiu em pesar em um balão de fundo redondo 1 g de amostra e, com auxílio de uma pipeta volumétrica, agregar 25 mL de solução etanólica de KOH 0,5 mol L<sup>-1</sup>. O balão foi acoplado a um condensador e permaneceu 1 h em refluxo. Posteriormente, 40 mL de etanol absoluto foram adicionados pelo topo do condensador visando lavar o sistema e evitar perdas. O balão foi desacoplado do condensador e 1 mL de solução etanólica de fenolftaleína 1 % (m/v) foi adicionado. A mistura foi titulada com ácido clorídrico padronizado em 0,5 mol L<sup>-1</sup> até o desaparecimento da cor rósea. Esse procedimento foi repetido por 3 vezes. Paralelamente, um teste foi realizado nas mesmas condições, porém, na ausência de amostra, para determinar o volume de HCl consumido na titulação do branco. Todos os volumes gastos do agente titulante foram anotados e os valores obtidos foram aplicados na Equação 2 para determinação do índice de saponificação,

$$IS = \frac{(V_a - V_b) \times M_{Real}}{m_{amostra}} \times 56,1 \quad \text{Equação 2}$$

onde IS é o índice de saponificação,  $V_a$  corresponde ao volume de HCl utilizado na titulação do branco,  $V_b$  é o volume de HCl utilizado na titulação da amostra,  $M_{Real}$  é a concentração em mol L<sup>-1</sup> real da solução de HCl,  $m_{amostra}$  é a massa de amostra utilizada no experimento e 56,1 é a massa molar do hidróxido de potássio. O resultado é expresso em massa (mg) de KOH utilizada para titular 1 g de amostra.

#### 4.2.4 Determinação da massa molar média

A massa molar média dos óleos e da borra ácida foi determinada a partir dos dados obtidos na análise do índice de saponificação (I.S.). Como 1 mol de acilglicerol consome a 3 moles de KOH (MM = 56,1 g mol<sup>-1</sup>), o cálculo da massa molar (g mol<sup>-1</sup>) foi realizado através da Equação 3, onde  $MM_{\text{óleo}}$  é a massa molar média e IS é o índice de saponificação.

$$MM_{\text{óleo}} = \frac{3 \cdot 56,1 \cdot 1000}{IS} \quad \text{Equação 3}$$

#### 4.2.5 Determinação de umidade por Karl Fischer

A determinação de umidade nos reagentes e nas amostras foi realizada por titulações do tipo volumétrica e coulométrica, uma vez que, dependendo da quantidade de água presente na amostra, a técnica necessita de uma maior ou menor sensibilidade de detecção. A técnica foi realizada em tituladores Karl Fischer automáticos, modelos KEM MKA-610 e MKC-610, respectivamente. O método consistiu na titulação utilizando uma solução contendo iodo que, na presença de água, é reduzido por dióxido de enxofre e a diferença na corrente elétrica é detectada por eletrodos que informaram a quantidade de água presente na mistura. O cálculo de umidade foi gerado automaticamente pelo programa MCU-610, que estava instalado no equipamento.

### 4.3 Síntese das peneiras moleculares

#### 4.3.1 Síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 de acordo com Grün

A síntese das peneiras moleculares [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 foi feita de acordo com o método descrito por Grün *et al.* (1999). O meio reacional foi composto por brometo de

hexadeciltrimetilamônio (CTABr – 99 % Sigma – Saint Louis, EUA), que atua como agente direcionador de estrutura, hidróxido de amônio (NH<sub>4</sub>OH – 29 % FMAIA – Brasil) como agente mineralizante, tetraetilortosilicato (TEOS – 98 % Acros Organics – Geel, Bélgica) como fonte de sílica, etanol absoluto como cossolvente do TEOS e água deionizada. Inicialmente o CTABr foi dissolvido em água até a mistura tornar-se transparente e uma solução de álcool etílico/NH<sub>4</sub>OH foi adicionada mantendo-se agitação constante por 15 min a 30 °C. Posteriormente, o TEOS foi adicionado ao meio reacional, permanecendo por 2 h sob agitação. Na sequência, o meio de reação foi filtrado, lavado com 200 mL de água destilada e seco em estufa a 60 °C por 24 h.

O direcionador de estrutura foi retirado por calcinação em forno mufla com taxa de aquecimento média de 10 °C min<sup>-1</sup>, que foi mantido a temperatura constante de 520 °C durante 4 h. O sólido calcinado foi utilizado na sua forma in natura ou após impregnação com cloreto de zinco. A metodologia utilizada baseou-se no trabalho de Ranucci *et al.* (2015). Uma solução 1,0 mol L<sup>-1</sup> de ZnCl<sub>2</sub> foi preparada e para ser misturada com o sólido calcinado até se obter uma suspensão 15% (m/v). A suspensão foi mantida sob agitação magnética por 2 h na temperatura ambiente. Após esse período, o material foi filtrado e lavado com água deionizada e seco em estufa a 70 °C por 36 h.

#### 4.3.2 Síntese de peneiras moleculares do tipo MCM-41 de acordo com Jacobson

Jacobson *et al.* (2008) descreveram um procedimento de síntese da MCM-41 utilizando estearato de zinco no meio reacional para adicionar átomos de Zn na matriz do sólido. Inicialmente preparou-se uma solução aquosa de tetraetilortosilicato (98%) na razão molar de 1:4, que foi mantida sob agitação durante 1 h a 85 °C para viabilizar a hidrólise do TEOS. Na sequência, foi adicionado ácido succínico na quantidade suficiente para que a razão molar TEOS:ácido succínico fosse de 1:0,1 e a mistura foi mantida sob agitação por 1 h. Posteriormente, a temperatura foi reduzida a 50 °C e estearato de zinco (EZ) foi adicionado, mantendo a razão molar TEOS:EZ em 1:0,08. Novamente, a agitação foi mantida por 1 h. A mistura final foi filtrada com água deionizada e seca em estufa a 80 °C por 24 h seguido de secagem por 3 dias a 110 °C.

#### 4.3.3 Modificação do nitreto de boro

A reação de impregnação se deu de acordo com a metodologia descrita por Baig *et al.* (2016). Para isso, 3 g de nitreto de boro comercial foram adicionados a um balão de fundo redondo de duas vias, aos quais foram adicionados 50 mL de tolueno. A suspensão foi



sonicada por 5 min para melhorar a dispersão e depois submersa em banho criostático para resfriamento até -5 °C. Na sequência, 3 mL de ácido clorossulfônico (P.A.) foram adicionados gota a gota sob refluxo e atmosfera de nitrogênio para evitar a presença de água. A mistura foi agitada vigorosamente durante 2 h a 60 °C e posteriormente lavada com tolueno para remover o excesso de ácido no meio reacional. O material foi centrifugado a 7000 rpm, seco em estufa por 24 h a 70 °C e submetido a testes catalíticos.

#### 4.4 Caracterização dos catalisadores

##### 4.4.1 Difratomia de raios X (DRX)

O espaçamento basal e a cristalinidade do catalisador foram determinados utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000 com fonte de radiação de Cu ( $K\alpha = 40$  kV), corrente de 30 mA e comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 0,15418 nm localizado no Departamento de Química da Universidade Federal do Paraná. Os difratogramas foram obtidos pelo método do pó no intervalo de  $3^\circ < 2\theta < 40^\circ$  a  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , empregando a geometria Bragg-Bretano de  $\theta$ - $2\theta$ . Para o preparo da amostra, uma pequena quantidade foi colocada sobre a superfície de um porta-amostra e depois pressionada com auxílio de uma lâmina de vidro até se obter uma superfície lisa e uniforme.

Para se determinar a distância basal dos sólidos utilizou-se a Lei de Bragg (Equação 4) e analisou-se o pico de menor intensidade para minimizar erros decorrentes da escolha de picos mais alargados,

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad \text{Equação 4}$$

onde  $d$  é a distância entre os metais da mesma lamela,  $\theta$  é o ângulo determinado pelo pico de difração,  $n$  é a ordem do pico e  $\lambda$  corresponde a 0,15418 nm. Além disso, para fins de cálculo da distância basal ( $a$ ), a distância entre os átomos de zinco ( $d$ ) das lamelas vizinhas foi calculada de acordo com a Equação 5,

$$a = 2 \cdot d \quad \text{Equação 5}$$

##### 4.4.2 Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho foram registrados entre 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  em um espectrofotômetro Bomem (Palo Alto, EUA) situado no Laboratório de Espectroscopia de

Absorção no Infravermelho do Departamento de Química da UFPR a partir de pastilhas contendo 1 % de amostra em relação à massa de KBr. Os espectros foram obtidos com resolução de  $4\text{ cm}^{-1}$  e acumulação de 32 varreduras.

#### 4.4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi empregada com o intuito de determinar a morfologia e o tamanho médio das partículas. Para tanto, utilizou-se cerca de 10 mg de amostra que foram dispersas em metanol e, em seguida, submetidas a um tratamento de ultrassom durante 5 min para provocar a dispersão das partículas. Na sequência, uma gota foi depositada sobre um porta-amostra previamente polido com auxílio de um conta-gotas. Após a evaporação do metanol e a completa secagem da amostra, o porta-amostra foi recoberto por uma fina camada de ouro para propiciar a condutividade elétrica na superfície. As imagens foram obtidas com aumentos entre 5.000x e 50.000x em um equipamento JEOL JSM 6360-LV (Tóquio, Japão), que está localizado no Centro de Microscopia Eletrônica da UFPR.

### 4.5 Testes catalíticos: esterificação e transesterificação

#### 4.5.1 Peneiras moleculares sintetizadas

Os sólidos provenientes das sínteses e das modificações descritas no item 4.2.8 foram inicialmente empregados em testes de transesterificação e esterificação simultâneas do óleo ácido de soja. Em um reator de aço inox modelo Büchi Glass Uster® do tipo “Miniclave Drive”, foram adicionados 20 g de óleo ácido, 5% (m/m) de catalisador em relação à massa do óleo e metanol na razão molar óleo:álcool de 1:9. A reação permaneceu sob agitação mecânica durante 2 h a 140 °C, cuja pressão interna correspondeu à pressão de vapor do metanol (pressão endógena). Posteriormente, o meio reacional foi transferido para um tubo com tampa e centrifugado durante 5 min a 1844 g. A fase contendo os ésteres foi separada para análise cromatográfica conforme descrito na seção 4.5.6.

#### 4.5.2 Estearato de zinco

A fim de avaliar a reatividade desse sólido, um planejamento fatorial foi realizado com duas variáveis em dois níveis ( $2^2$ ), mantendo-se fixa a razão molar óleo:álcool (metanol) em 1:6 e o tempo reacional em 2 h. As variáveis empregadas foram a temperatura (100-140 °C)

e quantidade de catalisador (5-10 % m m<sup>-1</sup>). Também foi realizada uma reação no ponto central e um branco de reação na ausência do catalisador. A possibilidade do catalisador se comportar como uma base de Lewis e atuar na reação de transesterificação foi testada em um experimento onde o óleo ácido (borra ácida) foi substituída por óleo de soja comercial, cuja acidez deve ser no máximo de 0,3 g/100 g (ANVISA, 2004). Todas as reações foram realizadas em um reator de aço inox modelo Büchi Glass Uster “Miniclave Drive”, com agitação mecânica e pressão interna correspondente a pressão de vapor do metanol.

#### 4.5.3 Reator tubular sub e supercrítico

Os ensaios de esterificação e transesterificação simultâneas foram conduzidos em um reator de fluxo contínuo acoplado a uma bomba de alta pressão fabricada pela Shimadzu, modelo LC-20AD. Com base em dados disponíveis na literatura (SANTOS *et al.*, 2017), três experimentos de conversão simultânea foram realizados mantendo-se a razão molar etanol:óleo ácido constante em 9:1. Para cada ensaio conduzido a temperatura foi mantida constante (220, 250 ou 280 °C), a pressão foi ajustada para 100, 150 ou 200 bar de acordo com a necessidade do experimento e a vazão de bombeamento dos reagentes para dentro do reator tubular variou da seguinte forma: 5, 2, 1, 0,5 e 0,2 mL min<sup>-1</sup>, cujo controle foi feito pela bomba de alta pressão. Os reagentes foram previamente misturados, homogeneizados e bombeados para dentro da coluna que estava inserida em um forno aquecido na temperatura previamente definida. Durante o procedimento de estabilização da pressão (etapa que exigiu cerca de 10 min), o reator estava preenchido com os reagentes de trabalho para que o sistema como um todo estivesse em equilíbrio. O reator apresentava volume interno de 20 mL e alíquotas de 4 mL foram coletadas para análise na tubulação de saída, após o tempo necessário para eluir duas vezes o seu volume interno. O excesso de etanol foi removido por evaporação em estufa a vácuo durante 12 h a 60 °C. As amostras foram analisadas por cromatografia de fase gasosa conforme descrito na seção 4.5.6.

#### 4.5.4 Nitreto de boro modificado com ácido clorossulfônico (BN-CSA)

Os experimentos que utilizaram os catalisadores de nitreto de boro foram conduzidos no Laboratório de Catálise do Centro Regional de Tecnologias e Materiais Avançados (*Regional Centre of Advanced Technologies and Materials*) da Universidade Palacký de Olomouc (Palacký University Olomouc), Olomouc, República Tcheca. Os ensaios foram conduzidos utilizando ácido oleico e/ou óleo ácido como reagente, com 5% de catalisador (m m<sup>-1</sup>) e razão molar metanol:ácido/óleo ácido de 12:1. Um tubo de vidro resistente a altas

pressões recebeu 2 g da matriz lipídica, seguido de 50 mg de catalisador e 3,5 mL de metanol. O tubo foi fechado e mergulhado em banho de óleo aquecido a 90 °C. A agitação ocorreu utilizando uma barra inserida no meio reacional. As reações foram conduzidas por 2 h com agitação magnética, sendo que alguns experimentos foram extrapolados para 24 h para se observar diferenças nas taxas de conversão. Alíquotas foram coletadas em diferentes tempos de reação, que foram de 15, 30, 45, 60, 90 e 120 min, preferencialmente. Após a reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação e lavado com mistura de etanol e hexano na proporção volumétrica de 1:1, para depois ser seco em estufa por 12 h a 70 °C. Vale ressaltar que, nos ensaios de reuso, o catalisador foi utilizado sem nenhum tratamento prévio. As alíquotas coletadas foram levadas à estufa sob temperatura de 70 °C por 12 h para remoção do excesso de solvente e posteriormente analisadas por cromatografia de fase gasosa conforme descrito na seção 4.5.6.

#### 4.5.5 Derivatização das amostras de óleo ácido para análise cromatográfica

A derivatização das amostras foi baseada na metodologia descrita por Wawrzyniak e Wasiak (2008). Inicialmente, uma solução do analito com concentração de 1 mg mL<sup>-1</sup> foi preparada utilizando tetraidrofurano como solvente. Com uma pipeta automática, 100 µL dessa solução foram transferidos para um tubo de 2,0 mL, onde foram adicionados 100 µL do derivatizante *N*-metil-*N*-(trimetilsilil)-trifluoroacetamida (Sigma Aldrich). A mistura permaneceu 20 min a 60 °C sem agitação. Após esse período, as amostras foram diretamente analisadas por cromatografia de fase gasosa, de acordo com as condições descritas na seção 4.5.6. Somente foram derivatizadas as amostras que continham acilglicerois e ácidos graxos livres em sua composição.

#### 4.5.6 Análises cromatográficas para a determinação da composição química do óleo ácido e dos produtos de reação.

A técnica de cromatografia de fase gasosa foi utilizada para realizar análises qualitativas e quantitativas. Foram utilizados detectores de ionização por chama (CG-DIC) e detector de massas (CG-EM). Nas análises onde estimava-se uma quantidade de ácidos orgânicos ou graxos elevada, foi utilizada a coluna cuja fase estacionária é composta de polietilenoglicol (coluna do tipo "Wax"), devido a sua capacidade de resolução entre ácidos graxos e seus respectivos ésteres de alquila. Para a determinação concomitante de acilglicerois e ésteres foi utilizada uma outra coluna conforme sugerido pelas normas ASTM 6751 e EN-14105 (Select Biodiesel, Agilent), além de outra coluna de sílica fundida cuja fase estacionária

correspondia a uma matriz de 5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano (Zebron ZB-5HT Inferno, Phenomenex). Estas duas colunas cromatográficas podem ser utilizadas sob elevadas temperaturas, característica fundamental para a análise de compostos com elevada massa molecular como os acilglicerois e seus derivados. Os experimentos que envolviam apenas a identificação dos componentes da mistura foram realizados por CG-EM utilizando coluna analítica de alta eficiência cuja fase estacionária era composta de por uma matriz de 5% fenil – 95% dimetilpolisiloxano (VF-5MS, Agilent).

A composição dos ácidos graxos do óleo ácido foi determinada por cromatografia de fase gasosa utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC2010 Plus (CG-DIC) com injeção automática e detecção por ionização por chama. A coluna cromatográfica utilizada foi da marca Aglient modelo CP-Wax 58 FFAP (30 m x 0,25 mm; 0,25  $\mu\text{m}$ ), com volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$  em razão de divisão de amostra de 1:30. O gás de arraste utilizado foi hélio na vazão de 46,9  $\text{mL min}^{-1}$ . A temperatura do injetor foi ajustada em 260  $^{\circ}\text{C}$  e a temperatura do detector em 280  $^{\circ}\text{C}$ . O aquecimento da coluna foi iniciado a 100  $^{\circ}\text{C}$  por 1 min, seguido de programação a 10  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até a temperatura de 200  $^{\circ}\text{C}$ , que foi mantida por mais 2 min para ser então novamente aquecida a 5  $^{\circ}\text{C min}^{-1}$  até 240  $^{\circ}\text{C}$ , finalizando com uma etapa isotérmica final de 20 min. Os gases utilizados para compor o sistema de detecção foram o ar sintético (450,0  $\text{mL min}^{-1}$ ), hidrogênio (40  $\text{mL min}^{-1}$ ) e nitrogênio (30  $\text{mL min}^{-1}$ ), que foi empregado como *make up* para preenchimento da célula de detecção.

O preparo de amostra para análise cromatográfica se deu de acordo com a metodologia descrita por Hartman e Lago (1973), com as modificações propostas por Menezes *et al.* (2015). Esse processo consistiu em converter os ácidos graxos e os triacilglicerois em ésteres metílicos por reações de saponificação, hidrólise e esterificação. Cerca de 200 mg de amostra foram colocados em um recipiente com tampa e adicionados de uma solução metanólica de NaOH 0,5  $\text{mol L}^{-1}$ . O frasco foi aquecido a 90  $^{\circ}\text{C}$  por 10 min e, após resfriamento, acrescido de 9,0 mL de uma solução esterificante constituída por cloreto de amônio e ácido sulfúrico concentrado em metanol. Novamente, o frasco foi aquecido por 10 min até 90  $^{\circ}\text{C}$ . Após resfriamento, 5,0 mL de heptano e 10 mL de água ultrapura foram adicionados para facilitar a separação dos ésteres que, por diferença de densidade, ficaram na parte superior do frasco. Uma fração de 0,5 mL da solução de ésteres foi transferida para um frasco de vidro contendo 0,5 mL de heptano, que foi analisada por cromatografia de fase gasosa. Simultaneamente, essa amostra foi analisada em cromatógrafo Shimadzu GC-2010 Plus acoplado a um detector de massas modelo QP2010 SE, sendo que, nesse caso, a coluna cromatográfica foi da marca Agilent modelo VF-5MS (30 m x 0,32 mm; 0,15  $\mu\text{m}$ ), a fim de se determinar a composição total dos ácidos graxos presentes na mistura. O volume de injeção foi de 1,0  $\mu\text{L}$  com razão de divisão de amostra de 1:100, tendo hélio como gás de arraste na vazão de 83,8  $\text{mL min}^{-1}$ . A

temperatura do injetor foi ajustada em 250 °C e a coluna foi inicialmente aquecida a 50 °C, onde permaneceu por 1 min, seguido de aquecimento a 10 °C min<sup>-1</sup> até 270 °C e finalizando com uma etapa isotérmica pelos 20 min finais. A fonte de íons do detector foi ajustada em 200 °C e a interface cromatógrafo/detector estava a 260 °C. O monitoramento dos íons iniciou com razão m/z mínima e máxima de 35 e 500 Daltons (Da) e a ionização foi realizada por impacto de elétrons a 70 eV.

Os produtos de reação, oriundos do planejamento experimental descrito no item 4.5.2, também foram analisados por cromatografia de fase gasosa. No entanto, devido à provável presença de acilglicerois na amostra foi necessário alterar o sistema cromatográfico empregado na análise. Para essas análises foi utilizado um cromatógrafo Shimadzu, modelo GC2010 Plus, com detecção por ionização de chama e coluna da marca Agilent modelo Select Biodiesel (15 m x 0,32mm; 0,10 µm). O volume de injeção foi de 1,0 µL na razão de divisão de amostra (*split*) de 1:10. A temperatura do injetor foi configurada em 380 °C e a temperatura do detector em 400 °C. A temperatura inicial da coluna foi de 50°C com posterior aquecimento a 15 °C min<sup>-1</sup> até 180 °C, seguido de aquecimento até 230 °C a 7 °C min<sup>-1</sup> e depois a 5 °C min<sup>-1</sup> até 250 °C. Por final, a temperatura da coluna foi elevada até 390 °C com taxa de aquecimento de 10 °C min<sup>-1</sup>. Os gases que compuseram o sistema cromatográfico foram: hélio (30,9 mL min<sup>-1</sup>) como gás de arraste e ar sintético (400 mL min<sup>-1</sup>), hidrogênio (40 mL min<sup>-1</sup>) e nitrogênio (40,0 mL min<sup>-1</sup>) para compor o sistema de detecção. A quantificação dos acilglicerois foi feita por padronização externa utilizando padrões de monooleína, dioleína e trioleína em concentrações variando entre 100 e 1000 ppm. As áreas dos picos foram tabuladas e plotadas em um gráfico (área x concentração do padrão) para determinar a equação da reta e seus respectivos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>). Todos os padrões utilizados foram da marca Sigma-Aldrich em nível de pureza analítica para cromatografia.

Os padrões utilizados para esta calibração foram monooleína, dioleína e trioleína, todos da marca Sigma-Aldrich. Esses padrões foram derivatizados de acordo com o procedimento descrito na seção 4.5.5. e solubilizados em tetraidrofurano (THF) nas concentrações de 100 a 1000 ppm. As equações da reta e os valores dos coeficientes de correlação (R<sup>2</sup>) utilizados na quantificação são apresentados na **Tabela 4**.

Os meios reacionais oriundos dos experimentos com a borra ácida em reator tubular de alta pressão foram analisados igualmente por cromatografia de fase gasosa utilizando um cromatógrafo Shimadzu GC2010 Plus (CG-DIC) acoplado com amostrador automático e detecção por ionização por chama. A coluna cromatográfica utilizada foi da marca Phenomenex modelo Zebron ZB-5HT Inferno (30 m x 0,32 mm; 0,10 µm), cuja estabilidade térmica é de até 430 °C, com volume de injeção de 1,0 µL em razão de divisão de amostra de

1:20. O gás de arraste utilizado foi hélio na vazão de 32,4 mL min<sup>-1</sup>. A temperatura do injetor foi ajustada em 360 °C e a temperatura do detector em 385 °C. O aquecimento da coluna foi iniciado a 100 °C, seguido de programação a 20 °C min<sup>-1</sup> até a temperatura de 110 °C, que foi mantida por 1 min para ser então novamente aquecida a 8 °C min<sup>-1</sup> até 215 °C. Na sequência a temperatura foi elevada a 350 °C a 20 °C min<sup>-1</sup>, finalizando com aquecimento até 385 °C a 10 °C min<sup>-1</sup> e uma etapa isotérmica final de 10 min. Os gases utilizados para compor o sistema de detecção foram: ar sintético (400,0 mL min<sup>-1</sup>), hidrogênio (40 mL min<sup>-1</sup>) e nitrogênio (30 mL min<sup>-1</sup>), que foi empregado como *make up* para preenchimento da célula de detecção.

Tabela 4. Equações da reta e coeficientes de correlação linear dos padrões utilizados para quantificação dos acilglicerois.

Padrão	Equação	R <sup>2</sup>
Monooleína	$y = 1020x - 87599$	0,9834
Dioleína	$y = 1066,8 - 157670$	0,9498
Trioleína	$y = 475,37x - 35419$	0,9896

## 4.6 Síntese de ésteres de ácido levulínico

### 4.6.1 Esterificação do ácido levulínico

O experimento de esterificação foi realizado em reator de fluxo contínuo acoplado a uma bomba de alta pressão da marca Shimadzu, modelo LC-20AD (**Figura 12**). Um planejamento experimental do tipo 2<sup>3</sup> foi preparado usando o programa Statistica, versão 10, com três variáveis em dois níveis: (a) razão molar etanol:ácido levulínico (1:1 a 9:1); (b) pressão do reator (100 a 200 bar) e (c) temperatura (220 a 280 °C) (**Tabela 5** e **Tabela 6**). Também foi conduzido um experimento no ponto central onde a razão molar foi de 5:1, a pressão foi de 150 bar e a temperatura foi de 250 °C. Os reagentes foram previamente homogeneizados em Erlenmeyer e depois bombeados para dentro do reator tubular em vazão constante de 2 mL min<sup>-1</sup>. O reator possui capacidade total de 20 mL e, para garantir que os reagentes tivessem um tempo de residência constante em todas as situações, alíquotas foram coletadas apenas após 40 min de bombeamento. O excesso de solvente das alíquotas foi removido em evaporador rotativo e as amostras foram analisadas por CG-DIC conforme descrito na seção 4.5.6.

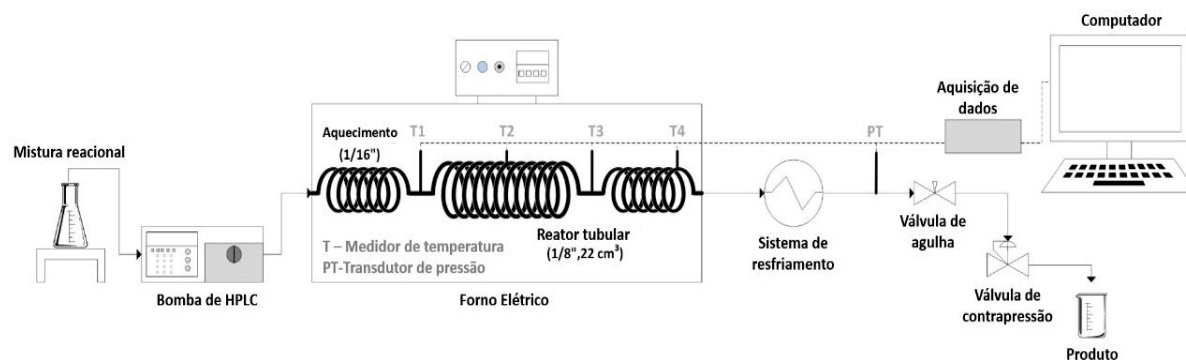


Figura 12. Modelo esquemático do reator utilizado nas reações de esterificação do ácido levulínico.

Tabela 5. Decodificação dos níveis das condições experimentais utilizadas no planejamento fatorial.

Variáveis	Níveis		
	-1	0	+1
Temperatura (°C)	220	250	280
Razão Molar (RM)	1:1	1:5	1:9
Pressão (bar)	100	150	200

Tabela 6. Planejamento experimental para produção de levulinato de etila em condições sub e supercríticas.

Reação	Temperatura (°C)	Razão Molar	Pressão (bar)
1*	0	0	0
2	+1	-1	+1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	-1
5	+1	-1	-1
6	-1	-1	+1
7	+1	+1	-1
8*	0	0	0
9	-1	+1	+1
10	+1	+1	+1
11*	0	0	0

\* Ponto central realizado aleatoriamente.



#### 4.6.2 Análise cromatográfica dos derivados do ácido levulínico.

A composição do material após reagir em sistema tubular contínuo foi analisada em cromatógrafo de fase gasosa acoplado com detector por ionização de chama (CG-DIC) da marca Shimadzu, modelo GC2010 Plus, acoplado a um injetor automático modelo AOC20i. A coluna cromatográfica utilizada foi da marca Agilent, modelo CP-WAX 58 FFAP CB (50m x 0,25 mm; 0,20  $\mu\text{m}$ ). A temperatura inicial da coluna foi de 100 °C por 1 min, seguido de aquecimento até 175 °C a 25 °C  $\text{min}^{-1}$  e permanência nessa temperatura por 0,5 min. Finalmente, a temperatura foi elevada a 230 °C com taxa de aquecimento de 5°  $\text{min}^{-1}$ , onde permaneceu por 3 min. A temperatura do injetor foi de 100 °C, enquanto a do detector foi de 230 °C.

Para a quantificação dos ésteres etílicos formados e do ácido levulínico não convertido foi construídas curvas de calibração dos seus respectivos padrões analíticos com concentrações variando de 50 a 1000 ppm para ambos os casos. As equações da reta, geradas para cada um dos padrões, estão apresentadas na **Tabela 7**.

Tabela 7. Dados utilizados para o cálculo de conversão do ácido levulínico em levulinato de etila.

Padrão	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Ácido levulínico	$y = 293,05x - 12676$	0,9922
Levulinato de etila	$y = 420,34x - 17463$	0,9969

Adicionalmente, a seletividade dos produtos foi acompanhada por cromatografia em fase gasosa (Shimadzu GC-2010 Plus) acoplada com detector seletivo de massas modelo QP2010 SE (CG-EM). Nesse caso foi utilizada coluna cromatográfica da marca Agilent modelo VF-5MS (30 m x 0,32 mm; 015  $\mu\text{m}$ ). O volume de injeção foi de 1,0  $\mu\text{L}$  com razão de divisão de amostra de 1:30, tendo hélio como gás de arraste na vazão de 37,1 mL  $\text{min}^{-1}$ . A temperatura do injetor foi ajustada em 250 °C e a coluna foi inicialmente aquecida a 50 °C, onde permaneceu por 5 min, seguido de aquecimento a 10 °C  $\text{min}^{-1}$  até 250 °C. A fonte de íons do detector foi ajustada em 200 °C e as interfaces cromatógrafo e do detector estavam configuradas na temperatura de 260 °C. O monitoramento dos íons iniciou com razão m/z mínima e máxima de 35 e 500 Daltons (Da) e a ionização foi realizada por impacto de elétrons a 70 eV.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização das matérias-primas

Durante o processamento da soja para a produção industrial de óleo vegetal, cada tonelada de óleo bruto produzido gera 60 kg de borra ácida. Como pode ser observado na **Tabela 8**, a borra é composta majoritariamente por água, seguido de ácidos graxos na forma de sabões e acilglicerois (mono, di e triacilglicerois), além de componentes minoritários como fosfolipídeos, glicolipídeos, carotenoides e esteróis, dentre outros. O grande volume de borra produzido pela indústria gera interesse no seu aproveitamento em processos químicos. No entanto, a sua complexidade química inviabiliza o seu uso direto, particularmente para a produção de ésteres graxos, razão pela qual faz-se necessária a realização de uma etapa de acidificação.

Tabela 8. Análise qualitativa da borra ácida de óleo de soja.

Amostra	Teor (g 100 g <sup>-1</sup> )
Água	43,2 ± 0,8
Óleo ácido <sup>a</sup>	45 ± 5
Ácidos graxos	52,5 ± 3,0
Acilglicerois	40,0 ± 5,1
Outros <sup>b</sup>	11,8

<sup>a</sup> Obtido por acidificação conforme descrito na seção 4.2.1;

<sup>b</sup> Esteróis, fosfolipídeos, glicolipídeos, etc.

O processo de acidificação descrito na seção 4.2.1, responsável pela quebra da emulsão e liberação de ácidos graxos livres e acilglicerois no meio, apresentou um rendimento médio de 45% em relação à massa de borra utilizada. Esse material foi denominado óleo ácido das borras ácidas de refino, serviu para os estudos de conversão à ésteres graxos que se encontram registrados nesse estudo.

Considerando que o óleo ácido possui uma composição química bastante diversificada, formada por ácidos graxos livres e seus derivados, o produto foi então caracterizado por cromatografia de fase gasosa utilizando diferentes sistemas de detecção. Ademais, os resultados obtidos foram comparados com óleo de soja comercial para avaliar a semelhança composicional entre essas duas matrizes e se o processo de refino na indústria teria causado alguma modificação no perfil de ácidos graxos correspondente.

A **Figura 13** apresenta o perfil cromatográfico obtido nas análises do óleo de soja (**Figura 13A**) e de sua borra ácida de refino (**Figura 13B**). No tempo de retenção de 18 min, percebe-se a presença do pico do nonadecanoato de metila (C19:0). Esse éster foi adicionado como padrão interno a fim de possibilitar o cálculo da concentração dos demais componentes por calibração interna, uma vez que este tipo de ácido graxo não é encontrado em amostras de óleo de soja. Como pode ser observado, os picos de maior intensidade coincidem na mesma proporção e corroboram a informação de que o óleo de soja e o óleo ácido oriundo das borras de refino possuem composição semelhante em ácidos graxos.

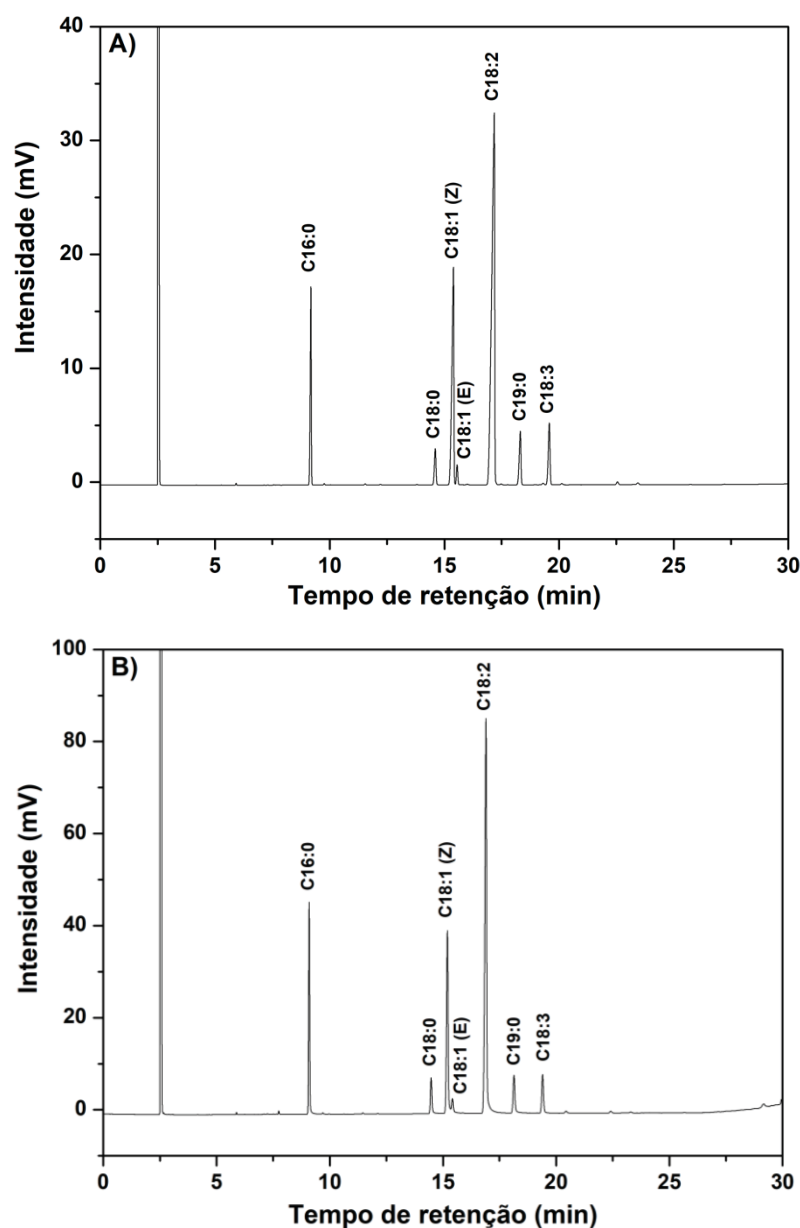


Figura 13. Cromatograma dos ésteres metílicos do óleo de soja (A) e dos ésteres metílicos do óleo ácido obtido de borras ácidas do óleo de soja (B).

A **Tabela 9** apresenta a porcentagem de cada ácido graxo nas amostras derivadas do óleo de soja refinado e do óleo ácido obtido a partir de borras de refino. Em ambos os casos, os ácidos graxos foram analisados por cromatografia de fase gasosa na forma de ésteres metílicos, empregando detecção por ionização de chama (CG-DIC). Tanto o óleo de soja quanto o óleo ácido apresentaram composição química baseada em cinco principais ácidos graxos: palmítico (C16), esteárico (C18:0), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolênico (C18:3). O ácido linoleico (C18:2) correspondeu a mais de 50 % do teor de ácidos graxos em ambos os casos, seguido do ácido oleico com 21-22 % (C18:1). Grosso modo, esse perfil está de acordo com a literatura para as duas amostras (COSTA NETO *et al.*, 2000). No entanto, o óleo ácido apresentou teores de ácidos graxos saturados superiores ao óleo de soja comercial (19,56 % contra 13,90 % em C16:0 e C18:0, respectivamente).

Tabela 9. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e do óleo ácido obtido de borras ácidas de refino de soja, determinada por cromatografia de fase gasosa.

Ácido Graxo	Teor (%)	
	Óleo de soja	Óleo ácido
C16:0	10,89±0,08	15,48±0,21
C18:0	3,01±0,02	4,08±0,06
C18:1 (Z)	22,21±0,03	21,24±0,19
C18:1 (E)	1,41±0,01	1,99±0,05
C18:2	56,20±0,24	52,15±0,09
C18:3	5,59±0,01	5,05±0,05
Outros	0,67±0,10	-

A determinação da composição em ácidos graxos do óleo ácido também foi feita por cromatografia de fase gasosa acoplada à espectrometria de massas (CG-EM) (**Figura 14**). Essa análise revelou a presença de um total de 16 ácidos graxos na forma de ésteres metílicos, que se encontram discriminados na **Tabela 10**. Os ácidos graxos majoritários presentes na amostra foram: C16:0 (14,29%), C18:0 (4,61%), C18:1 (24,90%), C18:2 (49,53%) e C18:3 (4,92%), que correspondem a 98,25% do óleo ácido, sendo o restante distribuído entre componentes de menor proporção e/ou picos não identificados. No entanto, apesar de mais detalhada, a CG-EM confirmou os dados de CG-DIC que se encontram na **Tabela 9**. A título de comparação, uma amostra de óleo de soja comercial também foi analisada por CG-EM visando observar a presença ou não de componentes minoritários. Como pode ser observado na **Figura 14B**, o óleo de soja não apresenta a multiplicidade de

componentes minoritários que foi observada no óleo ácido de suas borras de refino. Levando-se em consideração que durante as primeiras etapas de purificação do óleo de soja bruto (degomagem e neutralização) há a presença de fosfolipídeos e outros materiais lipídicos, esses podem ter sido hidrolisados durante o processo, dando origem aos compostos minoritários detectados na análise cromatográfica apresentada na **Figura 14A**.

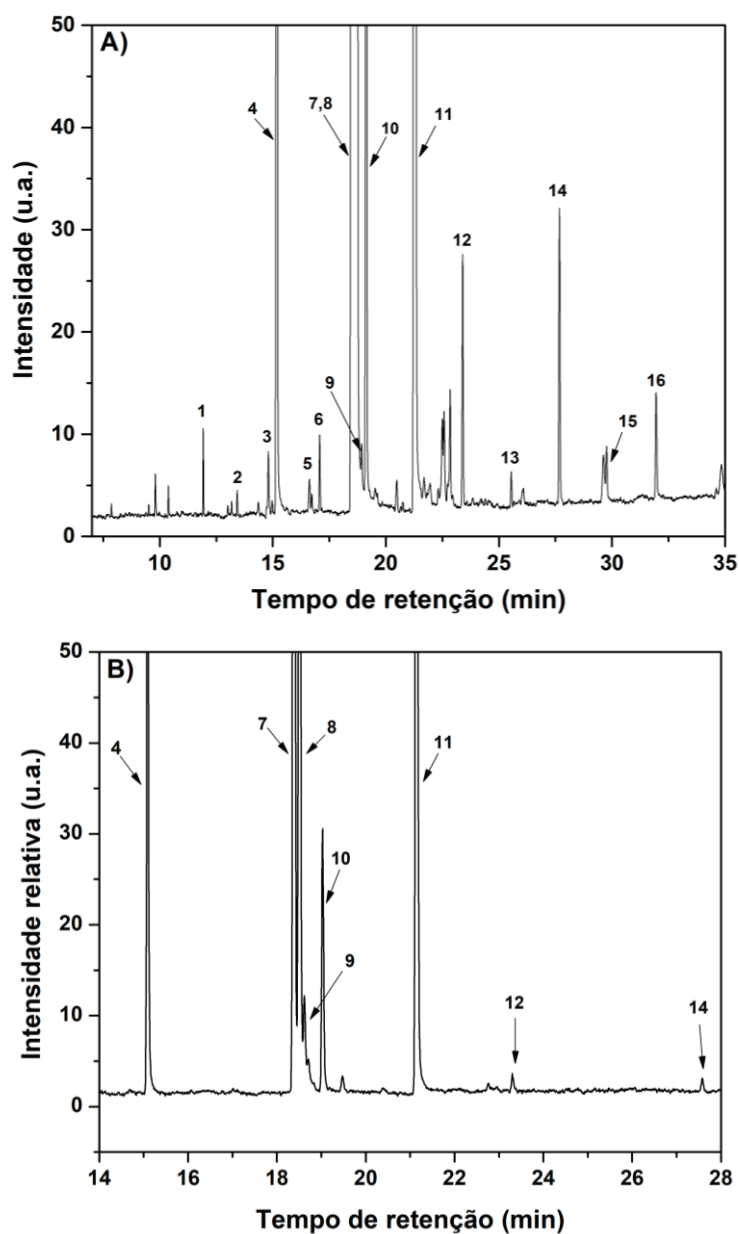


Figura 14. Análise da amostra de óleo ácido obtido a partir de borras de refino (A) e de óleo de soja comercial (B), na forma de ésteres metílicos, obtida por cromatografia de fase gasosa com detecção de massas (CG-EM), cuja escala foi ampliada para a observação de componentes minoritários.

Tabela 10. Composição em ácidos graxos do óleo de soja e do óleo ácido derivado de borras ácidas de refino, que foram analisados na forma de ésteres metílicos por cromatografia de fase gasosa com detecção de massas.

N°	t <sub>R</sub> <sup>1</sup> (min)	Ácido graxo	Nome do composto	Massa molar	Fórmula	Presença
1	11,92	C14:0	Tetradecanoato de metila	242	C <sub>15</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	OA <sup>2</sup>
2	13,42	C15:0	Pentadecanoato de metila	256	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	OA
3	14,80	C16:1	9-Hexadecenoato de metila	268	C <sub>17</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	OA
4	15,19	C16:0	Hexadecenoato de metila	270	C <sub>17</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	OS <sup>3</sup> +OA
5	16,62	C17:1	10-Heptadecenoato de metila (Z)	282	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	OA
6	17,07	C17:0	Heptadecanoato de metila	284	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	OA
7	18,55	C18:2	9,12-Oleato de metila (Z,Z)	294	C <sub>19</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
8	18,68	C18:1	9-Oleato de metila (Z)	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
9	18,74	C18:1	11-Oleato de metila (E)	296	C <sub>19</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
10	19,14	C18:0	Estearato de metila	298	C <sub>19</sub> H <sub>38</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
11	21,32	C19:0	Nonadecanoato de metila	326	C <sub>20</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
12	23,40	C20:0	Eicosanoato de metila	326	C <sub>21</sub> H <sub>42</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
13	25,55	C21:0	Heneicosanoato de metila	340	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>	OA
14	27,68	C22:0	Docosanoato de metila	354	C <sub>23</sub> H <sub>46</sub> O <sub>2</sub>	OS+OA
15	29,76	C23:0	Tricosanoato de metila	368	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>	OA
16	31,96	C24:0	Tetracosanoato de metila	382	C <sub>25</sub> H <sub>50</sub> O <sub>2</sub>	OA

<sup>1</sup> Tempo de retenção na coluna cromatográfica;

<sup>2</sup> Óleo ácido de borras ácidas de refino

<sup>3</sup> Óleo de soja comercial

O índice de saponificação encontrado foi de  $180,1 \pm 6,8$  mg de KOH g<sup>-1</sup> e este valor está de acordo com Li *et al.* (2010) para a amostra hidrolisada. Já a massa molar média encontrada para o óleo ácido foi de  $935,2 \pm 35,0$  g mol<sup>-1</sup>, valor próximo aos resultados obtidos por Soares *et al.* (2013) para amostras de mesma natureza ( $874,8$  g mol<sup>-1</sup>).

O índice de acidez da borra ácida após a reação de acidificação com ácido sulfúrico foi de  $52,3\% \pm 1$  e esse se assemelha com o valor obtido por Haas e Scott (1996). Segundo esses autores, a borra ácida apresenta cerca de 10% de ácidos graxos livres antes da hidrólise, uma vez que o restante se encontra na forma de carboxilatos. O processo de acidificação converte os carboxilatos em ácidos graxos, elevando assim o índice de acidez da amostra.

A outra matriz utilizada para os ensaios de esterificação foi o ácido levulínico. Esse reagente foi adquirido em nível de pureza superior a 97% de acordo com o fornecedor, no

entanto, foi realizada uma análise por cromatografia de fase gasosa (CG-DIC) e o resultado obtido é apresentado na **Figura 15**. Além disso, o ácido levulínico apresentou densidade de  $1,134 \text{ g mL}^{-1}$ , ponto de ebulição de  $245 \text{ }^\circ\text{C}$  e ponto de fusão entre  $30$  e  $33 \text{ }^\circ\text{C}$ .

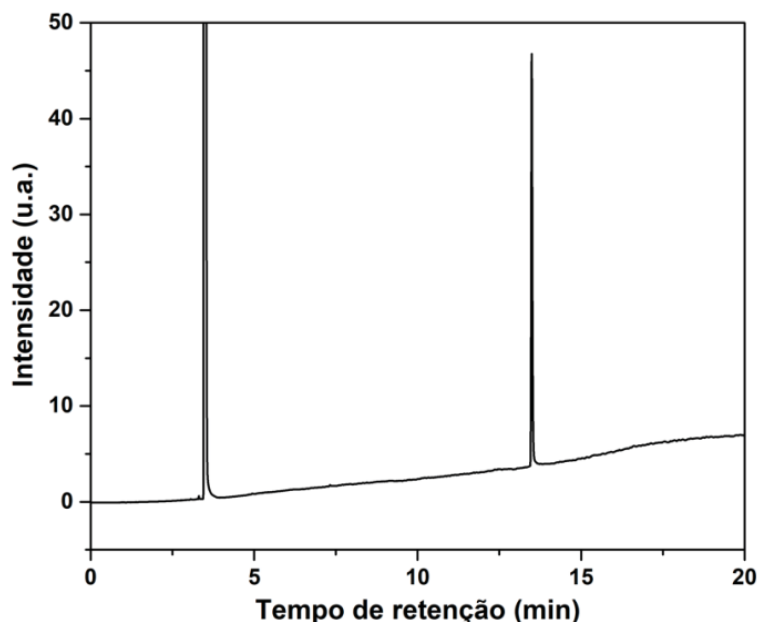


Figura 15. Cromatograma do ácido levulínico, atestando seu nível de pureza necessária para os experimentos (ácido levulínico corresponde ao pico entre 10-15 minutos).

Por final, foram realizadas medidas pelo método de Karl Fischer (**Tabela 11**) para avaliar a quantidade de água no óleo ácido obtido e nos demais reagentes que foram utilizados nos experimentos de conversão. O processo de acidificação da borra ácida envolve a adição de hexano e esse, por sua vez, segrega as fases orgânica e aquosa. Sendo assim, o óleo ácido apresentou baixo teor de água em relação à borra ácida de refino.

Tabela 11. Valores de umidade determinados pelo método de Karl Fischer para os reagentes utilizados nos testes reacionais.

Amostra	Teor de água ( $\text{mg g}^{-1}$ )
Óleo ácido	$0,06 \pm 0,04$
Óleo de soja refinado	$0,07 \pm 0,01$
Metanol	$0,05 \pm 0,01$
Etanol	$0,01 \pm 0,01$

## 5.2 Caracterização dos catalisadores

### 5.2.1 Peneiras moleculares

Imagens de microscopia eletrônica de varredura foram geradas para a peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 e calcinado obtidos pela metodologia Grün *et al.* (1999) antes de realizar a impregnação com os metais. A **Figura 16A** mostra partículas em formato esférico, com distribuição regular e homogênea e com diâmetro inferior a 1  $\mu\text{m}$ , típico da [CTA<sup>+</sup>]MCM-41. Por sua vez, observa-se que a calcinação não promoveu mudanças na estrutura do material, uma vez que as características morfológicas foram mantidas (**Figura 16B**).

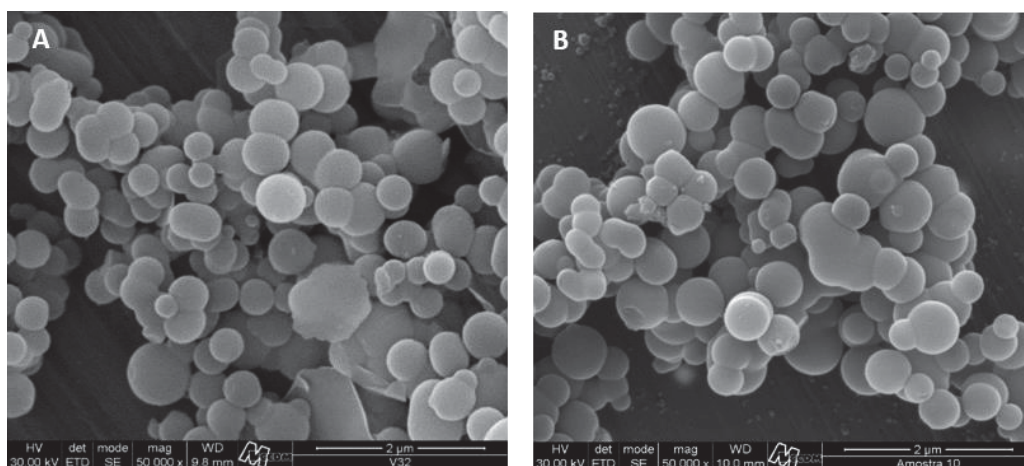


Figura 16. Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da peneira molecular (A) tal qual sintetizada e (B) após o processo de calcinação.

O espectro obtido na região do infravermelho (**Figura 17**) apresenta uma banda larga acima de  $3400\text{ cm}^{-1}$  e esta é atribuída a presença do grupo funcional O-H livre ou associado (grupos silanóis e moléculas de água adsorvidas). As bandas em  $2930$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$  são relacionadas às vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono em C-H alifáticos ( $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ ). As bandas fundamentais da MCM-41 são encontradas na região entre  $1400$  e  $400\text{ cm}^{-1}$ . Por exemplo, em  $1225$  e  $1070\text{ cm}^{-1}$ , observam-se bandas referentes ao estiramento assimétrico da ligação Si-O-Si e uma banda na região de  $800\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico da mesma ligação. A remoção completa do surfactante por calcinação pode ser comprovada pela ausência de bandas na região de  $2930$  e  $2850\text{ cm}^{-1}$ , referentes à vibração de deformação axial dos átomos de hidrogênio ligados ao carbono alifático, que correspondem ao direcionador orgânico.



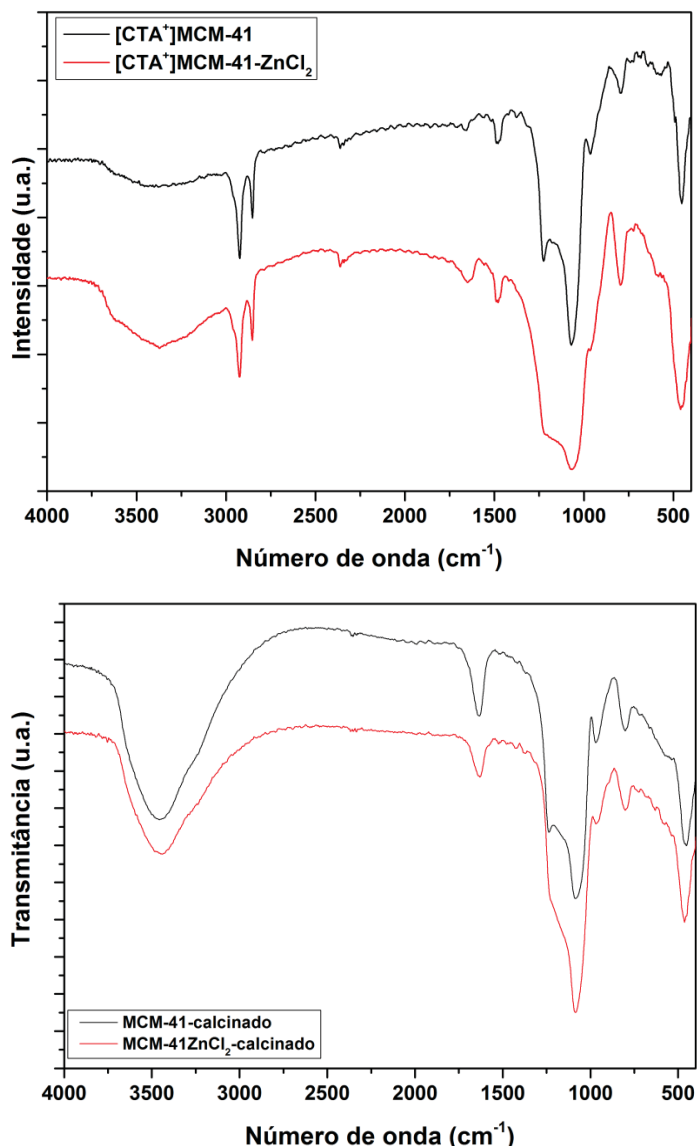


Figura 17. Espectro na região do infravermelho com transformada de Fourier da peneira molecular  $[CTA^+]MCM-41$  (A) como sintetizada e (B) após o processo de calcinação.

O difratograma de raios X do catalisador (**Figura 18A**) apresenta um pico típico da peneira molecular MCM-41 na região de baixo ângulo ( $< 5^\circ 2\theta$ ). Para estruturas com grau de organização hexagonal elevada, há o aparecimento de picos de menor intensidade na região entre  $5$  e  $10^\circ$  de  $2\theta$ , inexistentes no perfil observado no difratograma. Desta forma, é possível assumir que o arranjo de poros hexagonais está apenas parcialmente organizado. Além disso, observa-se um halo amorfo entre  $20$  e  $30^\circ 2\theta$ , referente à sílica amorfa. Já o difratograma da peneira molecular contendo  $ZnCl_2$  (**Figura 18B**) apresentou perfil semelhante ao material de origem, porém, com uma menor cristalinidade, uma vez que o pico característico da MCM-41 foi de baixa intensidade.

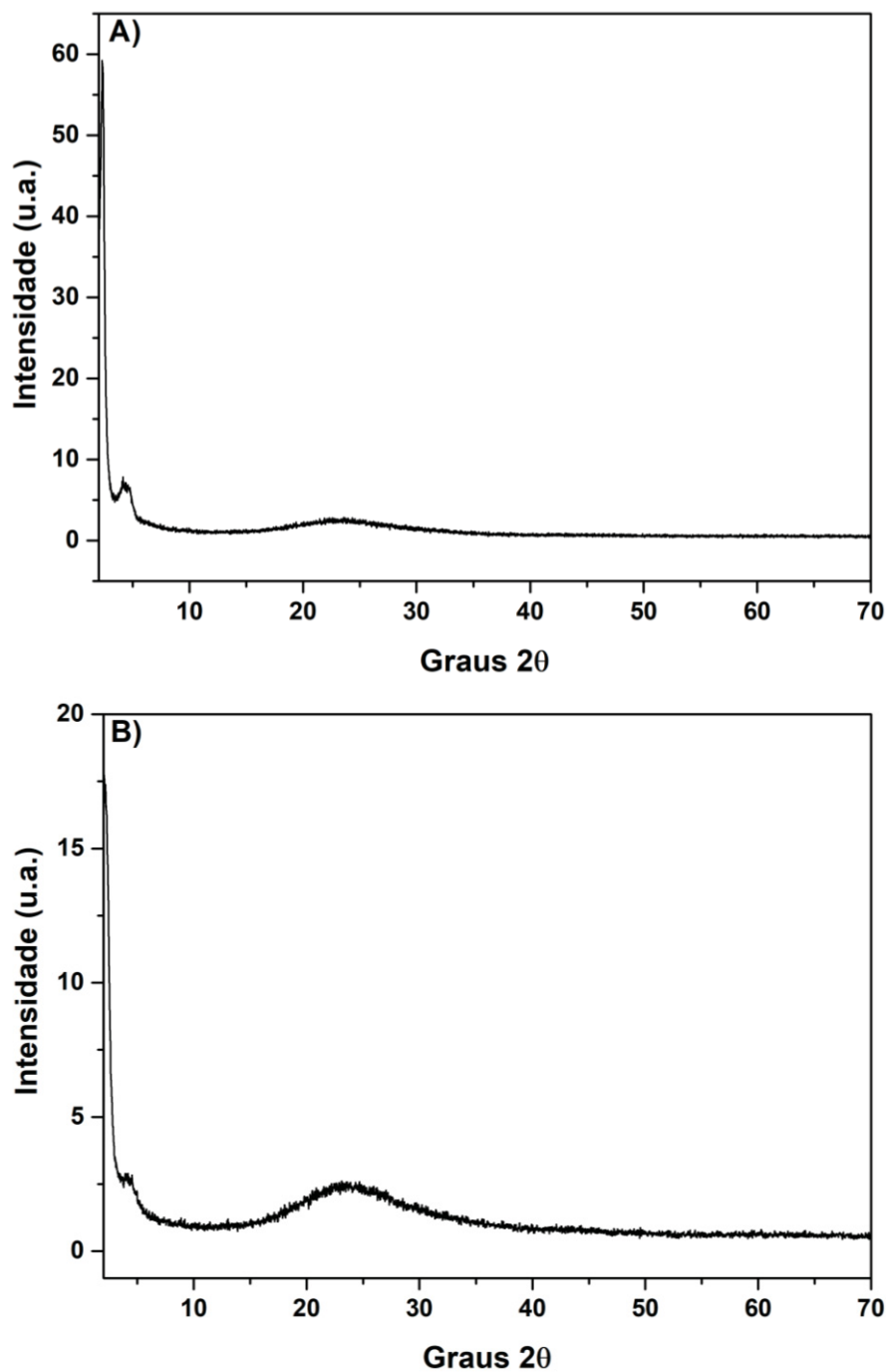


Figura 18. Difratoograma de raios X da peneira molecular [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 (A) antes e (B) depois da impregnação com como sintetizada e após o processo de calcinação.

No que diz respeito à síntese e modificação das peneiras moleculares, pode-se afirmar que os métodos utilizados não foram satisfatórios. O método de Grün promove uma formação micelar rápida que dificultou a inserção do zinco no interior da rede de silício. Beck *et al.* (1992) propuseram duas rotas distintas para a formação da MCM-41. O primeiro caso consiste na formação da micela do surfactante e posterior adição do silicato, que se organiza em torno

desta micela formando os cilindros da peneira molecular. O segundo mecanismo propõe que as espécies do silicato auxiliam na formação da micela e induzem a orientação da estrutura. Em ambos os casos, a rapidez no processo de formação impossibilitou a adição dos átomos de zinco na rede.

A metodologia de síntese descrita por Jacobson *et al.* (2008) também não foi eficiente para a formação da MCM-41 modificada. A utilização de estearato de zinco no meio reacional não foi suficiente para que os átomos de zinco ficassem aderidos à parede do catalisador. Além disso, a presença do estearato seria comprovada com picos na região entre 20 e 30° de 2 $\theta$  que caracterizariam a presença do ácido graxo na estrutura do sólido. A **Figura 19** contém o difratograma de raios X obtido para a amostra sintetizada, onde nota-se a ausência dos picos supracitados.

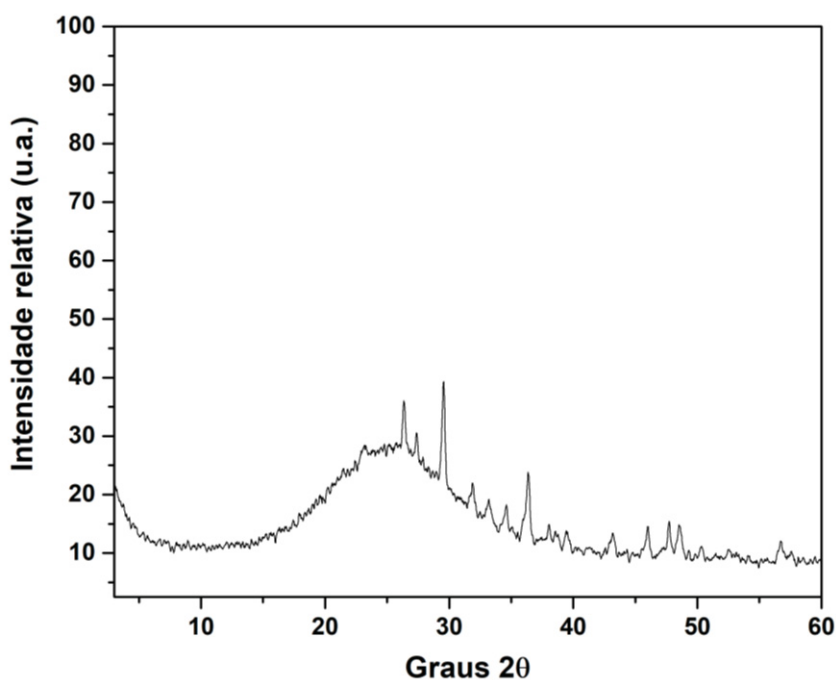


Figura 19. Difratograma de raios X da síntese empregando estearato de zinco como precursor de fonte de zinco.

No estudo desenvolvido por Silva (2013) utilizando estearato de zinco comercial, foi verificado que este possui distância basal de 42,57 Å, enquanto o palmitato de zinco possui distância basal de 38,11 Å. Na **Figura 20**, pode-se observar que o valor de distância basal obtido para o estearato de zinco comercial foi de 41,28 Å e isto é característico da intercalação de ácidos graxos entre 16 e 18 carbonos na estrutura lamelar (RAMOS *et al.*, 2015). A região entre 20 e 25° de 2 $\theta$  é característica de desordem molecular devida à presença de mais de

uma espécie orgânica material, sugerindo uma mistura de fases lamelares resultante da intercalação de diferentes ácidos graxos.

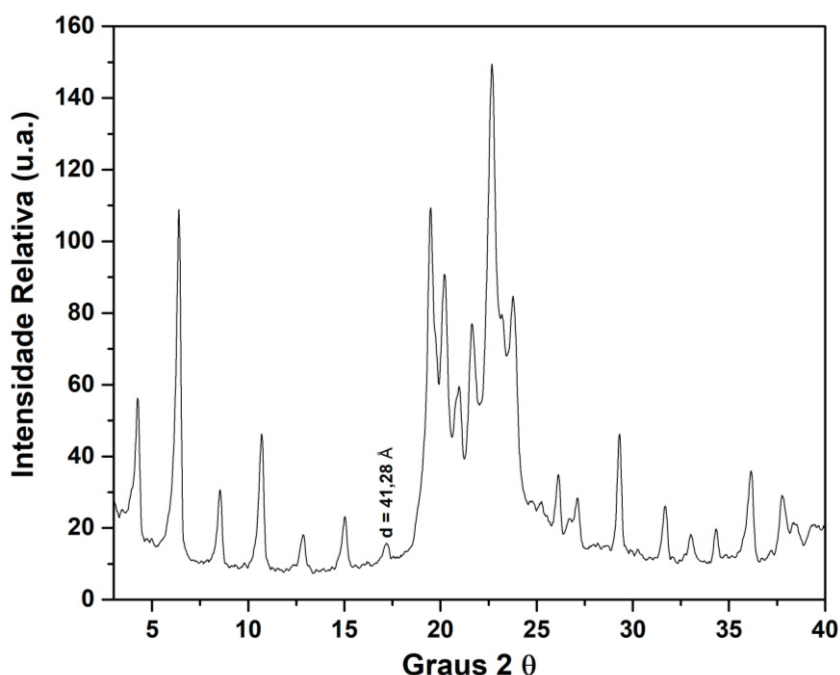


Figura 20. Difratograma de raios X do estearato de zinco comercial.

Usualmente, os carboxilatos possuem um padrão de difração característico onde picos referentes aos planos ( $h00$ ) estão relacionados ao empilhamento das lamelas. Os sólidos apresentaram elevada cristalinidade, caracterizados pela presença de picos finos no difratograma de raios X e uma boa sequência de picos ( $h00$ ), indicando organização no empilhamento das lamelas. O parâmetro de célula "a" está relacionado às distâncias entre os íons metálicos de zinco presentes nas lamelas do sólido (LISBOA *et al.*, 2012).

O espectro obtido na região do infravermelho (**Figura 21**) caracteriza tipicamente a estrutura de carboxilatos metálicos. Observam-se bandas em  $2848$  e  $2917\text{ cm}^{-1}$ , que correspondem aos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos  $-\text{CH}_2$  e  $-\text{CH}_3$ . Já em  $1539\text{ cm}^{-1}$  observa-se uma banda relacionada à deformação axial assimétrica de ânions carboxilatos (O-C-O) e, em  $1398\text{ cm}^{-1}$ , uma banda referente à deformação simétrica desse mesmo grupamento.

Silva (2013) realizou ensaios de plasma por acoplamento indutivo para determinar a composição em relação ao teor metálico do estearato de zinco comercial e concluiu que esse material contém  $99,4 \pm 0,13\%$  de zinco em sua estrutura. Além do zinco, foram encontrados bário, manganês, níquel, cobre, cromo, arsênio, cádmio, cobalto, chumbo, estrôncio, ítrio e vanádio, todas estas quantidades inferiores a  $0,05\%$  em relação à massa do catalisador. Essa

análise foi conduzida a fim de determinar se haveria a presença de outros metais que poderiam apresentar atividade catalítica, mascarando a atividade real do zinco.

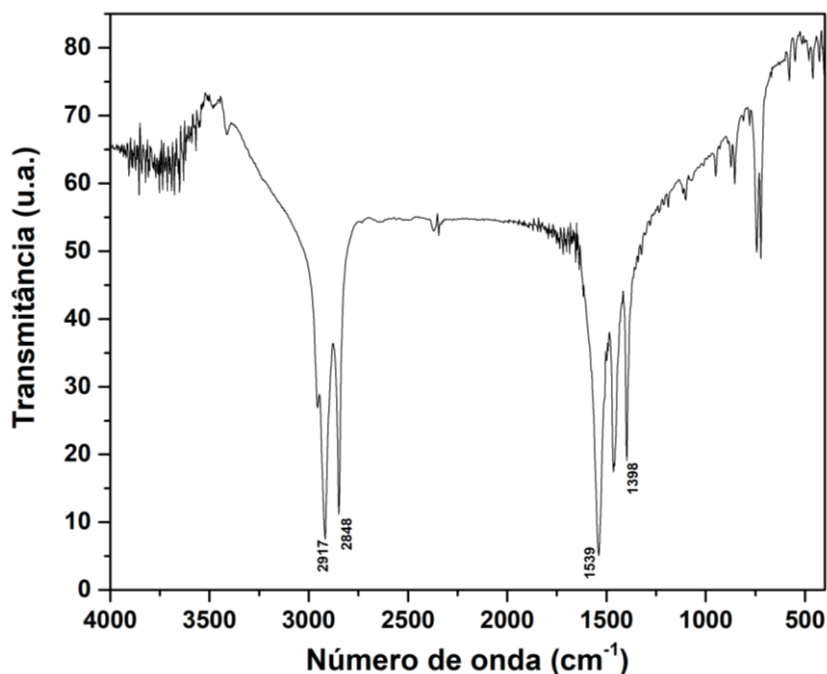


Figura 21. Espectro na região do infravermelho do estearato de zinco comercial.

Os catalisadores à base de estearato de zinco que foram recuperados após as reações do planejamento fatorial foram analisados por DRX, a fim de verificar se o material sofreu alguma mudança estrutural. A **Figura 22** nos permite afirmar que a estrutura lamelar foi mantida para todos os casos sem alterações significativas. É possível observar, pelos picos na região de 20 a 25° de  $2\theta$ , que houve diminuição da cristalinidade do material conforme a temperatura da reação foi elevada. O desaparecimento gradual do pico em 20,9° de  $2\theta$  corrobora esta informação. Além disso, os picos localizados entre 3 e 18° de  $2\theta$  diminuíram de intensidade quando a temperatura foi elevada. O estearato de zinco possui ponto de fusão em 130 °C, ou seja, na temperatura de 140 °C ele está completamente fundido e totalmente incorporado ao meio reacional. Como o material utilizado como fonte lipídica para a produção de ésteres é composto por diferentes ácidos graxos livres ou quimicamente ligados (majoritariamente C16:0 e C18 saturados e insaturados), houve a substituição do grupamento orgânico que compõe a matriz do catalisador durante a sua recristalização. Sendo assim, após a reação, a composição do sólido recuperado não é apenas composto por estearato de zinco.

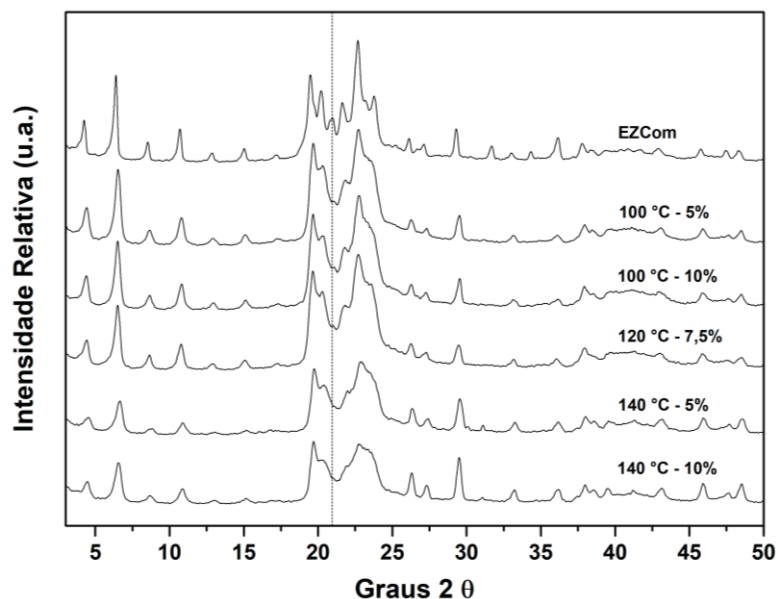


Figura 22. Difratoograma dos catalisadores recuperados após as reações com óleo ácido.

No estudo de Silva (2013), o catalisador foi reutilizado por 3 vezes sem perder a sua atividade catalítica. Após os ciclos de reuso, os catalisadores recuperados foram lavados com uma mistura de etanol anidro e hexano (1:1, V V<sup>-1</sup>) e analisados por DRX para observar se houve dano à matriz lamelar. Os resultados indicaram que houve o aparecimento de picos basais coincidentes com o palmitato de zinco, uma vez que a matriz oleosa utilizada era o óleo de palma, composto por ácidos graxos derivados do ácido palmítico (cerca de 40%). Ramos *et al.* (2015) verificaram que, após a reação de esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando laurato de zinco como catalisador, houve um aumento do espaçamento basal dos picos correspondentes ao laurato de zinco (C12) e esses picos migraram para ângulos 2θ menores. Isto foi atribuído à substituição dos íons C12 por íons de maior comprimento de cadeia presentes no óleo ácido. Dessa maneira, como não houve perda de atividade catalítica e nem desestruturação do material, sugere-se que os carboxilatos possam ser utilizados por uma maior quantidade de ciclos, favorecendo seu uso em escala comercial.

Os difratogramas de raios X obtidos para os sólidos de nitreto de boro (**Figura 23**) apresentaram um pico de difração de alta intensidade na região de  $2\theta = 26,6^\circ$  e picos de menores intensidades na região de  $2\theta = 41,5^\circ$ ,  $43,5^\circ$ ,  $50,1^\circ$  e  $55,1^\circ$  que podem ser correlacionados com planos (002), planos não resolvidos (100) e (101) e planos da fase hexagonal (004). Outrossim, a adição de ácido clorossulfônico ao catalisador não apresentou nenhuma modificação significativa na estrutura do sólido. Isso deve estar relacionado a uma fraca ou nenhuma interação entre a matriz do catalisador e o ácido. Além disso, como mencionado na seção 2.4.5, a ligação covalente B-N é bastante forte e promove uma maior

estabilidade do material. Portanto, os métodos de modificação superficial nem sempre são efetivos na sua essência. Os métodos usuais de modificação estrutural envolvem duas etapas: oxidação da superfície para a introdução de grupos funcionais (-OH) e posterior modificação destes grupos com moléculas mais complexas e desejáveis (ZHENG *et al.*, 2017). Neste estudo o experimento de modificação superficial foi realizado em apenas uma etapa com o objetivo de desenvolver uma nova metodologia de trabalho.

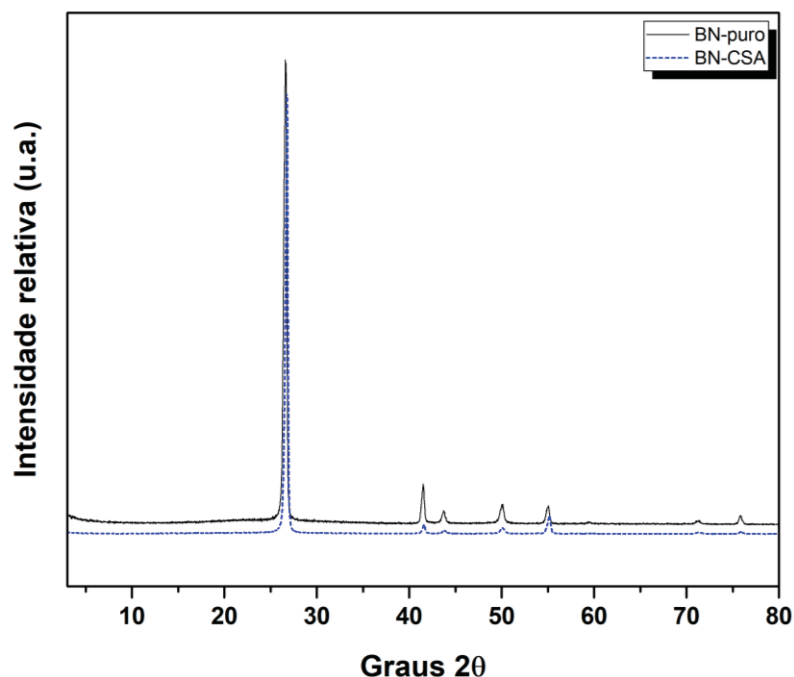


Figura 23. Difratogramas de raios X para os catalisadores derivados do nitreto de boro antes e após a modificação com ácido clorossulfônico.

Os espectros gerados na região do infravermelho para o nitreto de boro (**Figura 24**) apresentam bandas características para este tipo de sólido. Na região de  $1367\text{ cm}^{-1}$  é possível observar uma banda referente à ligação B-N na região de  $817\text{ cm}^{-1}$ , uma banda de menor intensidade relacionada à ligação B-N-B. A ausência no espectro das bandas associadas ao ácido clorossulfônico (ACS ou CSA, em inglês), após impregnação desse sobre o nitreto de boro, sugere que a modificação da superfície do catalisador não foi bem-sucedida. Os sinais referentes à adição do ácido seriam observados nas regiões de  $1185$  e  $1056\text{ cm}^{-1}$ , referentes ao estiramento assimétrico e simétrico da ligação O=S=O, respectivamente, e em  $763\text{ cm}^{-1}$ , referente ao estiramento da ligação S-O. Tais evidências, se observadas, confirmariam a ocorrência da ligação do grupo  $\text{SO}_3$  sobre a superfície do catalisador (REDDY *et al.*, 2015).

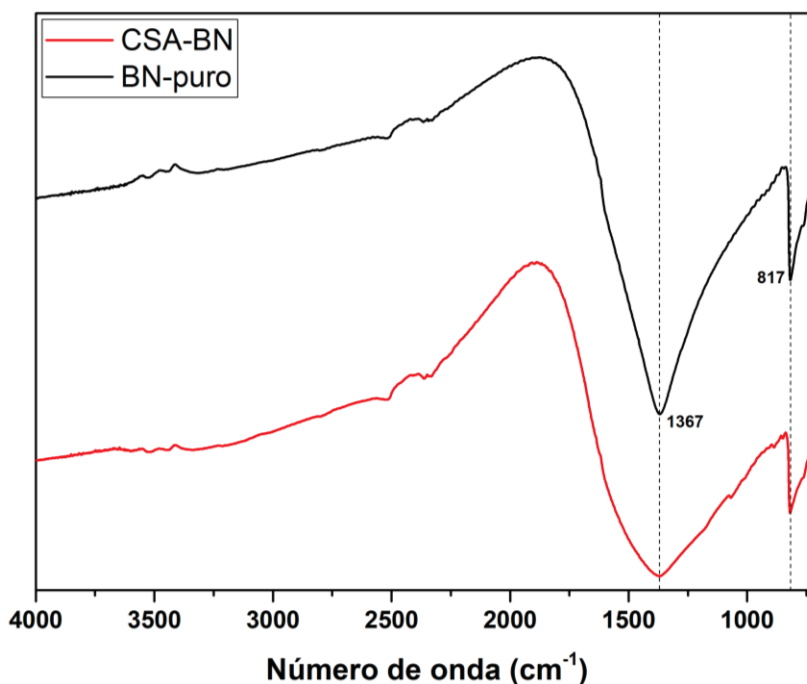


Figura 24. Espectro na região do infravermelho para os sólidos obtidos à base de nitreto de boro.

### 5.3 Emprego de catalisadores sólidos para conversão do óleo ácido

#### 5.3.1 Peneiras moleculares

Os testes catalíticos (vide seção 4.5.1) utilizando as peneiras moleculares modificadas não apresentaram bons níveis de conversão da matéria-prima em ésteres metílicos. As análises cromatográficas indicaram que uma pequena parte dos ácidos graxos tinham sido convertidos, enquanto os acilglicerois não sofreram nenhuma conversão. No entanto, a esterificação dos ácidos graxos não deve estar atrelada à atuação do catalisador, uma vez que há a possibilidade de autocatálise, já que o próprio ácido graxo pode atuar como um ácido de Brønsted esterificando parcialmente outros ácidos graxos presentes no meio reacional.

Ranucci *et al.* (2015) já haviam demonstrado que peneiras moleculares do tipo MCM-41 tal qual sintetizado não possuem atividade catalítica sobre a reação de transesterificação. Essa classe de catalisadores somente é ativa na transesterificação mediante a presença do direcionador de estrutura nos mesoporos, que no presente trabalho foi retirado por intermédio de calcinação. Kothe *et al.* (2016) também já haviam sugerido que a transesterificação utilizando MCM-41 está relacionada à interação entre o direcionador de estrutura e a rede de silício do catalisador e que a remoção desse inativaria o sólido.



Caso a MCM-41 tivesse sido eficientemente modificada com zinco, esperavam-se conversões próximas à totalidade dos ácidos graxos livres e conversões dos acilglicerois próximas a 80%, conforme descrito por Jacobson *et al.* (2008).

### 5.3.2 Estearato de zinco comercial

Após a reação com o estearato de zinco (seção 4.5.2), os valores de acidez apresentaram redução, ou seja, houve a formação de ésteres metílicos por esterificação. Além disso, a análise por cromatografia de fase gasosa indicou que também houve conversão dos triacilglicerois. Os produtos de tal conversão podem ser diacilglicerois, monoacilglicerois e ésteres metílicos, uma vez que o álcool utilizado foi o metanol.

A fim de determinar a quantidade de triacilglicerois consumida no meio reacional, foi feita uma quantificação utilizando curvas de calibração para mono, di e triacilglicerois, sendo que as concentrações de todas as curvas foram de 100 a 1000 ppm. Esta quantificação levou em consideração apenas essas três classes de compostos com a intenção de saber se houve conversão da matéria-prima inicial para compostos intermediários (mono e di) ou ésteres.

A construção de um planejamento experimental (item 4.5.2) teve por objetivo determinar as melhores condições experimentais utilizando o óleo ácido de soja como matéria-prima. Com base nas informações da **Tabela 4**, os produtos das reações do planejamento fatorial foram analisados por CG-DIC e as taxas de conversão podem ser observadas na **Figura 25**.

Observa-se que a temperatura possui efeito positivo na conversão dos acilglicerois e dos ácidos graxos livres. Entre o óleo ácido e a reação a 140 °C com 5 ou 10 % de catalisador ( $\text{m m}^{-1}$ ) – condições de melhor conversão – percebe-se que todos os componentes da matéria-prima foram parcialmente consumidos. Os ácidos graxos livres foram os que apresentaram maior conversão e esses foram transformados em ésteres metílicos. Além disso, os triacilglicerois reagiram parcialmente e formaram ésteres metílicos, mono e diacilglicerois. Na medida em que a transesterificação de triacilglicerois foi ocorrendo, produtos secundários de reação (mono e diacilglicerois) foram formados e consumidos simultaneamente, porém, mantendo-se em quantidades similares ao óleo ácido não convertido.

O teor total de acilglicerois no óleo ácido correspondeu a 39,83 %, sendo que o restante de sua composição está relacionado à presença de ácidos graxos livres. Como descrito por Haas *et al.* (2003), a proporção de ácidos graxos e acilglicerois em óleos ácidos de soja é de aproximadamente 3:2, ou seja, uma proporção similar à observada na Figura 16, já que o teor de ácidos graxos livres do óleo ácido, determinado pelo procedimento AOCS Ca-5a-40, foi de 52,30 %.

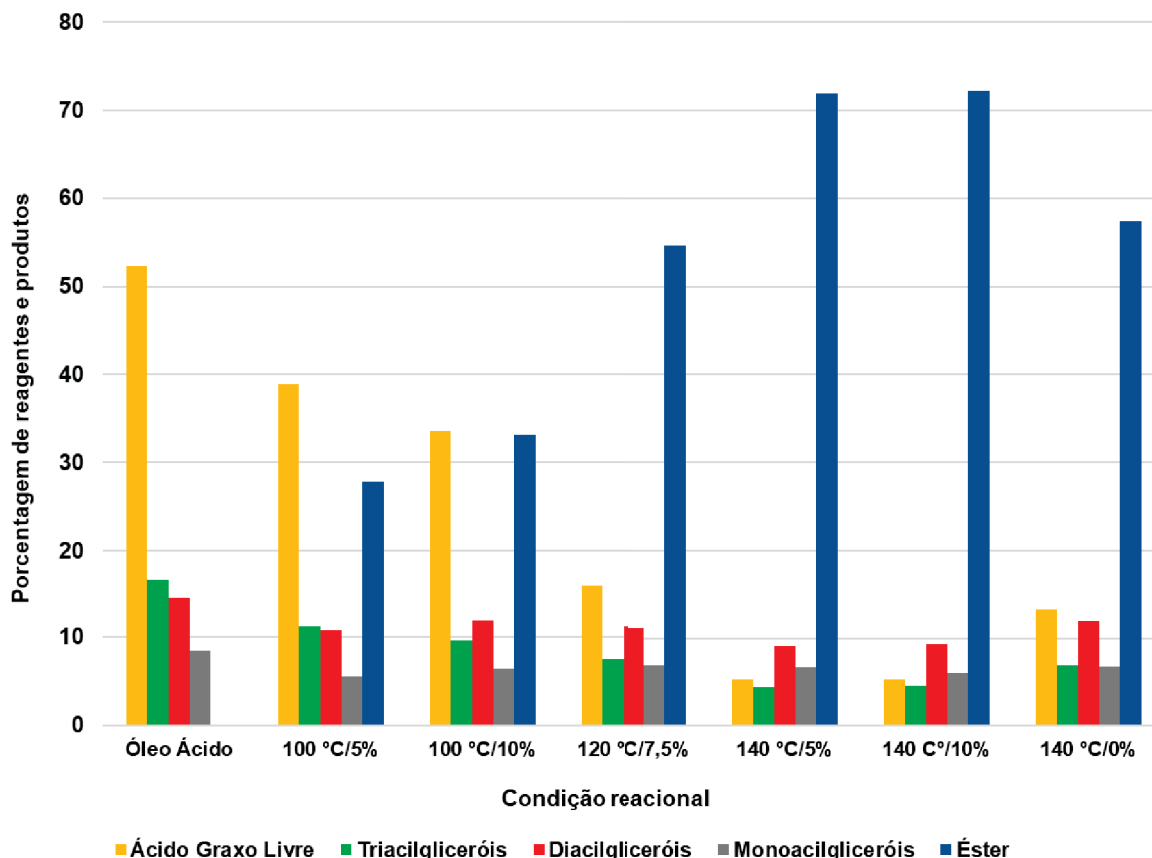


Figura 25. Perfil de acilgliceróis do óleo ácido antes e após as reações do planejamento fatorial  $2^2$ .

A conversão do óleo ácido, quando realizada na ausência de catalisador a 140 °C, também causou a uma redução substancial no teor de acilgliceróis da matéria-prima, levando a conversões de até 57 % em ésteres metílicos. Sabe-se que a cinética de esterificação de ácidos graxos é muito mais rápida que a cinética de conversão de acilgliceróis (KONWAR, *et al.*, 2016). Por isso, a conversão dos ácidos graxos predominou no início da reação, ao que seguiu a conversão dos acilgliceróis em ésteres metílicos. O motivo de tal conversão na ausência de um catalisador exógeno deve-se à acidez de Brønsted de ácidos graxos livres, cujas propriedades promovem autocatálise tanto na esterificação de ácidos graxos quanto na conversão de acilgliceróis, convertendo-os em ésteres metílicos e/ou subprodutos de reação (mono e diacilgliceróis).

Para as reações realizadas a 140 °C houve um ganho de aproximadamente 65% na conversão dos acilgliceróis quando o catalisador foi utilizado, demonstrando que a sua presença apresentou uma influência positiva sobre a conversão dos acilgliceróis. Isto se deve ao fato de que a temperatura de fusão do estearato de zinco é de 130 °C (BARMAN e VASUDEVAN, 2005). Portanto, na temperatura de 140 °C, o carboxilato está completamente

fundido e totalmente incorporado ao meio reacional, aumentando a exposição dos sítios catalíticos gerados pela presença do átomo de zinco, que por sua vez atua como catalisador das reações de esterificação e transesterificação.

O tempo necessário para o reator atingir a temperatura desejada em cada condição experimental foi de 30 min para 140 °C, 20 min para 120 °C e 15 min para 100 °C. Desta forma, um experimento foi realizado utilizando a 140 °C e 10 % de catalisador (condição de maior conversão) para determinar quanto de AGL teria sido consumido no tempo inicial de aquecimento. Foi observado que o valor de AGL decresceu para 41,7% nessas condições, ou seja, houve uma redução de aproximadamente 10 pontos percentuais em relação à matéria-prima de origem.

Tendo em vista que há água no meio reacional e que o catalisador possui aparente bifuncionalidade (esterificação e transesterificação) (SILVA, 2013; RAMOS, *et al.*, 2015), é possível que nos experimentos realizados pelo menos parte dos triacilgliceróis tenham sido hidrolisados e que o ácido graxo formado tenha sido esterificado subsequentemente. Ngaosuwan *et al.* (2009) conduziram experimentos de hidrólise de tricaprina na presença de catalisadores ácidos de Lewis e obtiveram rendimentos máximos em ácido cáprico de apenas 35% quando utilizado zircônia tungstada como catalisador na temperatura de 120 °C. Esses autores observaram que o aumento da taxa de hidrólise esteve diretamente relacionado com o aumento na quantidade de água liberada no meio, paralelamente ao aumento da temperatura de reação. Contudo, Pinto e Lanças (2006) descreveram que a hidrólise dos triacilgliceróis do óleo de milho em condições supercríticas ocorre apenas em temperaturas superiores a 200 °C, sendo que abaixo disso a conversão desses em ácidos graxos é mínima.

Ensaio utilizando óleo de soja comercial como matéria-prima foram conduzidos para verificar a conversão em ésteres por transesterificação utilizando o estearato de zinco como catalisador. A acidez inicial do óleo de soja foi de 1,9 % e essa está acima do limite permitido pela Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA), que é de apenas 0,3 g/100 g (ou seja, 0,3%). Após a reação a 140 °C por 2 h, o índice de acidez foi de 3,8%. O tempo necessário para atingir a temperatura desejada foi de 20 min e após esse período a acidez do óleo foi de 2,1%, ou seja, evidenciou que, nessas condições, não houve a hidrólise dos triacilgliceróis ou, caso tenha ocorrido, estes ácidos graxos livres foram rapidamente convertidos em ésteres metílicos.

Além do estearato de zinco, outros materiais lamelares foram testados na esterificação e transesterificação simultâneas do óleo ácido de borras de refino. O nitreto de boro possui propriedades que o creditam como um bom suporte para o desenvolvimento de catalisadores de fase heterogênea, tais como elevada área superficial, boa estabilidade térmica e alta robustez. Nesse estudo, o nitreto de boro foi modificado com ácido clorossulfônico para a

adição de sítios cataliticamente ativos em sua superfície. A modificação foi realizada conforme descrito na seção 4.5.4 e as propriedades catalíticas do material foram testados conforme descrito abaixo.

Inicialmente foi conduzido um experimento de esterificação metílica do ácido oleico durante 2 h a 90 °C, utilizando o nitreto de boro antes e após a modificação com o ácido clorossulfônico. Antes da modificação superficial, a taxa de conversão foi de apenas 10,5%, enquanto, quando utilizado o catalisador modificado, a conversão em ésteres foi de 94,5%. Nos ensaios cinéticos iniciais também foi possível observar que as taxas de conversão foram elevadas desde o início do experimento. Em apenas 15 min, a conversão do ácido oleico em oleato de metila já havia alcançado taxas de 93,3 %, atingindo 99,8 % após 120 min de reação. Por outro lado, o equilíbrio da reação parece ter sido atingido em apenas 30 min, quando se verificou uma conversão nominal de 96%, conforme apresentado na **Figura 26**.

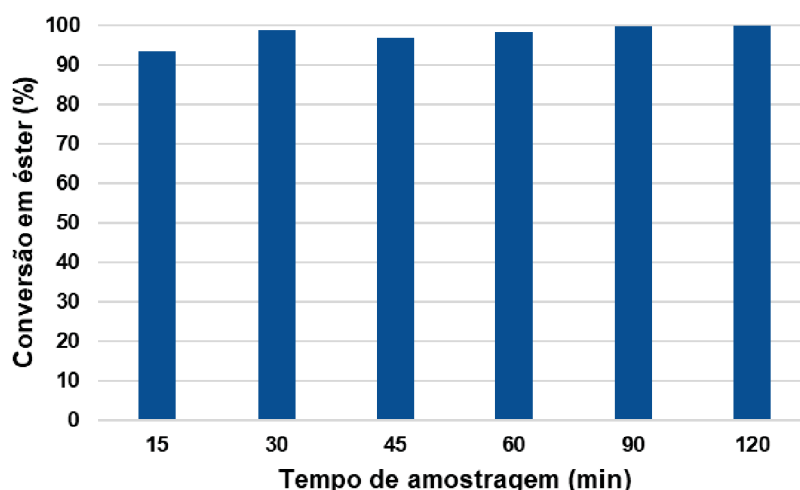


Figura 26. Dados de conversão em ésteres metílicos utilizando o catalisador BN-ACS após amostragem em diferentes tempos de reação.

O mesmo ensaio foi conduzido utilizando o óleo ácido derivado de borras ácidas de refino como reagente e conversões superiores a 90% foram obtidas em todos os pontos da cinética. Não foi possível medir com exatidão a quantidade de borra ácida remanescente devido a limitações analíticas do laboratório onde os experimentos foram realizados. No entanto, ao observar o cromatograma da **Figura 27** é possível visualizar apenas os picos referentes aos ésteres metílicos (C16:0, C18:0, C18:1, C18:2 e C18:3), sugerindo que a conversão em ésteres foi próxima da totalidade esperada.

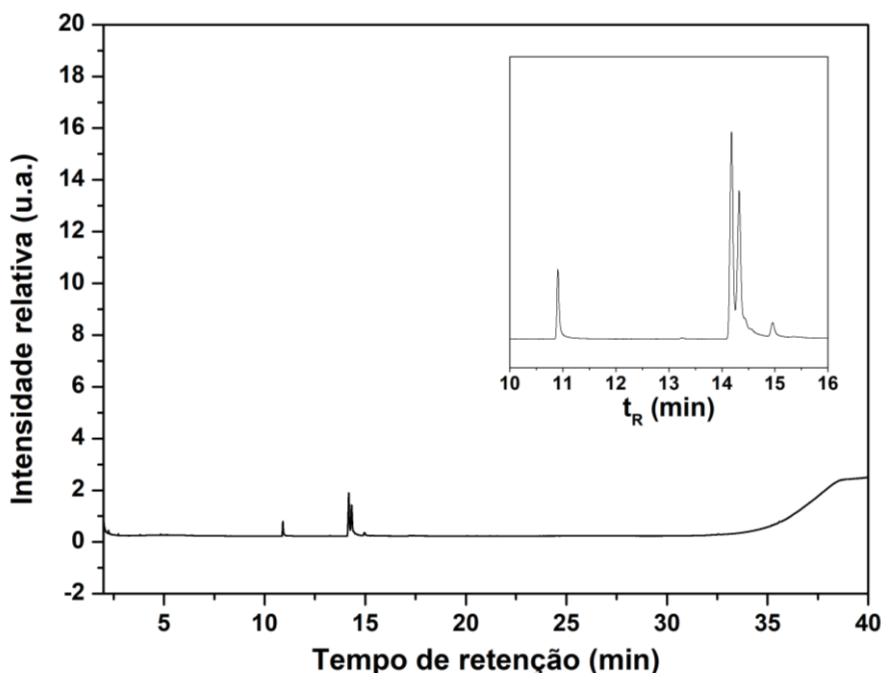


Figura 27. Cromatograma de um ensaio realizado utilizando óleo ácido derivado de borras ácidas de óleo de soja após 30 min de reação (90 °C, RM 1:12 e 5% m m<sup>-1</sup> de catalisador) com destaque para a região dos ésteres metílicos obtidos ( $t_R$  = tempo de retenção).

Uma vez que os resultados obtidos no experimento cinético se apresentaram similares, conduziram-se então quatro experimentos com quantidade variável de catalisador para averiguar a influência desse parâmetro nas taxas de conversão. As quantidades empregadas em relação à massa de ácido oleico foi de 2,5, 3, 7,5 e 10 %. O tempo de reação foi mantido em 120 min para facilitar a comparação com os ensaios anteriores. A razão molar metanol:ácido oleico utilizada foi de 12:1 e a temperatura empregada foi de 90 °C. Após 2 h de reação, as quantidades de ésteres metílicos formadas foram de 95,7 %, 97,8 %, 96,4 % e 97,0 %, respectivamente. Portanto, pode-se concluir que a quantidade de catalisador não apresentou influência sobre essa reação, uma vez que as conversões foram similares para todos os casos aqui descritos.

Para avaliar a influência da razão molar sobre as taxas de conversão, a quantidade de catalisador foi fixada em 2,5% e a razão molar metanol:ácido oleico foi variada entre 3:1 e 9:1. Novamente, o tempo foi mantido em 2 h e a temperatura em 90 °C. Nessas condições, quando a razão molar entre os reagentes foi de 3:1, a conversão em ésteres foi de apenas 59,3 %, enquanto, para 6:1 e 9:1, as conversões foram de 92,5 % e 92,1 %, respectivamente.

Neste contexto, definiu-se então que as melhores condições experimentais seriam as seguintes: razão molar de 12:1 e 2,5% de catalisador a 90 °C por um tempo máximo de reação

de 2 h. Porém, como não houve diferença significativa entre os experimentos realizados com 2,5 e 5% de catalisador, optou-se por utilizar 5 % para facilitar o manuseio dos reagentes.

Ensaio de reuso foram então realizados para verificar a estabilidade e a reatividade do catalisador por mais de um ciclo de reação. Nesses experimentos, empregou-se o mesmo catalisador que havia sido utilizado nos testes anteriores e o efeito da variação da razão molar sobre as taxas de conversão foi avaliada (**Tabela 12**). Os resultados obtidos indicaram uma redução significativa nas taxas de conversão desde o primeiro reuso do catalisador. Outra informação que pode ser observada na **Tabela 12** é que quanto maior a razão molar, menor a conversão em ésteres metílicos na primeira etapa de reuso. Esse fenômeno foi explicado pela lixiviação da espécie ativa da superfície do catalisador e quanto maior a quantidade de metanol no meio de reação, mais efetiva foi a perda de atividade catalítica. No segundo reuso, a porcentagem de éster formada foi menor que 0,5%, uma vez que toda espécie catalítica presente no sólido já havia sido lixiviada para o meio de reação na etapa anterior.

Tabela 12. Dados coletados nos ensaios de primeiro uso e reuso dos catalisadores BN-CSA.

Catalisador (%)	Razão Molar	Teste inicial (% em éster)	1° reuso (% em éster)	2° reuso (% em éster)
	3:1	59,3	4,1	
2,5	6:1	92,5	1,8	< 0,5
	9:1	92,1	0,9	

Assumindo que o metanol possa ter sido responsável pela lixiviação, amostras de sólido catalítico foram expostas a vários solventes extratores e os resultados encontram-se registrados na **Tabela 13**. Tanto metanol quanto hexano e diclorometano foram eficientes na desativação do sólido catalítico, sugerindo que a impregnação do ACS não havia sido efetiva. Finalmente, para testar a possibilidade de reativação do catalisador, o sólido catalítico após o primeiro uso foi lavado com uma solução aquosa de HCl 0,1 mol L<sup>-1</sup> por 2 h, mantendo-se constante a agitação do meio de reação. Após essa etapa, o material foi seco em estufa a 60 °C por 12 h e empregado em um novo teste catalítico (1° reuso) para verificar a conversão em ésteres. As condições experimentais foram de 90 °C, razão molar de 12:1 e 2,5% de catalisador, sendo que alíquotas foram coletadas para análise cromatográfica após 2 e 24 h. A reativação levou a uma pequena elevação na atividade catalítica, levando a conversões em ésteres de 5,4% após 2 h e de 30,5 % após 24 h. A conclusão que se chega é de que não somente o próton do íon sulfonato tenha sido removido, como também toda a molécula que estava possivelmente ligada à superfície do catalisador tenha sido removida por completo, todavia, pode-se propor que a reativação do catalisador não tenha realmente ocorrido. Sendo

assim, demonstrou-se que a excelente atividade catalítica observada anteriormente não era de natureza heterogênea, mas sim homogênea, pois o ACS é cataliticamente ativo em solução metanólica (ARANDA *et al.*, 2008) e os sólidos catalíticos inicialmente empregados não foram passíveis de recuperação e reuso.

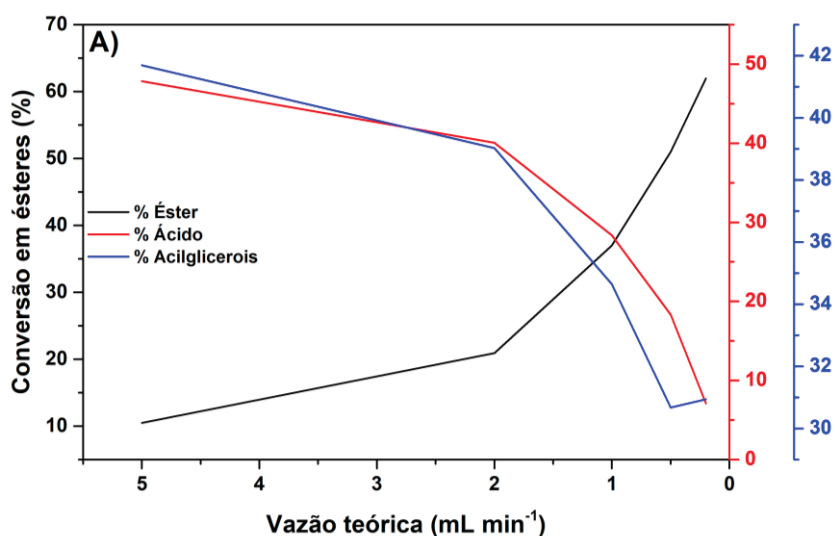
Tabela 13. Efeito de diferentes solventes na lavagem do catalisador sobre a conversão em ésteres.

Solvente de lavagem	Teste inicial (% em éster)	1° reuso (% em éster)
Hexano	92,1	0,9
Metanol	90,6	0,6
Diclorometano	91,6	1,4

### 5.1 Conversão autocatalítica em reator tubular supercrítico

Um dos dados mais interessantes da Figura 25 foi de que a conversão na ausência de catalisador externo foi relativamente alta, caracterizando a ocorrência de autocatálise devido à presença de ácidos graxos livres no óleo ácido. Por essa razão, experimentos foram realizados em sistema tubular sub/supercrítico empregando um reator tubular para síntese de ésteres etílicos em sistema contínuo.

A **Figura 28** representa as taxas de conversão obtidas nos experimentos realizados a 220, 250 e 280 °C, respectivamente. Diferentes taxas de conversão foram obtidas de acordo com a condição reacional utilizada. A conversão máxima em ésteres etílicos foi de 78,8 % quando a reação foi conduzida na temperatura de 280 °C.



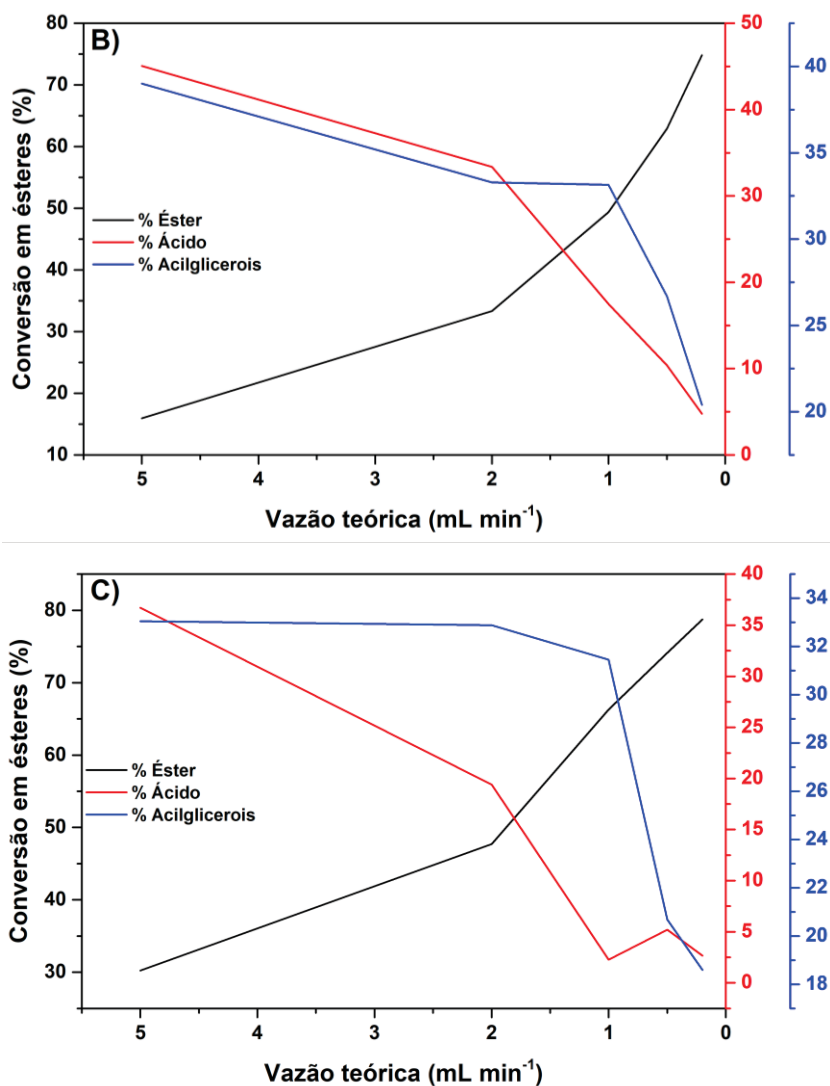


Figura 28. Gráficos obtidos por cromatografia de fase gasosa apresentando a quantidade dos componentes reacionais em cada condição experimental (A: experimento realizado a 220 °C; B: experimento realizado a 250 °C; C: experimento realizado a 280 °C).

É notável observar que em todos os casos houve a conversão de ácidos graxos livres e acilglicerois em ésteres etílicos. No entanto, quando a temperatura reacional foi mais elevada (280 °C), a velocidade de conversão dos AGLs foi maior e os ésteres formados quando a vazão teórica é maior são principalmente oriundos dos ácidos graxos. Nessa condição reacional, o etanol encontra-se em estado supercrítico e sua reatividade é superior quando comparado às condições normais ou subcríticas.

Em relação a conversão dos acilglicerois em ésteres etílicos, temos que considerar que os triacilglicerois dão origem a três diferentes estruturas: diacilglicerois, monoacilglicerois e ésteres etílicos. Por sua vez, os diacilglicerois podem ser convertidos a monoacilglicerois e



ésteres etílicos, enquanto monoacilglicerois dão origem a ésteres e glicerol. A **Tabela 14** foi compilada para representar todas essas classes individualmente.

Tabela 14. Quantificação de mono, di e triacilglicerois presentes nos experimentos realizados em sistemas sub e supercrítico para a produção de ésteres etílicos a partir do óleo ácido derivado de borras de refino do óleo de soja.

Exp.	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Monoacilglicerol	Diacilglicerol	Triacilglicerol	Soma
220 °C	5	21,1	45,2	33,7	100
	2	22,0	46,7	31,3	
	1	25,6	47,8	26,6	
	0,5	29,2	50,3	20,5	
	0,2	35,7	48,6	15,7	
250 °C	5	22,5	46,8	30,7	100
	2	24,8	48,3	26,8	
	1	32,1	49,5	18,4	
	0,5	36,8	47,4	15,8	
	0,2	47,7	52,3	0,0	
280 °C	5	27,9	47,2	24,9	100
	2	28,2	51,7	20,2	
	1	35,2	49,1	15,7	
	0,5	43,3	45,2	11,5	
	0,2	46,5	53,5	0,0	

Como pode ser observado na **Tabela 14**, a quantidade de triacilglicerois foi reduzida para tempos de residência mais elevados no reator, chegando a zerar nos experimentos realizados a 250 e 280 °C sob a menor vazão teórica dos reagentes (0,2 mL min<sup>-1</sup>, que corresponde a um tempo de residência de 80 min). No entanto, houve a formação gradativa de mono e diacilglicerois como subprodutos de reação. Naturalmente, o aumento da concentração de ésteres etílicos no meio foi acompanhado pela liberação de glicerol na mesma proporção molar, mas esse não foi considerado nessa quantificação. A **Figura 29** apresenta a região dos acilglicerois que foram consideradas nos perfis cromatográficos dos produtos de reação para resultar na quantificação apresentada na **Tabela 14**.

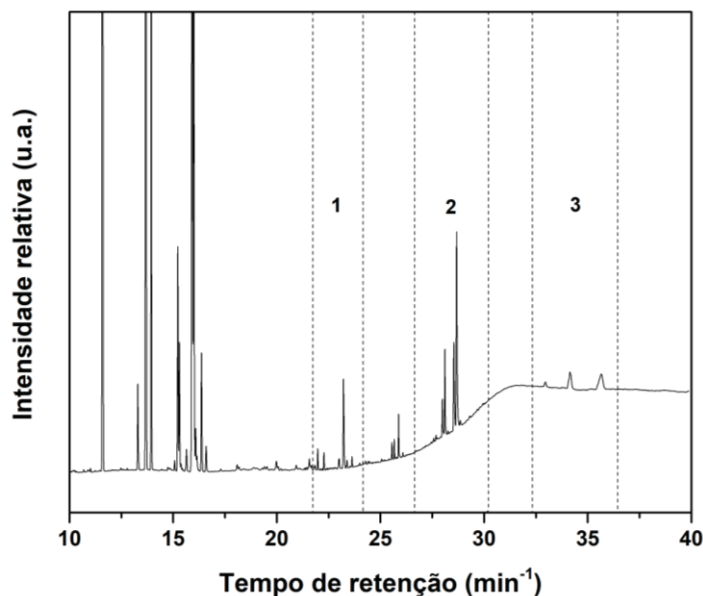


Figura 29. Cromatograma obtido por cromatografia de fase gasosa de uma amostra (220 °C, 100 bar e RM 1:9) de óleo ácido após reação em sistema supercrítico.

As áreas destacadas com os números 1, 2 e 3 na **Figura 29** correspondem às regiões onde são encontrados mono, di e triacilgliceróis, respectivamente. Para a quantificação destes componentes foram construídas curvas de calibração externa utilizando monooleína, dioleína e trioleína como padrões verdadeiros. A área dos picos analisados foi somada de acordo com a região correspondente e o valor de área encontrado foi utilizado na regressão linear que resultou nas equações apresentadas na **Tabela 15**.

Tabela 15. Equação da reta e coeficientes de correlação linear dos padrões analíticos utilizados.

Padrão analítico	Equação da reta	R <sup>2</sup>
Monooleína	$y = 1295,4 x - 113012$	0,9992
Dioleína	$y = 1260,3 x - 181182$	0,9979
Trioleína	$y = 315,44 x - 16997$	0,9997

Levando em consideração que o óleo ácido de soja possui alta densidade e elevada massa molar, foi igualmente selecionado um ácido orgânico de cadeia curta para servir de modelo para a reação de esterificação utilizando o reator tubular. O ácido levulínico foi escolhido visto que o éster proveniente desse material pode ser utilizado como diluente ao biodiesel melhorando as suas propriedades de fluxo a frio e pode ser utilizado diretamente como combustível (PILEIDIS *et al.*, 2016).

A fim de se identificar o comportamento do meio reacional nesse sistema de fluxo contínuo, isento de catalisador exógeno e com etanol em condições sub e supercríticas, ensaios de esterificação foram realizados onde a razão molar foi mantida constante em 1:9 (ácido levulínico:etanol) e a pressão em 100 bar. A temperatura foi ajustada em 220, 250 e 280 °C e a conversão foi medida a partir da análise de alíquotas coletadas em diferentes vazões de bombeamento: 5, 2, 1, 0,5 e 0,2 mL min<sup>-1</sup>. Os resultados obtidos por CG-DIC encontram-se apresentados na **Tabela 16** e esses foram utilizados como base para a realização de ensaios de pré-otimização, empregando um planejamento fatorial.

Tabela 16. Ensaios de esterificação etílica do ácido levulínico para determinar as melhores condições a serem empregadas no planejamento experimental.

	Vazão (mL min <sup>-1</sup> )	Ácido (%)	Éster (%)
220 °C 100 bar	Início	92,0	8,0
	5,0	81,4	18,6
	2,0	60,2	39,8
	1,0	32,3	67,7
	0,5	12,2	87,8
	0,2	8,5	91,5
	250 °C 100 bar	Início	96,3
5,0		77,0	23,0
2,0		45,9	54,1
1,0		29,7	70,3
0,5		13,3	86,7
0,2		7,0	93,0
280 °C 100 bar		Início	95,3
	5,0	61,6	38,4
	2,0	36,1	63,9
	1,0	13,2	86,8
	0,5	8,2	91,8
	0,2	7,7	92,3

Para todos os casos descritos na **Tabela 6**, houve a conversão do ácido levulínico em levulinato de etila e, em algumas situações, foram atingidos níveis próximos à conversão total. Vale lembrar que apenas nas condições de 250 e 280 °C o etanol encontra-se em estado supercrítico. A escolha das condições reacionais apresentadas na **Tabela 16** se deram com

base no trabalho de Santos *et al.* (2017). No estudo realizado pelos autores, foi possível concluir que a variação de pressão não afeta o rendimento em ésteres. Por sua vez, a razão molar utilizada permitiu que o equilíbrio químico fosse deslocado para inviabilizar a reação de hidrólise dos ésteres formados.

A seletividade da reação de formação dos ésteres também foi acompanhada por CG-EM e, conforme a **Figura 30**, observa-se apenas a presença do produto desejado. O pico localizado no  $t_R$  de 11,1 min corresponde ao levulinato de etila, enquanto os picos em 4,1 e 8,0 min correspondem a contaminantes presentes no solvente. Nessa análise, não foi possível determinar a presença do ácido levulínico residual, pois este estava abaixo do limite de detecção do método de análise. Essa avaliação foi necessária porque o ácido levulínico possui dois grupos funcionais (cetona e ácido carboxílico) que, sob elevada pressão e temperatura, poderiam se envolver em reações paralelas que levariam à formação de co-produtos indesejáveis para esse sistema.

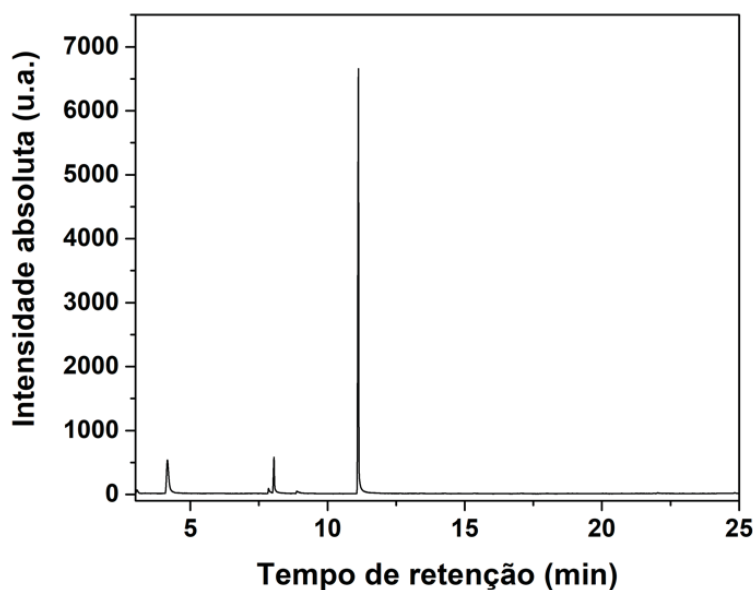


Figura 30. Cromatograma do levulinato de etila obtido por cromatografia de fase gasosa acoplado com detector por espectrometria de massas.

A **Tabela 17** apresenta os resultados obtidos de acordo com o planejamento fatorial  $2^3$ , que foi definido com base nos resultados obtidos anteriormente. Em geral, conversões distintas foram obtidas de acordo com a condição experimental utilizada no ensaio.

Tabela 17. Condições reacionais utilizadas e quantidades de ácido remanescente e de éster formado no planejamento experimental projetado para investigar a esterificação etílica do ácido levulínico.

Temperatura (°C)	RM	Pressão (bar)	Ácido (%)	Éster (%)
250	1:5	150	23,3	76,7
280	1:1	200	32,0	68,0
220	1:9	100	53,5	46,5
220	1:1	100	45,2	54,8
280	1:1	100	33,3	66,7
220	1:1	200	41,6	58,4
280	1:9	100	18,5	81,5
250	1:5	150	24,7	75,3
220	1:9	200	51,1	48,9
280	1:9	200	13,8	86,2
250	1:5	150	24,3	75,7

A análise de variância (ANOVA) dos resultados do planejamento fatorial (**Tabela 18**) demonstrou que, apesar do valor de F calculado para a falta de ajuste ter sido insatisfatório, o valor calculado de F da regressão foi maior do que o F tabelado de Fischer, o que indica significância estatística do valor da curvatura para a resposta avaliada. No entanto, o F para a regressão foi numericamente superior ao F tabelado, indicando que houve validação do modelo para essa variável.

Tabela 18. Tabela de ANOVA do planejamento fatorial avaliando a conversão do ácido esteárico.

Fonte	SQ	GL	MQ	F	F <sub>tab</sub>
Regressão	1472,515	7	210,3593	606,8056	8,887
Resíduos	1,040	3	0,346667		
Falta de ajuste (curvatura)	315,492	1	315,492	606,7154	18,513
Erro puro	1,040	2	0,52		
Total	1789,047	10	178,9047		

Apesar da não validação da falta de ajuste e da necessidade de considerar o efeito da curvatura nos cálculos de ANOVA, o modelo apresenta tendências quadráticas, sendo que é necessário a adição de mais pontos experimentais para aumentar os graus de liberdade do

sistema, o que provavelmente permite a validação do modelo. Essas questões são confirmadas pela análise dos resíduos, que são divididos em erro puro e falta de ajuste, sendo que o primeiro é relacionado a fatores experimentais enquanto a falta de ajuste é diretamente relacionada à adequação do modelo aos dados obtidos.

As condições utilizadas no planejamento experimental proporcionam que o etanol esteja em condições subcríticas ou supercríticas, pois o seu ponto crítico se encontra a 63,9 bar e 243,1 °C. Dessa forma, a variação da temperatura promove diferenças no estado físico do etanol, sendo que as maiores conversões foram observadas quando a temperatura estava acima de seu ponto crítico. O gráfico de contorno gerado (**Figura 31**) corrobora a informação de que quanto mais elevada for a temperatura e quanto maior for a razão molar entre os reagentes, melhor a conversão de ácido levulínico em levulinato de metila.

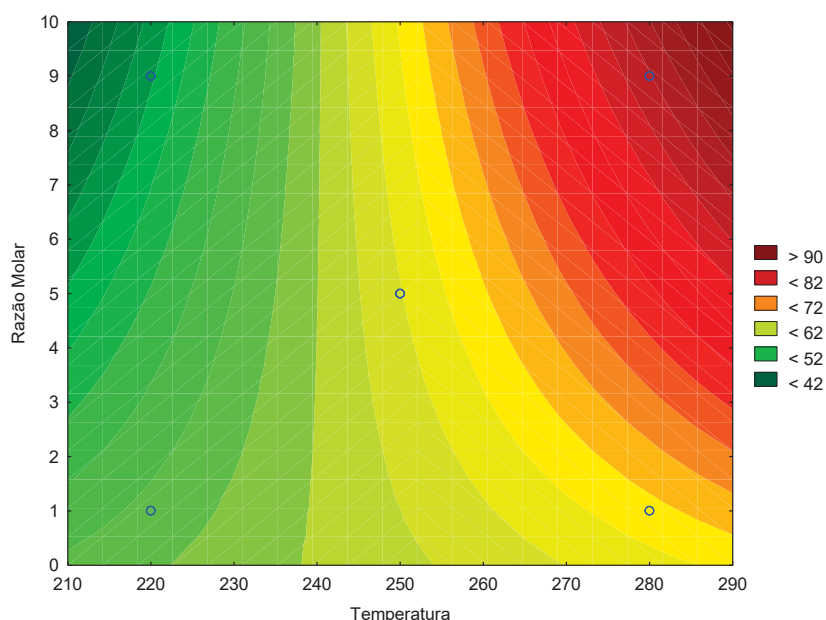


Figura 31. Gráfico de contorno do planejamento experimental realizado para pré-otimizar a esterificação etílica do ácido levulínico.

O diagrama de Pareto da **Figura 32** contém informações complementares do efeito das variáveis experimentais sobre os resultados de conversão, de acordo com as condições estabelecidas no planejamento fatorial. A temperatura foi a variável que apresentou efeito significativo mais pronunciado. Além disso, a interação entre a temperatura e a razão molar utilizada nos experimentos também teve efeito positivo na esterificação etílica do ácido levulínico.

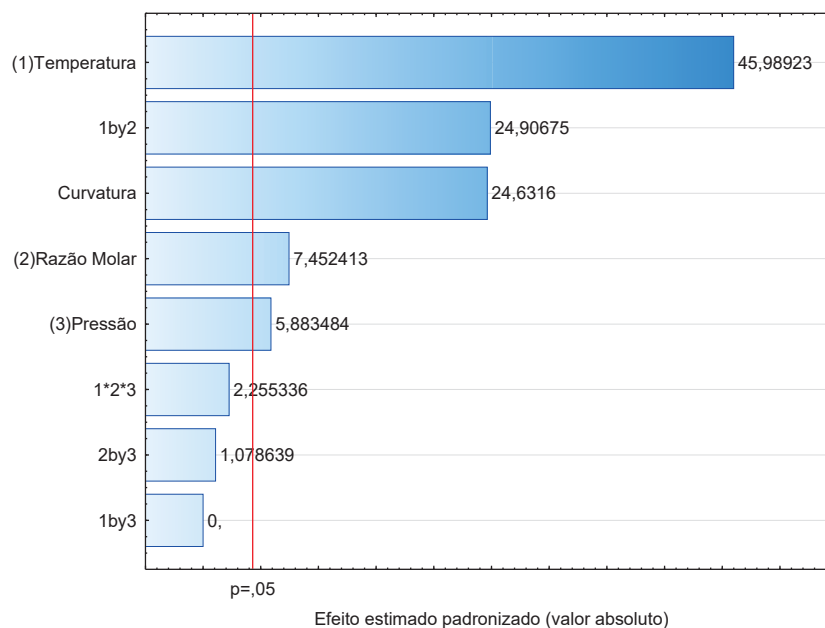


Figura 32. Diagrama de Pareto referente ao planejamento estatístico para a esterificação do ácido levulínico.

A esterificação do ácido levulínico com etanol inicia-se com o ataque nucleofílico do par de elétrons do oxigênio do etanol ao carbono da carbonila [1], originando um intermediário tetraédrico [2]. Na sequência há a ocorrência de um fenômeno de prototropia dando origem a uma molécula neutra [3]. Posteriormente, ocorre a migração de próton entre as hidroxilas, seguido da eliminação de uma molécula de água [4]. Entre as etapas 3 e 4 observa-se que o equilíbrio químico está deslocado para o sentido onde há a molécula com carga neutra. Finalmente, há a formação de uma molécula do éster e uma molécula de água [5], conforme o mecanismo apresentado na **Figura 33**.

Por se tratar de um sistema onde não há a presença de um catalisador exógeno, é possível propor que o mecanismo de reação passe por uma condição de autocatálise. Nessa situação (**Figura 34**), o ácido levulínico reagente pode estar solvatado com moléculas do próprio ácido, formando ligações de hidrogênio com o oxigênio carbonílico e aumentando o caráter nucleofílico do carbono carbonílico [1]. Com isso, há o rompimento da ligação O-H, protonando o oxigênio da carbonila que na sequência sofrerá o ataque do nucleófilo, dando origem a um intermediário tetraédrico [3]. O acetato formado no meio de reação remove um próton do oxigênio do éster [3], reestabelecendo uma molécula do ácido levulínico [4]. Uma nova molécula de ácido levulínico fornece um próton para o intermediário dihidroxilado e por rearranjo molecular, uma molécula de água é liberada, formando um intermediário [6] protonado. Novamente o acetato presente no meio desprotona o éster [7] e finalmente há a formação do éster etílico do ácido levulínico [8].

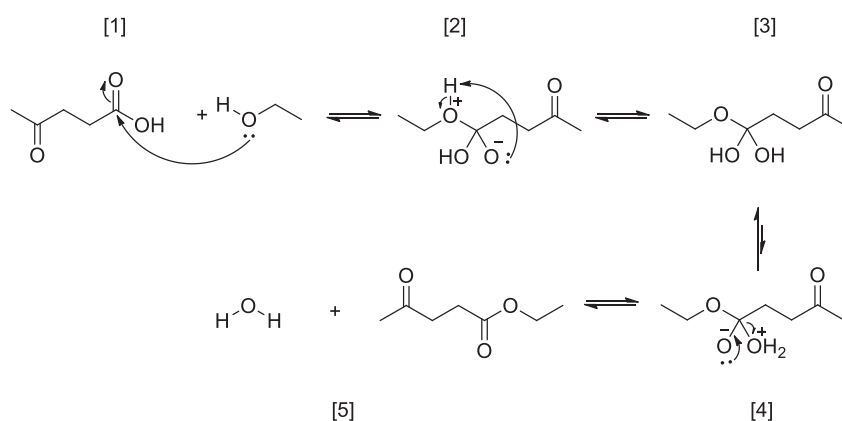


Figura 33. Mecanismo clássico de esterificação etílica do ácido levulínico na ausência de catalisador exógeno.

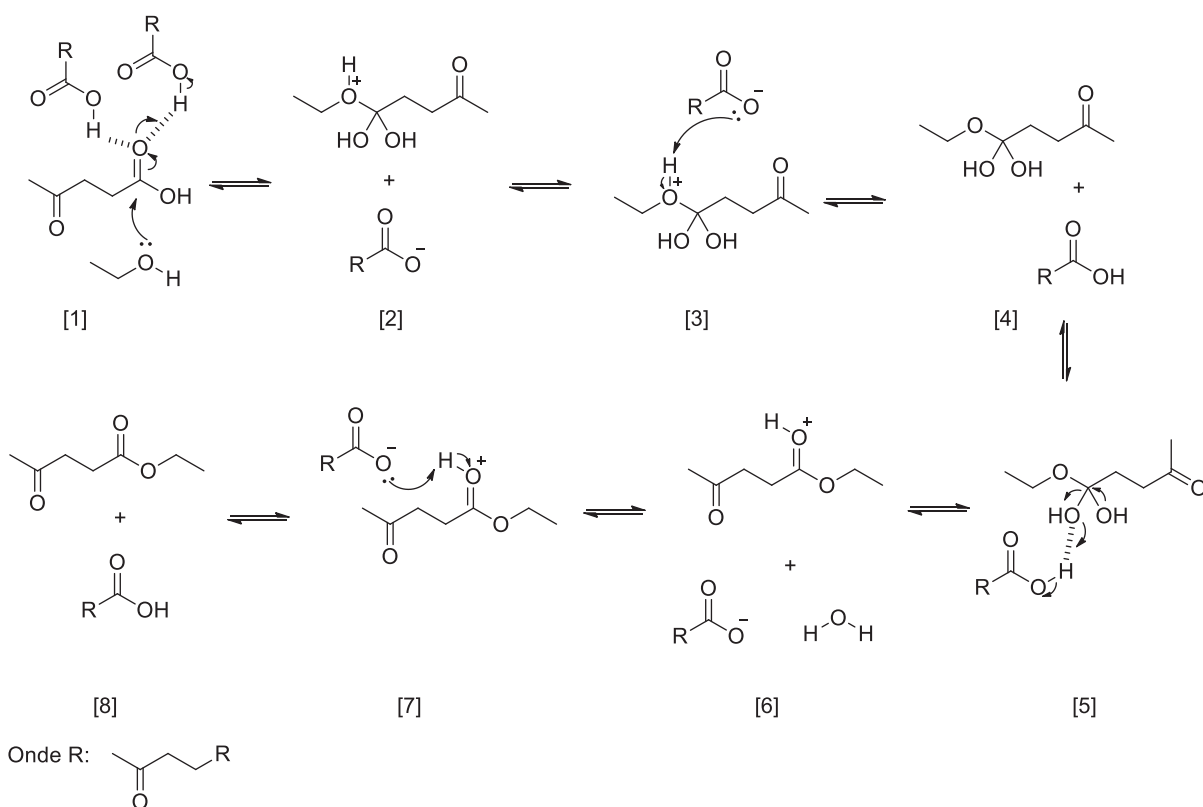


Figura 34. Proposta mecanística alternativa para a esterificação etílica do ácido levulínico na ausência de catalisador exógeno, envolvendo uma etapa de prototropia.

Apesar de o gasto energético ser aparentemente elevado para se alcançar temperaturas e pressões elevadas, o produto obtido através desse modelo de reação possui pureza superior aos sistemas envolvendo catálise homogênea tradicional. Há apenas a necessidade de remoção do excesso de solvente quando as razões molares forem superiores às



quantidades estequiométricas. O levulinato de etila possui elevado valor comercial, sendo que suas principais demandas se encontram nas indústrias farmacêutica e alimentícia. Além dos usos supracitados, pode ser utilizado como aditivo ao biodiesel, melhorando suas propriedades de fluxo a frio, de modo especial os seus pontos de névoa e de congelamento (PILEIDIS *et al.*, 2016; GIRISUTA *et al.*, 2017).

## 6 CONCLUSÃO

A síntese dos catalisadores do tipo peneiras moleculares contendo zinco em sua estrutura não foi satisfatória. As análises por difratometria de raios X não detectaram a presença do metal. A principal razão para a ineficiência da incorporação do zinco deve-se ao fato de que a formação da rede cristalina da peneira ocorre de forma muito rápida, impossibilitando modificações. O método de síntese descrito por Jacobson *et al.* (2008) também não foi eficiente na formação da peneira modificada. O procedimento empregado não foi suficiente para que o estearato de zinco ficasse aderido à estrutura.

No que diz respeito aos testes utilizando estearato de zinco comercial como catalisador na conversão do óleo ácido de soja, houve conversão significativa dos ácidos graxos e dos acilgliceróis. Notou-se que a conversão dos acilgliceróis foi favorecida quando se utilizaram temperaturas mais elevadas, comparado a experimentos realizados sob temperaturas mais baixas. Isso se deve ao fato de que o estearato de zinco se encontrava fundido no meio de reação, propiciando assim um maior contato dos reagentes com os átomos de zinco. No entanto, a recuperação do catalisador após a reação foi relativamente difícil devido ao tamanho das partículas. Além disso, o catalisador recuperado apresentou redução da cristalinidade, conforme demonstrado por difração de raios X. Isso está relacionado com a fusão e recristalização do material após a reação, sugerindo que houve alguma mudança estrutural, mesmo que pequena.

Inicialmente, o uso do nitreto de boro demonstrou boas propriedades para ser empregado como catalisador heterogêneo. No entanto, a modificação com ácido clorossulfônico não se deu de forma eficiente. Tanto no difratograma de raios X quanto nos espectros obtidos na região do infravermelho não foi verificada a presença de interação química do ácido com o nitreto de boro. Isso demonstra a necessidade de um pré-tratamento do sólido para que se possa introduzir pontos de ancoragem e a subsequente deposição de espécies que formarão os sítios catalíticos. A reação de oxidação da superfície do catalisador é uma alternativa promissora. Mesmo com a ineficiência de modificação superficial, os testes catalíticos apresentaram conversões próximas a 100%, porém, esta pode ter sido relacionada à lixiviação do ácido clorossulfônico para o meio de reação, fato confirmado pela sua remoção durante as etapas de lavagem para reuso do catalisador.

Os ensaios de esterificação em sistema pressurizado revelaram que o ácido levulínico foi convertido a levulinato de etila com níveis próximos a 100%, mesmo na ausência de um catalisador exógeno. O etanol em condições supercríticas atuou de maneira mais eficiente na conversão do ácido em éster. Todas as variáveis de processo apresentaram influência sobre o rendimento de esterificação, no entanto, a temperatura foi o efeito positivo mais significativo.

A principal vantagem desse sistema de esterificação é a eliminação de etapas de purificação dos produtos, uma vez que não houve a adição de catalisador no meio de reação. A hipótese de autocatálise é fundamentada uma vez que a taxa de conversão foi elevada, assemelhando-se a ensaios utilizando catalisadores convencionais, como ácidos minerais fortes. Os óleos ácidos também foram submetidos a esse sistema de reação, visando obter um produto mais puro e com taxa de conversão elevada em um tempo reacional mais curto. De forma similar, os ensaios apresentaram conversões próximas a 80% em ésteres metílicos. As maiores taxas de conversão foram observadas em tempos de residência mais elevados no reator, ou seja, quando a vazão teórica de bombeamento dos reagentes para o interior do reator era mais baixa. Interessantemente, pode-se concluir que tanto os ácidos graxos livres quanto os acilglicerois foram convertidos a ésteres; no entanto, a cinética de conversão dos ácidos graxos foi mais rápida e esses foram consumidos com maior rapidez.

Apesar do custo energético do reator de fluxo contínuo ser maior devido ao uso de pressões elevadas, é necessário ressaltar que os ésteres produzidos possuem pureza superior aos ésteres obtidos de forma catalítica, seja ela homogênea ou heterogênea. Isso se deve ao fato de que não é necessário a adição de catalisadores, mitigando as etapas de remoção, lavagem, purificação e secagem dos ésteres. Além disso, considerando a possibilidade de esterificação e transesterificação simultâneas, torna-se viável o uso de matérias-primas de baixa qualidade, como óleos de frituras e óleos ácidos obtidos do processo de refino de óleos vegetais brutos.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (Ca 5a-40), 4 ed, Champaign, 1989.
- AMERICAN OIL CHEMIST'S SOCIETY (AOCS). Official methods and recommended practices of the American Oil Chemists' Society (Cd 3-25), 4 ed, Champaign, 1990.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. Boletim mensal – março de 2019. Disponível em <[www.anp.gov.br](http://www.anp.gov.br)> Acesso em 20 de abril de 2019.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 50 de 23.12.2013. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>>. Acesso em 10 de abril de 2019.
- ANP – AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCMBUSTÍVEIS. RESOLUÇÃO ANP Nº 45 de 25.08.2014. Disponível em <<http://www.anp.gov.br/wwwanp/>>. Acesso em 10 de abril de 2019.
- ANVISA – AGÊNCIA NACIONAL DE VIGILÂNCIA SANITÁRIA. Regulamento Técnico Para Óleos e Gorduras Vegetais – 17 dez. 2004. Disponível em <<http://www4.anvisa.gov.br/base/visadoc/CP/CP%5B8994-1-0%5D.pdf>> Acesso em 20 de janeiro de 2017.
- ARANDA, D.A.G.; SANTOS, R.T.P.; TAPANES, N.C.O.; RAMOS, A.L.D.; ANTUNES, O.A.C. Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. **Catalysis Letters**, v.122, n.1-2, p. 20-25, 2008.
- ATABANI, A.E.; SILITONGA, A.S.; BADRUDDIN, I.A.; MAHLIA, T.M.I.; MASJUKI, H.H.; MEKHILEF, S. A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 16, p. 2070-2093, 2012.
- BAIG, R.B.N.; VERMA, S.; NADAGOUDA, M.N.; VARMA, R.S. Room temperature synthesis of biodiesel using sulfonated graphitic carbon nitride. **Scientific Reports**, v.6, p. 1-6, 2016.
- BANKOVIC-ILIC, I.B.; MILADINIVIC, M.R.; STAMENKOVIC, O.S.; VELJKOVIC, V.B. Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v.72, p. 746-760, 2017.
- BARMAN, S.; VASUDEVAN, S. Melting of saturated fatty acid zinc soaps. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, p. 22407-22414, 2006.
- BECK, J. S.; VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; LEONOWICZ, M. E.; KRESGE, C.T.; SCHMITT, K. D.; CHU, C. T-W.; OLSON, D. H.; SHEPPARD, E. W.; McCULLEN, S. B.; HIGGINS, J. B.; SCHLENKER, J. L. A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid Crystal templates. **Journal of the American Chemical Society**, v, 114, p. 10834-10843, 1992.
- BHOWMICK, G.D.; SARMAH, A.K.; SEN, R. Lignocellulosic biorefinery as a model for sustainable development of biofuels and value added products. **Bioresource Technology**, v. 247, p. 1144-1154, 2018.
- BOTTON, V.; PIOVAN, L.; MEIER, H.F.; MITCHELL, D.A.; CORDOVA, J.; KRIEGER, N. Optimization of biodiesel synthesis by esterification using a fermented solid produced by

*Rhizopus microspores* on sugarcane bagasse. **Bioprocess and Biosystems Engineering**, v.41, n.4, p.573-583, 2018.

BRASIL – PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005. Disponível em < [http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2004-2006/2005/Lei/L11097.htm)> Acesso em 10 de abril de 2019.

BRASIL – PRESIDÊNCIA DA REPÚBLICA – LEI Nº 13.263, DE 23 DE MARÇO DE 2016. Disponível em <[http://www.planalto.gov.br/ccivil\\_03/\\_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm](http://www.planalto.gov.br/ccivil_03/_ato2015-2018/2016/lei/L13263.htm)> Acesso em 10 de abril de 2019.

BRASIL – RenovaBio - LEI Nº 13.576, DE 26 DE DEZEMBRO DE 2017. Ministério de Minas e Energia. Disponível em: <http://www.mme.gov.br>. Acesso em: 30 de abril de 2019.

CÉSAR, A.S.; CONEJERO, M.A.; RIBEIRO, E.C.B.; BATALHA, M.O. Competitiveness analysis of “social soybeans” in biodiesel production in Brazil. **Renewable Energy**, v. 133, p. 1147-1157, 2019.

CHOI, N.; KIM, Y.; LEE, J-S.; KWAK, J.; LEE, J. Synthesis of fatty acid ethyl esters from acid oil in a continuous reactor via an enzymatic transesterification. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 93, p. 311-318, 2016.

CHRISTOPHER, L.P.; KUMAR, H.; ZAMBARE, V.P. Enzymatic biodiesel: Challenges and opportunities. **Applied Energy**, v.119, p.497-520, 2014.

CORDEIRO, C.S.; SILVA, F.R., WYPYCH, F.; RAMOS, L.P. Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). **Química Nova**, v. 34, n. 3, p. 477-486, 2011.

COSTA NETO, P.R., ROSSI, L.F.S.; ZAGONEL, G.F.; RAMOS, L.P. Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras. **Química Nova**, v. 23, n. 4, p. 531-537, 2000.

CRUZ, M.; PINHO, S.C.; MOTA, R.; ALMEIDA, M.F. Enzymatic esterification of acid oil from soapstocks obtained in vegetable oil refining: Effect of enzyme concentration. **Renewable Energy**, v. 124, p. 165-171, 2018.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous catalysts for biodiesel production. **Energy & Fuels**, v. 22, n.1, p. 207-217, 2008.

ESSAYEM, N.; FABIANO, D. P.; HAMAD, B.; CARDOSO, D. On the understanding of the remarkable activity of template-containing mesoporous molecular sieves in the transesterification of rapeseed oil with ethanol. **Journal of Catalysis**, v. 276, p. 190-196, 2010.

FERNANDES, D.R., ROCHA, A.S., MAI, E.F., MOTA, C.J.A., SILVA, V.T. Levulinic acid esterification with ethanol to ethyl levulinate production over solid catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 425-426, p. 199-204, 2012.

FUJITA, W.; AWAGA, K. Magnetic properties of Cu<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub> (alkanecarboxylate) compounds: drastic modification with extension of the alkyl chain. **Inorganic Chemistry**, v. 35, p. 1915-1917, 1996.

GIRISUTA, B., HEERES, H.K. in Production of platform chemicals from sustainable resources, Fang, Z., Smith Jr., R.L., Qi, X. (eds) pp.143-169. *Springer Nature, Singapore*, 2017.

- GONZALEZ, S.L.; SYCHOSKI, M.M.; NAVARRO-DIAZ, H.J.; CALLEJAS, N.; SAIBENE, M.; VIEITEZ, I.; JACHMANIÁN, I.; SILVA, C.; HENSE, H.; OLIVEIRA, V. Continuous catalyst-free production of biodiesel through transesterification of soybean fried oil in supercritical methanol and ethanol. **Energy & Fuels**, v. 27, p. 5253–5259, 2013.
- GRÜN, M.; UNGER, K. K.; MATSUMOTO, A.; TSUTSUMI, K. Novel pathways for the preparation of mesoporous MCM-41 materials: control of porosity and morphology. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 27, p. 207-216, 1999.
- GUNSTONE, F.D.; Rapeseed and canola oil: production, processing, properties and uses, 1a. ed. CRC: Boca Raton, 2004.
- GUO, F.; XIU, Z-L.; LIANG, Z-X. Synthesis of biodiesel from acidified soybean soapstock using a lignin-derived carbonaceous catalyst. **Applied Energy**, v.98, p.47-52, 2012.
- HAAS, M. J., SCOTT, K. M. Combined nonenzymatic-nzymatic method for the synthesis of simple alkyl fatty acid esters from soapstock. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 11, p. 1393-1401, 1996.
- HAAS, M.J.; BLOOMER, S.; SCOTT, K. Simple, high-efficiency synthesis of fatty acid methyl esters from soapstock. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.77, n.4, p. 373-379, 2000.
- HAAS, M.J.; SCOTT, K.M.; ALLEMAN, T.L.; McCORMICK, R.L. Engine performance of biodiesel fuel prepared from soybean soapstock: a high quality renewable fuel produced from a waste feedstock. **Energy & Fuels**, v.15, n.5, p. 1207-1212, 2001.
- HAAS, M.J.; MICHALSKI, P.J.; RUNYON, S.; NUNEZ, A.; SCOTT, K.M. Production of FAME from acid oil, a bi-product of vegetable oil refining. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v.80, n.1, p. 97-102, 2003.
- HAJJARI, M.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; GHANAVATI, H. A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 72, p. 445-464, 2017.
- HARTMAN, L.; LAGO, R.A.C. Rapid preparation of fatty acid methyl esters from lipids. **Laboratory practice**, v. 22, n. 8, p. 475-495, 1973.
- HELWANI, Z.; OTHMAN, M.R.; AZIZ, N.; FERNANDO, W.J.N.; KIM, J. Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: a review. **Fuel Processing Technology**, v. 90, p. 1502-1514, 2009.
- HOSSEINZADEH-BANDBAFHA, H.; TABATABAEI, M.; AGHBASHLO, M.; KHANALI, M.; DEMIRBAS, A. A comprehensive review on the environmental impacts of diesel/biodiesel additives. **Energy Conversion and Management**, v.174, p. 579-614, 2018.
- ISSARIYAKUL, T.; DALAI, A.K. Biodiesel from vegetable oils. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 31, p. 446-471, 2014.
- JACOBSON, K.; GOPINATH, R.; MEHER, L.C.; DALAI, A.K. Solid acid catalyzed biodiesel production from waste cooking oil. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 85, p. 86-91, 2008.

- JAICHANDAR, S.; ANNAMALAI, K. The status of biodiesel as an alternative fuel for diesel engine – an overview. **Journal of Sustainable Energy & Environment**, v.2, p. 71-75, 2011.
- JASUJA, K.; AYINDE, K.; WILSON, C.L.; BEHURA, S.K.; IKENBBERY, M.A.; MOORE, D.; HOHN, K.; BERRY, V. Introduction of protonated sites on exfoliated, large-area sheets of hexagonal boron nitride. **ACS Nano**, v.12, p. 9931-9939, 2018.
- JIN, M.; SARMS, C.; BALS, B.D.; POSAWATS, N.; GUNAWAN, C.; DALE, B.E.; BALAN, V. Toward high solids loading process for lignocellulosic biofuel production at a low cost. **Biotechnology and Bioengineering**, v. 114, n. 5, p.980-989, 2017.
- JOHANSEN, S. L., SIVASOTHY, A., DOWD, M. K., REILLY, P. J., HAMMOND, E. G. Low-molecular weight organic compositions of acid waters from vegetable oil soapstocks. **Journal of the American Oil Chemists' Society**, v. 73, n. 10, p. 1275-1286, 1996.
- JORGE, N. Química e tecnologia de óleos vegetais. 1.ed. São Paulo: Cultura Acadêmica: Universidade Estadual Paulista, Pró-Reitoria de Graduação, 2009.
- JOSHI, H., MOSER, B.R., TOLER, J., SMITH, W.F., WALKER, T. Ethyl levulinate: a potencial bio-based diluente for biodiesel which improves cold flow properties. **Biomass & Bioenergy**, v.35, p. 3262-3266, 2011.
- KARAVALAKIS, G.; HILARI, D.; GIVALOU, L.; KARONIS, D. STOURNAS, S. Storage stability and ageing effect of biodiesel blends treated with different antioxidants. **Energy**, v. 36, p. 369-374, 2011.
- KEERA, S.T.; SABAGH, S.M.; TAMAN, A.R. Transesterification of vegetable oil to biodiesel fuel using alkaline catalyst. **Fuel**, v.90, n.1, p. 42-47, 2011.
- KNOTHE, G. Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1059-1070, 2005.
- KNOTHE, G.; GERPEN, J. V.; KRAHL, J.; RAMOS, L. P. Manual do Biodiesel. Brasil: Editora Edgard Blücher, 2006.
- KONWAR, L.J.; WÄRMA, J.; MÄKI-ARVELA, P.; KUMAR, N.; MIKKOLA, J-P. Reaction kinetics with catalyst deactivation in simultaneous esterification and transesterification of acid oils to biodiesel (FAME) over a mesoporous sulphonated carbon catalyst. **Fuel**, v. 166, p. 1-11, 2016.
- KOUZU, M.; KASUNO, T.; TAJIKA, M.; SUGIMOTO, Y.; YAMANAKA, S.; HIDAKA, J. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. **Fuel**, v.87, p. 2798-2806, 2008.
- KOTHE, V.; ALVES, H.J.; SILVEIRA, M. H. L.; RAMOS, L. P. Synthesis, characterization and application of [CTA<sup>+</sup>]MCM-41 in the catalytic conversion of soybean oil to fatty acid methyl esters. **Journal of Advances in Chemistry**, v. 12, p. 4117-4126, 2016.
- LEE, A.F.; BENNETT, J.A.; MANAYIL, J.C.; WILSON, K. Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production *via* esterification and transesterification. **Chemical Society Reviews**, v. 43, p. 7887-7916, 2014.
- LI, Y.; ZHANG, X-D.; SUN, L.; XU, M.; ZHOU, W-G.; LIANG, X-H. Solid superacid catalyzed fatty acid methyl esters production from acid oil. **Applied Energy**, v. 87, p. 2369-2373, 2010.

- LIMA, A.L.; RONCONI, C.M.; MOTA, C.J.A. Heterogeneous basic catalysts for biodiesel production. **Catalysis Science & Technology**, v.6, n.9, p.2877-2897, 2016.
- LISBOA, F.S.; ARÍZAGA, G.G.C.; WYPYCH, F. Esterification of free fatty acids using layered carboxylates and hydroxide salts as catalysts. **Topics in Catalysis**, v. 54, p. 474-481, 2011.
- LISBOA, F.S.; GARDOLINSKI, J.E.F.C.; CORDEIRO, C.S.; WYPYCH, F. Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 23, n. 1, p. 46-56, 2012.
- LÔBO, I.P.; FERREIRA, L.C.; CRUZ, R.S. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. **Química Nova**, v.32, n.6, p.1596-1608, 2009.
- LÓPEZ, D.E.; SUWANNAKARN, K.; BRUCE, D.A.; GOODWIN JR., J.G. Esterification and transesterification on tungstated zirconia: effect of calcination temperature. **Journal of Catalysis**, v. 247, n.1, p. 43-50, 2007.
- LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Modificação em zeólitas para uso em catálise. **Química Nova**, v. 24, n. 6, p. 885-892, 2001.
- LUQUE, R.; MELERO, J.A. *Advances in biodiesel production: processes and technologies*. 1ST Edition. Cambridge: Woodhead Publishing, 2012.
- MANDARINO, F.C.G; ROESSING, A.C. *Tecnologia para a produção de óleo de soja: descrição das etapas, equipamentos, produtos e subprodutos*. 1.ed. Londrina: Embrapa, 2001. 40p.
- MARCHETTI, J.M.; MIGUEL, V.U.; ERRAZU, A.F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, n. 4, p. 1300-1311, 2007.
- MASCAL, M., NIKITIN, E.B. Comment on processes for the direct conversion of cellulose or cellulosic biomass into levulinate esters. **ChemSusChem**, v.3, p.1349-1351, 2010.
- MENEZES, R.; SOARES, A.; LOPES, R.; MAGNOTTI, C.; DERNER, R.; MORI, C.; VIEIRA, A.; ANTONIOSI FILHO, N.R. Evaluation of fatty acid composition of the microalgae *Choricystis minor* var. *minor* according to two different nutrient feeding strategies, **Journal of Renewable and Sustainable Energy**, v. 7, 2015.
- MORETTO, E; FETT, R. *Tecnologia de óleos e gorduras vegetais*. 1.ed. São Paulo:Varela, 1998.
- MOTA, C. J. A.; RONCONI, C. M.; LIMA, A. L.; MBENGUE, A.; GIL, R. A. S. S. Synthesis of amine-functionalized mesoporous silica based catalysts for biodiesel production. **Catalysis Today**, v. 226, p. 210-216, 2014.
- NANDAN, D.; ZOPPELLARO, G.; MEDRIK, I.; APARICIO, C.; KUMAR, P.; PETR, M.; TOMANEC, O.; GAWANDE, M.B.; VARMA, R.S.; ZBORIL, R. Cobalt-entrenched N-, O-, and S-tridoped carbons as efficient multifunctional sustainable catalysts for base-free selective oxidative esterification of alcohols. **Green Chemistry**, v. 20, p. 3542-3556, 2018.
- NANDIWALE, K.Y., BOKADE, V.V. Esterification of renewable levulinic acid to n-butyl levulinate over modified H-ZSM-5. **Chemical Engineering Technology**, v.38, n .2, p.246-252, 2015.
- NGAOSUWAN, K.; LOTERO, E.; SUWANNAKARN, K.; GOODWIN JR, J.G.; PRASERTHDAM, P. Hydrolysis of triglycerides using solid acid catalysts. **Industrial and Engineering Chemistry Research**, v. 48, p. 4757-4767, 2009.



- OTHMAN, M.F.; ADAM, A.; NAJAFI, G.; MAMAT, R. Green fuel as alternative fuel for diesel engine: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 80, p. 694-709, 2017.
- PAIVA, E. J. M.; KOTHE, V.; CORAZZA, M. L.; SILVA, A.; NAKAGAKI, S.; WYPYCH, F.; RAMOS, L. P. *General Assessment of the Currently Available Biodiesel Production Technologies*. In: Carlos Ricardo Soccol; Satinder Kaur Brar; Craig Faulds; Luiz Pereira Ramos. (Org.). *Green Fuels Technology*. 1ed. Berlim: Springer International Publishing, 2016, v. 1, p. 291-326. DOI: [http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-30205-8\\_12](http://dx.doi.org/10.1007/978-3-319-30205-8_12).
- PAIVA, E.J.M.; STERCHELE, S.; CORAZA, M.L.; MURZIN, D.Y.; WYPYCH, F.; SALMI, T. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate – Kinetic modeling. **Fuel**, v. 153, p. 445-454, 2015.
- PATIL, P.; DENG, S.; RHODES, J.I.; LAMMERS, P.J. Conversion of waste cooking oil to biodiesel using ferric sulfate and supercritical methanol processes. **Fuel**, v. 89, p. 360–364, 2009.
- PILEIDIS, F.D., TITIRICI, M.M. Levulinic acid biorrefineries: new challenges for efficient utilization of biomass. **ChemSusChem**, v.9, p.562-582, 2016.
- PINTO, J.S.S; LANÇAS, F.M. Hydrolysis of corn oil using subcritical water. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.17, n. 1, p. 85-89, 2006.
- RAMOS, L. P.; KOTHE, V.; CESAR-OLIVEIRA, M. A. F.; MUNIZ-WYPYCH, A. S.; NAKAGAKI, S.; KRIEGER, N.; WYPYCH, F.; CORDEIRO, C. S. Matérias-Primas, Tecnologias de Produção e Propriedades Combustíveis. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 317-369, 2017.
- RAMOS, L.P. BRUGNAGO, R.J.; SILVA, F.R.; CORDEIRO, C.S.; WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais. **Química Nova**, v. 38, n. 1, p. 46-54, 2015.
- RAMOS, L.P.; SILVA, F.R.; MANGRICH, A.S.; CORDEIRO, C.S. Tecnologias de produção de biodiesel. **Revista Virtual de Química**, v. 3, n. 5, p. 385-405, 2011.
- RAMOS, L.P.; WILHELM, H.M. Current status of biodiesel development in Brazil. **Applied Biochemistry and Biotechnology**, v. 121-124, p. 807-819, 2005.
- RANUCCI, C.R.; COLPINI, L.M.S.; MONTEIRO, M.R.; KOTHE, V.; GASPARRINI, L.J.; ALVES, H.J. Preparation, characterization and stability of KF/Si-MCM-41 basic catalysts for application in soybean oil transesterification with methanol. **Journal of Environmental Chemical Engineering**, v. 3, n. 2, p. 703-707, 2015.
- REDDY, M.V.; REDDY, G.C.S.; KALLA, R.M.N; JEONG, Y.T. Chlorosulfonic acid supported diethylamine ionic liquid catalyzed green synthesis of novel 2-mercaptanaphthalen-1-yl)methyl)-3-hydroxy-5,5-dimethylcyclohex-2-enones under neat conditions. **RSC Advances**, v.5, p. 35267-35273, 2015.
- REINOSO, D.M.; DAMIANI, D.E.; TONETTO, G.M. Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium. **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 88-95, 2012.
- ROCHA JR., J.G.; MENDONÇA, A.D.M.; CAMPOS, D.A.R.; MAPELE, R.O.; BARRA, C.M.; BAUERFELDT, G.F.; TUBINO, M. Biodiesel synthesis: influence of alkaline catalysts in

- methanol-oil dispersion. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v.30, n.2, p. 342-349, 2019.
- RUSSO, V.; HROBAR, V.; MÄKI-ARVELA, P.; ERÄNEN, K.; SANDELIN, F.; DI SERIO, M.; SALMI, T. Kinetics and modelling of levulinic acid esterification in batch and continuous reactors. **Topics in Catalysis**, 2018.
- SANTOS, A.L.F.; MARTINS, D.U.; IHA, O.K.; RIBEIRO, R.A.M.; QUIRINO, R.L.; SUAREZ, P.A.Z. Agro-industrial residues as low-price feedstock for diesel-like fuel production by thermal cracking. **Bioresource Technology**, v. 101, n.15, p.6157-6162, 2010.
- SANTOS, K.C. **Produção de biodiesel via (trans)esterificação etílica supercrítica em reator contínuo**. 2018. 84f. Dissertação de mestrado – Universidade Federal do Paraná, 2018.
- SANTOS, P.R.S., VOLL, F.A.P., RAMOS, L.P., CORAZZA, M.L. Esterification of fatty acids with supercritical ethanol in a continuous tubular reactor. **The Journal of Supercritical Fluids**, v.126, p. 25-36, 2017.
- SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R. VARGAS, R.M. Transesterification of vegetable oils: a review. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, v. 9, n. 1, p. 199-210, 1998.
- SILVA, F.R. **Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres etílicos para a produção de biodiesel**. 2013. 112f. Tese de doutorado – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2013.
- SING, K. S. W.; EVERETT, D. H.; HAUL, R. A. W.; MOSCOU, L.; PIEROTTI, R. A.; ROUQUÉROL, J.; SIEMIENIEWSKA, T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. **Pure & Applied Chemistry**, v. 57, n. 4, p. 603-619, 1985.
- SOARES, D.; PINTO, A.F.; GONÇALVES, A.G.; MITCHELL, D.A.; KRIEKER, N. Biodiesel production from soybean soapstock acid oil by hydrolysis in subcritical water followed by lipase-catalyzed esterification using a fermented solid in a packed-bed reactor. **Biochemical Engineering Journal**, v. 81, p. 15-23, 2013.
- SU, W.; WEI, D. Improvement in biodiesel production from soapstock oil by one-stage lipase catalyzed methanolysis. **Energy Conversion and Management**, v. 88, p. 60-65, 2014.
- TANTIRUNGROTECHAI, J.; THANANUPAPPASAL, P.; YOOSUK, B.; VIRIYAEMPIKUL, N.; FAUNGNAWAKIJ, K. One-pot synthesis of calcium-incorporated MCM-41 as a solid base catalyst for transesterification of palm oil. **Catalysis Communications**, v. 16, p. 25-29, 2011.
- TSAI, Y.-T.; LIN, H.-M.; LEE, M.-J. Biodiesel production with continuous supercritical process: Non-catalytic transesterification and esterification with or without carbon dioxide. **Bioresource Technology**, v. 145, p. 362–369, 2013.
- VARTULLI, J. C.; ROTH, W. J.; KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E. The discovery of ExxonMobil's M41S family of mesoporous molecular sieves. **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 148, p. 53-72, 2004.
- VENTURI, P.; VENTURI, G. Analysis of energy comparison for crops in European agricultural systems. **Biomass & Bioenergy**, v.25, p. 235-255, 2003.

- WANG, Y.; DAI, L.; WANG, R.; FAN, L.; LIU, Y.; XIE, Q.; RUAN, R. Hydrocarbon fuel production from soapstock through fast microwave-assisted pyrolysis using microwave absorbent. **Journal of Analytical and Applied Pyrolysis**, v. 119, p. 251-258, 2016.
- WANG, Z-M.; LEE, J-S.; PARK, J-Y.; WU, C-Z.; YUAN, Z-H. Novel biodiesel production technology from soybean soapstock. **Korean Journal of Chemical Engineering**, v. 24, n. 6, p. 1027-1030, 2007.
- WAWRZY尼亚K, R.; WASIAK, W. Determination of acylglycerols in diesel oils by GC. **Toxicology Mechanisms and Methods**, v. 18, p. 531-536, 2008.
- YU, P.; LI, H.; SHEN, B. Soapstock utilized for producing biofuels by the delayed coking apparatus. **Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects**, v. 32, n.15, p.1460-1469, 2010.
- ZHENG, Z.; COX, M.; LI, B. Surface modification of hexagonal boron nitride nanomaterials: a review. **Journal of Materials Science**, v.53, p. 66-99, 2017.