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

ROSANA MARIA ALVES SABOYA

AVALIAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPOROSOS ÁCIDOS PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS LUBRIFICANTES A PARTIR DO ÁCIDO RICINOLÉICO

FORTALEZA

2016

ROSANA MARIA ALVES SABOYA

AVALIAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPOROSOS ÁCIDOS PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS LUBRIFICANTES A PARTIR DO ÁCIDO RICINOLÉICO

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

Orientador: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Jr.
Coorientadores: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna/Dr. Juan Antonio Cecilia Buenestado (Universidad de Málaga/Espanha).

FORTALEZA

2016

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

S122a Saboya, Rosana Maria Alves.
Avaliação e desenvolvimento de catalisadores nanoporosos ácidos para obtenção de ésteres sintéticos lubrificantes a partir do ácido ricinoléico / Rosana Maria Alves Saboya. – 2016.
145 f. : il. color.

Tese (doutorado) – Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Fortaleza, 2016.
Orientação: Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior.
Coorientação: Prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna.

1. Biolubrificante. 2. Ácido ricinoléico. 3. Catalisadores sólidos ácidos. I. Título.

CDD 660

ROSANA MARIA ALVES SABOYA

AVALIAÇÃO E DESENVOLVIMENTO DE CATALISADORES NANOPOROSOS ÁCIDOS PARA OBTENÇÃO DE ÉSTERES SINTÉTICOS LUBRIFICANTES A PARTIR DO ÁCIDO RICINOLÉICO

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

Aprovada em: 04/04/2016.

BANCA EXAMINADORA

_____
Prof. Dr. Célio Loureiro Cavalcante Júnior (Orientador)
Universidade Federal do Ceará (UFC)

_____
Prof. Dr. Rinaldo dos Santos Araújo
Instituto Federal do Ceará (IFCE)

_____
Prof. Dr. Enrique Rodríguez-Castellón
Universidad de Málaga (UMA)

_____
Dr. Manuel López-Granados
Instituto de Catálisis y Petroleoquímica (ICP/CSIC)

_____
Dr. José André Cavalcanti da Silva
CENPES/PETROBRAS

À minha família e em especial, ao meu maior tesouro, minha filha **Brenda Alves Feijó**.

AGRADECIMENTOS

À DEUS e a Nossa Senhora de Fátima, que nunca me desampararam nessa caminhada, dando-me força e saúde para seguir superando as dificuldades.

Ao meu orientador Prof. Dr. Célio L. Cavalcante Jr. que, desde a graduação, acompanhou-me no processo de conhecimento, propiciando o meu primeiro contato com a pesquisa. Gostaria de agradecer toda a oportunidade que me foi dada e a confiança depositada no meu trabalho.

Aos meus coorientadores prof. Dr. Francisco Murilo Tavares de Luna e Dr. Juan Antonio Cecilia Buenestado, pelos ensinamentos contínuos e por tantas horas a min dedicadas e, sobretudo pela amizade.

Ao prof. Dr. Enrique Rodríguez-Castellón e ao pesquisador Dr. Manuel López-Granados por me receberem tão bem durante minha estância em seus laboratórios.

À minha filha Brenda Alves Feijó, por toda a paciência e compreensão ao longo desse trabalho. Sem seu amor e carinho tudo seria mais difícil.

À minha mãe Maria Neide Alves Saboya e tia Maria Leide Alves Barbosa, que são as responsáveis por tudo que conquistei até hoje. Sem o amor e apoio delas nada seria possível.

Aos meus irmãos Rosângela Maria Alves Saboya e Luciano Ricardo Alves Saboya, pela amizade e companheirismo.

As minha amigas Ada Sanders, Socorro Vale, Darlane Freitas, Andrea Girão, Solange Quintella, Grace Kelly e Janelene Eloi, por encherem minha vida de alegria.

À todos os membros do Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção – GPSA.

Ao CNPq e a CAPES pelo apoio financeiro.

“Aprender é a única coisa de que a mente nunca se cansa, nunca tem medo e nunca se arrepende.”

(Leonardo da Vinci)

RESUMO

Atualmente, o mercado nacional de lubrificantes acabados e óleos básicos vêm acompanhando a tendência mundial de aumento de demanda por produtos oriundos de fontes renováveis e por produtos de maior qualidade, os biolubrificantes. Ésteres sintéticos formam um grande grupo de produtos, que podem ser tanto de origem petroquímica como oleoquímica. Devido ao grande interesse em produtos ambientalmente corretos, ésteres sintéticos obtidos a partir de óleos vegetais tem recebido uma atenção especial. Entretanto, esta matéria-prima pode competir com a cadeia da indústria de alimentos. Este fato tem gerado grandes esforços no desenvolvimento de produtos a partir de fontes que não interfiram no setor alimentício. Nesse sentido, a partir da mamona é obtido um dos óleos não comestíveis mais importantes. O grande interesse neste óleo também é atribuído ao elevado teor de ácido ricinoléico (≈ 90 %). O ácido ricinoléico tem sido relatado na literatura como matéria-prima na reação de esterificação visando à produção de biodiesel, utilizando alcoóis de cadeia curta na presença de ácidos minerais, tais como H_2SO_4. Entretanto, o uso de alcoóis com C8 a C14 é mais interessante para a produção de ésteres quando o intuito é sua aplicação como lubrificante. Nesse estudo, avaliou-se a reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol com vários catalisadores sólidos ácidos. Concentrando-se na síntese de catalisadores a partir de dois tipos de suporte: a argila porosa heteroestruturada PCH e a sílica mesoporosa SBA-15. Testes comparativos também foram realizados com várias resinas de troca iônica. Foi sintetizada uma série de catalisadores de WO_3 suportados na argila PCH com diferentes teores de zircônio em seus pilares. Os catalisadores com teor de WO_3 de 20 % em peso e uma razão molar Si/Zr = 15 nos pilares exibiram os valores mais elevados de conversão, 60 e 91 % após 8 e 24 h, respectivamente. A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada por diferentes rotas e foi utilizada como suporte na preparação de catalisadores de Nb_2O_5. O catalisador preparado pelo método hidrotérmico com teor de Nb_2O_5 de 12 % em peso, exibiu o valor mais elevado de conversão, 80 % após 8 h. Dentre as resinas avaliadas, a Amberlite-15 foi a que apresentou o melhor desempenho catalítico em termos de conversão do ácido ricinoléico. As resinas foram bastante ativas na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol. Tal atividade pode estar relacionada a uma pequena contribuição homogênea devido à lixiviação dos grupos sulfônicos no meio reacional.

Palavras-chave: Biolubrificante. Ácido ricinoléico. Catalisadores sólidos ácidos.

ABSTRACT

Currently, the domestic market of basestock oils and finished lubricants has accompanied the world increasing demand for lubricants obtained from renewable sources and higher quality products, bio-lubricants. Synthetic esters form a large group of products, which can be either from petrochemical or oleochemical origin. Due to the wide interest in environmentally friendly products, synthetic esters derived from vegetable oils have received special attention. However, this raw material can compete with the chain of the food industry. This fact has generated great efforts in the development of products from sources that do not interfere in the food industry. In this sense, from the castor bean is obtained one of the most important non-edible oils. The great interest in this oil is also attributed to the high ricinoleic acid content (≈ 90 %). The ricinoleic acid has been reported in the literature as the feedstock to esterification reaction for biodiesel production using short chain alcohols in the presence of mineral acids such as H_2SO_4. However, the use of alcohols with C8 to C14 is more interesting for the production of esters when the aim is its use as lubricant. In this study the esterification reaction of ricinoleic acid with 2-ethylhexanol with various solid acid catalysts was evaluated. This study focused on synthesis of acid catalysts using two types of support: mesoporous silica SBA-15 and porous clay heterostructures (PCH). Comparative studies were also carried out for commercial catalysts such as ion-exchange resins. It has been synthesized a set of WO_3 based catalysts supported on porous clay heterostructured with different zirconium contents in their pillars. The catalysts with a tungsten content of 20 wt.% and a molar ratio Si/Zr = 15 in the pillars exhibited the highest conversion, reaching a conversion value close to 60 and 91 % after 8 and 24 h, respectively. SBA-15 silica synthesized by different procedures was used as catalytic support in the preparation Nb_2O_5 catalyst. The catalyst prepared by hydrothermal method with niobium oxide content of 12 wt.% exhibited the highest conversion, reaching a conversion value 80 % after 8 h. Among the evaluated resins, Amberlite-15 showed the best catalytic performance in terms of conversion of ricinoleic acid. The resins were quite active in the reaction of esterification of ricinoleic acid with 2-ethyl-1-hexanol. Such activity may be related to a homogeneous small contribution due to leaching of sulfonic acid groups in the reaction medium.

Keywords: Biolubricant. Ricinoleic acid. Solid acid catalysts.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura da composição dos óleos básicos minerais 28

Figura 2 – Estrutura do ácido ricinoléico 39

Figura 3 – Representação esquemática da SBA-15 sintetizada em diferentes temperaturas de envelhecimento: (A) entre 35 e 60 ºC – há presença de microporos e nenhuma conexão entre os mesoporos; (B) aproximadamente 100 ºC - há presença de microporos e conexão entre os mesoporos; (C) 130 ºC – não há presença de microporos, mas há conexão entre os poros 47

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita 48

Figura 5 – Esquema de formação das argilas porosas heteroestruturadas – PCH 50

Figura 6 – Fluxograma geral de síntese da Si-PCH 53

Figura 7 – Esquema representativo do sistema usado para o estudo da reação de esterificação do ácido ricinoléico 66

Figura 8 – Difratograma de raios-X da bentonita natural (identificação minerológica) ... 69

Figura 9 – Difratogramas de raios-X da bentonita natural e dos suportes Si-PCH e Zr**x**-PCH de baixo ângulo (2-10º) (A) e alto ângulo (10-70º) (B) 70

Figura 10 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores de WO_3 com diferentes razões molares Si/Zr e 20 % em peso WO_3 (A) e diferentes quantidades de WO_3 e razão molar Si/Zr (B) calcinados a 700 ºC 72

Figura 11 – Espectros Raman dos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W 74

Figura 12 – Espectros de absorção no UV-vis por reflectância difusa dos catalisadores: (A) Si-PCH-20W e Zrx-PCH-20 W; (B) Zr15-PCH-yW 75

Figura 13 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC dos suportes Si-PCH e dos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W 77

Figura 14 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC dos catalisadores Zr15-PCH-**y**W 78

Figura 15 – Espectros de XPS na região do Zr 3*d* para os catalisadores: (A) Zr**x**-PCH-20W; (B) Zr15-PCH-**y**W 82

Figura 16 – Espectros de XPS na região do W 4*f* para os catalisadores: (A) Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W; (B) Zr15-PCH-**y**W 83

Figura 17 – Conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH utilizando diferentes razões molares Ricino:2-EH. Condições reacionais: catalisador Zr10-PCH-20W; T= 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; tempo = 24 h 86

Figura 18 – Influência da temperatura da reação sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: catalisador Zr10-PCH-20W; razão molar Ricino:2-EH = 1:2; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 87

Figura 19 – Influência do teor de zircônio nos catalisadores Zr**x**-PCH-20W na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 89

Figura 20 – Influência do teor de tungstênio nos catalisadores Zr15-PCH-**y**W na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 90

Figura 21 – Difratogramas de raios-X a baixo ângulo dos três suportes de SBA-15 e da sílica comercial 92

Figura 22 – Difratogramas de raios-X a baixo ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes (A) e diferentes quantidades de Nb_2O_5 (B) 93

Figura 23 – Difratogramas de raios-X a alto ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes (A) e diferentes quantidades de Nb_2O_5 (B) 95

Figura 24 – Espectros Raman dos catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes de SBA-15 96

Figura 25 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC dos suportes e catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 suportados em: sílica comercial (A); SBATA (B); SBAHT (C); SBA-15HT-TMB (D) 97

Figura 26 – Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidos pelo método DFT dos suportes (A) e catalisadores de Nb_2O_5 (B) 99

Figura 27 – Influência do diâmetro do poro do suporte nos catalisadores de Nb_2O_5 na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 103

Figura 28 – Influência do teor de Nb_2O_5 na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 104

Figura 29 – Estudo de reutilização da SBAHT-12Nb na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T= 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; 8 h de reação 105

Figura 30 – Micrografias de MEV das resinas catiônicas: (A) Amberlite-15 (1mm); (B) Dowex 50W-X8 (1mm); (C) Purolite CT275DR (1mm); (D) Amberlite-15-u (1mm); (E) Dowex 50W-X8-u (1mm); (F) Purolite CT275DR-u (1mm); (G) Amberlite-15-u (alta resolução - 0,2 mm); (H) Dowex 50W-X8-u (alta resolução - 0,2 mm); (I) Purolite CT275DR-u (alta resolução - 0,2 mm) 108

Figura 31 – Curvas TG das três resinas estudadas 110

Figura 32 – Espectros de FTIR na faixa de 4000-400 cm^{-1} das resinas Amberlite-15 Purolite CT275DR e Dowex 50W-X8 111

Figura 33 – Conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH utilizando diferentes resinas como catalisador. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 115

Figura 34 – Influência da temperatura de reação sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico 116

Figura 35 – Influência da carga de Amberlite-15 sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 80 ºC 117

Figura 36 – Capacidade de troca catiônica das resinas fresca, usada e usada na presença de água 118

Figura 37 – Teor de enxofre medido por análise elementar de CHNS das resinas fresca, usada e usada na presença de água 119

Figura 38 – Espectros de FTIR na faixa de 4000-400 cm^{-1} da Amberlite-15 fresca e usada (A) e Dowex 50W-X8 e Purolite CT275DR fresca e usada (B) 120

Figura 39 – Estudo de reutilização da Amberlite-15 na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T= 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; 4 h de reação 123

Figura 40 – Espectro de RMN ^{1}H do ácido ricinoléico obtido da empresa Miracema Nuodex 125

Figura 41 – Espectro de RMN ^{1}H do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico (Miracema) com 2-etil-1-hexanol utilizando a resina Amberlite-15 como catalisador 126

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Principais propriedades dos três tipos de óleos básicos minerais 29

Tabela 2 – Classificação API para os óleos básicos 31

Tabela 3 – Classificação ISO para lubrificantes, óleos industriais e produtos correlatos 32

Tabela 4 – Classificação SAE J300 33

Tabela 5 – Óleos básicos lubrificantes comercializados no Brasil 34

Tabela 6 – Especificação dos óleos lubrificantes básicos naftênicos 35

Tabela 7 – Especificação dos óleos básicos lubrificantes parafínicos 36

Tabela 8 – Revisão dos catalisadores utilizados na produção de biolubrificantes a partir da esterificação de ácidos graxos 41

Tabela 9 – Reagentes comerciais empregados na síntese dos suportes e catalisadores . 51

Tabela 10 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese dos materiais Zr**x**-PCH 54

Tabela 11 – Técnicas de caracterização físico-química empregadas para cada catalisador 57

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos do ácido ricinoléico (Miracema-Nuodex) 68

Tabela 13 – Tamanho médios dos cristais de WO_3 e ZrO_2 determinado pela Equação de Williamson-Hall 73

Tabela 14 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores preparados a partir da PCH 79

Tabela 15 – Propriedades ácidas dos suportes e catalisadores preparados a partir da PCH 81

Tabela 16 – Parâmetros de XPS para os catalisadores Si-PCH-20W, Zr**x**-PCH-20W e Zr15-PCH-**y**W 84

Tabela 17 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores de Nb_2O_5 101

Tabela 18 – Propriedades ácidas dos catalisadores de Nb_2O_5 suportados em SBA-15 102

Tabela 19 – Conversão, área superficial específica, diâmetro e volume total de poros dos catalisadores de Nb_2O_5 suportados em SBA-15 após 8 h de reação 103

Tabela 20 – Propriedades físico-químicas das resinas Dowex 50W-X8, Amberlite-15 e Purolite CT275DR 107

Tabela 21 – Parâmetros de XPS das resinas frescas e usadas 112

Tabela 22 – Resultados da análise elementar de CNHS das resinas 114

Tabela 23 – Resultados da análise elementar de CNHS das resinas frescas e usadas 121

Tabela 24 – Propriedades físico-químicas do ricinoleato de 2-etilhexila 124

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AOCS	Do inglês: *American Oil Chemists Society*
API	Do inglês: *American Petroleum Institut*
ASTM	Do inglês: *American Society for Testing and Materials*
C8	Cadeia carbônica com 8 átomos
C14	Cadeia carbônica com 14 átomos
$CDCl_3$	Diclorometano Deuterado
CMA	Do inglês: *Chemical Manufactures Association*
DFT	Do inglês: *Density Funstional Theory*
EN	Norma Europeia
GPSA	Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção
HDTMAB	Hexadeciltrimetilamônio
IAT	Índice de acidez total
ISO	Do inglês: *International Organization of Standartization*
IUPAC	Do inglês: *International Union of Pure and Applied Chemistry*
IV	Índice de viscosidade
MCM	Do inglês: *Mobil Composition of Matter*
MM	Massa molar
NPL	Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes
P123	Copolímero tribloco $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$
PAO	Polialfaolefinas
PCH	Do inglês: *Porous Clay Heterostructures*
P&D	Pesquisa e Desenvolvimento
PILC	Do inglês: *Pillared Clay*
PIO	Poliolefinas internas
PTSA	p-toluenossulfônico
RMN ^1H	Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio
SAE	Do inglês: *Society of Automotive Engineers*
SBA	Do inglês: *Santa Barbara Amorphous*
SCai	Do espanhol: *Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación*
TEOS	Tetraetilortosilicato
TMB	1,3,5 – Trimetilbenzeno

UV	Ultravioleta
vis	visível

SUMÁRIO

1	**INTRODUÇÃO**	20
1.1	**Objetivos**	23
1.1.1	***Objetivos específicos***	24
1.2	**Estrutura da tese**	24
2	**FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA**	26
2.1	**Aspectos gerais dos lubrificantes**	26
2.1.1	***Óleos lubrificantes***	26
2.1.1.1	*Classificação e tipos de óleos básicos*	28
2.2	**Biolubrificantes**	37
2.2.1	***O óleo de mamona e seus derivados***	38
2.2.2	***Rotas de produção***	40
2.2.3	***Catalisadores***	40
2.2.4	***Propriedades físico-químicas***	43
2.3	**Catalisadores sólidos ácidos**	44
2.3.1	***Sílica mesoporosa SBA-15***	44
2.3.1.1	*Modificação do tamanho do poro*	46
2.3.2	***Argilas***	47
2.3.2.1	*Argila porosa heteroestruturada (PCH)*	49
3	**PARTE EXPERIMENTAL**	51
3.1	**Preparação dos suportes e catalisadores**	51
3.1.1	***Materiais***	51
3.1.2	***Catalisadores de WO_3 suportado em argila porosa heteroestruturada (PCH) com pilares de Si-Zr***	52
3.1.2.1	*Síntese de materiais Si-PCH*	52
3.1.2.2	*Síntese de materiais Zr-PCH*	54
3.1.2.3	*Impregnação com WO_3*	54
3.1.3	***Catalisadores de Nb_2O_5 suportado em sílica mesoporosa SBA-15***	54
3.1.3.1	*Síntese da sílica mesoporosa SBA-15*	55
3.1.3.2	*Impregnação com Nb_2O_3*	56
3.2	**Resinas de troca iônica**	56
3.3	**Técnicas de caracterização dos catalisadores**	56

3.3.1 ***Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre*** 57
3.3.2 ***Termogravimetria*** 57
3.3.3 ***Difração de raios-X*** 58
3.3.4 ***Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C*** 58
3.3.5 ***Espectroscopia de absorção no UV-visível por reflectância difusa*** 60
3.3.6 ***Espectroscopia Raman*** 60
3.3.7 ***Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier*** 60
3.3.8 ***Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X*** 61
3.3.9 ***Microscopia eletrônica de varredura*** 61
3.3.10 ***Método de titulação ácido-base*** 61
3.3.11 ***Dessorção de amônia à temperatura programada*** 61
3.3.12 ***Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado*** 62
3.4 **Metodologias analíticas para caracterização da matéria-prima e do produto** 62
3.4.1 ***Índice de iodo*** 62
3.4.2 ***Teor de água*** 63
3.4.3 ***Massa específica*** 64
3.4.4 ***Viscosidade*** 64
3.4.5 ***Índice de viscosidade*** 64
3.4.6 ***Ponto de fluidez*** 64
3.5 **Testes catalíticos** 64
3.5.1 ***Materiais*** 64
3.5.2 ***Esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol*** 65
3.5.3 ***Determinação da acidez e conversão do ácido ricinoléico*** 66
3.6 **Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio** 67
4 **RESULTADOS E DISCUSSÃO** 68
4.1 **Caracterização do ácido ricinoléico** 68
4.2 **Catalisadores de WO_3 suportado em argila porosa heteroestruturada (PCH) com pilares de Si-Zr** 68
4.2.1 ***Caracterização dos catalisadores*** 68
4.2.1.1 *Difração de raios-X* 68
4.2.1.2 *Espectroscopia Raman* 74
4.2.1.3 *Espectroscopia no UV-vis por reflectância difusa* 75

4.2.1.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC 76
4.2.1.5 Dessorção de amônia à temperatura programada 79
4.2.1.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X 81
4.2.2 Atividade catalítica 85
4.2.2.1 Influência da razão molar entre os reagentes 85
4.2.2.2 Influência da temperatura da reação 86
4.2.2.3 Influência do teor de zircônio 87
4.2.2.4 Influência do teor de WO_3 90
4.2.2.5 Lixiviação 90
4.2.2.6 Reutilização do catalisador 91
4.2.3 Conclusões parciais 91
4.3 Catalisadores de Nb_2O_5 suportado em sílica mesoporosa SBA-15 92
4.3.1 Caracterização dos catalisadores 92
4.3.1.1 Difração de raios-X 92
4.3.1.2 Espectroscopia Raman 96
4.3.1.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC 97
4.3.1.4 Dessorção de amônia à temperatura programada 101
4.3.2 Atividade catalítica 102
4.3.2.1 Influência do tamanho de poro do suporte 102
4.3.2.2 Influência do teor de Nb_2O_5 104
4.3.2.3 Reutilização e lixiviação do catalisador 105
4.3.3 Conclusões parciais 106
4.4 Resinas de troca iônica 107
4.4.1 Caracterização dos catalisadores 107
4.4.1.1 Propriedades físico-química das resinas 107
4.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura 108
4.4.1.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC 109
4.4.1.4 Termogravimetria 110
4.4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier 111
4.4.1.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X 112
4.4.1.7 Titulação ácido-base 113
4.4.1.8 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre 114
4.4.2 Atividade catalítica 114

4.4.2.1 *Comparação de diferentes resinas de troca iônica* 114
4.4.2.2 *Influência da temperatura de reação* 116
4.4.2.3 *Influência da quantidade de catalisador* 117
4.4.2.4 *Influência da H_2O no meio reacional* 118
4.4.2.5 *Caracterização das resinas após uso* 119
4.4.2.6 *Reutilização das resinas* 122
4.4.3 ***Conclusões parciais*** 123
4.5 **Caracterização físico-química do produto** 124
4.6 **Caracterização do estrutural do produto** 124
5 **CONSIDERAÇÕES FINAIS** 127
6 **REFERÊNCIAS** 128
APÊNDICE A – ESPECTROS DE RMN ^{1}H 141
APÊNDICE B – TRABALHOS PUBLICADOS 144

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, o mercado nacional de lubrificantes acabados e óleos básicos vêm acompanhando a tendência mundial de aumento de demanda por produtos obtidos a partir de fontes renováveis e por produtos de maior qualidade, os biolubrificantes. O aumento da demanda por lubrificantes biodegradáveis está relacionado à evolução da legislação ambiental brasileira, com regras mais restritivas para minimização do impacto causado pelo descarte inadequado no meio ambiente. Espera-se também com a utilização dos biolubrificantes reduzir o custo relacionado à destinação adequada dos óleos lubrificantes minerais. Já a tendência por lubrificantes de maior qualidade é resultado, principalmente, do desenvolvimento tecnológico. Novos equipamentos demandam lubrificantes de maior qualidade para garantir a proteção dos mesmos contra, por exemplo, superaquecimento e desgaste excessivo das peças, em novas condições de operação (BAIN E COMPANY, 2014; SINDICOM, 2015; PETROBRAS, 2015).

A utilização de biolubrificante no Brasil e no mundo ainda é muito pequena, porém a tendência é de crescimento, e depende de investimento em P&D. Os biolubrificantes possuem maior qualidade, maior vida útil em relação aos minerais, além das várias vantagens ambientais, mas o elevado custo dos óleos sintéticos de base renovável em comparação com os minerais impede um crescimento mais acelerado. Falta, no entanto, uma rota tecnológica capaz de produzir óleos básicos renováveis a custos competitivos e no volume necessário para ter maior representatividade no mercado nacional. Preços mais competitivos podem ser conseguidos quando houver um aumento de escala, que depende diretamente da segurança no suprimento de sua principal matéria-prima, os óleos vegetais. O Brasil se encontra em posição bastante privilegiada em relação a esse tema, pelo fato de ter um dos maiores potenciais de matérias-primas renováveis do planeta; pela grande extensão de terras cultiváveis; pelo clima favorável; pela variada disponibilidade de oleaginosas; e detenção de tecnologia empregada à lavoura (BAIN & COMPANY, 2014). De acordo com a PETROBRAS (2015), entre as matérias-primas nacionais de maior interesse atualmente para a produção de biolubrificantes está a mamona, o pinhão manso, a soja, a glicerina e o óleo de algas.

No Brasil, o óleo de mamona é considerado uma matéria-prima estratégica visto que, além do seu potencial químico e energético (AZEVEDO E BELTRÃO, 2007), tem grande importância social por empregar mão de obra de pequenos agricultores, favorecendo a agricultura familiar. Entretanto, encontrou alguns entraves na produção de biodiesel em virtude, principalmente, do elevado preço do óleo. Atualmente grande parte da produção

nacional é exportada e empregada como matéria-prima de produtos de maior valor agregado.

O óleo de mamona apresenta algumas características peculiares em relação aos demais óleos vegetais, sendo um dos poucos óleos vegetais naturalmente hidroxilado. A presença da hidroxila na sua estrutura faz deste óleo o único solúvel em álcool a baixa temperatura, sendo o mais viscoso e denso de todos os óleos, além de ser composto quase que exclusivamente por um único ácido graxo, o ácido ricinoléico. Vale ressaltar que este óleo não é comestível, tornando-o assim uma fonte em potencial de matéria-prima para a produção de biolubrificante (OGUNNIYI, 2006; AZEVEDO E BELTRÃO, 2007; SINGH, 2011).

Os óleos vegetais em geral apresentam baixa estabilidade térmica e oxidativa, por isso seu uso direto é limitado a aplicações com baixo estresse térmico. A baixa estabilidade oxidativa indica que o óleo vai se oxidar rapidamente durante o uso, se não tratado, tornando-se espesso e polimerizando-se a uma consistência semelhante a do plástico. Esse fato pode modificar as propriedades do produto, inviabilizando seu uso. Entretanto, essas propriedades podem ser melhoradas a partir de modificações químicas nos óleos vegetais (MOBARAK et al.,2014; WAGNER; LUTHER; MANG, 2001).

Nos últimos anos a síntese de oleoquímicos com características apropriadas para o setor de lubrificantes tem recebido uma atenção especial. Alguns autores têm reportado a obtenção de óleos básicos biodegradáveis, a partir da modificação química de óleos vegetais ou ácidos graxos com alcoóis de cadeia linear ou ramificada e polióis (WAGNER; LUTHER; MANG, 2001; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; HAMID et al., 2012; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Reações de esterificação têm sido largamente aplicadas na produção de biodiesel utilizando alcoóis de cadeia curta, como o metanol e etanol (MA; HANNA, 1999; SRIVASTAVA; PRASAD, 2000; GERPEN, 2005; MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; OLIVEIRA et al., 2010; LUCENA et al., 2011). Entretanto, o uso de alcoóis com C8 a C14 é mais interessante para a produção de ésteres quando o intuito é sua aplicação como lubrificante (RUDNICK, 2006).

A reação de esterificação de ácidos graxos com alcoóis de cadeia longa (≥ C8) para a obtenção de ésteres lubrificantes tem empregado bastante as catálises homogênea e enzimática (LUNA et al., 2015; CHOWDHURY et al., 2014; KULKARNI et al., 2013; SALIH et al., 2013; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012 a e b; SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2012; SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2011), sendo poucos os estudos do emprego de catalisadores sólidos ácidos na literatura. A maioria dos estudos aplicando catalisadores sólidos ácidos na esterificação de ácidos graxos tem concentrados seus esforços na utilização de alcoóis de cadeia curta, para explorar sua aplicação como biodiesel, faltando estudos mais

detalhados para a aplicação como biolubrificantes (OH et al., 2013). O uso de catalisadores sólidos ácidos é uma alternativa ao tradicional catalisador homogêneo, podendo minimizar o dano ambiental potencialmente ocasionado pelo processo utilizando o meio homogêneo. Na catálise heterogênea os catalisadores não são consumidos ou dissolvidos no meio reacional, sendo mais facilmente separados do produto. Como resultado, o produto final não contem resíduos do catalisador, possibilitando seu reaproveitamento, além de ser mais ambientalmente correto, por não haver necessidade de tratamento com água após a separação do catalisador. O uso desses catalisadores ainda permite uma redução dos problemas de corrosão ocasionados pelo meio homogêneo quando são utilizados ácidos minerais fortes como catalisadores.

A síntese de materiais de estruturas mesoporosas com canais abertos e ajustáveis tem atraído a atenção de muitos pesquisadores por causa de suas aplicações como peneiras moleculares e catalisadores (SHRIVER E ATKINS, 2008). Na tentativa de produzir materiais com grandes diâmetros de poros e permitir que moléculas volumosas possam ser adsorvidas na estrutura inorgânica desses materiais, muitos pesquisadores têm voltado seus estudos para o desenvolvimento de catalisadores a partir de materiais mesoporosos e por estruturas produzidas por pilarização, usando agentes direcionadores na síntese desses materiais porosos.

Este estudo concentrou-se na síntese de catalisadores a partir de dois tipos de suportes: a argila porosa heteroestruturada, conhecida pela sigla PCH (*Porous Clay Heterostructures*) e a sílica mesoporosa SBA-15.

As argilas pilarizadas também conhecidas pela sigla PILCs (*Pillared Clay*) são uma reconhecida família de materiais que possuem micro- e mesoporosidade, obtida através da introdução de polioxicátion que expande o espaço interlamelar da argila produzindo assim materiais com porosidade permanente. Em 1995, Galarneau et al. aplicaram a tecnologia de preparação da sílica mesoporosa MCM e da PILCs para a produção de um novo material de poros grandes, denotado de argila porosa heteroestruturada. As PCHs apresentam elevada área superficial, porosidade ajustável e maior estabilidade térmica e hidrotérmica do que as PILCs proporcionando excelentes propriedades para serem utilizadas como suporte catalítico ou adsorvente. Além disso, a presença de elevada área superficial, combinada com a micro-, meso- e macroporosidade das PCHs, torna-as adequadas para acomodar moléculas grandes, tais como os triglicerídeos e ácidos graxos. A incorporação de heteroátomos na estrutura das PCHs, tais como Al (ZHOU et al., 2004), Ti (CHMIELARZ et al., 2009) ou Zr (CECILIA; GARCÍA-SANCHO; FRANCO, 2013) proporcionam acidez, melhoram a estabilidade

térmica, bem como o comportamento catalítico destes materiais. Neste trabalho, foi estudada a influência do teor de Zr na estrutura das PCHs, bem como a incorporação de uma segunda fase ativa ácida, WO_3, com a finalidade de se avaliar o efeito sinérgico entre ZrO_2-WO_3, que tem sido amplamente discutido na literatura em reações de esterificação (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010; SANTOS et al., 2015).

A SBA-15 é uma sílica mesoporosa altamente ordenada que tem uma estrutura de poros paralelos com arranjo hexagonal altamente ordenado, com presença de micro- e mesoporosidade e paredes de sílica relativamente espessas. Neste trabalho a SBA-15 foi sintetizada pelo método sol-gel, modificando a temperatura de envelhecimento. A temperatura de envelhecimento influencia na formação dos microporos, na conexão dos mesoporos e no tamanho dos poros do material. Em seguida, estudou-se a influência da adição do agente expansor de poros, 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), durante a síntese da SBA-15. A SBA-15 é inerte em reações catalíticas devido à ausência de heteroátomos que proporcionem a presença de sítios ativos. Dessa forma a incorporação de heteroátomos ao material é essencial para sua aplicação como catalisador. A impregnação de heteroátomos na SBA-15 foi realizada pelo método pós-síntese, a partir da impregnação incipiente. Foi avaliada a atividade catalítica de catalisadores de Nb_2O_5 suportados na SBA-15 com diferentes diâmetros de poros.

Nesse trabalho, também se avaliou o emprego de resinas de troca iônica como catalisador heterogêneo na produção de ésteres sintéticos biolubrificantes. As resinas de troca iônica têm demonstrado um grande potencial em diferentes reações em fase líquida catalisadas por ácidos, como a esterificação de ácidos graxos, devido a sua elevada acidez, versatilidade química e estabilidade mecânica. (BOFFITO et al., 2013; KUZMINSKA; BACKOV; GAIGNEAUX, 2015). As resinas foram caracterizadas antes e após o uso na reação, com o objetivo de avaliar potenciais mudanças ocorridas, além de avaliar a lixiviação da fase ativa, que poderiam explicar tanto a desativação dos catalisadores durante os ciclos de reação, ou ainda justificar parcialmente a atividade catalítica.

1.1 Objetivos

Este estudo teve como objetivo ampliar o conhecimento sobre o uso de catalisadores heterogêneos em uma das principais reações empregadas na obtenção de moléculas biolubrificantes que vem sendo desenvolvida no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Professor Ícaro de Sousa Moreira (NPL), laboratório que integra o Grupo de Pesquisa em Separações por Adsorção (GPSA) da Universidade Federal do Ceará.

Dessa forma, o objetivo geral deste estudo foi avaliar e desenvolver catalisadores sólidos ácidos ativos, seletivos e estáveis para a obtenção de ésteres sintéticos lubrificantes a partir do ácido ricinoléico.

1.1.1 Objetivos específicos

Para atingir o objetivo geral foram propostos os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar e caracterizar catalisadores de trióxido de tungstênio suportados em argilas porosas heteroestruturadas com pilares de Si-Zr, usando o método de impregnação incipiente;
- Sintetizar e caracterizar catalisadores de óxido de nióbio pelo método de impregnação incipiente, suportados em sílica mesoporosa SBA-15 preparada pelo método sol-gel, modificando a temperatura de envelhecimento. Também foi avaliada a utilização do TMB como agente expansor de poros;
- Avaliar os catalisadores sintetizados na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol;
- Avaliar a atividade catalítica de resinas de troca iônica na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol;
- Caracterizar as resinas antes e após a reação;
- Estudar a influência de diversas variáveis de processo como: temperatura; tempo; quantidade de reagentes; quantidade de catalisador, na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol;
- Estudar a lixiviação dos catalisadores por ciclos de reutilização.

1.2 Estrutura da tese

Esta tese está dividida em seis capítulos e dois apêndices, sendo que o primeiro capítulo foi destinado à motivação e aos objetivos gerais e específicos do trabalho. No segundo capítulo foi realizada uma fundamentação teórica sobre os principais temas abordados no trabalho. O terceiro capítulo trata da parte experimental, onde foram descritos a preparação dos suportes e dos catalisadores, bem como de todos os materiais e equipamentos utilizados. Neste capítulo também foram descritas as metodologias de caracterização dos

catalisadores, das matérias-primas e de análise dos produtos da reação, além dos testes catalíticos. Os resultados obtidos e suas discussões estão apresentados no quarto capítulo. A conclusão parcial da aplicação de cada catalisador avaliado também foi apresentada no quarto capítulo. Por fim, as considerações finais e referências do trabalho estão descritas no quinto e sexto capítulos, respectivamente. No apêndice A estão apresentados alguns espectros de RMN ^{1}H do produto da reação, e no apêndice B encontram-se descritas às publicações obtidas ao longo deste trabalho.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

Neste capítulo serão abordados os principais temas relacionados ao trabalho desenvolvido, iniciando-se com os aspectos gerais dos lubrificantes. Em seguida, serão apresentadas as matérias-primas, rotas de produção, catalisadores e propriedades dos biolubrificantes. Por fim, serão comentados a preparação de catalisadores sólidos ácidos a partir da sílica mesoporosa SBA-15 e da argila porosa heteroestruturadas - PCH.

2.1 Aspectos gerais dos lubrificantes

Lubrificantes são substâncias utilizadas com a finalidade de reduzir o atrito e o desgaste entre duas superfícies em movimento relativo. Eles também devem permitir a remoção do calor e a suspensão de contaminantes, propiciando o controle da temperatura e a limpeza dos equipamentos, respectivamente. Além das aplicações mais importantes em motores de combustão interna, engrenagens industriais e automotivas, compressores, turbinas e sistemas hidráulicos, existem ainda diversas aplicações que demandam lubrificantes especialmente desenvolvidos, incluindo aplicações medicinais e alimentícias (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

Quanto ao estado físico, os lubrificantes podem ser classificados em sólidos como a grafita, semissólidos como as graxas e líquidos como os óleos em geral. Contudo, os lubrificantes líquidos, também conhecidos como óleos lubrificantes, são os mais utilizados, por atenderem as necessidades da maioria das aplicações (MOBARAK et al., 2014). Nessa tese de doutorado abordaremos apenas os lubrificantes líquidos.

2.1.1 Óleos lubrificantes

O óleo lubrificante acabado é aquele que está pronto para ser utilizado para a finalidade para o qual foi elaborado. São formulados a partir da mistura de óleos básicos e aditivos, cuja finalidade é conferir ao lubrificante acabado propriedades que o óleo básico em si não possui. Em termos de volume, o óleo básico é o componente mais importante do lubrificante, constituindo cerca de 80 % ou mais na sua composição.

Antes do século XIX, uma das principais classes de lubrificantes utilizadas eram ésteres naturais presentes nas gorduras animais e óleos vegetais. Com o desenvolvimento industrial e o aperfeiçoamento da maquinaria, houve a necessidade da substituição dos óleos

vegetais pelos óleos minerais. Existem ainda algumas aplicações onde os requisitos de desempenho não podem ser atendidos pelo óleo mineral, sendo necessário o desenvolvimento de produtos sintéticos, isto é, obtidos por reação química (MOURA; CARRETEIRO, 1981; CARRETEIRO; BELMIRO, 2006; RUDNICK, 2006; MOBARAK et al., 2014).

Os óleos lubrificantes recebem as classificações de minerais, sintéticos ou graxos, quando são constituídos por óleos básicos minerais, sintéticos ou graxos, respectivamente. Os óleos minerais são obtidos a partir do petróleo, e suas propriedades estão relacionadas, à natureza do óleo que lhes deu origem e dominam o mercado mundial. Os óleos sintéticos são obtidos a partir de reações químicas e são os melhores lubrificantes para aplicações mais exigentes, mas são de custo mais elevado. Os óleos graxos são de origem animal ou vegetal e são poucos utilizados, possuem maior oleosidade e emulsionam mais facilmente em presença de vapor de água. Os óleos lubrificantes podem ser ainda semissintéticos ou mistos, quando são formados pela mistura de bases minerais e sintéticas, e compostos, quando são formandos pela mistura de bases minerais e vegetais (VALLE, 2007).

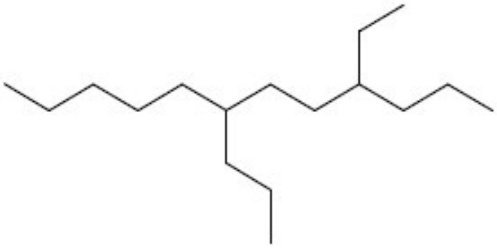
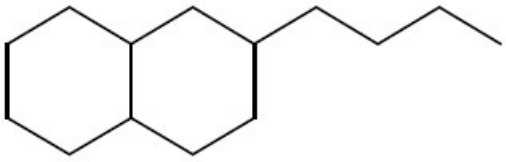
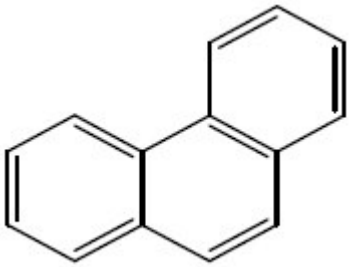
Na obtenção dos óleos lubrificantes finais para a comercialização, os óleos básicos são misturados adequadamente para atingirem as viscosidades desejadas e, finalmente, são adicionados aditivos aos óleos puros que passam a ser óleos aditivados. A formulação de um óleo lubrificante e a mistura destes vários componentes resulta em uma variedade imensa de produtos. Os aditivos atuam nas características do óleo, conferindo-lhes (VALLE, 2007):

- Melhoria do índice de viscosidade;
- Redução do ponto de fluidez;
- Ação detergente – dispersante;
- Ação antidesgaste;
- Ação antiespumante;
- Ação neutralizadora de ácidos;
- Maior resistência à oxidação;
- Maior oleosidade;
- Resistência à oxidação;
- Resistência à extrema pressão;
- Ação antiferrugem e anticorrosiva.

2.1.1.1 Classificação e tipos de óleos básicos

Os óleos básicos minerais são classificados em parafínicos, naftênicos e aromáticos, dependendo da distribuição desses hidrocarbonetos em sua composição, que por sua vez depende do tipo de petróleo processado e dos processos (rota) de refino empregados (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012). Estes possuem em média de 20 a 50 átomos de carbono por molécula e estas podem ser de cadeias parafínicas (alcanos lineares ou ramificados), naftênicas (cicloalcanos com cadeias laterais) ou aromáticos (principalmente alquil benzenos), conforme ilustrado na Figura 1 (CAINES E HAYCOCK, 1996).

Figura 1 – Estrutura da composição dos óleos básicos minerais

Tipo de óleo básico mineral	**Tipo de cadeia de carbono**
Parafínicos	
Naftênicos	
Aromáticos	

Fonte: Silva (2012).

A natureza química é determinante na maior parte das aplicações, somente em condições pouco severas de operação pode-se usar indistintamente um ou outro tipo de óleo básico na formulação do óleo lubrificante acabado (VALLE, 2007). A Tabela 1 apresenta algumas características e utilização dos três principais tipos de óleos básicos minerais citados.

Tabela 1 – Principais propriedades dos três tipos de óleos básicos minerais

Propriedade	Parafínicos	Naftênicos	Aromáticos
Índice de viscosidade (IV)*	Alto	Baixo	Muito baixo
Ponto de fluidez	Alto	Baixo	Baixo
Volatilidade	Baixa	Alta	Muito alta
Poder de solvência	Baixo	Alto	Muito alto
Resíduo de carbono	Médio (granular)	Baixo (pó)	Alto
Exemplos de aplicação	Óleo de motor, turbina e hidráulico	Compressores de refrigeração, fluidos de cortes e graxa	Fluido de processo

* O IV indica a tendência de variação da viscosidade com a temperatura, e quanto maior o seu valor, menor é essa variação.
Fonte: Valle (2007).

Os óleos básicos parafínicos, principalmente pelo seu alto índice de viscosidade, são recomendados para serviços sujeitos a grandes variações de temperatura (óleo de motor); os naftênicos, por apresentarem baixo ponto de fluidez, são utilizados em equipamentos que operam a baixas temperaturas (compressores de refrigeração) e, finalmente, os aromáticos, em função do seu alto poder de solvência, são usados como fluidos de processo (VALLE, 2007).

As bases parafínicas detêm mais de 90 % da produção de óleos básicos, com o maior número de aplicações. Seu processo de produção envolve as etapas de: remoção ou transformação química dos compostos aromáticos, para o aumento do índice de viscosidade; remoção ou isomerização de isoparafinas, visando à redução do ponto de fluidez; e hidroacabamento, para remoção adicional de contaminantes e estabilização do óleo básico (BRASIL; ARAÚJO; SOUSA, 2012).

Além dos hidrocarbonetos, estão presentes nos óleos básicos minerais compostos de enxofre, nitrogênio e oxigênio, em teores inferiores a 3 % em peso, mas afetam o seu desempenho devido à natureza quase sempre polar destes compostos (VALLE, 2007).

O desenvolvimento dos óleos básicos sintéticos foi impulsionado pela crise do petróleo na década de 70, mas, atualmente, outros fatores impulsionam o seu uso. Algumas das vantagens técnicas das bases sintéticas são: maior vida útil com consequente redução do descarte do óleo usado; alta resistência a temperaturas extremas e suas variações; e estabilidade química. Os principais óleos sintéticos usados atualmente podem ser classificados nos seguintes grupos: polialfaolefinas (PAOs); ésteres; poliglicóis; silicones (CARRETEIRO; BELMIRO, 2006). Com as bases sintéticas, é possível obter um produto

com baixo ponto de fluidez, aliado à baixa volatilidade, o que não é possível com uma base mineral. Entretanto, o maior obstáculo ao crescimento das bases sintéticas é o seu elevado preço, por isso algumas bases são usadas como aditivos para lubrificantes minerais.

Dentre as poliolefinas usadas como base, destacam-se os polietilenos (PEs) e as polialfaolefinas (PAOs). Todas possuem baixo ponto de fluidez (< -60 ºC) e elevados valores de índice de viscosidade (IV). OS PEs possuem IV próximos a 130, podendo atingir 140 para os derivados de copolimerização do etileno com propileno, e são usados na fabricação de lubrificantes para aviação, devido à sua elevada estabilidade térmica. As PAOs atingem IV de 150 e são as bases mais consumidas na fabricação de lubrificantes sintéticos.

Os poliésteres são obtidos a partir da copolimerização de alcoóis com ácidos carboxílicos ou a partir da reação, em meio alcalino, de alcoóis com $POCl_5$, gerando os poliésteres fosfóricos ou fosfatos-ésteres. Os poliésteres têm propriedades fortemente dependentes do radical alquil que os compõe, mas, em geral, possuem IV sempre superior a 100, chegando a 180, além de serem compatíveis com freons. Porém são incompatíveis com elastômeros. Dentre os poliésteres destacam-se os derivados do neopentano, que são aplicados na fabricação de graxas sintéticas de lítio, e os poliésteres fosfóricos, que são recomendados para fabricação de lubrificantes não inflamáveis (VALLE, 2007).

A reação de alcoóis com óxidos orgânicos, em meio alcalino, dá origem aos poliglicóis. Eles possuem IV baixo e causam manchas em tintas, porém possuem propriedades antidesgaste e formam soluções aquosas não inflamáveis, podendo ser ou não miscíveis em água. Os poliglicóis mais viscosos não atacam componentes de borracha das peças dos equipamentos e encontram aplicação na fabricação de lubrificantes sintéticos de freios, hidráulicos e cortes (VALLE, 2007).

Os silicones possuem pontos de ebulição elevados e baixas volatilidades, porém tem baixa solubilidade para aditivos, dificultando o seu uso, e só são recomendados para aplicações especiais. Os silicones são usados como aditivos antiespumantes em lubrificantes automotivos (VALLE, 2007).

As bases vegetais e animais constituem os óleos graxos, que são fortemente instáveis em temperaturas elevadas, formando compostos altamente prejudiciais às peçass e equipamentos e máquinas. Oxidam-se facilmente em função da presença de duplas ligações nas suas moléculas. São pouco usadas, mas ainda encontram aplicações, como aditivos de bases minerais e sintéticas. O óleo de algodão soprado é usado como aditivo de demulsibilidade, e na composição de lubrificantes biodegradáveis para máquina agrícolas e equipamentos da indústria alimentícia (VALLE, 2007).

Os óleos básicos lubrificantes são ainda classificados pelo API (*American Petroleum Institut*), de acordo com a sua composição e a rota de produção (FARAH, 2012). Segundo a classificação API, as bases são dividas em cincos grupos, sendo três deles reservados às bases minerais parafínicas, uma para as bases sintéticas e outra para as demais bases minerais e sintéticas. Esses grupos são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Classificação API para os óleos básicos

Categoria	**Enxofre, %** **Massa**		**Saturados, %** **Massa**		**Índice de viscosidade**	**Rota de produção**
Grupo I	> 0,03	e/ou	< 90	e	80 a 120	Solvente (parafínico)
Grupo II	≤ 0,03	e	≥ 90	e	80 a 120	Hidrorrefino (parafínico)
Grupo III	≤ 0,03	e	≥ 90	e	≥ 120	Hidrorrefino (parafínico) (hidroisodesparafinação)
Grupo IV	Polialfaolefinas (PAO)					Sintético
Grupo V	Todas não incluídos nos grupos I, II, III ou IV					

Fonte: Farah (2012).

Os óleos básicos do Grupo I predominam no mercado mundial e são os óleos básicos produzidos pela rota solvente. Os do grupo II são os básicos produzidos por hidrorrefino. Os do Grupo III também são produzidos por hidrorrefino, mas passa por uma etapa de hidroisodesparafinação (ou hidroisomerização), responsável pelo seu alto índice de viscosidade. No Grupo IV estão as polialfaolefinas (PAOs). Já no Grupo V, temos os demais tipos de óleos básicos, incluindo os naftênicos, os parafínicos com índice de viscosidade menor que 80 e os sintéticos tais como poliglicóis, ésteres e silicones.

A indústria de lubrificantes amplia esta classificação, acrescentando os seguintes grupos, que diferem do original apenas pela faixa de índice de viscosidade (IV) (VALLE, 2007):

- Grupo I^+: 103< IV < 108
- Grupo II^+: 113 < IV <119
- Grupo III^+: IV ≥ 140

Além dos grupos mencionados, existe o Grupo IV de óleos básicos que engloba as poliolefinas internas (PIOs), que são quimicamente muito semelhantes às PAOs, porque ambas são produzidas pela oligomerização de olefinas lineares. Entretanto, elas possuem ramificações de cadeia mais curtas, o que as tona inferiores às PAOs, em relação ao IV, a volatilidade e propriedades a baixas temperaturas (VALLE, 2007).

Os óleos lubrificantes são classificados por padrões internacionais. O padrão ISO 8681 (*International Organization of Standartization*) trata todos os lubrificantes, óleos industriais e produtos correlatos na Classe L, e o padrão internacional ISO 6743/0 subdivide esta classe em 18 famílias ou categorias. A Tabela 3 sumariza as principais classes de produtos. As subcategorias podem ser subdivididas em função da viscosidade do produto, segundo a classificação do padrão ISO 3448 (VALLE, 2007).

Tabela 3 – Classificação ISO para lubrificantes, óleos industriais e produtos correlatos

Classificação	**Lubrificantes**	**Nº de subcategorias**
6743-1	Óleos de transmissão	3
6743-2	Óleos de embreagem e mancal	2
6743-3A	Óleos para compressor	12
6743-4	Óleos para compressor de gás e refrigeração	9
6743-5	Óleos hidráulicos	17
6743-6	Óleos para turbina	12
6743-7	Fluidos para metalurgia	11
6743-8	Óleos para proteção anticorrosiva	17
6743-9	Graxas	18
6743-10	Múltiplas aplicações	5670
6743-11	Óleos pneumáticos	22
6743-12	Fluidos para transferência de calor	6
6743-13	Lubrificantes para corrediças (deslizamento)	5
6743-14	Fluidos de tratamento térmico	1
Não concluído	Lubrificantes para motores	26

Fonte: Valle (2007).

A classificação dos óleos para motores não foi concluída no padrão ISO, em função das diferenças técnicas existentes entre motores nas diversas partes do mundo, o que torna a implementação de um único sistema de classificação e especificação muito difícil. Na prática, sistemas diferentes oriundos de organizações nacionais e internacionais são usados. A melhor classificação é a SAE (*Society of Automotive Engineers*), desenvolvida nos Estados Unidos, e baseada na viscosidade do óleo.

A classificação SAE existe desde 1911 e sofreu várias revisões, sendo que a última versão é designada pela sigla SAE J300, seguida da data da última revisão. A SAE define os graus de viscosidade (viscosity grades) em função das condições de uso: W significa que o óleo pode ser usado no inverno e b que ele pode ser usado no verão. Assim, um óleo designado como tipo Wb é um óleo multigrade, capaz de manter sua viscosidade definida no inverno e no verão. Os grades W's são definidos em função da viscosidade a frio (de – 30 ºC a -5 ºC), de acordo com o grade, e a medida da viscosidade é feita em condições padrões (ver Tabela 4).

Tabela 4 – Classificação SAE J300

Grade de viscosidade SAE	**Viscosidade**			**Temperatura limite de bombeamento**
	A baixa temperatura mPa.s (º C) C.C.S.	**A 100 ºC (ASTM D-445) mm^2/s**		
	Máximo	**Min.**	**Máx.**	**Máximo**
0W	3250 (-30)	3,8	-	-35
5W	3500 (-25)	3,8	-	-30
10W	3500 (-20)	4,1	-	-25
15W	3500 (-15)	5,6	-	-20
20W	4500 (-30)	5,6	-	-15
25W	6000 (-30)	9,3	-	-10
20	-	5,6	9,3	-
30	-	9,3	12,5	-
40	-	12,5	16,3	-
50	-	16,3	21,9	-
60		21,9	26,1	-

Fonte: Valle (2007).

A classificação e a homologação dos óleos lubrificantes são feitas, em conjunto, pela API, SAE e ASTM. A API estabeleceu um sistema de classificação de lubrificantes, conforme o protocolo do *Chemical Manufactures Association* (CMA), cabendo a cada instituição, as seguintes tarefas:

- SAE: definir os novos testes de motores ou especificações e realizar a classificação em função das faixas de viscosidade.
- ASTM: definir a metodologia dos testes e os limites para as aprovações.

- API: preparar as definições que descrevem os níveis de desempenho, de modo a permitir o seu entendimento pelo usuário final. Manter todos os registros dos produtos homologados, segundo o protocolo do CMA, emitindo licenças para cada companhia de petróleo e listando os lubrificantes aprovados nas classificações vigentes.
- API/SAE: realizar, em conjunto, auditorias de campo dos produtos classificados.

Os óleos lubrificantes básicos comercializados no Brasil estão relacionados na Tabela 5 e deverão estar de acordo com as especificações estabelecidas pela ANP, como mostrados na Tabela 6 e 7.

Tabela 5 – Óleos básicos lubrificantes comercializados no Brasil

Óleo	**Abreviação**
Parafínico Spindle 09	PSP 09
Parafínico Neutro Leve 30	PNL 30
Parafínico Neutro Médio 55	PNM 55
Parafínico Neutro Médio 80	PNM 80
Parafínico Neutro Pesado 95	PNP 95
Parafínico Bright Stock 30	PBS 30
Parafínico Bright Stock 33	PBS 33
Parafínico Turbina Leve 25	PTL 25
Parafínico Turbina Pesado 85	PTP 85
Parafínico Cilindro 45	PCL 45
Parafínico Cilindro 60	PCL 60
Naftênico Hidrogenado 10	NH 10
Naftênico Hidrogenado 20	NH 20
Naftênico Hidrogenado 140	NH 140

Fonte: Portaria ANP Nº 129, de 30.7.1999 – DOU 2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999.

As abreviações foram estabelecidas utilizando-se o seguinte critério:

- Código alfanumérico de 2 ou 3 letras e 2 ou 3 números;
- A primeira letra “P” ou “N” indica se o óleo é Parafínico ou Naftênico, respectivamente;

- A letra ou as letras seguintes resumem os nomes dos óleos;
- Os números expressam a viscosidade cinemática a 40 ºC de cada um dos óleos;
- Nos óleos com viscosidade cinemática a 40 ºC maior do que 215 cSt, ou seja, óleos PBS 30, PBS 33, PCL 45 e PCL 60, foram utilizados os valores típicos das viscosidades cinemáticas a 100 °C.

Tabela 6 – Especificação dos óleos lubrificantes básicos naftênicos

Características	**NH 10**	**NH 20**	**NH 140**
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido
Cor ASTM, máx.	1	1	2,5
Viscosidade, cSt a 40 ºC	9-11	17-23	130-150
Viscosidade, cSt a 100 ºC	anotar	anotar	anotar
Índice de viscosidade	anotar	anotar	anotar
Corrosividade ao cobre, 3 h a 100 ºC, máx.	1	1	1
Ponto de fulgor, ° C, mín.	144	158	210
Ponto de fluidez, ° C, máx.	-39	-33	-18
Resíduo de carbono Ramsbottom, % massa, máx.	0,10	0,10	0,15
Índice de acidez total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05
Cinzas, % massa, máx.	0,005	0,005	0,005

Fonte: Portaria ANP Nº 129, de 30.7.1999 – DOU 2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999.

Tabela 7 – Especificação dos óleos básicos lubrificantes parafínicos

Características	PSP 09	PTL 25	PNL 30	PNM 55	PNM 80	PTP 85	PNP 95	PBS 30	PBS 33	PCL 45	PCL 60
Aparência	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	Límpido	-	-
Cor ASTM, máx.	1	1,5	1,5	2,5	2,5	2,5	3,5	8	6,5	-	-
Viscosidade, cSt a 40 ºC	8-11	23-27	27-33	50-62	75-83	80-87	94-102	anotar	anotar	anotar	anotar
Viscosidade, cSt a 100 ºC	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	anotar	28,5-32,7	30,6-34,8	41,0-45,3	57,5-65,8
Índice de viscosidade, mín.	90	100	100	95	95	100	95	95	95	75	75
Ponto de fulgor, ° C, mín.	160	200	200	220	226	240	239	280	280	290	290
Ponto de fluidez, ° C, máx.	-9	-6	-6	-3	-3	-3	-3	-3	-3	6	9
Índice de acidez total, mg KOH/g, máx.	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,1	0,15
Cinzas, % massa, máx.	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,005	0,05	0,05
Resíduo de carbono Ramsbotton, % massa, máx.	0,10	0,10	0,10	0,15	0,20	0,15	0,20	0,90	0,70	3,0	4,0
Corrosividade ao cobre, 3 h a 100 ºC, máx.	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Estabilidade à oxidação para IAT 2,0 mg KOH/g, h, mín.*	-	2500	-	-	-	2000	-	-	-	-	-
Emulsão a 54,4 ºC, mL (min), máx.	-	40-40-0(15)	-	-	-	40-40-0(20)	-	-	-	-	-
Perda por evaporação NOACK, máx.	-	-	16	-	-	-	-	-	-	-	-

* O produto deverá atender ao limite estabelecido com pelo menos uma composição de aditivos disponíveis no mercado.
Fonte: Portaria ANP Nº 129, de 30.7.1999 – DOU 2.8.1999 – Republicada DOU 30.9.1999.

Os lubrificantes minerais são produtos com um potencial risco de entrar em contato direto com o meio ambiente, que pode acontecer na sua produção, distribuição, uso ou mesmo na sua eliminação após a utilização (BATTERSBY, 2005). Sendo, geralmente, ambientalmente inaceitáveis devido as suas baixas biodegradabilidade e toxicidade. Por isso, eles devem ser formulados a partir de produtos menos tóxicos e mais biodegradáveis.

Entre os óleos básicos sintéticos, os ésteres merecem destaque, pois podem ser obtidos a partir de matérias-primas renováveis e então serem utilizados na formulação dos chamados biolubrificantes.

2.2 Biolubrificantes

O termo biolubrificante aplica-se a todos os lubrificantes que são rapidamente biodegradáveis e que são não tóxicos aos seres humanos e ao meio ambiente (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; MOBARAK et al., 2014). Biodegradabilidade significa a tendência de um lubrificante ser metabolizado por microrganismos em até 1 ano. Quando ela é completa, significa que o lubrificante retornou essencialmente à natureza, e quando é dita parcial, indica que um ou mais componentes do lubrificante não são degradáveis. A forma pela qual os microrganismos executam isto depende largamente das suas estruturas. A maior parte dos fluidos hidráulicos com base vegetal é prontamente biodegradável. A biodegradabilidade relativa de lubrificantes é medida pelo método CEC-L-33-A-94. Os óleos vegetais são tipicamente 99 % biodegradáveis, caindo, usualmente, para 90-98 % após a mistura com aditivos. Por outro lado, a biodegradabilidade dos óleos minerais é de apenas 20 % (SILVA, 2012).

Os óleos vegetais e a maioria dos ésteres são mais biodegradáveis que os óleos minerais, o que tem gerado uma atenção mundial sobre a biodegradabilidade dos lubrificantes, fazendo com que muitos fabricantes de lubrificantes reconsiderem os óleos vegetais como óleos básicos. Muitos estudos têm indicado a possibilidade de substituição do óleo mineral pelo óleo vegetal. No entanto, as suas estabilidades térmicas e oxidativa são piores do que as dos lubrificantes formulados com óleos básicos minerais (CHEENKACHORN E UDORNTHEPT, 2006; LATHI, 2007).

A estrutura do triglicerídeo é responsável pelas deficiências inerentes ao uso dos óleos vegetais como lubrificantes. A instabilidade térmica e oxidativa dos óleos vegetais são devidas à presença das duplas ligações presentes nos ácidos graxos, que atuam como sítios ativos para muitas reações e ao grupo ß-CH no componente alcoólico (SONI; AGARWAL,

2014).

Várias tecnologias têm sido adotadas para resolver as questões relativas ao uso direto dos óleos vegetais como lubrificantes. Alguns autores têm reportado a obtenção de óleos básicos biodegradáveis, a partir da modificação química de óleos vegetais ou ácidos graxos com alcoóis de cadeia linear ou ramificada, e polióis (WAGNER; LUTHER; MANG, 2001; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010; HAMID et al., 2012; SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012). Outros autores comentam ainda a utilização de biodiesel (ésteres metílicos) como material de partida (SILVA; HABERT; FREIRE, 2012; SILVA et al., 2015).

A síntese de ésteres orgânicos tem despertado grande interesse da indústria de básicos lubrificantes, pois são substâncias similares em termos de estrutura química aos triglicerídeos naturais, e são excelentes substitutos aos óleos minerais. A presença do grupo éster confere fluidez a baixas temperaturas e reduz a volatilidade a altas temperaturas. A polaridade da molécula fornece uma afinidade para superfícies metálicas. Os ésteres foram originalmente desenvolvidos para a lubrificação de motores a jato de aviões, mas posteriormente foi encontrado um uso mais generalizado, particularmente em aplicações em que a biodegradabilidade se faz necessária (SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2010).

2.2.1 O óleo de mamona e seus derivados

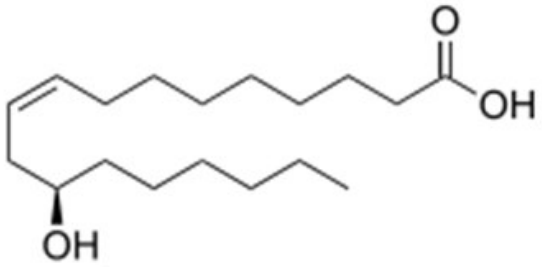
A busca da matéria-prima ideal, ou de algumas matérias-primas ideais, para a obtenção de bioprodutos encontra-se em constante desenvolvimento. Os requisitos para a seleção da matéria-prima incluem diversos fatores, que não são facilmente conciliáveis como: disponibilidade, preço, qualidade em relação ao processo de conversão e sustentabilidade ambiental. A utilização de biolubrificantes no Brasil e no mundo ainda é muito pequena, porém a tendência é de crescimento, e depende de investimento em P&D. A viabilidade desse produto depende da segurança no suprimento da sua principal matéria-prima: os óleos vegetais. O Brasil encontra-se em posição bastante privilegiada em relação a esse tema, pelo fato de ter um dos maiores potenciais de matérias-primas renováveis do planeta; pela grande extensão de terras cultiváveis; pelo clima favorável; pela variada disponibilidade de oleaginosas; e pela detenção de tecnologia empregada à lavoura (BAIN & COMPANY, 2014). Entretanto, esta matéria-prima pode competir com a cadeia da indústria de alimentos. Este fato tem gerado grandes esforços no desenvolvimento de produtos a partir de fontes que não interfiram no setor alimentício. Nesse sentido, a partir da mamona é obtido um dos óleos não comestíveis mais importantes.

Cientificamente a mamona é conhecida como *Ricinus communis* da família da Eurforbiace. O óleo pode ser obtido por extração ou prensagem da semente da planta (OGUNNIYI, 2006). Além do óleo, obtém-se um subproduto que é a torta, rica em nitrogênio, fósforo e potássio, que pode ser utilizada na adubação de solos.

O óleo de mamona, também conhecido como óleo de rícino, apresenta algumas características peculiares em relação aos demais óleos vegetais, sendo um dos poucos óleos vegetais naturalmente hidroxilado. A presença da hidroxila na sua estrutura faz deste óleo o único solúvel em álcool a baixa temperatura, sendo o mais viscoso e denso de todos os óleos, além de ser composto quase que exclusivamente por um único ácido graxo, o ácido ricinoléico (≈ 90 %) (OGUNNIYI, 2006; AZEVEDO E BELTRÃO, 2007; SINGH, 2011). A alta viscosidade do óleo de mamona se constitui em uma vantagem na fabricação de lubrificantes, (MENDES, 2008).

O potencial industrial do óleo de mamona é caracterizado por dois fatores: a predominância de uma única molécula em sua composição, o ácido ricinoléico; e a versatilidade química da molécula deste ácido graxo, que possui três grupos funcionais altamente reativos, permitindo a síntese de um grande número de derivados (AZEVEDO E BELTRÃO, 2007). A molécula do ácido ricinoléico possui 18 carbonos, com três grupos funcionais: o grupo carboxílico terminal, a dupla ligação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono (AZEVEDO E BELTRÃO, 2007; SINGH, 2011). A molécula do ácido ricinoléico pode ser observada na Figura 2.

Figura 2 – Estrutura do ácido ricinoléico



Fonte: elaborado pelo autor.

No Brasil, o óleo de mamona é considerado uma matéria-prima estratégica visto que, além do seu potencial químico e energético (AZEVEDO E BELTRÃO, 2007), tem grande importância social por empregar mão de obra de pequenos agricultores, favorecendo a agricultura familiar. O grande interesse no cultivo dessa oleaginosa está também no fato de se adaptar facilmente às regiões semi-áridas, por ser uma lavoura sequeira, ou seja, sobrevive

sem irrigação.

2.2.2 Rotas de produção

Nos últimos anos, as rotas destinadas à produção de biolubrificantes têm focado na síntese de ésteres por várias vias, que incluem principalmente a obtenção de monoésteres, diésteres e triésteres de cadeia linear ou ramificada e ésteres de poliol a partir de óleos vegetais.

A rota de obtenção desses produtos envolve algumas etapas como: conversão do triglicerídeo ou ácido graxo em ésteres, seguida ou antecedida de uma ou mais reações para melhoramento das propriedades. Alguns autores comentam ainda a utilização de biodiesel (ésteres metílicos) como material de partida (HAMID et al., 2012; SILVA; HABERT; FREIRE, 2013; SRIPADA; SHARMA; DALAI, 2013; CAVALCANTE et al., 2014; KLEINAITE et al., 2014).

Uma variedade de ésteres pode ser obtida a partir da modificação química de ácidos carboxílicos ou triglicerídeos com alcoóis. Dependendo do tipo de álcool e da matéria-prima empregada, podem-se obter ésteres com propriedades físico-químicas diversas, e com distintas aplicações. Entretanto, o uso de alcoóis com C8 a C14 são mais interessante para a produção de ésteres quando o intuito é sua aplicação como lubrificante (RUDNICK, 2006).

Devido a sua alta reatividade, a dupla ligação presente nos ácidos graxos insaturados também é um excelente ponto de partida para uma modificação. Reações como hidrogenação, epoxidação ou dimerização podem ser realizadas para melhorar a estabilidade do produto. Por outro lado, a introdução de grupos funcionais ou ramificações podem alterar as propriedades físicas desses produtos. Por exemplo, a estabilidade oxidativa pode ser melhorada pelo aumento do grau de saturação da molécula. A introdução de ramificações melhora o comportamento a baixas temperaturas e a estabilidade hidrolítica (WAGNER; LUTHER; MANG, 2001).

2.2.3 Catalisadores

A esterificação é normalmente realizada em fase homogênea, na presença de catalisadores ácidos, tais como H_2SO_4, HF, H_3PO_4, HCl e ácido p-toluenossulfônico (PTSA). Sendo a reação de esterificação um processo reversível, o ácido catalisa tanto a reação direta (esterificação) quanto à reação inversa (hidrólise do éster). No mecanismo da reação de

esterificação de ácidos graxos, o ácido graxo é protonado por um ácido de Bronsted, facilitando o ataque nucleofílico do álcool a carbonila, formando um intermediário tetraédrico que posteriormente sofre um rearranjo, seguida da perda de uma molécula de água e formação de uma molécula de éster.

A maioria dos catalisadores empregados na esterificação de ácido graxos com alcoóis de cadeia longa (≥ C8) linear ou ramificada, e polióis para a obtenção de ésteres com propriedade lubrificantes são homogêneos e enzimáticos (Tabela 8).

Tabela 8 – Revisão dos catalisadores utilizados na produção de biolubrificantes a partir da esterificação de ácidos graxos

Reação (ões)	**Reagentes**	**Catalisador (es)**	**Referências**
$^{(1)}$Esterificação/$^{(2)}$Acetilação	$^{(1)}$Ácido ricinoléico/2-EH* e 1-octanol $^{(2)}$Produto esterificado/Anidrido acético	$^{(1)}BF_3$/$^{(2)}$KOH (Homogêneo)	LUNA et al.,2015
Esterificação	Ácido oléico/TMP**	Várias resinas comerciais (Heterogêneo)	KUZMINSKA; BACKOV; GAIGNEAUX, 2015
Esterificação	Ácido levulínico/1-octanol	H-ZSM-5 (Heterogêneo)	NANDIWALE et al., 2014
Esterificação	AGL^+ do óleo residual de cozinha/1-octanol	Lipase (Enzimático)	CHOWDHURY et al., 2014
$^{(1)}$Epoxidação/$^{(2)}$Abertura do anel e Esterificação (simultâneo)	$^{(1)}$Óleo de mostarda/Ácido fórmico/Hexano/H_2O_2 $^{(2)}$Óleo de mostarda epoxidado/2-EH	$^{(1)}$Alumina ativada com H_2SO_4/ $^{(2)}H_2SO_4$ (Homogêneo)	KULKARNI et al., 2013
Esterificação	AGL do óleo de soja/Vários alcoóis (≥ C8 e polióis)	Zircônia sulfatada (Heterogêneo)	OH et al., 2013
$^{(1)}$Epoxidação/$^{(2)}$Abertura do anel/$^{(3)}$Esterificação	$^{(1)}$Ácido ricinoléico/Ácido fórmico/H_2O_2 $^{(2)}$Ácido ricinoléico epoxidado/Tolueno $^{(3)}$Produto epoxidado/Octanol	$^{(1)}$Ácido perfórmico gerado *in situ* $^{(2)}$PTSA*** $^{(3)}H_2SO_4$ (Homogêneo)	SALIH et al., 2013

Tabela 8 – Revisão dos catalisadores utilizados na produção de biolubrificantes a partir da esterificação de ácidos graxos (continuação)

Reação (ões)	Reagentes	Catalisador (es)	Referências
[(1)]Epoxidação/[(2)]Abertura do anel/[(3)]Esterificação	[(1)]Ácido oléico/Ácido fórmico/H_2O_2 [(2)]Ácido oléico epoxidado/Ácido heptanóico [(3)]Produto epoxidado/2-EH	[(1)]Ácido perfórmico gerado *in situ* [(2)]PTSA*** [(3)]H_2SO_4 (Homogêneo)	SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012a
[(1)]Epoxidação/[(2)]Abertura do anel/[(3)]Esterificação	[(1)]Ácido ricinoléico/Ácido fórmico/H_2O_2 [(2)]Ácido ricinoléico epoxidado/Tolueno [(3)]Produto epoxidado/2-EH	[(1)]Ácido perfórmico gerado *in situ* [(2)]PTSA*** [(3)]H_2SO_4 (Homogêneo)	SALIMON; SALIH; YOUSIF, 2012b
Esterificação	Ácido caprílico/ TMP**	Lipase (Enzimático)	TAO et al., 2012
Esterificação	Ácido oléico/TMP***	Lipase (Enzimático)	AKERMAN et al., 2011
[(1)]Epoxidação/[(2)]Abertura do anel/[(3)]Esterificação	[(1)]Ácido oléico/Ácido fórmico/H_2O_2 [(2)] Ácido oléico epoxidado/Tolueno/AG^{++} [(3)]Produto epoxidado/Octanol	[(1)]Ácido perfórmico gerado *in situ* [(2)]PTSA*** [(3)]H_2SO_4 (Homogêneo)	SALIH; SALIMON; YOUSIF, 2011
Esterificação	Ácido láurico/2-EH	Zeolito (ZSM-5, Y e Beta)/Resinas (Amberlite-15 e Nafion-NR50)/Zircônia sulfatada (Heterogêneo)	KISS; DIMIAN; ROTHENBERG, 2006

*2-etil-1-hexanol

**Trimetilolpropano

***Ácido p-toluenossulfônico

[+]Ácido graxo livre

[++]Ácido graxo

2.2.4 Propriedades físico-químicas

Os biolubrificantes apresentam propriedades variáveis, que vai depender do comprimento e do grau de insaturação do ácido graxo e do tipo de álcool usado na sua síntese.

As principais propriedades que definem o bom desempenho são: viscosidade cinemática, índice de viscosidade (IV), ponto de fluidez, índice de acidez total (IAT), estabilidade oxidativa e a biodegradabilidade.

A viscosidade cinemática é a propriedade mais importante desses fluidos, pois está relacionada diretamente à formação da película que irá proteger as superfícies metálicas dos diversos ataques e à capacidade de suportar cargas. A viscosidade cinemática do óleo lubrificante é determinada pela norma ASTM D 445 (AZEVEDO E BELTRÃO, 2007; SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014). Para os biolubrificantes não há um valor pré-definido, entretanto, por razões de mercado, a faixa de 8 a 15 cSt a 100 °C é a que encontra um maior número de aplicações (SILVA, 2012).

O índice de viscosidade (IV) é um número adimensional arbitrário utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos (descritos no método ASTM D2270) que levam em consideração as viscosidades do produto a 40 °C e a 100 °C (SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014). Geralmente, os biolubrificantes derivados de óleo vegetais apresentam maiores IV do que os óleos minerais, o que assegura que eles permaneçam eficazes mesmo à alta temperatura (MOBARAK et al., 2014).

O ponto de fluidez é a menor temperatura em que o óleo flui por ação da gravidade, após o resfriamento em condições padronizadas. Característica importante quando o produto é formulado para atender a requisitos de viscosidade a baixas temperaturas. Este ensaio foi por muito tempo o único utilizado para avaliar o comportamento de óleos lubrificantes a baixas temperaturas. O ponto de fluidez do óleo lubrificante é determinado pela norma ASTM D 97. Biolubrificantes derivados de óleo vegetais tem menores pontos de fluidez do que os óleos minerais (SILVA, 2012; MOBARAK et al., 2014).

O índice de acidez total (IAT) é utilizado para caracterizar os óleos recém-produzidos ou para medir a degradação oxidativa do óleo lubrificante. Utilizada para acompanhar os testes de oxidação e também para acompanhamento de óleos em uso, visando determinar o momento para a troca. Consiste na determinação de compostos ácidos por

titulação com hidróxido de potássio.

A estabilidade oxidativa é um parâmetro importante para avaliar a degradação do óleo em condições de trabalho que propiciem a oxidação. A maioria dos óleos vegetais são insaturados e tendem a ser menos estáveis à oxidação do que os óleos minerais. Uma baixa estabilidade oxidativa indica que o óleo vai se oxidar rapidamente durante o uso, se não tratado, tornando-se espesso e polimerizando-se a uma consistência semelhante a do plástico (MOBARAK et al., 2014).

A biodegradabilidade é a capacidade de um material ser deteriorado por microorganismo. Um lubrificante é classificado como biodegradável se a percentagem de degradação em um teste padrão exceder um certo nível pré determinado (MOBARAK et al., 2014). Os óleos vegetais e os ésteres são mais biodegradáveis do que os óleos minerais.

2.3 Catalisadores sólidos ácidos

Catalisadores sólidos ácidos são normalmente catalisadores mássicos com baixa área superficial e baixa quantidade de sítios ativos disponíveis. O desenvolvimento de materiais porosos com poros ajustáveis tem despertado grande interesse científico e tecnológico, especialmente nos campos da adsorção e catálise, devido a sua elevada área superficial e a sua estreita distribuição de tamanho de poros, que favorecem a sua utilização como suporte, aumentando assim a disponibilidade dos sítios ativos em comparação aos catalisadores mássicos.

Na tentativa de produzir materiais com grandes diâmetros de poros e permitir que moléculas volumosas possam ser adsorvidas na estrutura inorgânica desses materiais, muitos pesquisadores têm voltado seus estudos para o desenvolvimento de catalisadores a partir de materiais mesoporosos e por estruturas produzidas por pilarização.

2.3.1 Sílica mesoporosa SBA-15

O primeiro material mesoporoso ordenado reportado na literatura, por cientistas da *Mobil Corporation* em 1992, foi chamado de família M4S1 (BECK et al., 1992; KRESGE et al., 1992). O termo genérico M4S1 é utilizado para os vários tipos de materiais MCM (*Mobil Composition of Matter*) com tamanho de poros na faixa dos mesoporos. Os materiais MCM mais populares são a MCM-41 e MCM-48 (SAYARI, 2000; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

Em 1998, pesquisadores da Universidade da Califórnia – Santa Bárbara – EUA (ZHAO et al., 1998 a e b) sintetizaram um novo material mesoporoso, chamado de SBA-15 (*Santa Bárbara Amorphous*). A SBA-15 é uma sílica mesoporosa com estrutura de poros altamente ordenada, apresentando diâmetro de poros maiores do que os já encontrados no MCM-41, elevadas áreas específicas, largas espessuras de parede e uma elevada estabilidade térmica e hidrotérmica (GALARNEAU, et al. 2002).

Os materiais do tipo SBA fazem parte da família dos silicatos mesoporosos, desenvolvidos por Zhao et al. (1998a), convencionalmente sintetizados em meio ácido e com o uso de surfactantes catiônicos, oligoméricos não-iônicos ou copolímero tribloco. Podem apresentar estrutura cúbica, como a SBA-1, SBA-6, SBA-12, SBA-14 e a SBA-16 (PÉREZ-PARIENTE et al., 2003; LI et al., 2006; ANUNZIATA et al., 2007; MENG; LU; TATSUMI, 2007) ou hexagonal, como a SBA-2, SBA-3, SBA-7, SBA-8 e a SBA-15 (PÉREZ-PARIENTE et al., 2003; LI et al., 2006; ANUNZIATA et al., 2007; ZHAO et al., 1998a). Dentre estes materiais, a SBA-15 se tornou a mais popular na comunidade científica em decorrência da sua estrutura mesoporosa unidirecional, seu elevado diâmetro médio de poros e da sua grande estabilidade térmica e hidrotérmica. Os seus mesoporos, ordenados hexagonalmente e interligados por microporos, possibilitam o alojamento e a difusão de grandes moléculas, o que confere a este material aplicabilidade na área da adsorção e catálise.

Existem bastantes estudos da aplicação da SBA-15 como suporte catalítico, para o desenvolvimento de novos catalisadores heterogêneos. Vários estudos têm sido realizados modificando a síntese inicialmente proposto por Zhao et al. (1998a), a fim de obter materiais com propriedades desejadas. Dentre elas, está à modificação do tamanho dos poros dos materiais mesoporosos com a finalidade de proporcionar bom desempenho para aplicações específicas, permitindo que moléculas grandes sejam adsorvidas, bem como a transformação catalítica de macromoléculas (SUN et al., 2005).

A SBA-15 é inerte em reações catalíticas devido à ausência de heteroátomos que proporcionem a presença de sítios ativos. Alguns pesquisadores têm incorporado vários tipos de átomos na estrutura ou os dispersados sobre a superfície como metal ou óxido metálico, o qual tem introduzido sítios catalíticos nesses materiais mesoporosos.

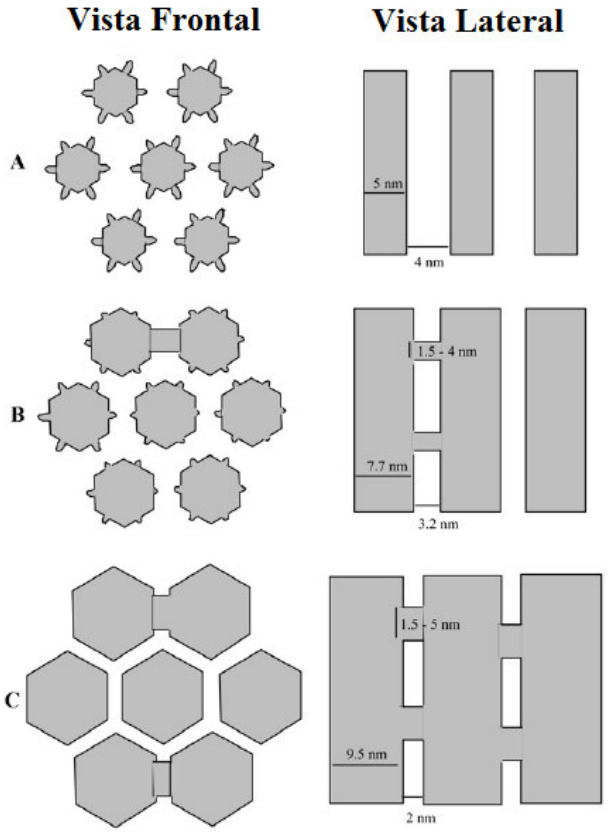
2.3.1.1 Modificação do tamanho do poro

O tamanho O tamanho do poro da SBA-15 pode ser controlado de várias maneiras. Estes métodos incluem o emprego de solventes orgânicos como agente expansor de poro e a modificação da temperatura de envelhecimento durante a síntese do material.

O agente expansor de poro é uma molécula que vai para as micelas e as expande. Conhecidos agentes expansores empregados para a SBA-15 são: 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), etanol e alcanos. Por exemplo, quando o TMB, que é um composto hidrofóbico, é adicionado à síntese ele solubiliza a porção hidrofóbica das micelas do surfactante e contribui para o aumento da porção destas em solução, aumentando assim a dimensão dos poros da SBA-15. Mas uma grande quantidade de TMB pode ocasionar a transição de fase de uma estrutura hexagonal ordenada para uma espuma mesocelular (MCF – Mesoestructures Celular Foam) (SUN et al., 2005; JOHANSSON; CÓRDOBA; ODÉN, 2009).

A temperatura de envelhecimento na qual a síntese da SBA-15 é realizada modifica o tamanho dos poros, a forma e a conexão entre os mesoporos. Galarneau et al. (2003) estudaram a influência da temperatura de envelhecimento de 60, 80, 100 e 130 °C na síntese da SBA-15. Eles concluíram que a uma temperatura acima de 80 ºC, os mesoporos tendem a aumentar de tamanho, mas diminuem a espessura das paredes de sílica e a conexão entre os mesoporos. À temperatura de 130 ºC não foi observada a presença de microporos nas conexões entre mesoporos, e com temperaturas entre 35 e 60 ºC existem poucos microporos e estes que não fazem conexões com os mesoporos (Figura 3).

Figura 3 – Representação esquemática da SBA-15 sintetizada em diferentes temperaturas de envelhecimento: (A) entre 35 e 60 ºC – há presença de microporos e nenhuma conexão entre os mesoporos; (B) aproximadamente 100 ºC - há presença de microporos e conexão entre os mesoporos; (C) 130 ºC – não há presença de microporos, mas há conexão entre os poros.



Fonte: Adaptado de Galarneau et al. (2003).

2.3.2 Argila

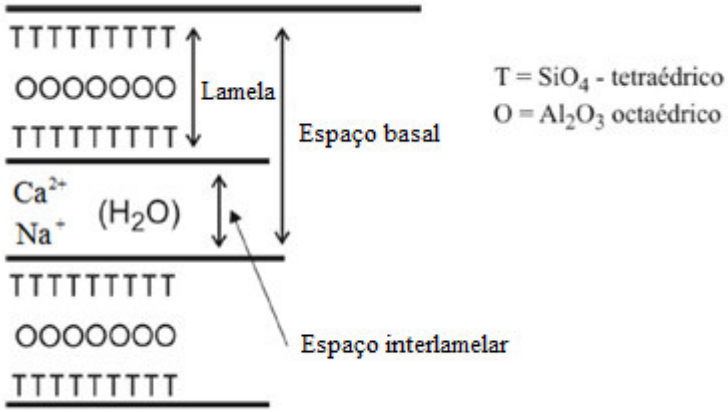
Argila é definida como uma rocha natural, de textura terrosa e granulação inferior a 2 µm. Constituída essencialmente por um grupo de minerais que recebem o nome de argilominerais. Os argilominerais são silicatos de alumínio, ferro e magnésio hidratados, com estruturas cristalinas em folhas, camadas ou lamelas, mais precisamente chamados de filossilicatos (SANTOS, 1992; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007a). Sua estrutura cristalina é formada por folhas contínuas de tetraedros de SiO_4, ordenados de forma hexagonal, condensados por folhas octaédricas de hidróxidos de metais di- e trivalentes (COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

Os argilominerais podem ser classificados de acordo com a ordenação de suas camadas, mais conhecidas como lamelas, sendo denominadas argilas TO ou 1:1, quando suas

lamelas são compostas por uma camada tetraédrica e octaédrica. E argilas TOT ou 2:1 quando a camada octaédrica encontra-se entre duas camadas tetraédricas. Nas estruturas 1:1 estão os grupos: da caulinita; das serpentinas; dos argilominerais ferríferos. Nas estruturas 2:1 estão os grupos: do talco-pirofilita; das micas; das esmectitas; das vermiculitas; das cloritas; da paligorsquita (atapulgita) – sepiolita (LUNA; SCHUCHARDT, 1999; COELHO; SANTOS; SANTOS, 2007).

A bentonita é qualquer argila composta predominantemente pelo argilomineral montmorilonita, do grupo da esmectita, e cujas propriedades físicas são estabelecidas por este argilomineral. São argilas de grande valor econômico e interesse industrial. A estrutura da montmorilonita está apresentada na Figura 4.

Figura 4 – Representação esquemática da estrutura da montmorilonita



Fonte: Adaptado de Luna e Schuchardt (1999).

A motmorilonita é o argilomineral mais abundante do grupo das esmectitas. São constituídas por placas ou lâminas de perfil irregular, muito finas dispostas em um arranjo 2:1, indicando que se repetem duas camadas de silicato tetraédricas alternada por uma camada octaédrica de metais (Fe, Mg entre outros, porém o mas comum é o Al) (LUNA; SCHUCHARDT, 1999; SILVA; FERREIRA, 2008). As camadas tetraédricas de silício e a camada octaédrica estão fortemente ligadas de forma covalente e, portanto, são bastante estáveis. No espaço interlamelar, há água e cátions livres como Na^{+}, Ca^{2+} e Mg^{2+} os quais são os responsáveis pelo empilhamento da estrutura lamelar e são passíveis à troca. Se o cátion predominante é o Ca^{2+}, a argila é denominada de montmorilonita cálcica e se o cátion é o Na^{+}, recebe a denominação de montmorilonita sódica. Não são comuns as argilas magnesianas, mas há ainda um terceiro tipo denominado de montmorilonitas policatiônicas, nas quais estão

presentes os três cátions citados.

A montmorilonita tem a propriedade de se expandir, ou sofrer intumescimento, através da introdução de mais água ou de outros solventes na região interlamelar. Este processo de "inchamento" é controlado pelo cátion associado à estrutura da argila. As argilas sódicas apresentam a propriedade de expandir na presença de água, aumentando várias vezes o seu volume inicial. No caso das argilas cálcicas ou policatiônicas, a quantidade de água adsorvida é limitada. A diferença no intumescimento das montmorilonitas sódicas e cálcicas deve-se à força de atração entre as camadas, que é acrescida pela presença do cálcio, reduzindo a quantidade de água que poderá ser adsorvida, enquanto que o cátion sódio provoca uma menor força atrativa, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre as camadas, e seja então adsorvida (LUNA; SCHUCHARDT, 1999).

2.3.2.1 Argila porosa heteroestruturada (PCH)

Desde a descoberta da peneira molecular mesoporosa MCM, pertencente à família M41S das sílicas mesoporosas ordenadas, por cientistas da *Mobil Corporation* em 1992, tem ocorrido um grande desenvolvimento de pesquisas sobre a síntese de materiais mesoporosos baseados no mecanismo de *templating* (BECK et al., 1992; ZHAO; LU; MILLAR, 1996; CÁRDENAS et al., 2007; MEYNEN; COOL; VANSANT, 2009).

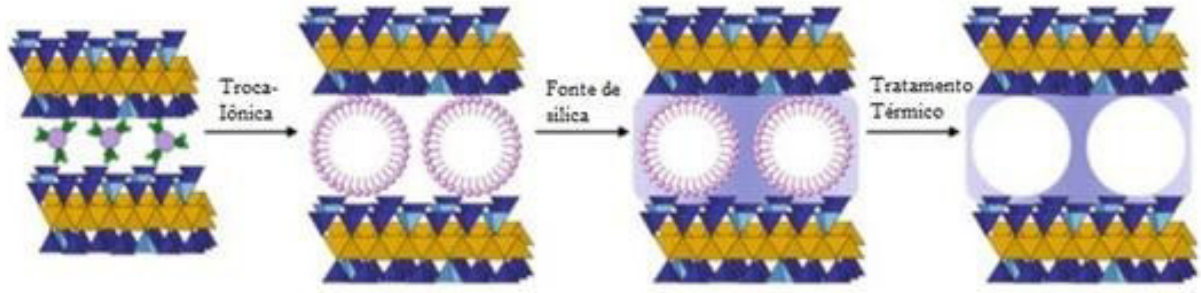
As argilas pilarizadas (PILCs) são uma reconhecida família de materiais que possuem microporosidade, obtida através da introdução de polioxicátion que expande o espaço interlamelar da argila produzindo assim materiais com porosidade permanente (LUNA; SCHUCHARDT, 1999). Em 1995 Galarneau e colaboradores (GALARNEAU et al. 1995) aplicaram a tecnologia de preparação da MCM e da PILC para a obtenção de um novo material de poros largo, designado argila porosa heteroestruturada ou simplesmente PCHs (P*orous Clay Heterostructures*) (CÁRDENAS et al., 2007). Em contraste com a microporosidade das PILCS com tamanhos de poros tipicamente abaixo de 10 Å, as PCHs apresentam uma combinação de micro-, meso- e macroporosidade. As PCHs apresentam ainda elevada área superficial, poros ajustáveis e estabilidade térmica e hidrotérmica superiores do que às das PILCs, que fornecem excelentes propriedades para ser utilizado como suporte catalítico ou adsorvente (GALARNEAU; BARODAWALLA; PINNAVAIA, 1997; CÁRDENAS et al., 2007; CHMIELARZ et al., 2009; SABOYA et al., 2016).

As PCHs são peneiras moleculares mesoporosas produzidas a partir da síntese de *templating* utilizando argilas lamelares. O processo de formação da PCH está esquematizado

na Figura 5, podendo ser dividido nas seguintes etapas (CHMIELARZ et al., 2006):

i. Intercalação de surfactante e co-surfactante no espaço interlamelar da argila por troca iônica, gerando micelas entre as camadas da argila;
ii. Adição de uma fonte de sílica e sua polimerização *in situ* em torno da micela, gerando pilares de sílica;
iii. Remoção do direcionador de estrutura orgânico por calcinação ou extração com solvente, produzindo materiais com alta área superficial e porosidade.

Figura 5 – Esquema de formação das argilas porosas heteroestruturadas – PCH



Fonte: Adaptado Chmielarz et al. (2006)

As propriedades das PCH dependem do tipo de argila precursora, embora a estrutura porosa da argila também seja controlada pelo tipo de surfactante e cosurfactante, além das condições de síntese.

Foi descrito na literatura a utilização da PCH como suporte em processos catalíticos, tais como a oxidação parcial do H_2S (SORIANO et al., 2015), a redução de NO (CHMIELARZ et al., 2011) ou a oxidação seletiva do CO (CECILIA et al., 2015) ou como adsorvente na adsorção de compostos orgânicos voláteis (VOC) (QU; ZHU; YANG, 2009) na separação de misturas de hidrocarbonetos (PINTO; MARQUES; PIRES, 2012; PINTO; PIRES, 2012) ou de adsorção do CO_2, CH_4 e CH_3-CH_3 (PIRES et al., 2008).

A incorporação de heteroátomos como o Al (ZHOU et al., 2004), o Ti (CHMIELARZ et al., 2009) e o Zr (CECILIA; GARCÍA-SANCHO; FRANCO, et al., 2013) fornece acidez para a PCH, além de melhorar sua estabilidade térmica, bem como o seu comportamento catalítico.

3 PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo serão apresentados os materiais e métodos utilizados na presente tese. A síntese e caracterização dos catalisadores foram desenvolvidas nas instalações do *Servicios Centrales de Apoyo a la Investigación* (SCai) do Departamento de Química Inorgânica, Cristalografia e Mineralogia da Universidade de Málaga, durante o doutorado sanduíche. Já os testes catalíticos e a caracterização físico-química da matéria-prima e dos produtos da reação foram realizados no Núcleo de Pesquisas em Lubrificantes Prof. Ícaro de Sousa Moreira (NPL) da Universidade Federal do Ceará.

3.1 Preparação dos catalisadores

3.1.1 Materiais

Na Tabela 9 estão apresentados os reagentes comerciais empregados na preparação dos suportes e catalisadores, com as respectivas informações sobre pureza e fornecedores.

Tabela 9 – Reagentes comerciais empregados na síntese dos suportes e catalisadores

Reagente	Fórmula Molecular	Pureza (%)	Marca
Ácido clorídrico PA	HCl	37	Normapur, EUA
Ácido oxálico dihidratado	$C_2H_2O_4 \cdot 6H_2O$	99	Rectapur, EUA
Brometo de hexadeciltrimetilamônio	$C_{19}H_{42}BrN$	99	Sigma-Aldrich, EUA
Cloreto de sódio	NaCl	99	Rectapur, EUA
Fluoreto de amônio	NH_4F	98,0	Sigma-Aldrich, EUA
Hexadecilamina	$C_{16}H_{35}N$	90	Sigma-Aldrich, EUA
1,3,5 - trimetilbenzeno	C_9H_{12}	98	Sigma-Aldich, EUA
Metatungstato de amônio hidratado	$H_{26}N_6O_{40}W_{12} \cdot xH_2O$	99	Sigma-Aldrich, EUA
Oxalato de nióbio hexahidratado	$C_{10}H_5NbO_{20} \cdot 6H_2O$	99	Alfa Aesar
1-propanol	C_3H_8O	99,9	Normapur, EUA
Plurônico – P123	$EO_{20}PO_{70}EO_{20}$	–	Sigma-Aldrich, EUA
Propóxido de zircônio IV	$C_{12}H_{28}O_4Zr$	70	Sigma-Aldrich, EUA
Tetraetilortosilicato	$C_8H_{20}O_4Si$	98	Sigma-Aldrich, EUA

3.1.2 Catalisadores de WO_3 suportado em argila porosa heteroestruturada (PCH) com pilares de Si-Zr

As PCHs foram preparadas a partir de uma bentonita espanhola, proveniente de "*La Serrata de Níjar*" (Almería, Espanha), fornecida pela empresa Gador S.A.

Inicialmente, a bentonita foi fracionada através do processo convencional de sedimentação, e em seguida purificada para a obtenção da fração de montmorilonita. Depois, a montmorilotina foi convertida na sua forma sódica (Na-Montmorilonita). O procedimento consistiu no tratamento de 2 g de montmorilonita purificada com 1 L de solução de cloreto de sódio 1 M a temperatura ambiente, sob agitação por 24 h. O sólido foi então separado por centrifugação e secado em estufa a 60 ºC**.**

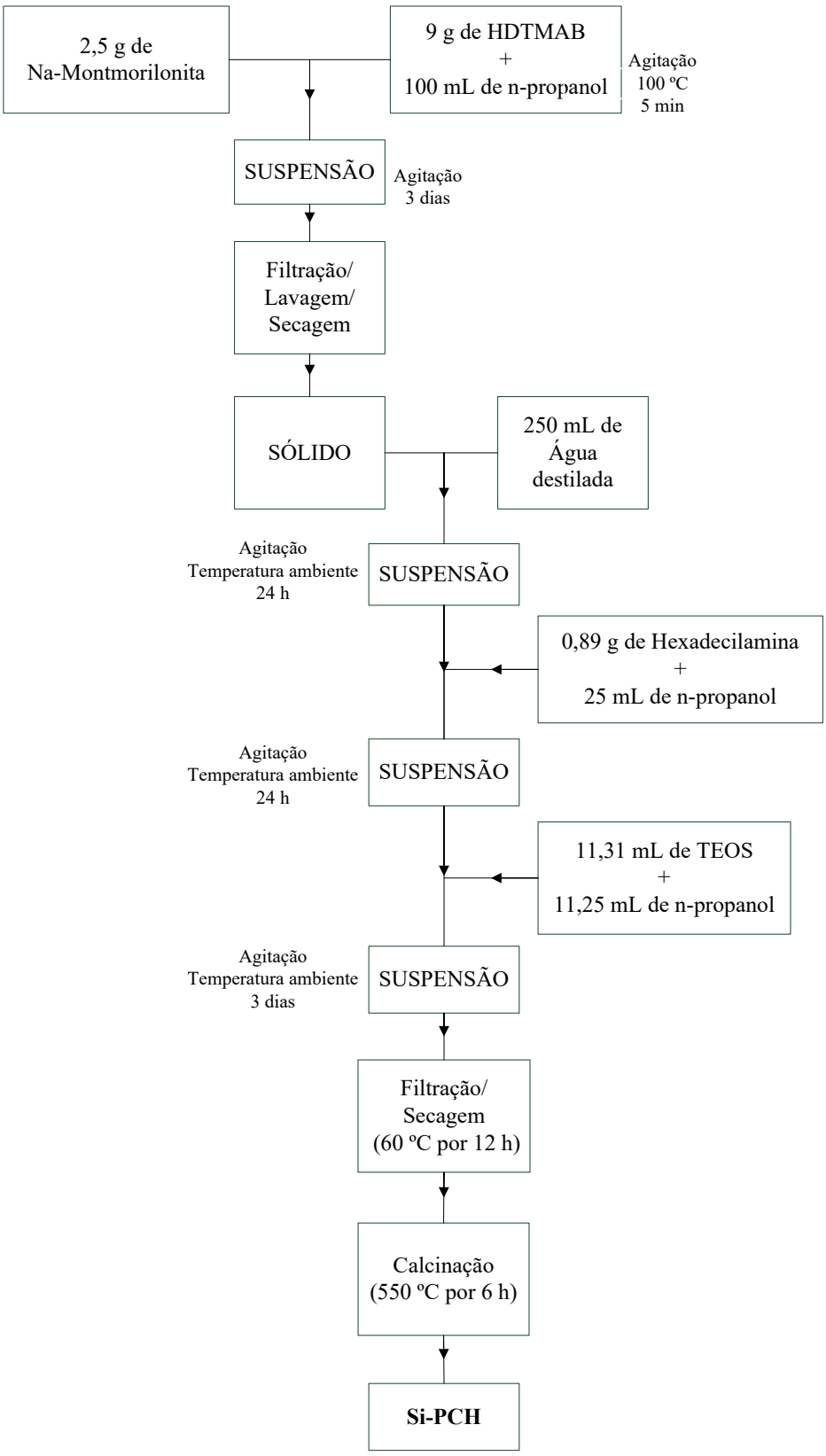
Foram preparadas PCHs com pilares de Si-Zr de acordo com o procedimento descrito por Cecilia, García-Sancho e Franco (2013). As amostras provenientes desta síntese foram nomeadas de Zr**x**-PCH, onde **x** representa a razão molar Si/Zr utilizada e Si-PCH representa o material preparado sem Zr. Em seguida, espécies de tungstênio foram impregnadas nos suportes Si-PCH e Zr**x**-PCH pelo método da umidade incipiente. As amostras provenientes desta etapa da síntese foram nomeadas de Si-PCH-**y**W ou Zr**x**-PCH-**y**W, onde **x** representa a razão molar Si/Zr utilizada e **y** o percentual em peso de WO_3.

3.1.2.1 Síntese de materiais Si-PCH

Em um ensaio típico 2,5 g de montmorilonita sódica foram tratadas com uma solução de 9 g do surfactante catiônico, brometo de hexadeciltrimetilamônio (HDTMAB), em 100 mL de n-propanol sob agitação por 72 h para favorecer a troca iônica entre os íons de sódio com os íons de hexadeciltrimetilamônio. O sólido foi recuperado por filtração, lavado com água destilada até pH neutro para eliminar o excesso de íons de hexadeciltrimetilamônio. Em seguida, o sólido foi colocado sob agitação em 250 mL de água destilada durante 24 h à temperatura ambiente. Após esse tempo, uma solução com 0,89 g de hexadecilamina, co-surfactante, e 25 mL de n-propanol foi adicionada. A suspensão resultante permaneceu sob agitação por 24 h. Para a formação dos pilares de sílica, 11,31 mL de tetraetilortosilicato (TEOS) diluído em 11,25 mL de n-propanol foram adicionados, permanecendo o sistema sob agitação por 72 h à temperatura ambiente. Depois o sólido foi filtrado, secado em estufa a 60 ºC por 12 h e calcinado à 550 ºC por 6 h, utilizando uma rampa de aquecimento de 1 ºC/min para eliminar o agente direcionador de estrutura.

A Figura 6 apresenta o fluxograma geral do procedimento de síntese da Si-PCH pelo método sol-gel.

Figura 6 – Fluxograma geral de síntese da Si-PCH



3.1.2.2 Síntese de materiais Zr-PCH

Foram preparadas PCHs com diferentes razões molares Si/Zr (Si/Zr = 1, 2, 5, 10 e 15). A metodologia se baseou na síntese da Si-PCH descrita no subitem *3.1.2.1* da seção Parte Experimental, com a diferença que, junto com a fonte de sílica, foi adicionado o precursor, propóxido de zircônio IV, na quantidade necessária para se obter a razão molar Si/Zr desejada (Ver Tabela 10).

Tabela 10 – Quantidade de reagentes utilizados na síntese dos materiais Zr**x**-PCH

Amostra	**Si/Zr**	**TEOS (mL)**	**Propóxido de zircônio IV sol. 70% p/p em propanol (mL)**	**Propanol (mL)**
Zr1-PCH	1	5,65	11,19	7,89
Zr2-PCH	2	7,52	7,47	9,01
Zr5-PCH	5	9,41	3,73	10,13
Zr10-PCH	10	10,27	2,03	10,64
Zr15-PCH	15	10,58	1,40	10,83

3.1.2.3 Impregnação com WO_3

As amostras Si-PCH e Zr-PCH, previamente calcinadas, foram impregnadas com espécies de tungstênio pelo método da umidade incipiente, utilizando como precursor, metatungstato de amônio em solução aquosa. A concentração da solução aquosa de metatungstato de amônio foi ajustada para se obter os percentuais em peso de WO_3 desejado de 5, 10, 20 e 30 % em peso. Após a impregnação, os catalisadores foram secados em estufa à 60 ºC e calcinados à 700 ºC por 4 h, utilizando uma rampa de aquecimento de 2 ºC/min.

3.1.3 Catalisadores de Nb_2O_5 suportado em sílica mesoporosa SBA-15

Foram preparados catalisadores de Nb_2O_5 pelo método de impregnação incipiente suportados em sílica mesoporosa SBA-15. A sílica mesoporosa SBA-15 foi sintetizada pelo método sol-gel, modificando a temperatura de envelhecimento: rota à temperatura ambiente (TA) e rota hidrotérmica (HT). A SBA-15 preparada pela rota hidrotérmica, por sua vez, foi sintetizada sem e com agente expansor de poro. As amostras provenientes desta síntese foram nomeadas SBA**X**-**y**Nb, onde **X** representa a rota de preparação empregada (TA – temperatura

ambiente, HT - hidrotérmica e HT-TMB - hidrotérmica com agente expansor de poro) e **y** o percentual em peso de Nb_2O_5. Além dos materiais mesoporosos sintetizados, a sílica amorfa comercial (Merck – Sílica gel 60, 230-400 mesh) também foi utilizada como suporte, e foi designada por "Si" (Si-**y**Nb).

3.1.3.1 Síntese da sílica mesoporosa SBA-15

A sílica mesoporosa SBA-15 foi preparada segundo a metodologia proposta por Fulvio, Pikus e Jaroniec (2005), com algumas modificações.

Para a síntese da sílica mesoporosa SBA-15 pela rota hidrotérmica utilizou-se a seguinte composição molar do gel de síntese: P123:SiO_2:HCl:H_2O = 1:55:350:11100. Iniciou-se a síntese com a dissolução de 4 g do direcionador estrutural, P123, em 144 mL da solução aquosa de HCl 1,7 M. Em seguida, adicionou-se gota a gota 8,75 mL da fonte de sílica, TEOS. A mistura permaneceu sob agitação por 24 h à temperatura ambiente. O gel formado foi transferido para um frasco de teflon e posteriormente colocado em uma autoclave para ser submetido a um tratamento térmico, em estufa, por 48 h a 120 ºC.

Para a síntese da SBA-15 pela rota hidrotérmica com poros expandidos, utilizou-se a seguinte composição molar do gel de síntese: P123:SiO_2:HCl:TMB:H_2O = 1:55:350:48:11100. Iniciou-se a síntese com a dissolução de 4 g do direcionador estrutural, P123, em 144 mL da solução aquosa HCl 1,7 M. Adicionou-se 4,83 mL de TMB e, após 30 min adicionou-se 8,75 mL da fonte de sílica, TEOS. A mistura resultante permaneceu sob agitação durante 24 h à temperatura ambiente. O gel formado foi transferido para um frasco de teflon e posteriormente colocado numa autoclave para ser submetido a um tratamento térmico, em estufa, por 48 h a 120 ºC.

De forma análoga ao procedimento empregado na rota hidrotérmica, a síntese da SBA-15 pela rota à temperatura ambiente empregou as mesmas quantidades de reagentes, com a diferença que o procedimento da última etapa de envelhecimento consistiu em deixar o gel de síntese sob agitação durante 3 dias à temperatura ambiente.

Em todos os casos, o produto obtido foi filtrado, lavado com água destilada, secado no ar e calcinado à 550 ºC por 6 horas, utilizando uma rampa de aquecimento de 1 ºC/min.

3.1.3.2 Impregnação com Nb_2O_3

A impregnação de Nb_2O_5 no suporte se realizou pelo método da umidade incipiente, utilizando como precursores soluções de oxalato de nióbio em ácido oxálico 0,1 M. A concentração da solução de oxalato de nióbio foi ajustada para se obter os percentuais em peso de Nb_2O_5 desejados de 2, 4, 8, 12 e 16 % em peso. Após a impregnação, os catalisadores foram secados em estufa à 60 ºC e calcinados à 400 ºC por 4 h, utilizando uma rampa de aquecimento de 2 ºC/min.

3.2 Resinas de troca iônica

Três resinas de troca iônicas foram estudadas neste trabalho: uma do tipo gel – Dowex 50W-X8 (Sigma-Aldrich); e duas macroreticulares – Amberliste-15 seca (Sigma-Aldrich) e Purolite CT275DR (Purolite). Todas as resinas estudadas são catiônicas de ácido forte, que possuem como grupo funcional o ácido sulfônico.

3.3 Técnicas de caracterização dos catalisadores

Nesta seção serão apresentadas as técnicas instrumentais e as condições utilizadas para caracterização dos materiais estudados. A caracterização físico-química dos catalisadores heterogêneos é de fundamental importância para entendimento do comportamento catalítico e assim tentar estabelecer relações entre sua estrutura e atividade.

Na Tabela 11 estão resumidas as técnicas de caracterização físico-química empregadas na caracterização de cada catalisador.

Tabela 11 – Técnicas de caracterização físico-química empregadas para cada catalisador

Tipo de caracterização	**Técnica de caracterização**	**Catalisadores**		
		Zr-PCH-W	**SBA-Nb**	**Resinas**
Análise química	Análise elementar C, H, N e S			x
Análise térmica	TG			x
Composição e Estrutura	Espectroscopia UV-vis	x		
	Espectroscopia Raman	x	x	
	XPS	x		x
	FTIR			x
	DRX	x	x	
Textura	Isoterma de adsorção e dessorção de N_2 a -196 ºC	x	x	x
Morfologia	MEV			x
Acidez	TPD-NH_3	x	x	
	Titulação ácido-base			x

3.3.1 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

Para determinar o percentual em peso de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre (CHNS) das resinas antes e após as reações de esterificação, foi realizada a análise química elementar de CHNS utilizando um analisador elementar LECO modelo CHNS-932.

3.3.2 Termogravimetria

Essa técnica foi realizada para estudar a estabilidade térmica das resinas, onde a perda de massa da amostra foi registrada em função da temperatura. Para a análise utilizou-se

aproximadamente 15 mg da amostra, em um analisador térmico da Mettler Toledo modelo TGA/DSC1, variando a temperatura de 30 a 900 °C, com velocidade de aquecimento de 10 ºC/min e fluxo de ar de 50 mL/min.

3.3.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X foram obtidos em um difratômetro automático Philips X'Pert PRO MPD (PANalytical), equipado com um monocromador primário de Ge(111) e um detector X'Celerator. Os experimentos foram realizados utilizando radiação de CuKα_1 (1,5406 Å), tensão acelerada de 40 kV e corrente de 40 mA. Com varredura de 0,5 a 10 º (2θ) para as medidas de baixo ângulo e de 10 º a 70 º (2θ) para as medidas de alto ângulo, ambas durante 30 min, com passo de 0,0167 º.

Uma maneira de estimar o tamanho do cristalito é utilizando a equação de Williamson-Hall (1953) (Equação 1):

$$\frac{\beta cos\theta}{\lambda} = \frac{K}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda}\, sen\, \theta \qquad \textit{(1)}$$

em que: β é a largura à meia altura (FWHM) do pico de difração; D é o tamanho do cristalito; ϵ é a microdeformação; λ é o comprimento de onda dos raios-X; θ é o ângulo de Bragg da reflexão; K é a constante de Scherrer.

3.3.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 °C

As propriedades texturais dos suportes e catalisadores foram avaliadas a partir das isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC obtidas em um analisador de área superficial e porosidade Micromeritics modelo ASAP 2020. Essa técnica foi utilizada para a determinação da área superficial específica, volume de poros e distribuição dos diâmetros de poro das amostras.

Antes das medidas de adsorção de nitrogênio, as amostras foram previamente tratadas à 200 ºC a uma pressão ≈ 2,7 Pa por 10 h para desgaseificar as amostras. A temperatura de adsorção de nitrogênio (77 K) foi atingida termoestatizando o porta-amostra com nitrogênio líquido. As isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio foram construídas a partir dos dados do volume de nitrogênio adsorvidos a diferentes pressões relativas.

Para o cálculo da área superficial específica das amostras fez-se o uso da equação proposta por Brunauner, Emmett e Teller (1938), chamada de equação de BET (Equação 2). A equação de BET é linear no intervalo de pressões relativas $0,05 < P/P_0 < 0,35$. A partir de um gráfico $P/V(P_0-P)$ *versus* P/P_0 é possível determinar o número de moles (n_m) ou o volume adsorvido (V_m) em uma monocamada completa.

$$\frac{P}{n(P_0 - P)} = \frac{1}{n_m C} + \frac{C-1}{n_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad \textbf{(2a)}$$

ou

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \qquad \textbf{(2b)}$$

em que: P é a pressão do adsorbato; P_0 é a pressão de saturação na temperatura do experimento; n é o número de mols adsorvidos; V é o volume adsorvido; C é a constante empírica da equação.

Uma vez determinado o número de mols ou o volume da monocamada, a superfície específica é obtida a partir da Equação 3.

$$S_{BET} = n_m \cdot N \cdot a_m \qquad \textbf{(3)}$$

em que: N é o número de Avogrado ($6,02 \cdot 10^{23}$ mol^{-1}) e a_m é a área média ocupada por cada molécula adsorvida na monocamada formada que, para o caso do nitrogênio à –196 ºC, usualmente é assumida com o valor de 0,162 nm^2.

Dessa forma, para caracterização utilizando o nitrogênio, a área superficial pode ser calculada através da Equação 4.

$$\frac{S_{BET}}{m^2 \cdot g^{-1}} = 0,0097 \cdot \frac{n_m}{\mu mol \cdot g^{-1}} \qquad \textbf{(4a)}$$

ou

$$\frac{S_{BET}}{m^2 \cdot g^{-1}} = 4,35 \cdot \frac{V_m}{cm^3 \cdot g^{-1}} \qquad \textbf{(4b)}$$

O volume total de poros é a quantidade de vazios na estrutura do sólido. É calculado pela determinação do volume adsorvido na maior pressão relativa atingida no

experimento com N_2 ($P/P_0 \approx 1$). Com o número de moles adsorvido para esta pressão relativa (n), pode se aplicada à Equação 5.

$$V_P = n \cdot \frac{MM}{\rho} \qquad \textbf{(5)}$$

em que: MM é a massa molar do nitrogênio (28,09 $g \cdot mol^{-1}$) e ρ é a densidade do nitrogênio líquido (0,809 $g \cdot cm^{-3}$).

O estudo da distribuição de tamanho de poros foi realizado aplicando o método DFT (*Density Functional Theory*) aos dados de dessorção (PARR E YANG, 1989).

3.3.5 Espectroscopia de absorção no UV-visível por reflectância difusa

O estudo das medidas de espectroscopia de absorção no UV-visível foi realizado no modo reflectância difusa com um espectrofotômetro Shimadzu modelo MPC3100. O acessório para a refletância consiste em uma esfera de integração de 60 mm de diâmetro interno. A faixa de comprimento de onda foi de 200 a 800 nm. Como referência foi utilizado o $BaSO_4$.

3.3.6 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos em um espectrômetro-microscópio Raman Senterra da Bruker, que combina um espectrômetro dispersivo Raman e um microscópio confocal em um só dispositivo, equipado com um detector CCD resfriado termoeletricamente. As amostras Zr-PCH-W e SBA-Nb foram excitadas por um laser de argônio de comprimento de onda de 532 nm e 1064 nm, respctivamente. Os espectros foram obtidos a partir das amostras em pó sem qualquer tratamento prévio.

3.3.7 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de infravermelho por transformada de Fourier foram obtidos em um espectrofotômetro Varian modelo 3100 FT-IR, na região do infravermelho médio de 4000 a 400 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1}.

3.3.8 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

Os espectros de XPS foram obtidos em um espectrômetro Physical Electronic PHI 5700, equipado com um analisador de elétrons hemisférico multicanal modelo Eletronics 80-365B e uma fonte de raios-X monocromática de Mg-Kα (*hv* = 1253,6 eV). Os espectros de alta resolução foram registrados em um analisador hemisférico concêntrico em um modo de passo constante de energia de 29,35 eV, usando uma área de análises de 720 μm de diâmetro. A energia de ligação do C 1s do carbono adventício a 284,8 eV foi usada como referência interna. A pressão da câmara de análise se manteve inferior a $5 \cdot 10^{-6}$ Pa. O software PHI ACCESS ESCA-F V6 foi utilizado para aquisição e análise dos dados e se subtraiu dos sinais um fundo do tipo Shirley. Os espectros obtidos foram ajustados fazendo o uso de curvas do tipo Gauss-Lorentz, com o objetivo de determinar com maior precisão a energia de ligação dos níveis atômicos dos diferentes elementos que compõem as amostras estudadas.

3.3.9 Microscopia eletrônica de varredura

A morfologia das resinas foi analisada por um microscópio eletrônico de varredura modelo JEOL JSM-6490LV.

3.3.10 Método de titulação ácido-base

O procedimento consistiu em colocar 0,1 g da resina seca em contato com 10 mL de água deionizada. A mistura foi agitada, e em seguida titulada com uma solução aquosa de NaOH 0,1 M, utilizando fenolftaleína como indicador ácido-base.

3.3.11 Dessorção de amônia à temperatura programada

A acidez total dos catalisadores Zr-PCH-W foi medida pela técnica de dessorção de amônia à temperatura programada (TPD-NH_3). O procedimento consistiu em pesar 80 mg do catalisador em um reator de vidro na forma de U. Em seguida, o reator foi introduzido em um forno tubular com temperatura programável. Através do reator, um gás de arraste (He) conduziu a amônia dessorvida para sua análise em um cromatógrafo gasoso Shimadzu GC-14A, equipado com um detector de condutividade térmica (TCD). Primeiro, realizou-se a limpeza das amostras, fazendo passar um fluxo de He de 40 mL/min, aquecendo até 550 ºC

com uma velocidade de aquecimento de 10 ºC/min. A adsorção da amônia se realizou a 100 ºC e depois de eliminar a amônia fissorvida fazendo passar uma corrente de He a esta temperatura, procedeu-se a dessorção da amônia em um fluxo de He de 40 mL/min de 100 ºC até 550 ºC, com uma velocidade de aquecimento de 10 ºC/min, mantendo-se a 550 ºC por 15 min.

3.3.12 Espectroscopia de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado

Estudos de lixiviação foram realizados mediante a determinação de traços de metais no meio reacional por espectrometria de emissão atômica com plasma indutivamente acoplado (ICP-AES). Para tanto, utilizou-se um espectrômetro atômico com plasma indutivamente acoplado da Perkin Elmer, modelo NexION 300D. As amostras foram previamente digeridas em forno de micro-ondas com cavidade, modelo Multiwave 3000 da Anton Paar utilizando HNO_3, HCl e HF.

3.4 Metodologias analíticas para a caracterização da matéria-prima e do produto

Para caracterização da matéria-prima empregada nas reações utilizou-se vários métodos analíticos. Os principais métodos utilizados estão descritos na norma da ASTM (*American Society for Testing and Materials)* e nas Normas Europeias (EN) do Comitê Europeu de Normalização (*European Committee for Standardization*).

3.4.1 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado de acordo com a norma europeia EN 14111. O índice de iodo de um óleo ou gordura é a medida do grau de insaturação e é expresso em termos do número de gramas de iodo absorvido por 100 g de amostra (g I_2/100g).

O procedimento consistiu em pesar entre 0,13 e 0,15 g da amostra em um erlenmeyer de 250 mL com tampa. Dissolveu-se a amostra com 20 mL de uma mistura de igual volume dos solventes ácido acético glacial e ciclohexano (devido à toxicidade, o tetracloreto de carbono esta sendo substituído por ciclohexano) e adicionou-se 25 mL da solução Wijs. Tampou-se e agitou-se levemente o erlenmeyer. Deixou em repouso ao abrigo da luz e à temperatura ambiente, por 1 hora. Preparou-se um branco nas mesmas condições e procedeu-se simultaneamente com a amostra. Após 1 hora de repouso adicionou-se 20 mL da

solução aquosa de iodeto de potássio 10 % (p/v) e 100 mL de água destilada. Titulou-se com solução de tiossulfato de sódio 0,1 mol/L padronizada até o desaparecimento de uma fraca coloração amarela. Adicionou-se algumas gotas de solução indicadora de amido 1 % e continuou-se a titulação até o completo desaparecimento da coloração azul.

O índice de iodo foi calculado de acordo com a Equação 6.

$$\text{Índice de iodo (g } I_2/100 \text{ g)} = \frac{(V_{branco} - V) \times N \times 12{,}69}{M} \quad \textbf{(6)}$$

em que: V_{branco} é o volume gasto da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N padronizada na titulação do solvente de titulação (mL); V é o volume gasto da solução de tiossulfato de sódio 0,1 N padronizada na titulação da amostra (mL); N é a normalidade real da solução tiossulfato de sódio; M é a massa da amostra (g).

3.4.2 Teor de água

A quantidade de água presente na matéria-prima foi determinada pelo método de Karl Fischer de acordo com a norma ASTM D-1744. O equipamento utilizado para efetuar a determinação do teor de umidade foi o titulador automático da Metrohm modelo 795 KTF Titrino, com capacidade de detectar umidade na ordem de ppm com precisão na ordem de ± 0,03 %.

O procedimento iniciou-se com a calibração da solução Karl Fischer com água destilada para a determinação do equivalente em água do reagente Karl Fischer (E). Adicionou-se 3 gotas de água destilada diretamente no vaso de titulação do equipamento com o auxílio de uma seringa (pesou-se a seringa com água e por diferença entre as massa antes e após a adição das 3 gotas de água no vaso de titulação soube-se a massa correspondente). Este procedimento foi realizado em triplicata. Para a determinação do teor de umidade da amostra injetou-se no vaso de titulação aproximadamente 1 g de amostra também com o auxílio de uma seringa. O valor do teor de umidade e a curva de titulação são fornecidas pelo equipamento que são tratados automaticamente pelo software Ti Amo que pode fornecer o teor de umidade em ppm ou %.

3.4.3 Massa específica

Para determinação da massa específica a 20 °C utilizou-se o densímetro digital da Antor Paar modelo DMA 4500 segundo a norma ASTM D-4052.

3.4.4 Viscosidade

Para a determinação da viscosidade cinemática a 40 e 100 ºC utilizou-se um viscosímetro cinemático automático da marca Herzog modelo HVU 481 segundo a norma ASTM D-445.

3.4.5 Índice de viscosidade

O Índice de viscosidade (IV) é um número adimensional utilizado para caracterizar a variação da viscosidade cinemática de um produto derivado do petróleo com a temperatura. Um elevado índice de viscosidade significa uma pequena diminuição da viscosidade de um produto com o aumento da temperatura. Normalmente, o valor do índice de viscosidade é determinado através de cálculos que levam em consideração as viscosidades do produto a 40°C e a 100°C. Estes cálculos estão descritos na norma ASTM D 2270

3.4.6 Ponto de fluidez

Para determinar o ponto de fluidez utilizou-se o equipamento ISL modelo CPP 5Gs segundo a norma ASTM D97.

3.5 Testes catalíticos

3.5.1 Materiais

A matéria-prima empregada nas reações de esterificação foi o ácido ricinoléico, fornecido pela empresa Miracema-Nuodex Indústria Química (Campinas, Brasil), identificado como LIACID®1718. O ácido ricinoléico apresentou a seguinte composição: 85,37 % de ácido ricinoléico (C18:1–OH); 6,61 % de ácido linoléico (C18:2); 5,31 % de ácido oléico

(C18:1); 1,51 % de ácido palmítico (C16:0); 1,20 % de ácido esteárico (C18:0). A massa molar média calculada foi de 295,62 g/mol.

Outros reagentes empregados nas reações foram 2-etil-1-hexanol da marca Merck (Darmstadt, Alemanha) e Acros Organic (Geel, Bélgica), ambos com pureza de 99 %.

3.5.2 Esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol

Para o estudo da reação de esterificação montou-se um sistema reacional constituído de um balão de fundo redondo de 125 mL, com três entradas, imerso em um banho de glicerina onde foram acoplados: um termômetro, um condensador e uma linha de fluxo de nitrogênio. A agitação e o aquecimento foram mantidos através do uso de um agitador magnético com controle de temperatura.

Em um procedimento típico, adicionou-se no reator 15 g da matéria-prima com a quantidade correspondente de 2-etil-1-hexanol e catalisador, respeitando as proporções avaliadas. O banho de glicerina onde o reator ficou imerso foi previamente aquecido na temperatura de reação estudada. Após a adição dos reagentes e catalisador, o reator foi purgado com nitrogênio para a remoção do ar. Todos os catalisadores foram utilizados sem uma etapa prévia de ativação.

Dentre as variáveis que afetam a reação de esterificação, selecionaram-se algumas para verificar quais delas mais influenciam na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol como: razão molar entre os reagentes, quantidade de catalisador, temperatura e tempo de reação.

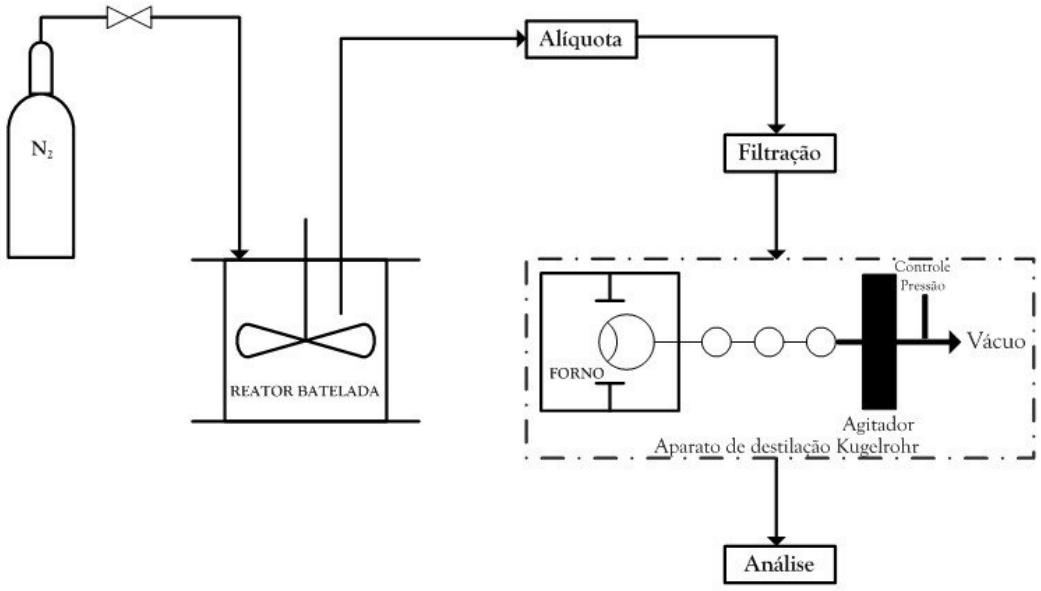
Convencionalmente, as reações de esterificação são realizadas aplicando-se altas concentrações de álcool no meio reacional, pois promove o deslocamento do equilíbrio químico para o lado dos produtos. A estequiometria da reação de esterificação é de 1:1, assim a razão molar entre o ácido ricinoléico e o 2-etil-1-hexanol avaliadas neste trabalho foram: 1:1, 1:2, 1:5, 1:10 e 1:20.

A faixa de temperatura utilizada nos experimentos foi entre 60 a 120 ºC. Reações de esterificação utilizando catálise heterogênea são mais lentas do que as reações realizadas em meio homogêneo. Assim, dependendo do catalisador estudado, o tempo da reação foi fixado em 4, 8 ou 24 h.

A quantidade de catalisador foi fixada em 10 % em peso em relação à massa do ácido ricinoléico para a maioria dos catalisadores estudados. Para as resinas, essa quantidade foi avaliada entre 1 a 10 % em peso.

O acompanhamento da reação foi monitorado através da coleta de alíquotas, de aproximadamente 1,7 mL, que foram retiradas em diferentes intervalos. O catalisador foi removido com um filtro de microfiltração para seringa de 0,45 µm e o álcool não reagido por destilação a vácuo à 90 ºC durante 40 min utilizando um destilador Kügelrohr. Ao final, o produto foi analisado quanto à acidez.

Figura 7 – Esquema representativo do sistema usado para o estudo da reação de esterificação do ácido ricinoléico



A reutilização do catalisador foi avaliada considerando as condições otimizadas da reação para o catalisador que obteve o valor mais alto de conversão. Entre cada ciclo, o catalisador foi filtrado, lavado com hexano e secado para a reação seguinte.

3.5.3 Determinação da acidez e conversão do ácido ricinoléico

O índice de acidez corresponde ao número de miligramas de KOH necessário para neutralizar a acidez de 1 grama de amostra e é expresso em termos do número de miligrama de hidróxido de potássio por grama de amostra (mg KOH/g). A acidez de uma amostra também pode ser calculada em termos da porcentagem dos ácidos graxos livres.

O procedimento consistiu em pesar 100 mg da amostra em um erlenmeyer de 125 mL. Em seguida, adicionou-se 20 mL de etanol anidro e 2 gotas de uma solução etanólica de fenolftaleína 1 % p/v. Titulou-se com uma solução etanólica de hidróxido de potássio 0,01 N padronizada até o surgimento de uma coloração levemente róseo que persiste por 15

segundos.

Para o acompanhamento da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol, a acidez foi determinada em porcentagem de ácidos graxos livres expressos em termos dos ácidos graxos do óleo de mamona de acordo com a Equação 7.

$$\text{Índice de Acidez (mg KOH/g)} = \frac{(V - V_{branco}) \times N \times 56{,}11}{M} \quad \textbf{(7)}$$

em que: V é o volume gasto da solução etanólica de KOH 0,01 N padronizada na titulação da amostra (mL); V_{branco} é o volume gasto da solução etanólica de KOH 0,01 N padronizada na titulação do branco (mL); N é a normalidade real da solução etanólica de KOH; M é a massa da amostra (g).

A conversão do ácido ricinoléico em ésteres foi calculada de acordo com a Equação 8.

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{IA_0 - IA_t}{IA_0} \times 100 \quad \textbf{(8)}$$

em que: IA_0 é o índice de acidez inicial do ácido ricinoléico (mg KOH/g) e IA_t é o índice de acidez final em um tempo t da reação (mg KOH/g).

3.6 Espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio

Para identificação do principal produto da reação, o ricinoleato de 2-etilhexila, foi empregada à técnica de ressonância magnética nuclear de hidrogênio (RMN ^{1}H). O equipamento utilizado foi um espectrômetro Bruker modelo Avance DRX-500 com frequência de 500 MHz pertencente ao Centro Nordestino de Aplicação e Uso da Ressonância Magnética Nuclear (CENAUREMN) da Universidade Federal do Ceará. Para a análise, 20 mg da amostra foram dissolvidas em 0,5 mL de clorofórmio deuterado ($CDCl_3$ – Sigma-Aldrich).

Antes da análise de RMN ^{1}H, o produto da reação foi submetido a uma segunda destilação no Kügelrohr sob vácuo à 200 ºC, para se obter os ésteres de 2-etilhexila purificados (CERMAK; BRANDON; ISBELL, 2006).

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste capítulo serão apresentados os resultados da atividade catalítica de cada material preparado, bem como a sua caracterização físico-química. Também serão relatados os resultados de caracterização da matéria-prima e dos produtos da reação.

4.1 Caracterização do ácido ricinoléico

A Tabela 12 apresenta os parâmetros físico-químicos encontrados para a amostra do ácido ricinoléico fornecido pela empresa Miracema-Nuodex.

Tabela 12 – Parâmetros físico-químicos do ácido ricinoléico (Miracema-Nuodex)

Características	Unidade	Valor
Índice de acidez	mg KOH/g	127,0
Índice de iodo (WIJS)	g I_2/100 g	88
Teor de umidade	% massa	0,19
Massa específica a 20 ºC	kg/m^3	939,3
Viscosidade cinemática a 40 ºC	cSt	132,2
Viscosidade cinemática a 100 ºC	cSt	13,00
Índice de viscosidade	-	90
Ponto de fluidez	°C	-36

4.2 Catalisadores de WO_3 suportado em argila porosa heteroestruturada (PCH) com pilares de Si-Zr

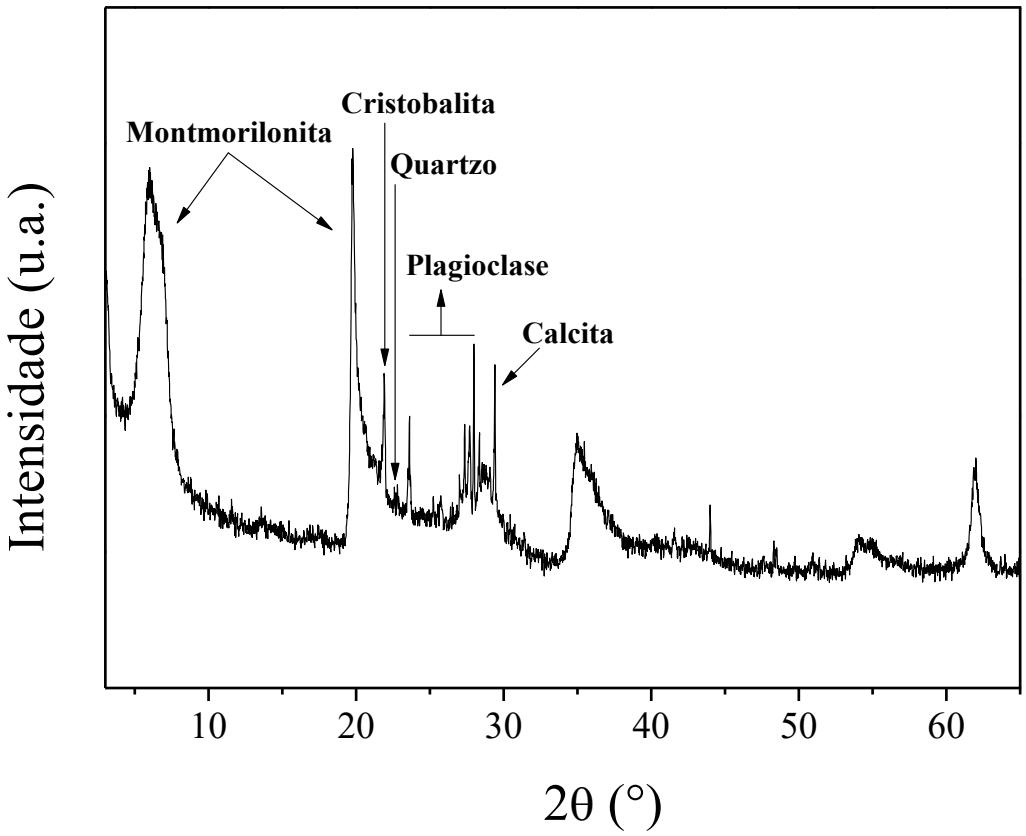
4.2.1 Caracterização dos catalisadores

4.2.1.1 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-X da bentonita natural (Figura 8) mostram que a montmorilonita é o principal componente mineralógico (TRILLO et al., 1990; CECILIA; GARCÍA-SANCHO; FRANCO, 2013). Além disso, nota-se a presença de picos de difração atribuídos a outras fases cristalográficas, tais como cristobalita, plagioclase, calcita e uma

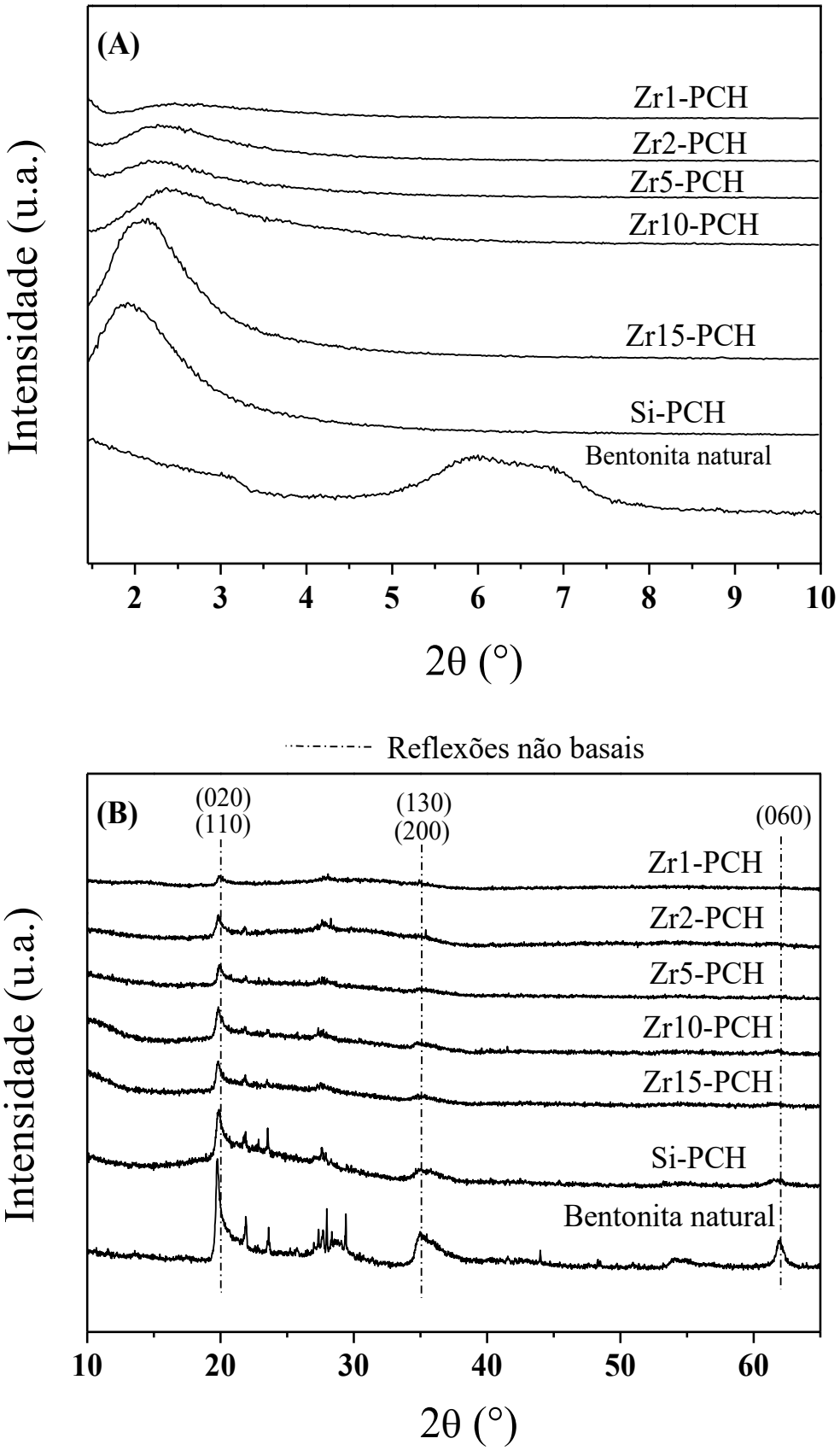
pequena quantidade de quartzo (TRILLO et al., 1990).

Figura 8 – Difratograma de raios-X da bentonita natural (identificação minerológica)



Após o processo de purificação e a inserção de pilares entre as camadas adjacentes, o difratograma de baixo ângulo revela a formação de uma ampla reflexão $2\theta \approx 2°$ (Figura 9A), atribuído ao plano de reflexão d_{001}, o que confirma a formação de um material expandido. A intensidade da reflexão atribuída ao plano d_{001} diminui quando zircônio é inserido nos pilares, o que sugere uma possível delaminação das PCHs. Os difratogramas de alto ângulo (Figura 9B) indicam que a formação de pilares provoca uma perda parcial ou total das reflexões basais. Entretanto, as reflexões não basais são mantidas, embora a sua intensidade seja diminuída devido ao deslocamento das camadas ao longo dos eixos a- e b-. Este fato pode gerar uma estrutura do tipo "castelo de cartas" o que pode produzir um aumento da mesoporosidade, como foi descrito por OCCELLI (1988).

Figura 9 – Difratogramas de raios-X da bentonita natural e dos suportes Si-PCH e Zr**x**-PCH de baixo ângulo (2-10º) (A) e alto ângulo (10-70º) (B)

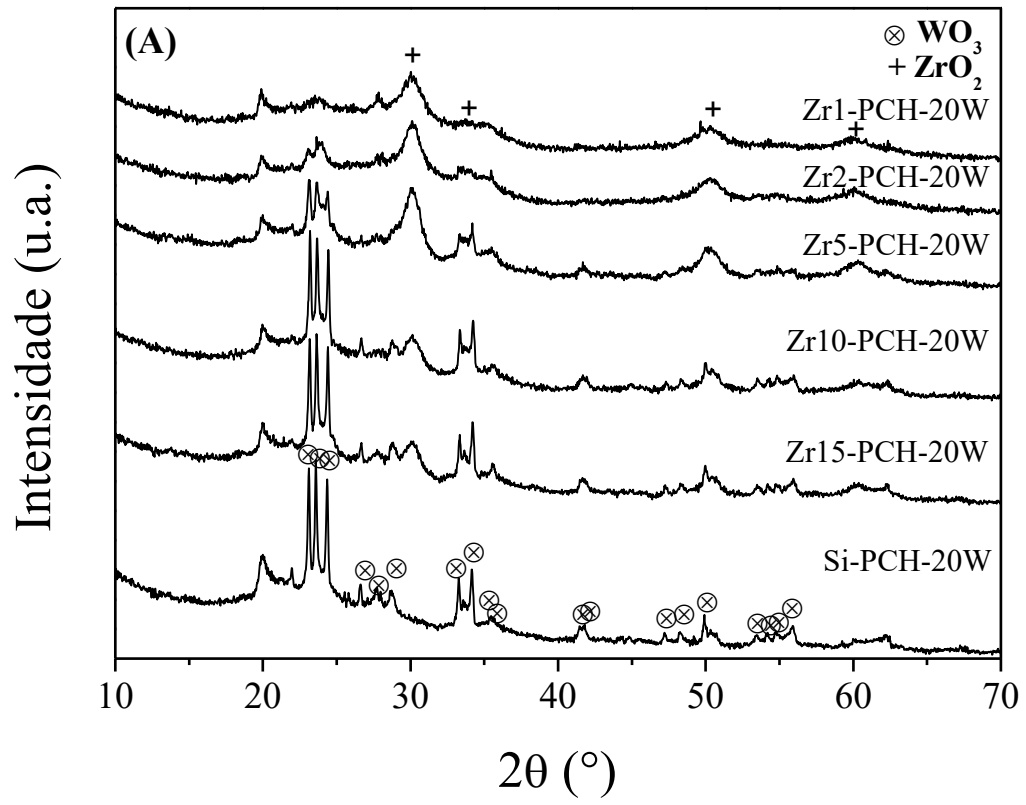


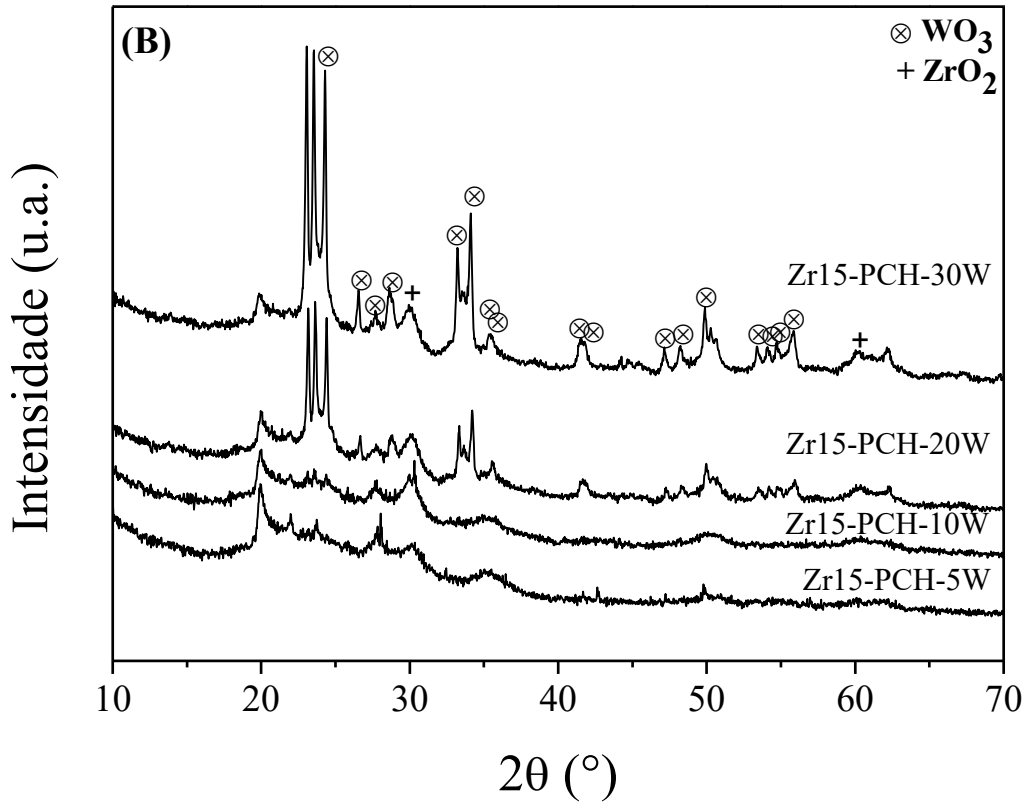
A incorporação de espécies de tungstênio no suporte catalítico produz uma diminuição da intensidade das reflexões não basais, o que indica a geração de uma estrutura pouco ordenada. Os difratogramas de raios-X dos catalisadores sintetizados a partir da PCH com diferentes razões molares Si/Zr e 20 % em peso de WO_3 (Figura 10A) mostra a presença de picos de difração localizados nos ângulos 2θ = 23,1; 23,5; 24,3; 26,5; 27,6; 28,7; 33,2; 34,1; 35,4; 41,4; 41,8; 47,8; 48,2; 49,9; 50,3; 53,4; 54,1; 54,7; 55,8 º atribuídos a espécies de WO_3. A intensidade desses picos diminui com o aumento do teor de zircônio, o que pode sugerir a formação de um material amorfo entre as espécies WO_3 e o suporte. Além disso, a presença de ZrO_2 tetragonal foi detectado nos difratogramas das amostras contendo zircônio localizados nos ângulos 2θ = 29,9; 34,4; 50,3; 60,0 º, sendo mais intensos quando o teor de zircônio aumenta.

Em um trabalho anterior realizado por Cecilia, García-Sancho e Franco (2013), foi demonstrado que Zr**x**-PCH são termicamente estáveis até uma temperatura próxima a 900 ºC. Do mesmo modo que para sílicas mesoporosas dopadas com zircônio, espera-se que as espécies de WO_3 interajam fortemente com o zircônio localizado nos pilares da PCH, provocando a extração de ZrO_2 da estrutura porosa depois da calcinação do catalisador (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010).

Além disso, pode-se observar na Figura 10A como as intensidades dos picos de difração atribuídos ao ZrO_2 e ao WO_3 diminuem quando o teor de zircônio nos pilares aumenta, sugerindo a formação de nanocristais de ZrO_2-WO_3.

Figura 10 – Difratogramas de raios-X dos catalisadores de WO_3 com diferentes razões molares Si/Zr e 20 % em peso WO_3 (A) e diferentes quantidades de WO_3 e razão molar Si/Zr (B) calcinados a 700 ºC





O tamanho médio dos cristais pode ser estimado a partir do padrão DRX tendo em conta o alargamento do sinal de raios-X causado pela tensão e pelo tamanho dos cristalitos, através da equação de Williamson-Hall (WILLIAMSON-HALL, 1953), que é aplicada para a principal reflexão (pico mais intenso) de WO_3 (2θ = 23,5 º) e ZrO_2 (2θ = 30,3 º).

Os cristais extraídos da estrutura da PCH apresentam tamanhos de partícula na faixa de 5-21 nm (Tabela 13). Com relação ao tamanho dos cristais de WO_3, nota-se que o aumento do teor de zircônio na estrutura PCH leva à formação de pequenos cristais, diminuindo o seu tamanho, de 102 nm para o catalisador Si-PCH-20W à 5 nm para o catalisador Zr1-PCH-20W, o qual afirma a formação de nanocristais WO_3/ZrO_2. Estes nanocristais não são detectados por DRX, talvez devido a estas partículas serem muito pequenas e estarem bem dispersas na superfície do catalisador ou serem partículas amorfas. Finalmente, um aumento do tamanho do cristal de WO_3 com o teor de WO_3 foi observado, obtendo-se cristais com tamanho de partícula entre 7 e 105 nm para as amostras Zr15-PCH-10W e Zr15-PCH-30W, respectivamente.

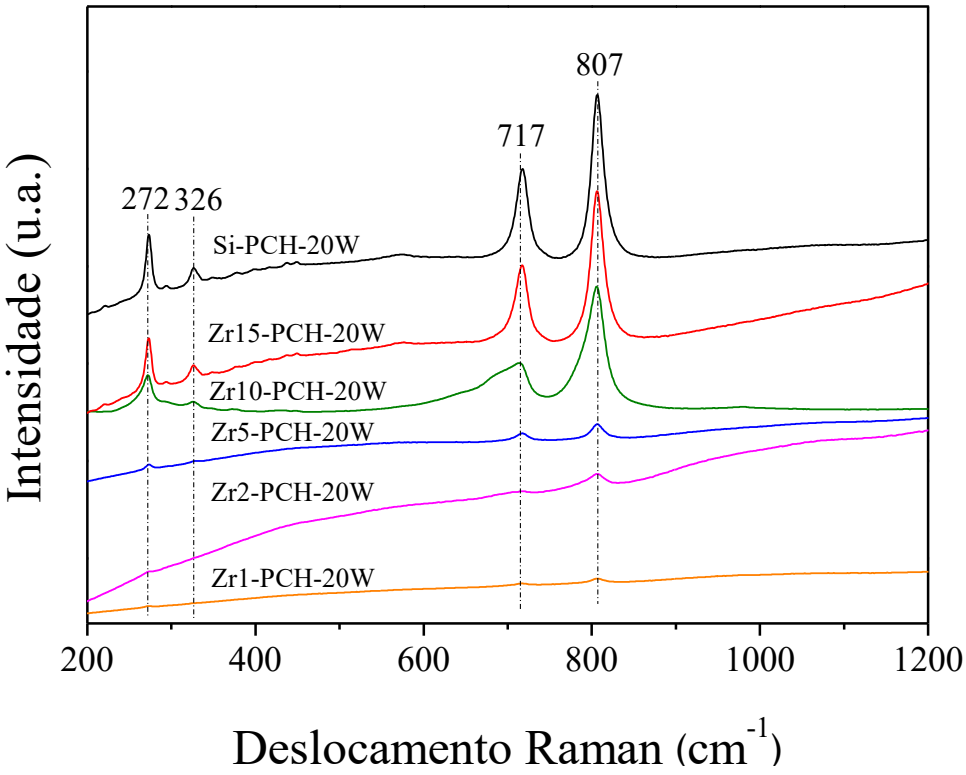
Tabela 13 – Tamanho médios dos cristais de WO_3 e ZrO_2 determinado pela Equação de Williamson-Hall

Amostra	**Tamanho da partícula (nm)**	
	WO_3	**ZrO_2**
Si-PCH-20W	102	–
Zr15-PCH-20W	99	15
Zr10-PCH-20W	62	12
Zr5-PCH-20W	33	9
Zr2-PCH-20W	5	6
Zr1-PCH-20W	8	8
Zr15-PCH-5W	–	52
Zr15-PCH-10W	7	8,5
Zr15-PCH-20W	99	15
Zr15-PCH-30W	105	21

4.2.1.2 Espectroscopia Raman

A espectroscopia Raman dos catalisadores Si-PCH-20W e Zrx-PCH-20W (Figura 11) foi realizada com o objetivo de determinar a estrutura molecular e diferenciar as espécies de WO_x presentes nos materiais. O WO_3 cristalino é formado por átomos de tungstênio octaedricamente coordenados, formando espécies do tipo WO_6, além de exibir bandas características nos espectros Raman que já foram bastante exploradas na literatura (ROSS-MEDGAARDEN; WACHS, 2007). Nos espectros Raman da Figura 11 foram observadas bandas relativas ao WO_3 cristalino em 807, 717, 326 e 272 cm^{-1}. As bandas localizadas em 807 e 717 cm^{-1} são atribuídas ao estiramento e à deformação angular W−O, respectivamente. Já as bandas localizadas em 326 e 272 cm^{-1} são atribuídas à deformação das ligações W−O−W. Essas bandas são claramente observadas no catalisador preparado a partir da argila PCH sem zircônio na estrutura. A intensidade dessas bandas diminui quando o teor de zircônio nos pilares da argila aumenta. A diminuição da intensidade das bandas sugere a presença de espécies de tungstênio isoladas diluídas em ZrO_2 tetragonal, que estão com concordância com os dados de DRX. Além disso, nota-se a ausência de ZrO_2 tetragonal ou monoclínico, indicando que o zircônio extraído da estrutura da PCH deve exibir um pequeno tamanho de partícula.

Figura 11 – Espectros Raman dos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W



4.2.1.3 Espectroscopia no UV-vis por reflectância difusa

A fim de obter informações sobre a natureza química e o estado de coordenação das espécies de WO_3, foram realizadas análises de espectroscopia de absorção molecular no UV-vis por reflectância difusa nos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-**y**W (Figura 12). Esses espectros evidenciam a ocorrência de diferentes espécies de tungstênio nas amostras, sendo a absorção em baixa energia referente à transferência de carga ligante metal $O_{2p} \rightarrow W_{5d} \rightarrow O_{2p}$, e a de alta energia relacionada a espécies dispersas do tipo WO_x. Nos espectros de absorção no UV-vis da Figura 12, basicamente distingue-se duas bandas de absorção entre 240 e 425 nm. A primeira contribuição, com um máximo em 300 nm, resulta da transferência de carga ligante metal $O_{2p} \rightarrow W_{5d}$ atribuída a espécies isoladas das espécies de WO_x com simetria octaédrica distorcida (WEBER, 1995; BARTON, 1999). A segunda contribuição localizada entre 350 e 400 nm é atribuída a clusters de politungstato WO_6, e provavelmente foram formados a altas temperaturas de calcinação (WEBER, 1995; ROSS-MEDGAARDEN; WACHS, 2007).

Figura 12 – Espectros de absorção no UV-vis por reflectância difusa dos catalisadores: (A) Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20 W; (B) Zr15-PCH-**y**W

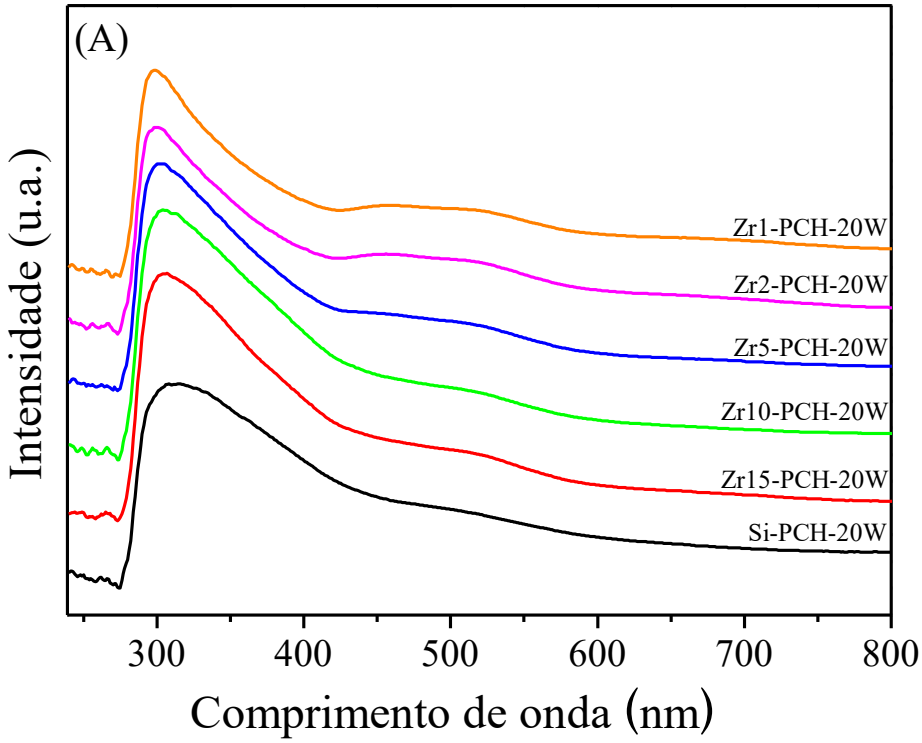
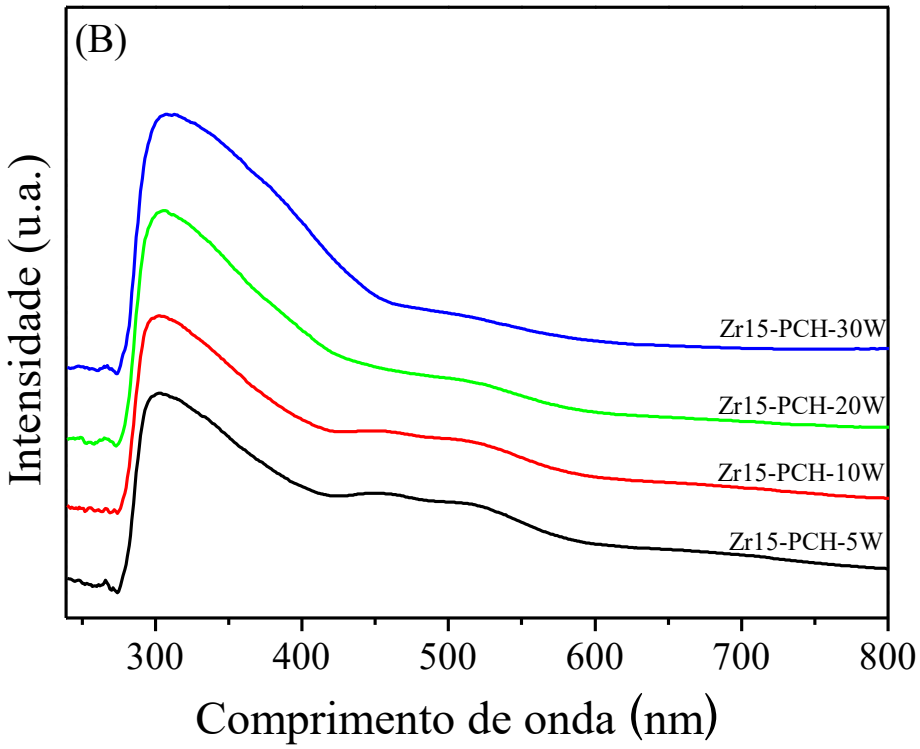


Figura 12 – Espectros de absorção no UV-vis por reflectância difusa dos catalisadores: (A) Si-PCH-20W e Zrx-PCH-20 W; (B) Zr15-PCH-yW (continuação)

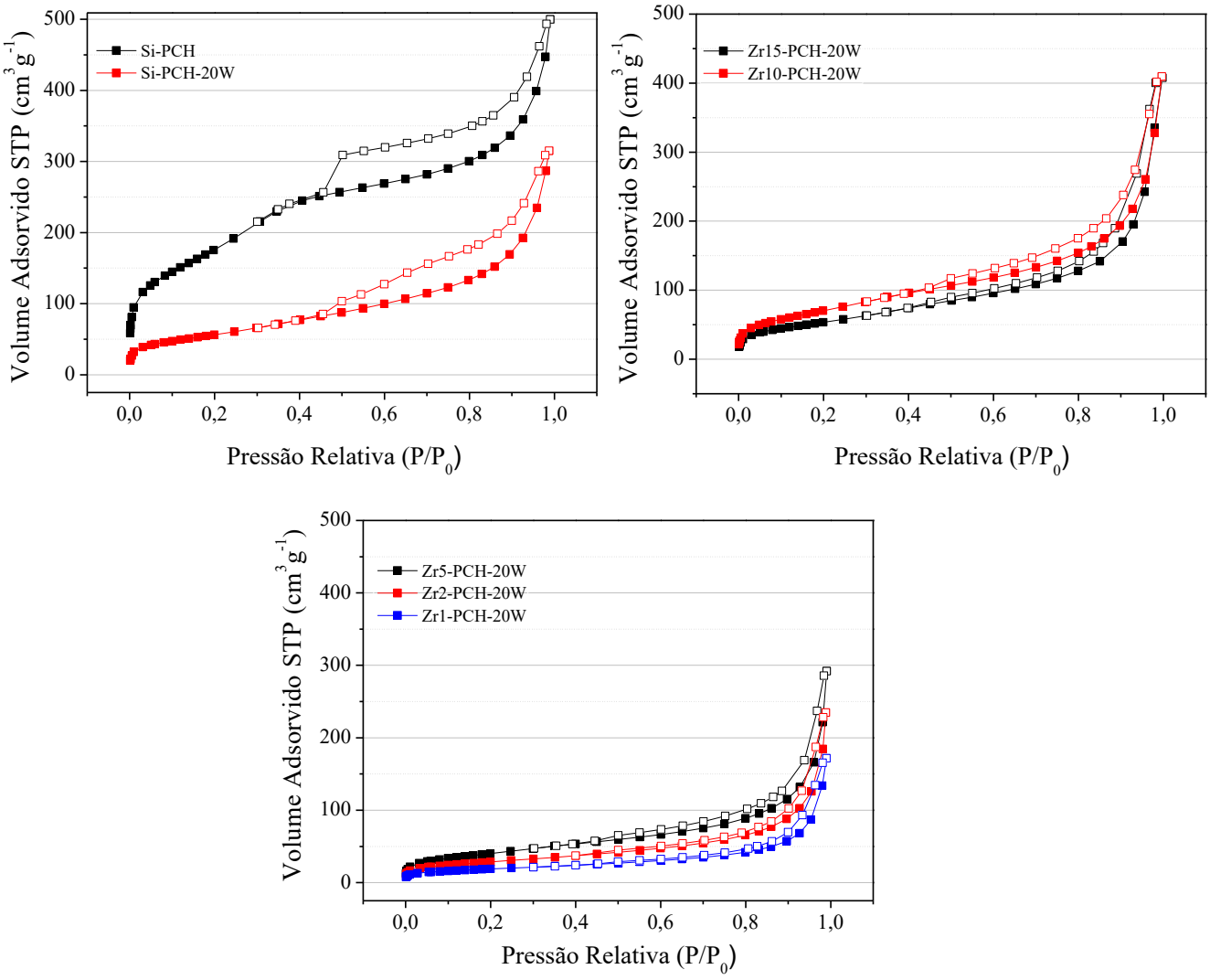


A partir dos espectros UV-vis dos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W (Figura 12A), pode-se observar que a presença de zircônio na estrutura da PCH produz uma diminuição da contribuição em elevados número de ondas, em aproximadamente 350 nm, indicando a presença de espécies isoladas e/ou de pequenas quantidades de clusters de WO_3. Estes resultados estão de acordo com os dados de DRX, em que a intensidade dos picos de difração atribuídos a espécies de WO_3 diminuem com o teor de zircônio nos pilares das argilas. Entretanto, um aumento do teor de WO_3 (Figura 12B) desloca o sinal do comprimento de onda mais elevado, indicando a formação de uma maior quantidade de espécies de politungstato.

4.2.1.4 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC

As propriedades texturais e as isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196 ºC dos suporte Si-PCH e catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-**y**W estão apresentados na Tabela 14 e nas Figuras 13 e 14, respectivamente.

Figura 13 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC do suporte Si-PCH e dos catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W

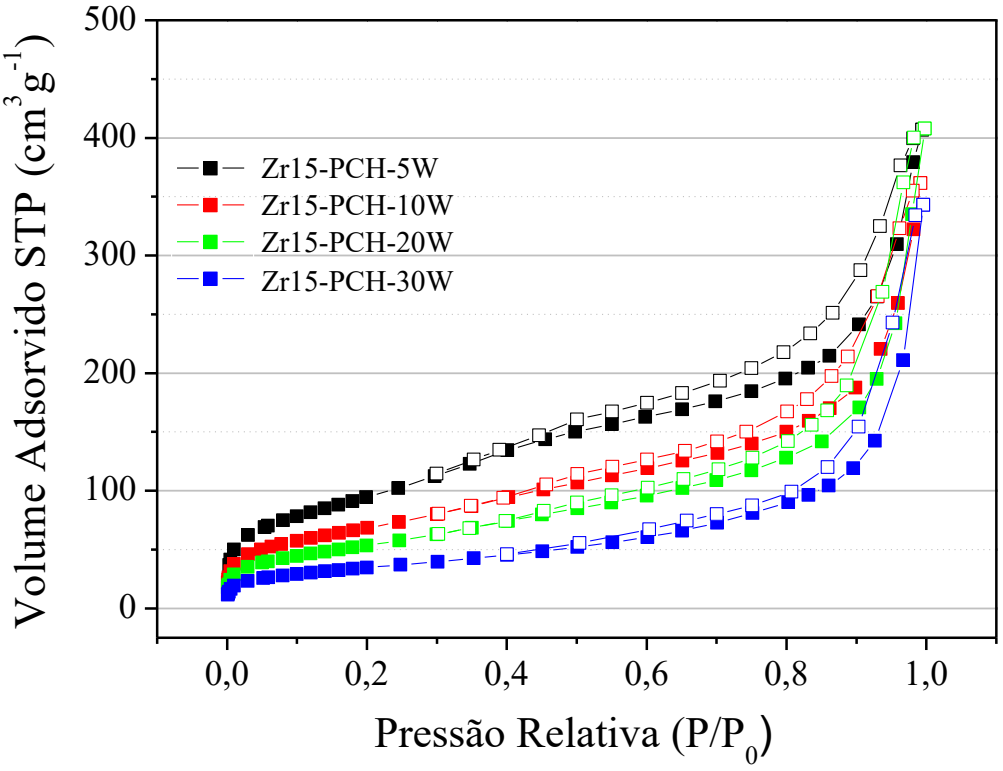


Baseado na classificação feita pela IUPAC (*International Union of Pure and Applied Chemistry*) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999), os catalisadores Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-**y**W apresentaram isotermas do tipo II com histerese do tipo H3, o qual está associado a agregados não rígidos de partículas em forma de placa, originando poros em fendas. Nas isotermas do tipo II, a quantidade adsorvida tende para ∞ quando $P/P_0 \rightarrow 1$, correspondendo à adsorção em múltiplas camadas sobrepostas, que ocorre em sólidos não porosos ou macroporosos (FIGUEIREDO E RIBEIRO, 1989).

A incorporação de zircônio na estrutura da PCH leva a contração dos loops de histerese atribuída à presença de poros na forma de cunha, cone e/ou placas paralelas inacessíveis, devido à delaminação da argila e a uma diminuição da área superficial

específica, possivelmente devido à contração do espaço basal da estrutura lamelar, como foi relatado em trabalho anterior (CECILIA; GARCÍA-SANCHO; FRANCO, 2013).

Figura 14 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC dos catalisadores Zr15-PCH-**y**W



A impregnação de WO_3 como fase ativa provoca uma diminuição progressiva da área superficial específica (Tabela 14) devido à presença de grandes partículas de WO_3 para os catalisadores com baixo teor de zircônio e pequenas partículas de ZrO_2-WO_3 no caso dos catalisadores com maior teor de zircônio, os quais estão localizados na superfície do catalisador em ambos os casos, provocando um bloqueio da microporosidade. Consequentemente, todos os catalisadores são principalmente meso e macroporosos e apresentam uma área superficial relativamente elevada entre 346 e 67 $m^2\ g^{-1}$. Esse fato é muito interessante para a utilização dessas amostras como catalisadores em reações com moléculas volumosas tais como a do ácido ricinoléico.

Tabela 14 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores preparados a partir da PCH

Amostra	A_{BET} ($m^2 g^{-1}$)	V_{TOTAL} ($cm^3 g^{-1}$)
Suporte e catalisador sem zircônio		
Si-PCH	724	1,15
Si-PCH-20W	204	0,49
Suportes com diferentes teores de zircônio		
Zr15-PCH	696	1,02
Zr10-PCH	646	0,86
Zr5-PCH	564	0,79
Zr2-PCH	330	0,48
Zr1-PCH	210	0,37
Catalisadores com diferentes teores de zircônio		
Zr15-PCH-20W	196	0,63
Zr10-PCH-20W	258	0,63
Zr5-PCH-20W	148	0,45
Zr2-PCH-20W	104	0,36
Zr1-PCH-20W	67	0,27
Catalisadores com diferentes teores de WO_3		
Zr15-PCH-5W	346	0,63
Zr15-PCH-10W	249	0,56
Zr15-PCH-20W	196	0,63
Zr15-PCH-30W	125	0,53

4.2.1.5 Dessorção de amônia à temperatura programada

Análises de TPD-NH_3 foram realizadas para avaliar a quantidade de centros ácidos dos catalisadores (Tabela 15). No caso do suporte Si-PCH, a acidez presente é devido à presença de heteroátomos tais como o alumínio nas folhas da montmorilonita que favorecem a formação de sítios ácidos. A incorporação de um segundo heteroátomo, tal como zircônio, nos pilares da PCH, produz um aumento do número total de sítios ácidos, sendo o máximo atingido para a razão molar Si/Zr = 5. Entretanto, elevados teores de zircônio nos pilares provoca uma diminuição da quantidade de sítios ácidos devido à perda da micro- e

mesoporosidade como foi mostrado nas isotermas de adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC, impedindo o acesso das moléculas de NH_3 a estes sítios ácidos.

Como mencionado anteriormente, a adição de um precursor de tungstênio seguido da etapa de calcinação provoca a extração de espécies de zircônio da PCH (Ver Figuras 10A e 4.3B). No caso dos suportes com menor teor de zircônio nos pilares, os catalisadores apresentam maior acidez total já para os suportes com maior teor de zircônio nos pilares, a acidez total diminui devido às partículas ZrO_2-WO_3 localizadas na superfície, que dificultam o acesso das moléculas de NH_3 aos poros.

Há um aumento da densidade de sítios ácidos quando o teor de zircônio aumenta, o qual pode ser verificado também nos dados de DRX, onde a intensidade das linhas de difração diminui diretamente com o teor de zircônio, sugerindo a presença de pequenas partículas ZrO_2-WO_3 e uma elevada dispersão da fase ativa. Entretanto, este fato é acompanhado de uma elevada redução da área superficial específica, que pode afetar na interação dos sítios ácidos com moléculas de ácido ricinoléico. Finalmente, as propriedades ácidas dos catalisadores com diferentes quantidades de WO_3 mostraram que ambos os valores da acidez total e da densidade de sítios ácidos aumentam com o aumento da quantidade de WO_3 impregnada, o que confirma que a formação de nanocristais de ZrO_2-WO_3 confere acidez ao sistema catalítico.

Estes dados revelam que a redução do número de sítios ácidos disponíveis pode ser atribuída à presença de zircônio na estrutura da PCH, que produz uma delaminação na argila, Isto, juntamente com o elevado teor de WO_3 impregnado, faz com que a superfície diminua drasticamente, produzindo um bloqueio dos poros, fazendo com que as moléculas de NH_3 não possam ter acessos às nanopartículas de ZrO_2-WO_3.

Tabela 15 – Propriedades ácidas dos suportes e catalisadores preparados a partir da PCH

Amostra	Acidez total (µmol NH_3 g^{-1})	Densidade de sítios ácidos (µmol NH_3 m^{-2})
Suporte e catalisador sem zircônio		
Si-PCH	173,0	0,24
Si-PCH-20W	301,1	1,48
Suportes com diferentes teores de zircônio		
Zr15-PCH	207,0	0,30
Zr10-PCH	298,0	0,46
Zr5-PCH	319,0	0,57
Zr2-PCH	287,0	0,87
Zr1-PCH	245,0	1,17
Catalisadores com diferentes teores de zircônio		
Zr15-PCH-20W	431,6	2,20
Zr10-PCH-20W	389,1	1,51
Zr5-PCH-20W	329,5	2,23
Zr2-PCH-20W	264,4	2,54
Zr1-PCH-20W	186,7	2,79
Catalisadores com diferentes teores de WO_3		
Zr15-PCH-5W	254,1	0,73
Zr15-PCH-10W	323,1	1,30
Zr15-PCH-20W	431,6	2,20
Zr15-PCH-30W	390,5	3,12

4.2.1.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

Para avaliar a composição superficial dos catalisadores, foram realizadas medidas de XPS. Nas Figuras 15 e 16 estão apresentados os espectros na região Zr *3d* e W *4f*. Na Tabela 16 mostramos as energias de ligação e as relações atômicas superficais dos catalisadores Si-PCH-20W e Zrx-PCH-yW.

Os espectros XPS na região Zr 3*d* (Figura 15A e B) exibem uma única contribuição em todos os casos, localizado cerca de 182,4 eV atribuída a espécies de Zr^{+4} na

forma de ZrO_2. Com respeito aos espectros XPS na região W 4*f* (Figura 4.9A e 4.9B), também é notado uma única contribuição localizado cerca de 35,5 eV, que é atribuída a espécies de W^{+6} sob a forma WO_3, confirmando os dados de DRX mostrados nas Figura 10 A e B.

Figura 15 – Espectros de XPS na região do Zr 3*d* para os catalisadores: (A) Zr**x**-PCH-20W; (B) Zr15-PCH-**y**W

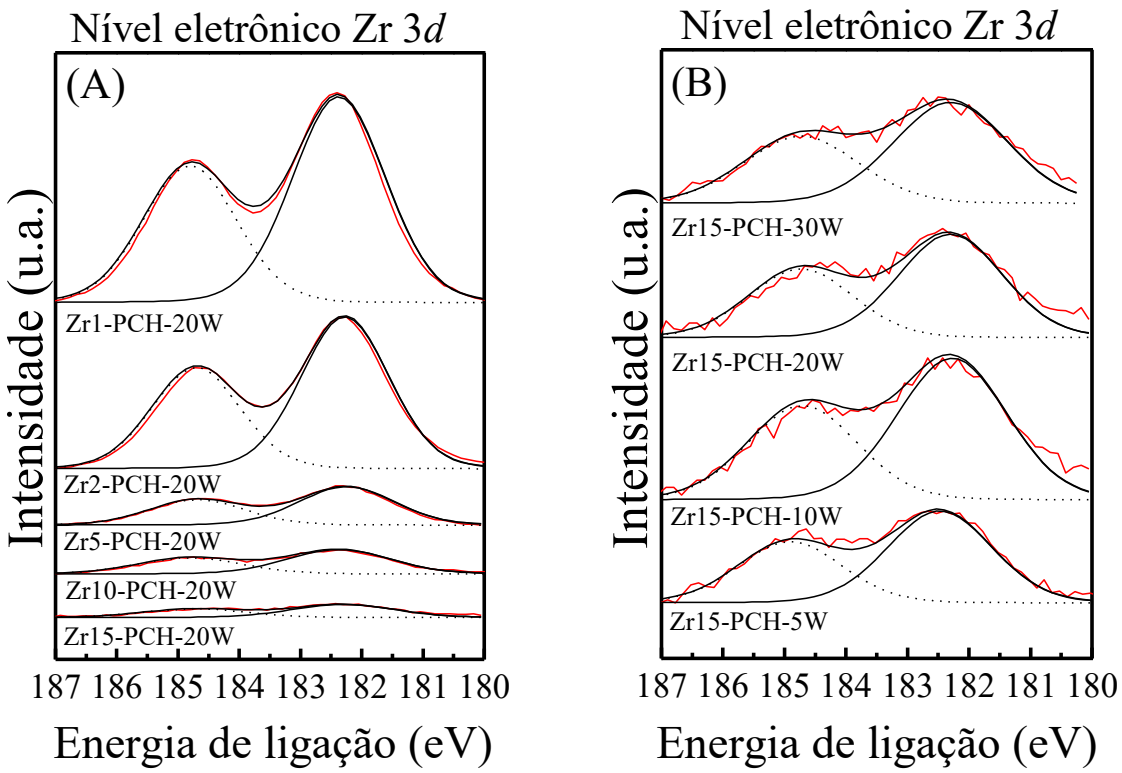
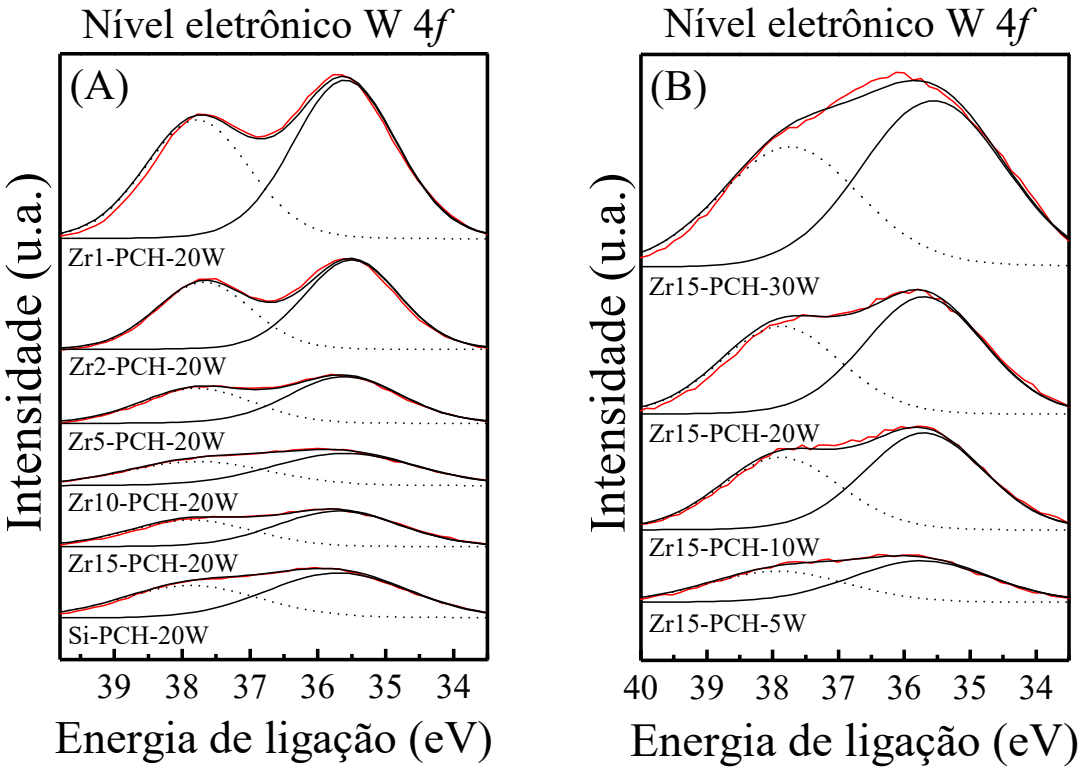


Figura 16 – Espectros de XPS na região do W 4*f* para os catalisadores: (A) Si-PCH-20W e Zr**x**-PCH-20W; (B) Zr15-PCH-**y**W



O espectro de XPS no nível eletrônico O 1s apresenta duas contribuições (Tabela 16): a primeira contribuição está localizado em 532,8 eV, e é atribuída à presença de oxigênio na montmorilonita e nos pilares de sílica e a segunda contribuição, localizada cerca de 530,2 eV, é atribuída às espécies de oxigênio na forma de óxido metálicos de WO_3 e ZrO_2. A intensidade dessas bandas aumenta com o teor de zircônio nos pilares da argila, assim como a adição de espécies de tungstênio nos catalisadores, confirmando a formação de nanocristais de ZrO_2-WO_3 sobre a superfície dos catalisadores. O sinal Si 2*p* também é atribuído à sílica localizada nos pilares da argila. Por fim, os sinais Si 2*p*, cerca de 103,2 eV, e Al 2*p*, em 74,0 eV, são atribuídos à presença de aluminossilicatos nas camadas da montmorilonita presentes na PCH.

Tabela 16 – Parâmetros de XPS para os catalisadores Si-PCH-20W, Zr**x**-PCH-20W e Zr15-PCH-**y**W

Amostra	Energia de ligação (eV)			Relação atômica superficial			
	Zr $3d_{5/2}$	W $4f_{7/2}$	O 1s	Zr/(Si+Al)	W/(Si+Al)	(W+Zr)/(Si+Al)	Zr/W
	Zr^{4+}	W^{6+}	O^{2-}				
Si-PCH-20W	–	35,7	532,6 (93,7%) 530,1 (6,3%)	–	0,036	–	–
Zr15-PCH-20W	182,3	35,7	532,7 (92,8%) 530,1 (7,2%)	0,012	0,037	0,048	0,322
Zr10-PCH-20W	182,3	35,6	532,8 (93,1%) 530,3 (6,9%)	0,020	0,038	0,057	0,545
Zr5-PCH-20W	182,3	35,6	532,7(92,1%) 530,2 (7,9%)	0,086	0,053	0,139	1,623
Zr2-PCH-20W	182,3	35,5	532,6 (87,7%) 530,0 (12,3%)	0,404	0,138	0,542	2,930
Zr1-PCH-20W	182,4	35,6	532,5 (80,3%) 530,1(19,7%)	0,649	0,189	0,839	3,427
Zr15-PCH-5W	182,5	35,7	532,7 (97,8%) 530,2 (2,2%)	0,013	0,013	0,026	1,023
Zr15-PCH-10W	182,3	35,7	532,8 (95,5%) 530,1 (4,5%)	0,013	0,026	0,039	0,506
Zr15-PCH-20W	182,3	35,7	532,7 (92,8%) 530,1 (7,2%)	0,012	0,037	0,048	0,322
Zr15-PCH-30W	182,2	35,5	532,7 (88,3%) 530,2 (11,7%)	0,010	0,048	0,058	0,218

As relações atômicas superficiais, apresentados na Tabela 16, revelam que tanto o zircônio como o tungstênio aumentam com o aumento do teor de zircônio nos pilares e do teor de tungstênio adicionado ao suporte, respectivamente, como mostrado em ambas as

relações atômicas Zr/(Si+Al) e W/(Si+Al). A relação atômica Zr/W sofre um aumento quando o zircônio é adicionado nos pilares da PCH, que comprova a exclusão de zircônio dos pilares da PCH e a interação com espécies de tungstênio levando à formação de pequenas partículas ZrO_2-WO_3 como foi indicado nos dados de DRX. A influência da quantidade de WO_3 sobre a superfície dos suportes revela uma diminuição da relação atômica Zr/W, o que sugere a formação de espécies de politungstato sobre a superfície do catalisador.

4.2.2 Atividade catalítica

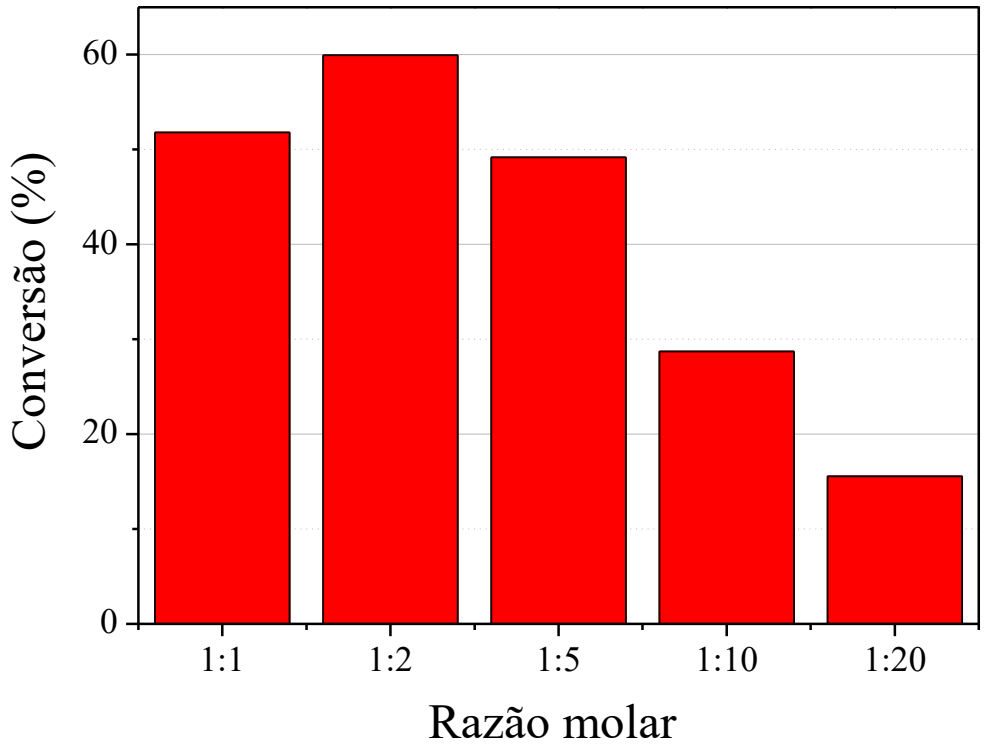
Nesta seção será apresentada a atividade catalítica dos diversos catalisadores preparados a partir da argila PCH na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol. Diversas variáveis foram avaliadas, como: razão molar entre os reagentes; temperatura da reação; teor de zircônio na estrutura da PCH; teor de WO_3 sobre a superfície dos catalisadores; reutilização do catalisador; e lixiviação da fase ativa.

4.2.2.1 Influência da razão molar entre os reagentes

Primeiramente, foi estudada a influência da razão molar entre o ácido ricinoléico e o 2-etil-1-hexanol usando o catalisador Zr10-PCH-20W a 100 ºC por 24 h (Figura 17). Os resultados catalíticos mostram que baixas concentrações de 2-etil-1-hexanol favorecem a reação de esterificação, alcançando valores de conversão de aproximadamente 60 %, utilizando razão molar de 1:2. O uso de elevadas razões molares entre os reagentes diminui os valores de conversão ao final de 24 h. Tradicionalmente, a reação de esterificação de ácidos graxos livres é realizada com alcoóis de cadeia curta, como o metanol. Esta reação ocorre com um excesso de álcool para favorecer a formação dos produtos da reação e evitar a reação inversa (MEHER; SAGAR; NAIK, 2006; MARCHETTI; MIGUEL; ERRAZU, 2007).

A utilização de alcoóis de cadeia longa ramificados, como é o caso do 2-etil-1-hexanol, parece bloquear parcialmente os sítios ativos em comparação com os alcoóis de cadeia curta, por isso a necessidade de utilização de razão molares Ricino:2-EH ligeiramente superior ao valor estequiométrico.

Figura 17 – Conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH utilizando diferentes razões molares Ricino:2-EH. Condições reacionais: catalisador Zr10-PCH-20W; T= 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; tempo = 24 h



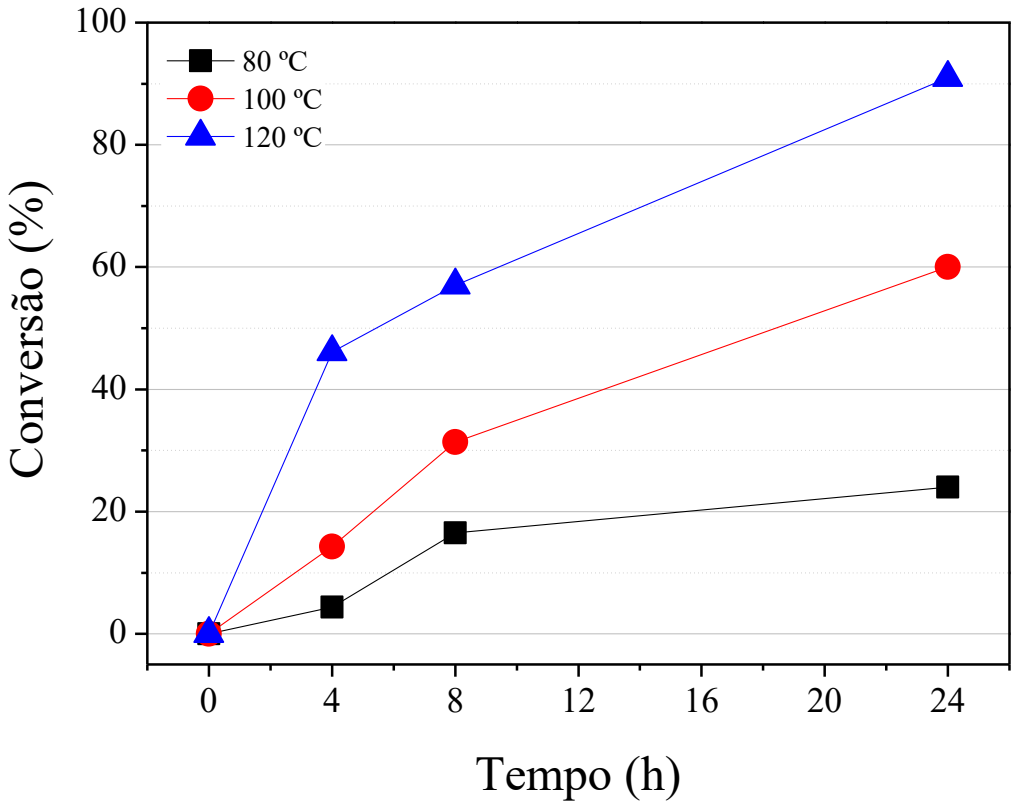
Autores como Kiss, Dimian e Rothenberg (2006) e Chin et al. (2015) também estudaram o efeito da razão molar entre os reagentes na esterificação do ácido láurico e ácido acrílico com 2-etil-1-hexanol, respectivamente. Eles também observaram que razões molares ligeiramente superiores à estequiometria da reação são suficientes para obter bons rendimentos. Excessos de 2-etil-1-hexanol quando utilizados na presença de catalisador ácido, podem conduzir a reações secundárias de eterificação ou desidratação do álcool, reduzindo o rendimento da reação.

4.2.2.2 Influência da temperatura da reação

O catalisador Zr10-PCH-20W também foi testado entre 80 e 120 ºC para otimizar as condições da reação. A partir dos resultados catalíticos, mostrados na Figura 18, pode-se observar que o valor de conversão do ácido ricinoléico está diretamente relacionado com a temperatura, considerando os fatores termodinâmicos, e com o tempo de reação, atingindo

valores de conversão de 24 %, 60 % e 91 %, a 80 ºC, 100 ºC e 120 ºC, respectivamente, depois de 24 h de reação. A seletividade da reação em relação ao éster de 2-etilhexila foi sempre 100 % em todos os casos.

Figura 18 – Influência da temperatura da reação sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: catalisador Zr10-PCH-20W; razão molar Ricino:2-EH = 1:2; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



4.2.2.3 Influência do teor de zircônio

A influência do teor de zircônio na estrutura da PCH também foi estudada mantendo-se constante a quantidade de WO_3 em 20 %. A reação foi realizada a 120 ºC por 24 h, utilizando uma razão molar Ricino:2-EH igual a 1:2 (Figura 19). Primeiramente, foi realizada uma reação sem catalisador sob estas condições de reação, atingindo valores de conversão inferiores a 53 % após 24 h. Em todos os casos, os catalisadores com diferentes teores de zircônio foram cataliticamente ativos, ou seja, apresentaram um aumento da conversão do ácido ricinoléico na presença do catalisador com relação à reação sem catalisador, exibindo valores de conversão entre 71 e 91 % após 24 h. Entretanto, os valores

de conversão diferem muito em tempo de reação intermediários.

Por outro lado, a presença de zircônio na estrutura da PCH melhora o desempenho catalítico em relação ao catalisador de Si-PCH-20W, pois a presença do heteroátomo aumenta a acidez total dos catalisadores, como comprovado pelos resultados de TPD-NH_3. Em contrapartida, os resultados catalíticos revelam que um baixo teor de zircônio (Si/Zr = 15) conduz a altos valores de conversão, e que valores mais elevados dos teores de zircônio provoca uma diminuição da atividade catalítica. Este fato pode ser atribuído a uma diminuição da área superficial específica e a uma perda da micro e mesoporosidades, devido à delaminação das camadas através da incorporação de zircônio nos pilares, como foi comentado anteriormente. Considerando que o comprimento da molécula do ácido ricinoléico é cerca de 2 nm, pode ser sugerido que a esterificação de ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol pode ocorrer no interior dos poros e na superfície externa dos catalisadores com teor de zircônio inferiores; entretanto, a delaminação do suporte devido à incorporação de zircônio com teores de zircônio mais elevados favorece que a reação ocorra apenas na superfície externa destes catalisadores.

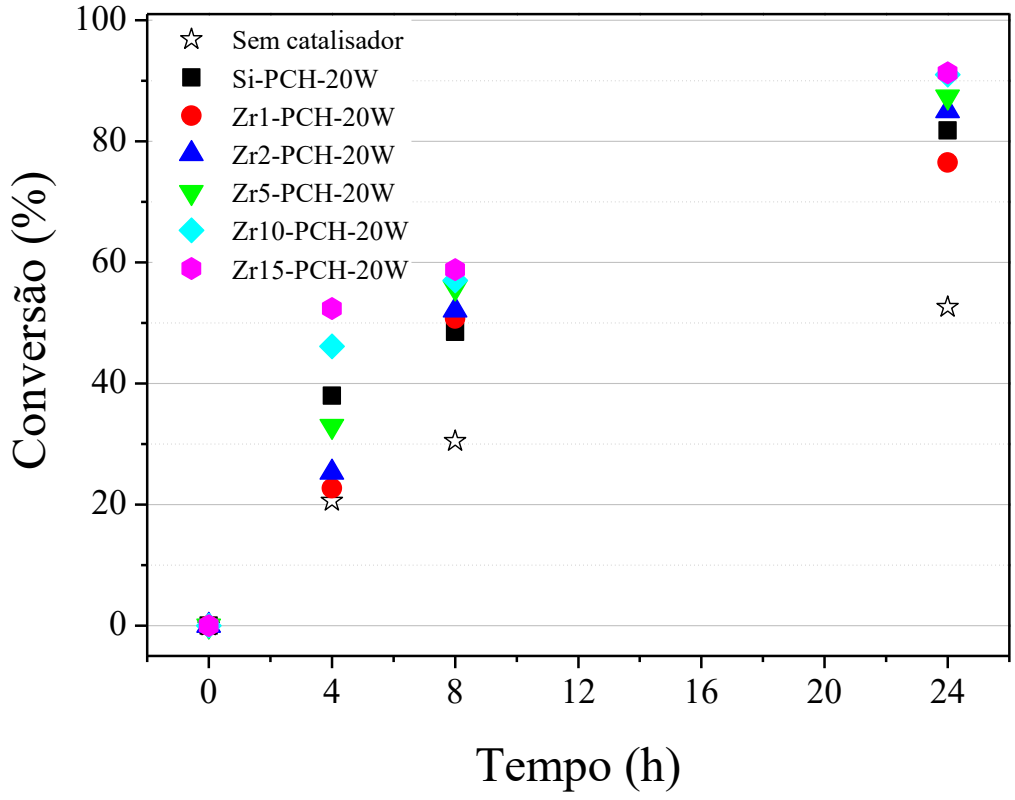
Este fato pode ser atribuído a uma diminuição da área superficial específica e do número de sítios ácidos disponíveis (Tabela 14 e 15), quando o teor de zircônio aumenta nos catalisadores, ou à presença de uma quantidade mais elevada de zircônio sobre a superfície do catalisador, como mostrado nos dados de XPS (Figura 15A) ou na formação de pequenas partículas de ZrO_2-WO_3, tal como indicado nos dados de DRX (Figura 10A). Parece haver uma relação entre a área superficial específica (Figura 13, Figura 14 e Tabela 14) e a dispersão da fase ativa, o que leva a reação ocorrer tanto na superfície como no interior da estrutura porosa, para os catalisadores com pouco zircônio. Já quando ocorre a delaminação da argila, para os catalisadores com quantidades mais elevadas de zircônio, a reação ocorre apenas na superfície, por isso os catalisadores com pouco zircônio são mais ativos.

É reportado na literatura que a reação de esterificação ocorre em sítios ácidos de Brönsted. Além disso, reconhece-se que os óxidos dos elementos com elevados estados de oxidação, como o óxido de tungstênio (VI), geralmente possuem forte acidez de Brönsted devido à ligação W=O (BUSCA, 1999). A partir dos resultados catalíticos apresentados neste trabalho, a presença de espécies de zircônio melhora o desempenho catalítico em concordância com a literatura (RAMU et al., 2004; JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010). No caso das partículas de ZrO_2-WO_3 são necessárias temperaturas de ativação de cerca de 500 ºC. Entretanto, o uso de elevadas temperaturas de ativação provoca uma diminuição da atividade catalítica pela perda de grupos OH no processo de formação do WO_3 cristalino, o qual é

inativo (BARTON et al., 1999).

A fim de melhorar a dispersão da fase ativa dos catalisadores, espécies de zircônio foram incorporadas na estrutura da PCH. A ativação do catalisador requer uma temperatura de 700 ºC para formar partículas de ZrO_2-WO_3, como foi demonstrado anteriormente na literatura para Zr-MCM-41 (JIMÉNEZ-MORALES et al., 2010). Entretanto, um elevado teor de zircônio provoca um decréscimo drástico da área superficial específica levando a uma diminuição dos sítios ácidos disponíveis. A utilização da PCH como suporte parece impedir a sinterização das partículas de WO_3 a elevadas temperaturas de ativação. Este fato pode ser atribuído à interação do suporte com a fase ativa, evitando a perda de gupos OH do WO_3, o qual proporciona acidez de Brönsted (BUSCA, 1999).

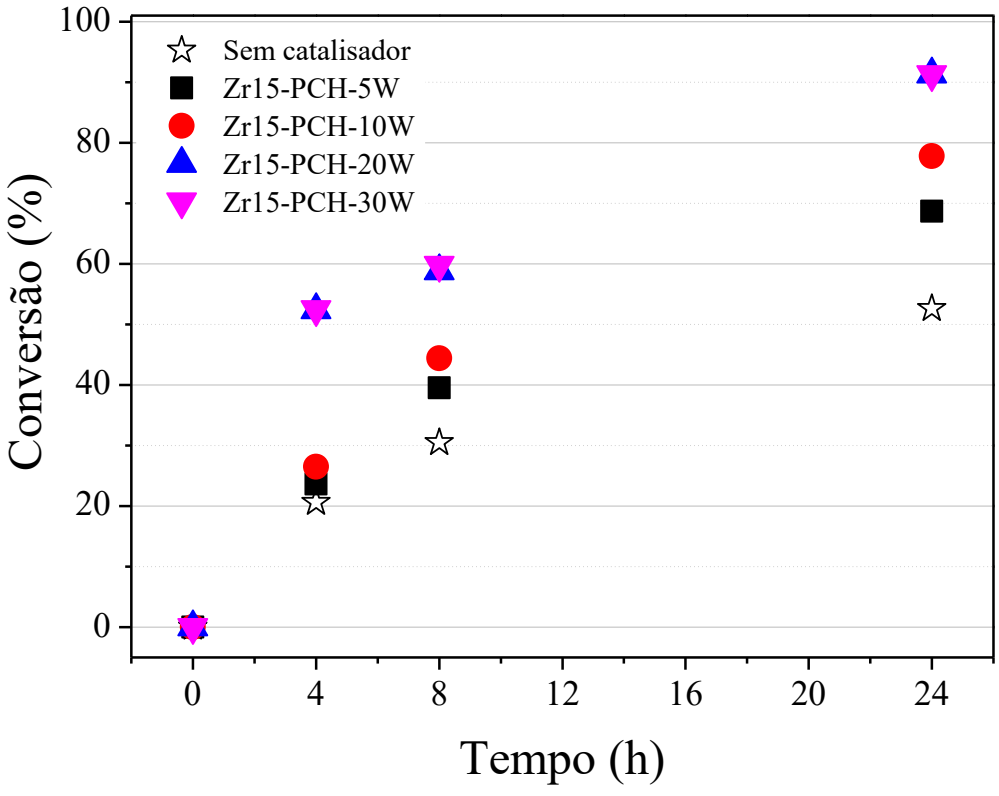
Figura 19 – Influência do teor de zircônio nos catalisadores Zr**x**-PCH-20W na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



4.2.2.4 Influência do teor de WO_3

A influência da quantidade de WO_3 no catalisador também foi avaliada (Figura 20). Com este propósito, foi escolhido o suporte com uma razão molar Si/Zr = 15, que atingiu valores de conversão mais elevados. Assim, a conversão aumenta gradualmente com o teor de WO_3, embora valores similares fossem alcançados após 24 h de reação para carga de WO_3 entre 20 e 30 % em peso, o qual pode ser atribuído a uma diminuição da quantidade tanto de sítios ácidos disponíveis quanto da dispersão de WO_3.

Figura 20 – Influência do teor de tungstênio nos catalisadores Zr15-PCH-**y**W na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



4.2.2.5 Lixiviação

A avaliação da lixiviação da fase ativa é um fator determinante quando catalisadores heterogêneos são empregados. A determinação da lixiviação é muito importante basicamente por duas razões: pode explicar a desativação dos catalisadores e, além disso, as

espécies lixiviadas podem explicar parcialmente a atividade catalítica. Assim, os líquidos da reação foram recolhidos e analisados por ICP-AES, cujos resultados revelam que a quantidade de zircônio e tungstênio encontrado no líquido reacional foi inferior a 0,003 % e 0,065 % em peso, respectivamente, indicando que a lixiviação é negligenciável.

4.2.2.6 Reutilização do catalisador

A reutilização do catalisador foi estudada a partir das condições reacionais que apresentaram o valor de conversão mais elevado. A reação foi realizada a 120 ºC por 24 h, utilizando uma razão molar Ricino:2-EH igual a 1:2 e 10 % em peso do catalisador Zr15-PCH-20W. Os resultados catalíticos revelaram um valor de conversão de 91% após a primeira reação, 88% após o segundo ciclo, 86% após o terceiro ciclo e 85% após o quarto ciclo, confirmando a estabilidade deste catalisador.

4.2.3 Conclusões parciais

Neste trabalho foi sintetizada uma série de catalisadores de WO_3 suportados em argilas porosas heteroestruturadas, PCH, com diferentes teores de zircônio em seus pilares. O tratamento térmico a 700 ºC provoca a extração de zircônio da estrutura da PCH, levando à formação de nanopartículas de ZrO_2-WO_3 como indicado por DRX, que provocou o aumento da acidez como foi apontado nos dados de TPD-NH_3. Os catalisadores foram avaliados na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol, sendo que as condições reacionais otimizadas neste trabalho foram: razão molar Ricino:2-EH = 1:2, temperatura de reação de 120 ºC. O catalisador com um teor de tungstênio de 20 % e uma razão molar Si/Zr = 15 nos pilares da PCH exibiu o valor mais alto de conversão, alcançando valor de conversão próximo a 91 % após 24 h. Por fim, os catalisadores não mostraram lixiviação das espécies de zircônio e de tungstênio meio reacional, que indica uma elevada resistência destes catalisadores.

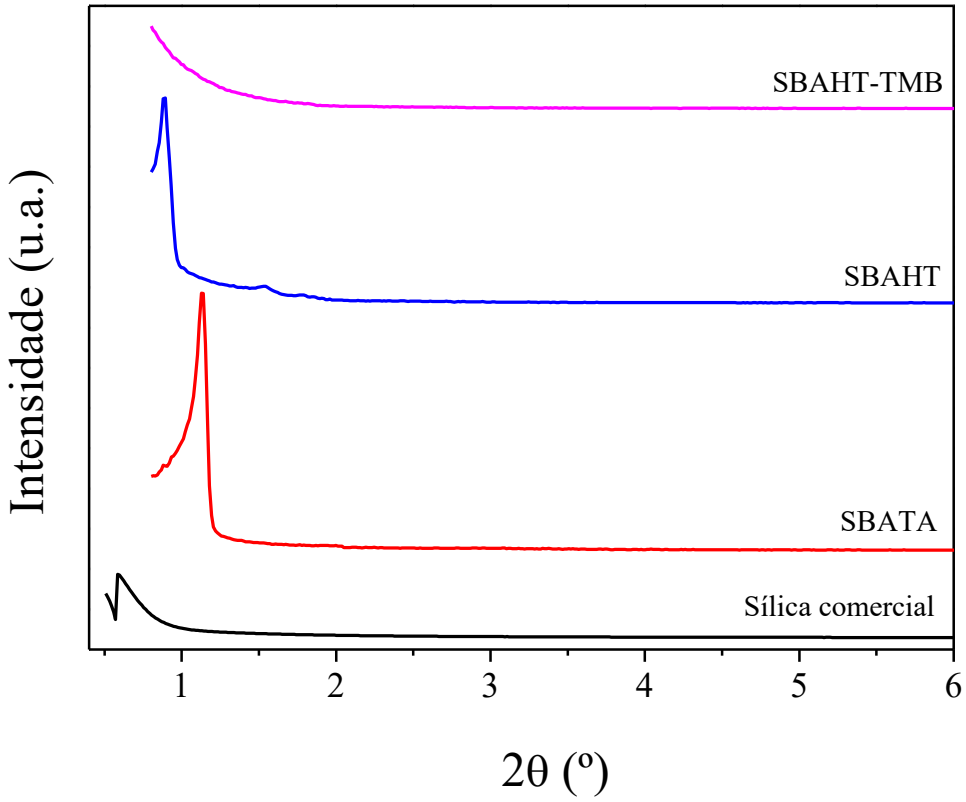
4.3 Catalisadores de Nb_2O_5 suportado em sílica mesoporosa SBA-15

4.3.1 Caracterização dos catalisadores

4.3.1.1 Difração de raios-X

Na Figura 21 estão apresentados os difratogramas de raios-X de baixo ângulo dos três suportes de SBA-15 obtidas por rotas diferentes.

Figura 21 – Difratogramas de raios-X a baixo ângulo dos três suportes de SBA-15 e da sílica comercial



Apenas o suporte SBAHT apresentou ao mesmo tempo os três picos de difração referentes aos planos cristalográficos (100), (110) e (200), característicos de estrutura mesoporosa bidimensional com simetria P6mm, o qual está relacionada a estruturas com ordenamento hexagonal, que é comum em materiais mesoporosos do tipo SBA-15 proposto por ZHAO et al. (1998a).

Pode-se observar que a sílica comercial não possui ordenação de longo alcance (amorfo). No caso da SBATA há um pico de difração bem definido que está localizado em 2θ

= 1,14º que é atribuído a reflexão d_{100}, indicando que este material possui um grande ordenamento a longo alcance. No caso da SBAHT, a reflexão d_{100} se desloca para valores mais baixos de 2θ, sugerindo a formação de uma estrutura ordenada, com uma célula unitária mais volumosa. Entretanto, no caso do suporte SBAHT-TMB não se observa um pico de difração bem definido. Este fato pode ser atribuído ao 1,3,5-trimetilbenzeno (TMB), que foi utilizado com agente expansor da estrutura, que é introduzido dentro da micela do P123 produzindo a expansão da mesma, resultando em um material com valores do pico d_{100} tão baixos que não podem ser determinados no intervalo 2θ em que se faz a medida, ou este material provavelmente perdeu o ordenamento da estrutura levando a perda do sinal d_{100}.

Figura 22 – Difratogramas de raios-X a baixo ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes (A) e diferentes quantidades de Nb_2O_5 (B)

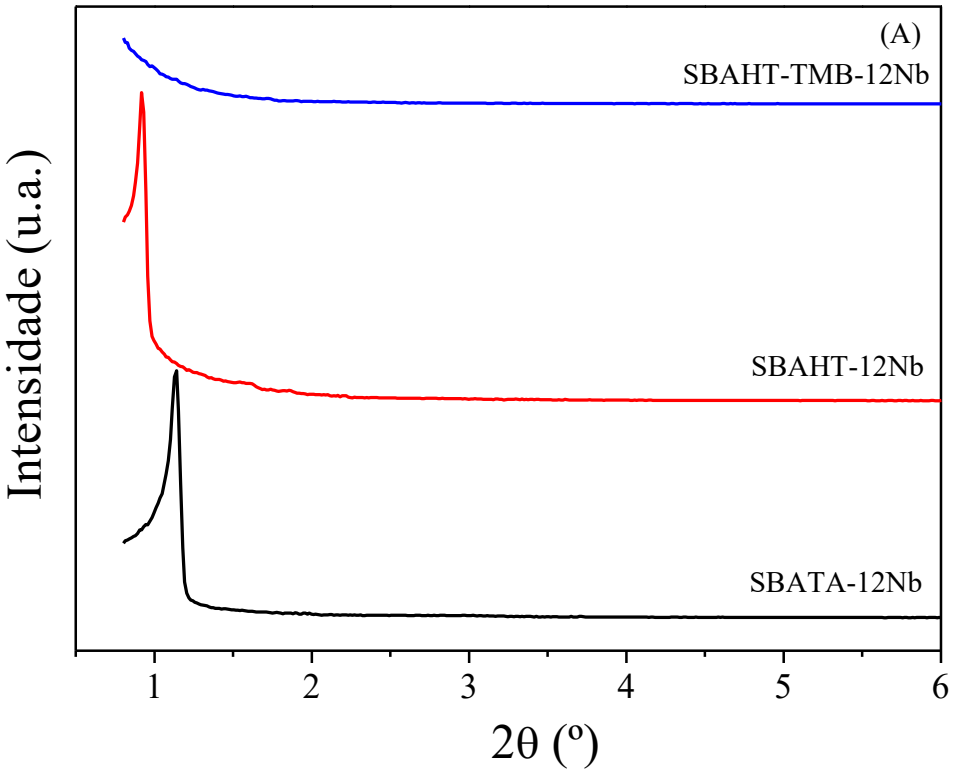
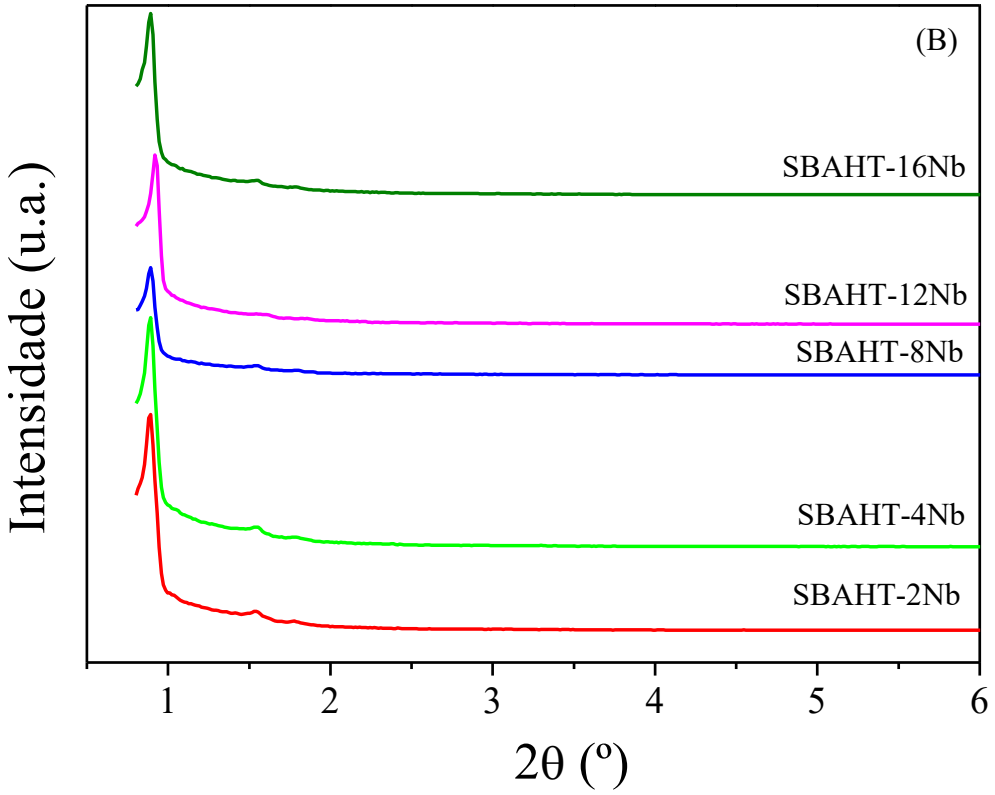


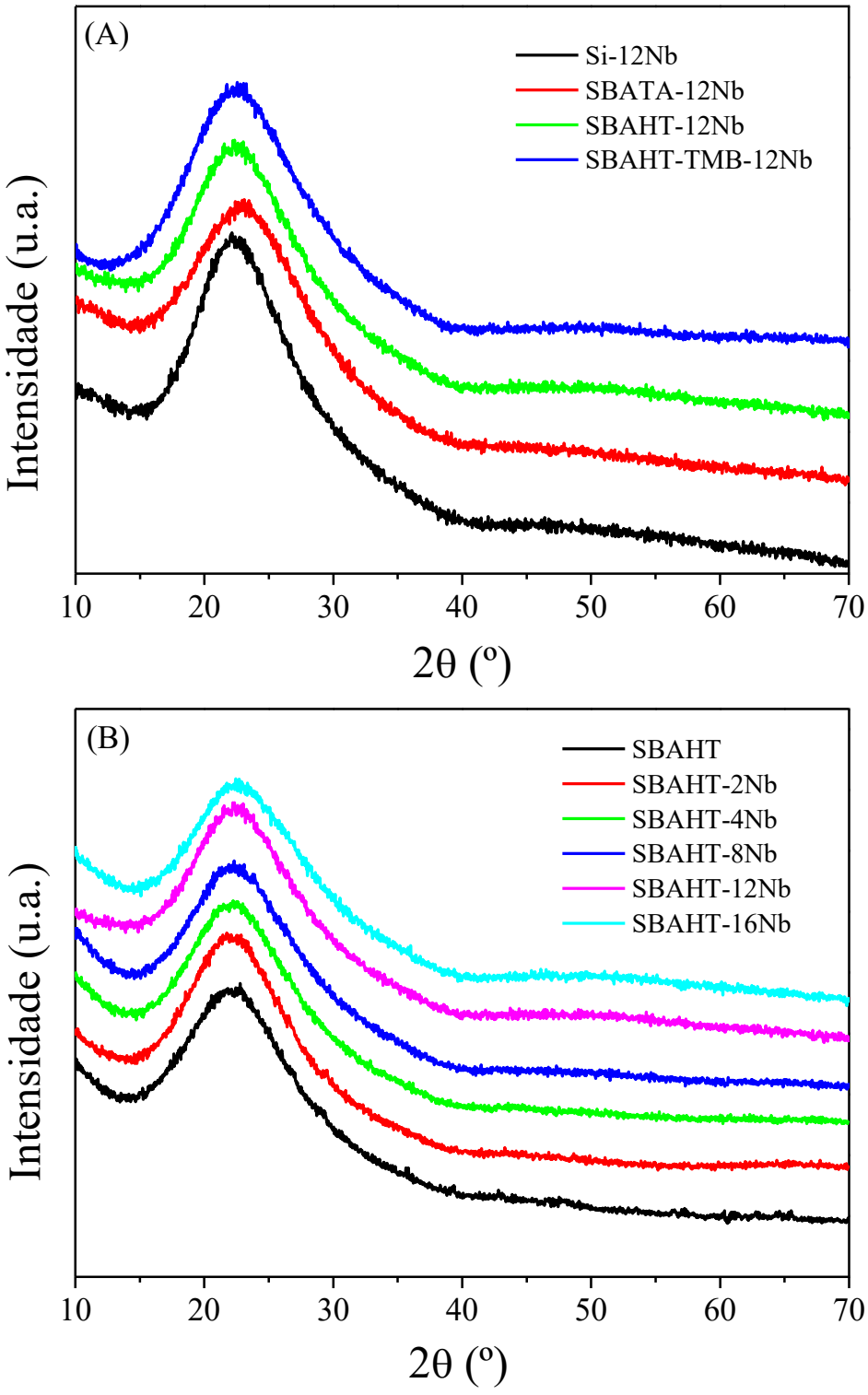
Figura 22 – Difratogramas de raios-X a baixo ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes (A) e diferentes quantidades de Nb_2O_5 (B) (continuação)



A impregnação de Nb_2O_5 na estrutura não parece afetar o ordenamento do material, já que os sinais atribuídos a reflexão d_{100} se mantém, inclusive incorporando 16 % em peso de Nb_2O_5 (Figura 22).

A Figura 23 apresenta os difratogramas de alto ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5. A partir da análise dos difratogramas, pode-se identificar através do ângulo 2θ entre 15 e 40º um pico que caracteriza a presença de sílica amorfa na parede do suporte. Nos difratogramas de alto ângulo dos catalisadores não foi observado pico característicos das fases cristalinas de Nb_2O_5, inclusive para altos teores de Nb_2O_5. Este fato pode indicar que o Nb_2O_5 impregnado tem natureza amorfa ou o tamanho dos aglomerados é muito pequeno e eles estão bem dispersos sobre os suportes.

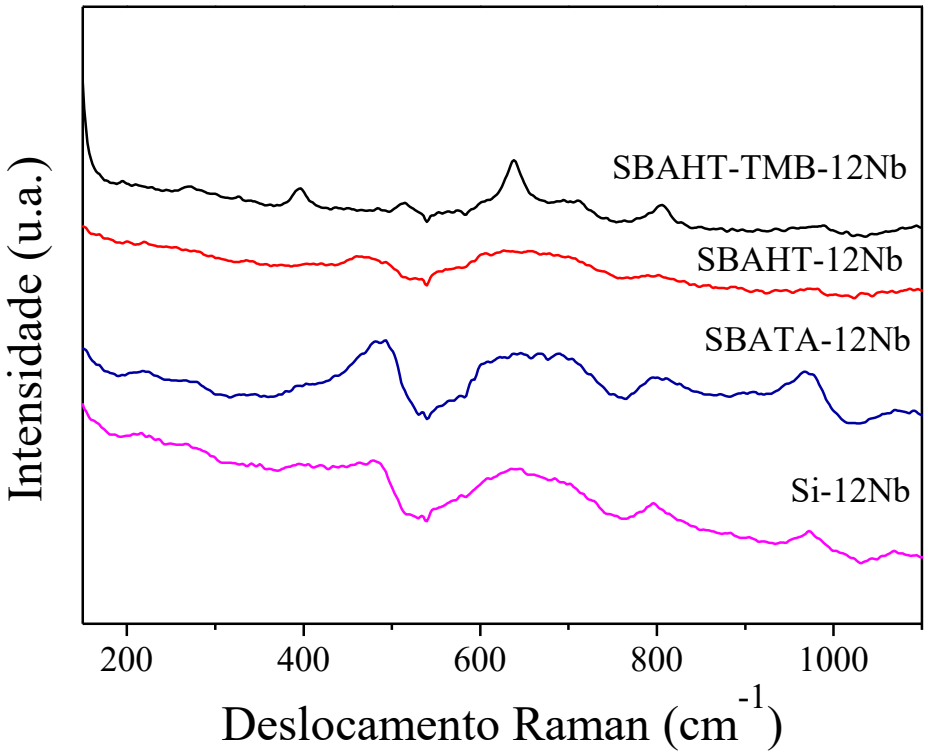
Figura 23 – Difratogramas de raios-X a alto ângulo dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes (A) e diferentes quantidades de Nb_2O_5 (B)



4.3.1.2 Espectroscopia Raman

Devido à ausência de fases cristalinas de óxido de nióbio por DRX, se recorreu a espectrocopia Raman (Figura 24).

Figura 24 – Espectros Raman dos catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes de SBA-15



Estudos anteriores sobre a fase Nb_2O_5 na literatura demonstram que as bandas entre 500 e 700 cm^{-1} são atribuídas a octaedros NbO_6 ligeiramente distorcidos; bandas compreendidas entre 790 e 830 cm^{-1} são atribuídas aos tetraedros NbO_4; e bandas compreendidas entre 850 e 1000 cm^{-1} são atribuídas a octaedros NbO_6 altamente distorcidos. Assim, parece que a maior contribuição é devida a NbO_6 levemente distorcido. Além disso, este tipo de estrutura tem sido associada à presença de acidez do tipo Brönsted (JEHNG E WACHS, 1990), que é necessária para a reação de esterificação acontecer.

4.3.1.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC

As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196 ºC foram realizadas para obter informações sobre as propriedades texturais dos materiais estudados. As isotermas de adsorção e dessorção de N_2 a -196 ºC e as curvas de distribuição de diâmetros dos poros dos suportes e catalisadores de Nb_2O_5 suportados em sílica comercial e na sílica SBA-15 estão apresentadas na Figura 25 e Figura 26, respectivamente.

Figura 25 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a -196 ºC dos suportes e catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 suportados em: sílica comercial (A); SBATA (B); SBAHT (C); SBA-15HT-TMB (D)

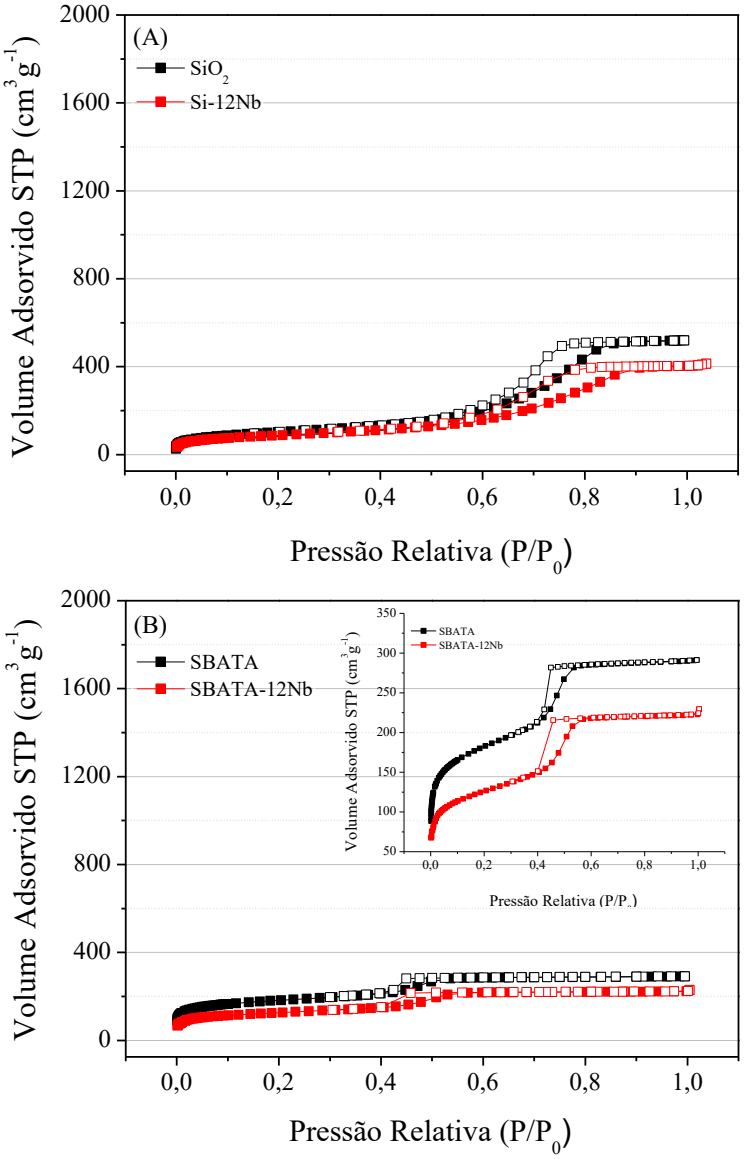
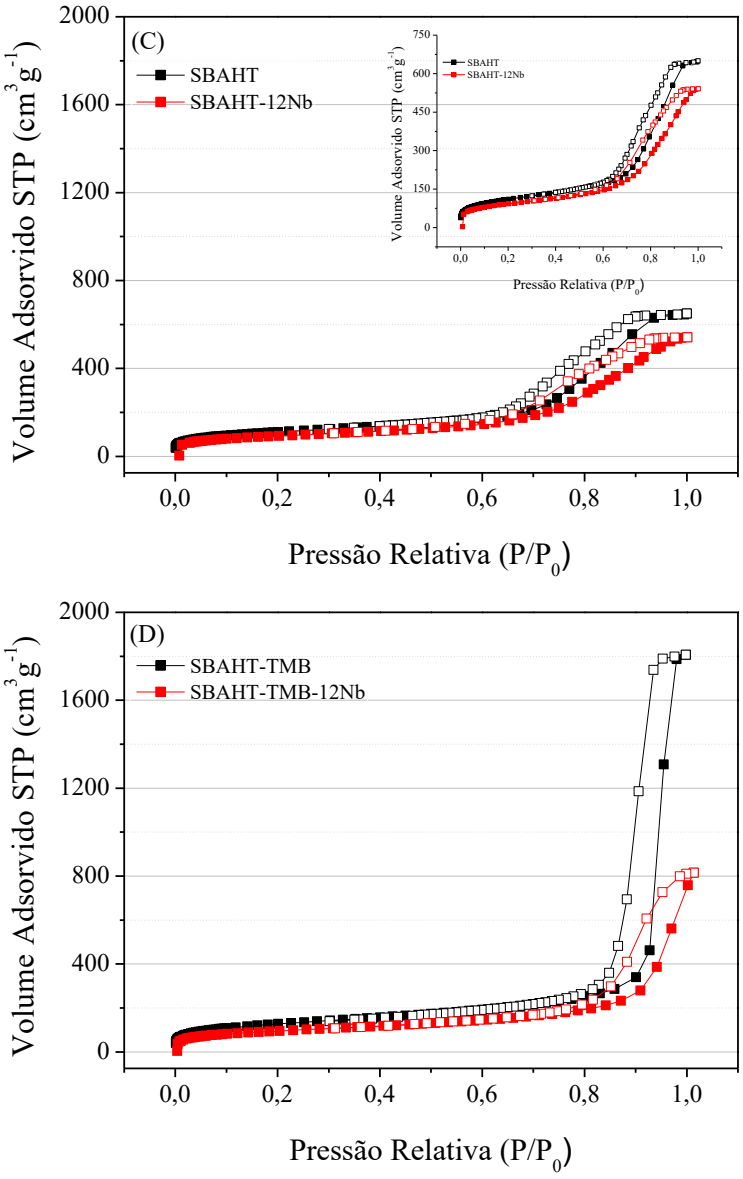
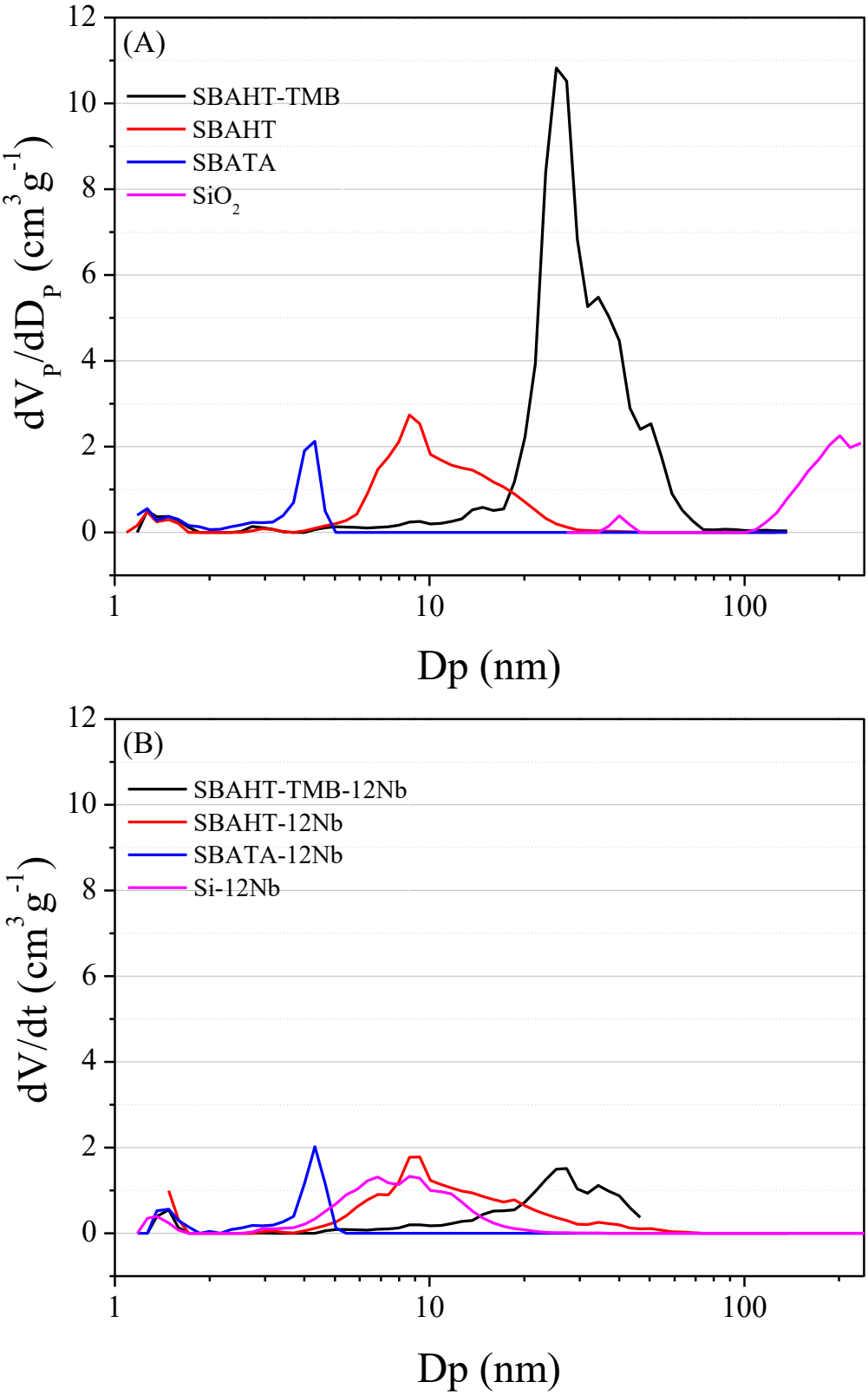


Figura 25 – Isotermas de adsorção (símbolos cheios) e dessorção (símbolos vazios) de N_2 a 196 ºC dos suportes e catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 suportados em: sílica comercial (A); SBATA (B); SBAHT (C); SBA-15HT-TMB (D) (continuação)



Todas as amostras apresentam isotermas do tipo IV, segundo a classificação feita pela IUPAC (*Internacional Union of Pure and Applied Chemistry*) (ROUQUEROL; ROUQUEROL; SING, 1999) que é característico de materiais mesoporosos (Figura 25).

Figura 26 – Curvas de distribuição de diâmetro de poros obtidos pelo método DFT dos suportes (A) e catalisadores de Nb_2O_5 (B)



A porosidade da sílica comercial é atribuída aos espaços vazios existentes entre as partículas rígidas de sílica. Apresentando uma estreita faixa de distribuição de diâmetro de poros na faixa dos mesoporos e uma ampla faixa dos macroporos, provavelmente provocada pela agregação das partículas de sílica (Figura 26A). Após a impregnação da fase ativa sobre a superfície da sílica comercial, verificou-se o preenchimento parcial dos macroporos e mesoporos, provocando uma alteração na curva de distribuição de diâmetro de poros.

Em geral, observa-se entre as isotermas de adsorção uma diferença. Nas isotermas dos materiais proveniente da rota à temperatura ambiente (Figura 25B), se observa ciclo de histerese a pressões relativas menores do que para os materiais preparadas a partir da rota hidrotérmica (Figuras 25C e D). Portanto, estes materiais possuem tamanho de poros menores em relação aos demais materiais preparados pela rota hidrotérmica. Este fato também pode ser observado pelas curvas de distribuição de diâmetro de poros (Figura 26).

A SBA-15 convencional é caracterizada pela sua mesoporosidade, mas a adição de agentes expansores de poros (Figura 25D) promoveram o deslocamento a pressões relativas mais elevadas, com respeito à SBA sintetizadas pela rota à temperatura ambiente e hidrotérmica, respectivamente, o que indica um aumento do tamanho de poros. Apresentando o suporte SBAHT-TMB uma estreita faixa na curva de distribuição de poros na faixa do macroporos (D_P > 50 nm). Após a impregnação da fase ativa neste suporte, ocorreu uma modificação na forma da isoterma e um deslocamento do ciclo de histerese a pressões relativas menores.

As propriedades texturais dos suportes e catalisadores de Nb_2O_5 estão apresentadas na Tabela 17.

Todos os catalisadores são basicamente mesoporosos e apresentaram área superficial específica entre 315 e 439 m^2g^{-1}. A elevada área superficial específica do suporte e catalisador preparado a partir da SBA-15 pela rota à temperatura ambiente em relação as demais SBA-15 pode ser atribuída à contribuição de microporos. A temperatura de envelhecimento durante a síntese do material influencia na formação e conexão dos microporos e na determinação do tamanho dos poros. Fazendo um comparativo entre SBATA e SBAHT, pode-se observar que a SBA-15 preparada à temperatura ambiente apresentou uma maior área de microporos e menor diâmetro médio de poros em relação à preparada pela rota hidrotérmica. Galarneau et al. (2003) estudaram a influência da temperatura de envelhecimento na síntese da SBA-15. Eles observaram que em temperaturas acima de 80 ºC, os mesoporos tendem a aumentar de tamanho, mas diminuem a espessura das paredes de sílica e a formação de pontes entre os mesoporos. Eles observaram também que à 130 ºC não

há presença de microporos nas conexões entre mesoporos.

Tabela 17 – Propriedades texturais dos suportes e catalisadores de Nb_2O_5

Amostra	A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)	A_{MICRO}[a] ($m^2\ g^{-1}$)	A_{EXT}[b] ($m^2\ g^{-1}$)	D_P (nm)	V_{TOTAL} ($cm^3\ g^{-1}$)
Suportes					
SiO_2	371	31	340	6,2	0,80
SBATA	636	302	334	3,6	0,45
SBAHT	400	84	316	8,7	1,01
SBAHT-TMB	460	150	310	19,4	2,79
Catalisadores					
Si-12Nb	315	29	286	6,0	0,64
SBATA-12Nb	439	163	276	3,5	0,36
SBAHT-12Nb	333	53	280	8,5	0,84
SBAHT-TMB-12Nb	343	100	243	16,3	1,26

[a]A_{MICRO}: área superficial específica referente à contribuição de microporos obtida pelo método t-plot;

[b]A_{EXT}: área superficial específica externa obtida pela diferença entre a A_{BET} e a A_{MICRO}.

A adição do 1,3,5-trimetilbenzeno produziu os resultados esperados, uma vez que aumentou significativamente o diâmetro médio de poros, passando de 8,7 para 19,4 nm para as amostras preparadas pela rota hidrotérmica sem e com agente expansor de poros, respectivamente.

4.3.1.4 Dessorção de amônia à temperatura programada

Análises de TPD-NH_3 foram realizadas para avaliar a quantidade de centros ácidos nos catalisadores de Nb_2O_5 (Tabela 18).

No caso dos catalisadores com 12 % em peso de Nb_2O_5 suportados na SBA-15, o suporte preparado à temperatura ambiente (SBATA-12Nb) apresentou a maior quantidade de sítios ácidos disponíveis. Este fato pode está relacionado com sua maior área superficial. Com relação ao efeito do teor de Nb_2O_5, como era de esperar, o aumento do teor de Nb promoveu o aumento do número de sítio ácido.

Tabela 18 – Propriedades ácidas dos catalisadores de Nb_2O_5 suportados em SBA-15

Amostra	Acidez total ($\mu mol\ NH_3\ g^{-1}$)	Densidade de sítios ácidos ($\mu mol\ NH_3\ m^{-2}$)
Catalisadores de Nb_2O_5 preparados a partir de diferentes suportes de sílica		
Si-12Nb	293,6	0,93
SBATA-12Nb	308,7	0,70
SBAHT-12Nb	138,2	0,41
SBAHT-TMB-12Nb	165,0	0,43
Catalisadores com diferentes teores de Nb_2O_5		
SBAHT-2Nb	50,6	0,12
SBAHT-4Nb	73,6	0,17
SBAHT-8Nb	143,7	0,34
SBAHT-12Nb	138,2	0,41
SBAHT-16Nb	198,5	0,50

4.3.2 Atividade Catalítica

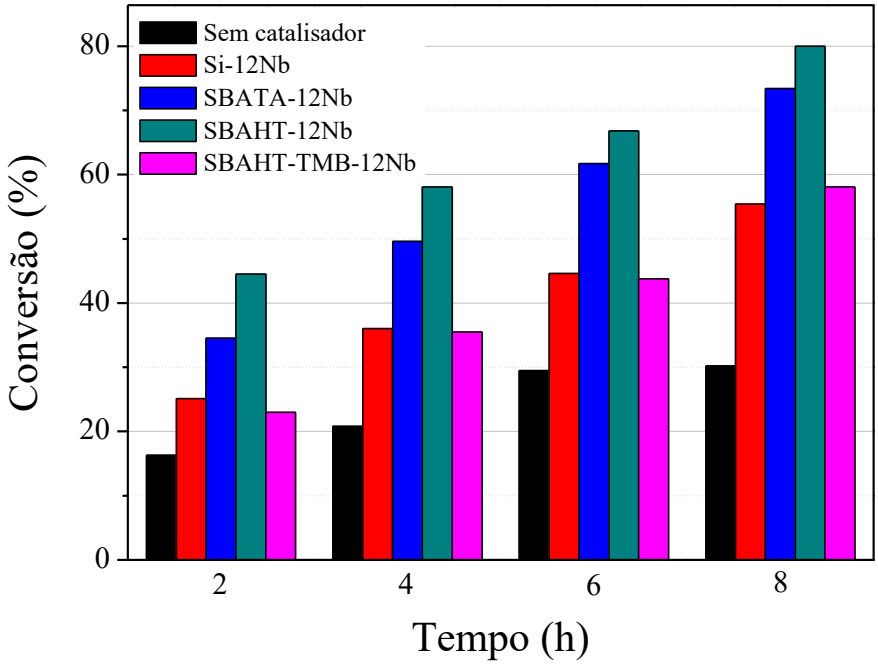
Nesta seção será apresentada a atividade catalítica dos catalisadores de Nb_2O_5 suportados tanto na sílica mesoporosa SBA-15 com diferentes tamanhos de poros, como na sílica comercial. Diversas variáveis foram avaliadas como: tamanho do poro do suporte; teor de nióbio nos catalisadores; reutilização do catalisador; e lixiviação da fase ativa.

Em estudo preliminar realizado para os catalisadores Zr**x**-PCH-**y**W, foi estabelecida a temperatura e razão molar ácido:álcool ótima de 120 ºC e 1:2, respectivamente.

4.3.2.1 Influência do tamanho de poro do suporte

Primeiramente, foi estudada a influência do diâmetro do poro do suporte no comportamento catalítico da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etilhexanol (Figura 27).

Figura 27 – Influência do diâmetro do poro do suporte nos catalisadores de Nb_2O_5 na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



A atividade catalítica dos catalisadores de Nb_2O_5 preparados com 12 % em peso de Nb_2O_5 após 8 h de reação juntamente com a área superficial específica, o diâmetro de poro e o volume total de poro estão resumidos na Tabela 19.

Tabela 19 – Conversão, área superficial específica, diâmetro e volume total de poros dos catalisadores de Nb_2O_5 suportados em SBA-15 após 8 h de reação

Amostra	**Conversão (%) 8 h**	**A_{BET} ($m^2\ g^{-1}$)**	**A_{MICRO} ($m^2\ g^{-1}$)**	**D_P (nm)**	**V_{TOTAL} ($cm^3\ g^{-1}$)**
Si-12Nb	55	315	29	6,0	0,64
SBATA-12Nb	73	439	163	3,5	0,36
SBAHT-12Nb	80	333	53	8,5	0,84
SBAHT-TMB-12Nb	58	343	100	16,3	1,26

Todos os catalisadores apresentaram atividade catalítica superior em relação à reação realizada sem catalisador. Pode-se observar que o catalisador Si-12Nb, que carece de porosidade intrínseca, apresenta valores de conversão muito baixa. O uso da SBA sintetizada

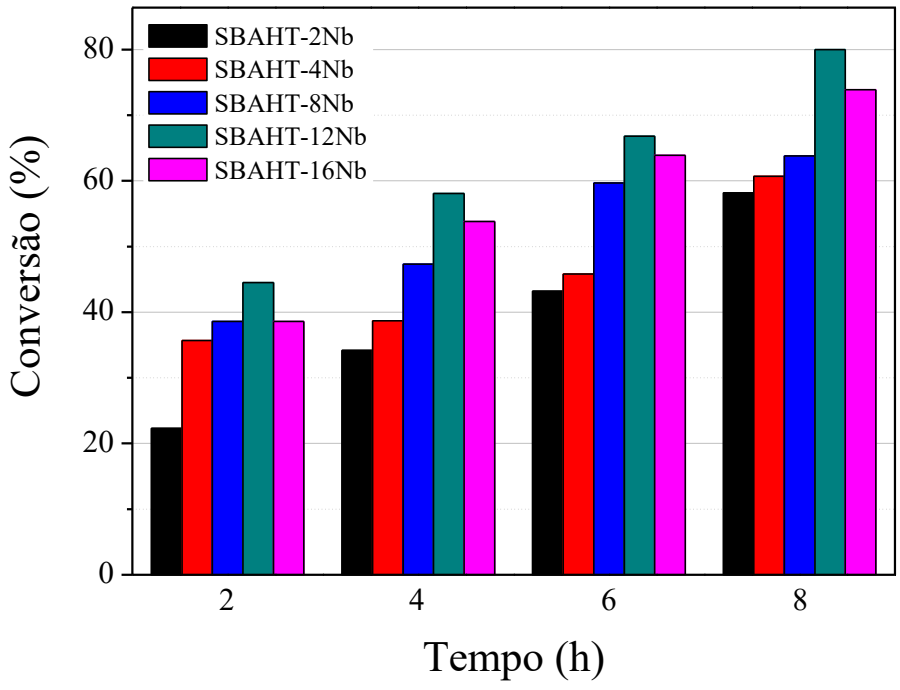
à temperatura ambiente (SBATA-12Nb) melhora os resultados. Entretanto, os melhores resultados são obtidos com a SBAHT-12Nb. A utilização de um suporte com um tamanho de poro maior como é o caso de SBAHT-TMB-12Nb, não promove a melhora dos resultados catalíticos.

A partir dos dados catalíticos, pode-se concluir que existe um tamanho de poro ideal para que a reação aconteça. Desse modo, parece que, quando os poros são muito pequenos, os ácidos graxos, que são moléculas volumosas, não conseguem entrar nos poros e os reagentes não conseguem interacionar com o Nb_2O_5 presentes dentro deles. Por esse motivo, os resultados catalíticos são similares ao processo não catalítico. Entretanto, a utilização de suportes com poros muito grandes faz com que os reagentes não interacionem com os sítios ativos de Nb_2O_5. Portanto, um determinado tamanho de poro é necessário para que a interação entre os reagentes e a fase ativa seja ótima.

4.3.2.2 Influência do teor de Nb_2O_5

Uma vez selecionado a distribuição do tamanho de poros que devem ter os catalisadores, estudou-se a influência do teor de Nb_2O_5 nos catalisadores (Figura 28). Foram avaliados teores de Nb_2O_5 entre 2 a 16 % em peso.

Figura 28 – Influência do teor de Nb_2O_5 na conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico

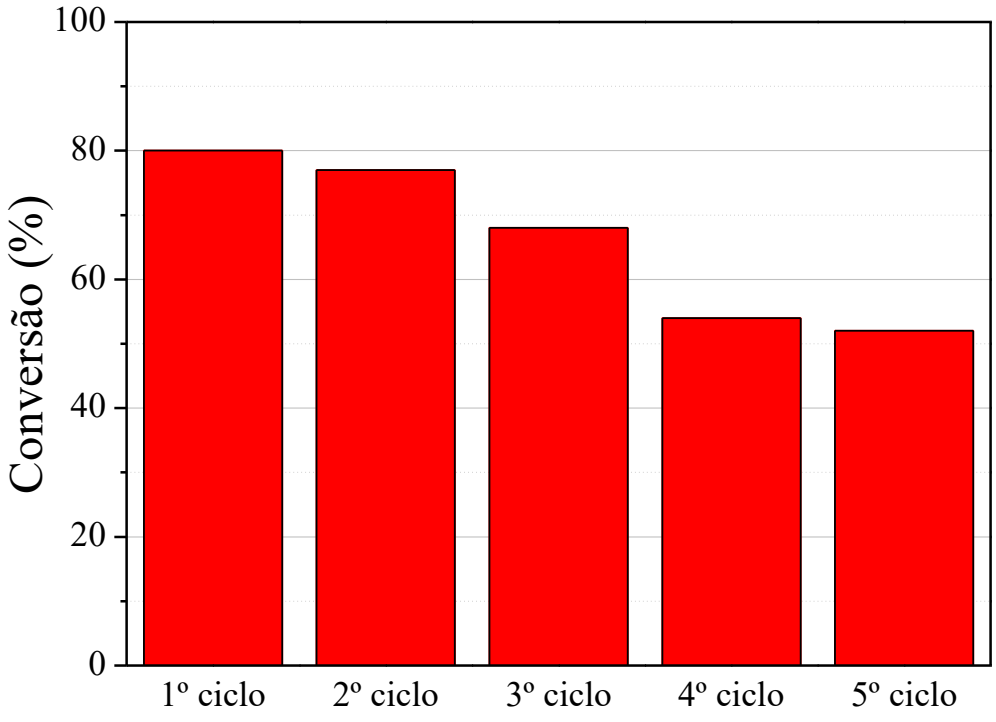


De acordo com os dados apresentados na Tabela 18, a atividade do catalisador está diretamente relacionada com a sua acidez. Observa-se o aumento da conversão, com o aumento do teor de Nb_2O_5, exceto para o caso do catalisador SBAHT-16Nb, o qual apresentou uma ligeira diminuição da atividade catalítica. Este fato está atribuído ao fato das espécies Nb_2O_5 bloquearem parcialmente os poros e impedirem o acesso dos ácidos graxos a outros sítios de Nb disponíveis, causando uma ligeira diminuição da atividade catalítica.

4.3.2.3 Reutilização e lixiviação do catalisador

O estudo da reutilização foi realizada a partir do catalisador que apresentou o melhor desempenho catalítico, o SBAHT-12Nb.

Figura 29 – Estudo de reutilização da SBAHT-12Nb na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T= 120 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; 8 h de reação



Os resultados catalíticos revelam uma perda de atividade à medida que se realizam os ciclos de reação. Este fato pode ser devido à lixiviação da fase ativa ou ao bloqueio dos sítios ativos pela formação de compostos carbonosos durante a reação. A

segunda opção é mais provável de ter acontecido, uma vez que a quantidade de niobio no líquido reacional foi inferior a 0,0012 %.

4.3.3 Conclusões parciais

Neste trabalho foram sintetisados catalisadores de Nb_2O_5 suportados na SBA-15 com diferentes tamanhos de poros. A caracterização dos catalisadores revela que as espécies de óxido de nióbio estão altamente dispersas nas estruturas mesoporosas da SBA-15. Além disso, determinou-se por TPD-NH_3 que um aumento no teor de nióbio gera uma maior quantidade de sítios ácidos.

Os testes catalíticos mostram que os catalisadores preparados a partir do suporte SBA-HT exibiram os melhores resultados, obtendo-se uma conversão de 80 % após 8 horas de reação. A reutilização dos catalisadores também foi avaliada, observando-se que a atividade catalítica diminui gradualmente à medida que se passam ciclos de reação, possivelmente devido ao bloqueio dos sítios ativos com o nióbio, uma vez que a lixiviação foi considerada insignificante.

4.4 Resina de troca iônica

4.4.1 Caracterização dos catalisadores

4.4.1.1 Propriedades físico-química das resinas

As propriedades físico-químicas das resinas catiônicas estudadas estão resumidas na Tabela 20.

Tabela 20 – Propriedades físico-químicas das resinas Dowex 50W-X8, Amberlite-15 e Purolite CT275DR

Propriedades	**Dowex 50W-X8**	**Amberlite-15 H**	**Purolite CT275DR**
Matrix	Estireno-Divinilbenzeno (gel)	Estireno-Divinilbenzeno (macroreticular)	Estireno-Divinilbenzeno (macroreticular)
Aparência	Partículas esféricas	Partículas esféricas	Partículas esféricas
Grupo functional	Ácido sulfônico	Ácido sulfônico	Ácido sulfônico
Divinilbenzeno (%)	8*	20**	>12***
Teor de enxofre (%)	12,28+	14,01+	13,81+
Umidade (%)	50–58	1,6	3
pH	0–14	0–14	0–14
Tipo	Catiônica forte	Catiônica forte	Catiônica forte
Variação do tamanho das esferas (μm)	425–525	600–850	650–900
Capacidade de troca catiônica (m_{eq} H^+ g^{-1})	4,18++	6,03++	5,69++
Área superficial específica (m^2 g^{-1})	~0	42	26
Temperatura máxima de operação (ºC)	150*	120*	180*

* Dados fornecidos pelo fabricante.

** Referência HORCHANI et al. (2012).

*** Referência BOFFITO et al., (2013).

+ Estimado por análise elementar CHNS.

++ Estimado por titulação com solução NaOH 0,1 M.

Como mencionado anteriormente, a resina Dowex 50W-X8 é uma resina do tipo gel com baixo grau de ligações cruzadas de divilbenzeno de 8 %, enquanto que as resinas do tipo macroreticuladas exibem um maior teor de divinilbenzeno, 20 % para a Amberlite-15 (KUZMINSKA; BACKOV; GAIGNEAUX, 2015) e 12 % para a Purolite CT275DR (ALI; MERCHANT, 2006).

4.4.1.2 Microscopia eletrônica de varredura

O tamanho da partícula e o aspecto morfológico das resinas catiônicas foram observados com o auxílio de um microscópio eletrônico de varredura. Tanto a resina do tipo gel na sua forma molhada quanto às resinas macroreticulares na sua forma seca apresentaram uma morfologia globular com tamanho de partícula homogênea (Figura 30). As resinas macroreticulares apresentam maior grau de ligações cruzadas do que as resinas do tipo gel, o qual leva à formação de uma estrutura mais rígida. No caso das resinas do tipo gel, pesquisas anteriores estabeleceram que a resina do tipo gel na sua forma molhada conduz a um inchamento das partículas, gerando cavidades (KUZMINSKA; BACKOV; GAIGNEAUX, 2015). Entretanto, as micrografias MEV não revelaram a existência dessas porosidades, mas a sua superfície é semelhante a da resina macroreticular.

Figura 30 – Micrografias de MEV das resinas catiônicas: (A) Amberlite-15 (1mm); (B) Dowex 50W-X8 (1mm); (C) Purolite CT275DR (1mm); (D) Amberlite-15-u (1mm); (E) Dowex 50W-X8-u (1mm); (F) Purolite CT275DR-u (1mm); (G) Amberlite-15-u (alta resolução - 0,2 mm); (H) Dowex 50W-X8-u (alta resolução - 0,2 mm); (I) Purolite CT275DR-u (alta resolução - 0,2 mm)

(A) (B) (C)

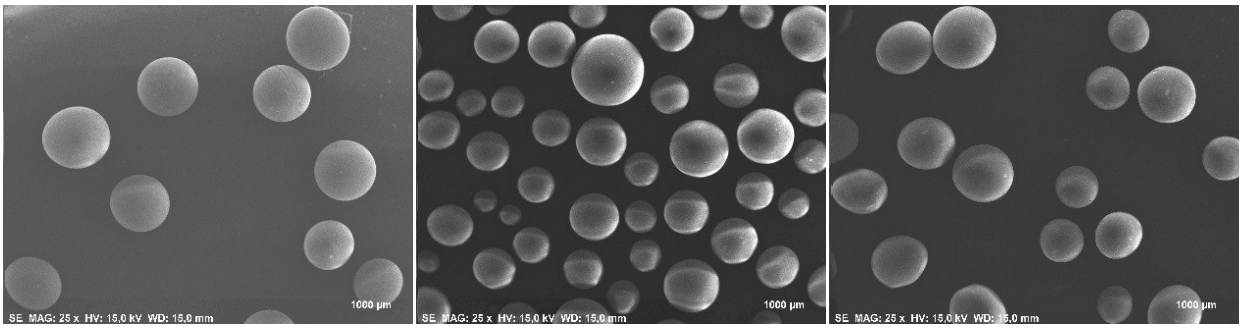
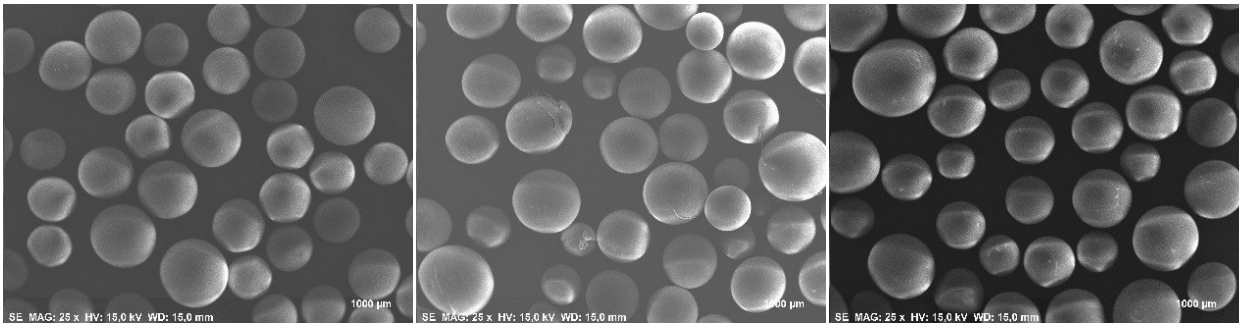
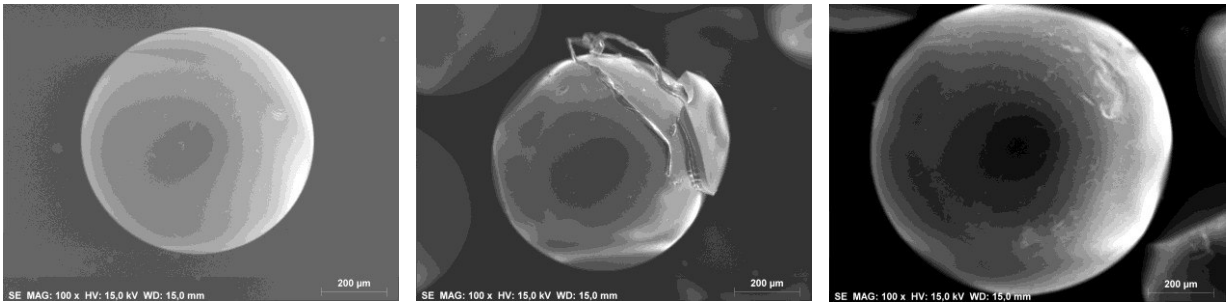


Figura 30 – Micrografias de MEV das resinas catiônicas: (A) Amberlite-15 (1mm); (B) Dowex 50W-X8 (1mm); (C) Purolite CT275DR (1mm); (D) Amberlite-15-u (1mm); (E) Dowex 50W-X8-u (1mm); (F) Purolite CT275DR-u (1mm); (G) Amberlite-15-u (alta resolução - 0,2 mm); (H) Dowex 50W-X8-u (alta resolução - 0,2 mm); (I) Purolite CT275DR-u (alta resolução - 0,2 mm) (continuação)

(D) (E) (F)



(G) (H) (I)



4.4.1.3 Adsorção e dessorção de nitrogênio a -196 ºC

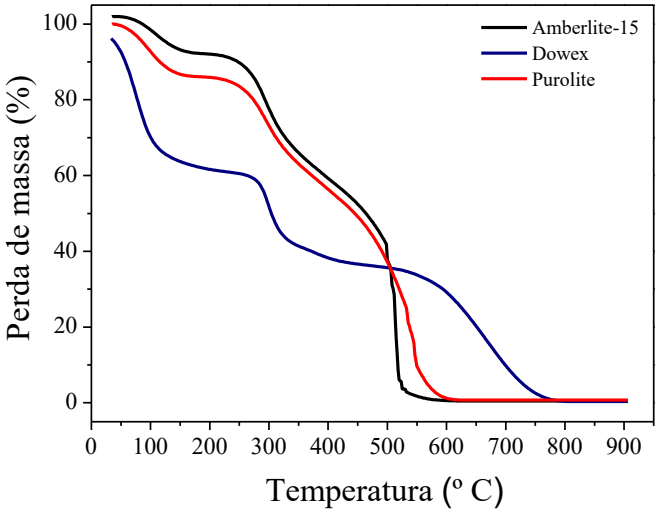
A área superficial específica (A_{BET}) das resinas revelou que tanto a Amberlite-15 quanto a Purolite CT275DR apresentaram valores A_{BET} de 42 e 26 m^2 g^{-1}, respectivamente, enquanto que a resina Dowex 50W-X8 carece de área superficial específica (Tabela 20). As resinas do tipo gel como a Dowex 50W-X8 tem baixa área superficial, dificultando a acessibilidade aos sítios ativos. No entanto, as resinas macroreticulares como a Amberlite-15 e Purolite CT275DR podem ser consideradas como aglomerados muitos pequenos de microesferas que geram interstícios entre os aglomerados, proporcionando maior área superficial e produzindo uma macroporosidade permanente (KUZMINSKA; BACKOV; GAIGNEAUX, 2015). A área superficial BET das resinas não são uma medida fiel da área exposta em um meio líquido, porque durante o processo de desgaseificação necessário para a realização das isotermas de N_2, a estrutura porosa da resina se colapsa.

Alguns autores mediram o intumescimento das resinas no meio reacional. O grau de intumescimento das resinas poderia ajudar a explicar a atividade catalítica, pois quanto maior o “inchaço” mais acessível são os sítios ativos das resinas. A fim de simular o comportamento das resinas nas condições da reação, foi adicionado um volume conhecido de cada resina no meio reacional para avaliar o intumescimento de cada resina. As resinas macroreticular aumentaram seu volume em 150 % para a resina Purolite CT275DR e em 140 % para a resina Amberlite-15, enquanto que a resina Dowex 50W-X8 manteve o seu volume inalterado. Este fato sugere a produção da porosidade nas resinas em contato com o meio reacional. No caso das resinas macroreticuladas, pode favorecer o acesso dos reagentes aos sítios ativos.

4.4.1.4 Termogravimetria

A análise termogravimétrica informa as alterações estruturais provocadas na massa das substâncias quando submetidas ao aquecimento, indicando a temperatura na qual se inicia o processo de termodecomposição. Na Figura 31, observam-se as curvas TG do processo de decomposição térmica das três resinas estudadas.

Figura 31 – Curvas TG das três resinas estudadas



A decomposição térmica das resinas ocorreu em três etapas. A primeira foi entre 50 e 200 ºC, onde houve a liberação de água que interage eletrostaticamente com a resina. A resina Dowex foi a que mais reteve água. A segunda etapa iniciou a 250 ºC para as duas

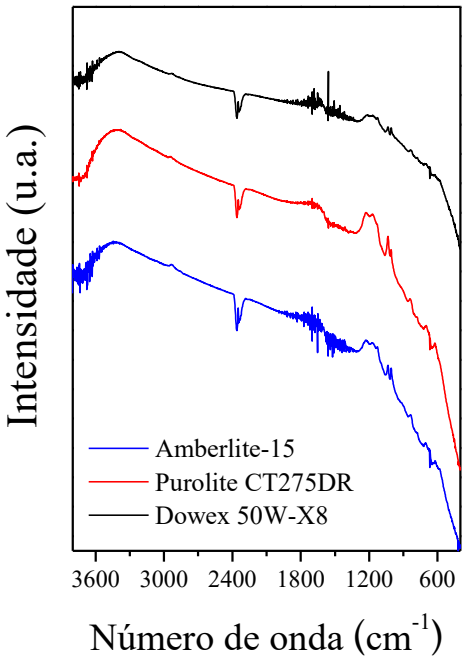
resinas macroporosas (Amberlite-15 e Purolite) e a 268 ºC para a resina Dowex, e está relacionada à perda de massa atribuída a dessulfonação das resinas, quando predomina a liberação de SO_2, correspondendo, portanto, a degradação dos grupos sulfônicos. A terceira etapa é verificada à 500 ºC, na qual se inicia a ruptura das ligações das cadeias principais da matriz polimérica, ou seja, ocorre a degradação da matriz polimérica com intensa liberação de voláteis como CO, H_2O e CO_2 (HATAKEYAMA & QUINN, 1997).

As resinas apresentam baixa estabilidade térmica, devido a sua natureza orgânica, mas a temperatura onde se inicia a degradação das resinas é bem maior do que a temperatura utilizada nas reações, sugerindo que as resinas não se degradam termicamente durante as reações.

4.4.1.5 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier

Os espectros de FTIR das resinas catiônicas (Figura 32) foram estudados à temperatura ambiente. Todos os espectros apresentam uma banda larga entre 3700 e 3000 cm^{-1}, com um máximo localizado em 3420 cm^{-1} atribuída as vibrações de estiramento –OH, devido à presença de grupos $–SO_3H$ ancoradas na matrix polimérica (divinilbenzeno) junto com a umidade das resinas (GUTCH; SHRIVASTAVA; DUBEY, 2007).

Figura 32 – Espectros de FTIR na faixa de 4000-400 cm^{-1} das resinas Amberlite-15, Purolite CT275DR e Dowex 50W-X8



As bandas localizadas entre 3000-2900 cm^{-1} são atribuídas à vibração de estiramento assimétrico C–H na unidade $–CH_2–$ da matrix de divinilbenzeno (TANG et al., 2011). A característica das vibrações do esqueleto do anel benzênico dos grupos C–H no anel estireno-benzeno substituído estão normalmente localizadas no intervalo de 1400-1650 cm^{-1}; entretanto, eles são mascaradas pela umidade das resinas, principalmente no caso de resina do tipo de gel (Dowex 50W-X8) (FAN et al., 2014). Finalmente, um conjunto de bandas localizadas em 1009, 1037, 1126 e 1186 cm^{-1} é devido ao estiramento simétrico e assimétrico do SO_3 (FAN et al., 2014).

4.4.1.6 Espectroscopia fotoeletrônica de raios-X

A fim de avaliar a composição química da superfície das resinas foram realizadas medidas de XPS, e os resultados estão apresentados na Tabela 21.

Tabela 21 – Parâmetros de XPS das resinas frescas e usadas

Amostra	**Energia de ligação (eV) / Concentração atômica (%)**		
	C 1*s*	**O 1*s***	**S 2*p***
Amberlite-15	284.6 (63.9 %) 285.5 (5.4 %)	532.0 (17.3 %) 533.4 (5.6 %)	168.8 (7.83 %)
Amberlite-15 (Depois da 1ª corrida)	284.5 (66.5 %) 285.8 (13.1 %) 288.3 (0.8 %)	532.0 (11.7%) 533.5 (3.6 %)	168.8 (4.35 %)
Amberlite-15 (Depois da 5ª corrida)	284.5 (70.2 %) 285.4 (15.3 %) 288.4 (1.2 %)	532.1 (7.8 %) 533.3 (4.5 %)	168.5 (0.93%)
Dowex 50W-X8	284.6 (65.8 %) 285.3 (6.3 %)	532.3 (14.9 %) 533.3 (6.5 %)	168.5 (6.5 %)
Dowex 50W-X8 (Depois da 1ª corrida)	284.5 (72.9 %) 285.6 (11.8 %) 288.6 (3.6%)	532.0 (7.6 %) 533.3 (3.8 %)	168.9 (0.14 %)
Purolite CT275DR	284.6 (54.3 %) 285.7 (7.9 %)	531.9 (24.0 %) 533.4 (5.5 %)	168.6 (8.4 %)
Purolite CT275DR (Depois da 1ª corrida)	284.6 (71.7 %) 285.8 (6.1 %) 288.6 (1.5 %)	531.9 (10.2 %) 533.4 (6.5 %)	168.5 (3.91%)

Todas as resinas exibiram somente sinais nas regiões C 1s, O 1s e S 2p. O espectro na região C 1s exibe duas contribuições. A principal contribuição, localizado cerca de 284,8 eV é atribuída ao carbono adventício o qual está sobreposto a banda atribuída a espécies de poliestireno (MALLEY et al., 1979). A segunda banda, localizada cerca de 285,6 eV, é atribuída ao anel benzênico ligado a grupos retiradores de elétrons com grupos sulfônicos (SUNDBERG; LARSSON; FOLKESSON, 1988). O espectro na região O 1s também é formado por bandas sobrepostas. A primeira banda, localizada cerca de 532,0 eV, pode ser atribuída à existência de grupos sulfônicos (MOULDER et al., 1992). A segunda, localizada cerca de 533,5 eV pode ser atribuída à presença de água que interage por ligações de hidrogênio com os grupos sulfônicos (MOULDER et al., 1992). Por fim, os espectros na região S 2p exibem uma única contribuição localizada cerca de 168,6 eV, sendo atribuída ao enxofre na forma de grupos sulfônicos (MOULDER et al., 1992). A concentração atômica indica que tanto Amberlite-15 como a Purolite CT275DR exibem teores de enxofre sobre a superfície da resina mais altos do que a resina Dowex 50W-8X. Assim, ambas as resinas macroreticuladas apresentam maior quantidade de grupos sulfônicos disponíveis para a reação de esterificação. Estes resultados confirmam os valores fornecidos pelos fabricantes (Tabela 10), onde Dowex 50W-X8 exibiu baixo teor de enxofre que o encontrado nas resinas macroreticuladas.

4.4.1.7 Titulação ácido-base

Já é bem conhecido que a atividade da reação de esterificação depende da acidez dos catalisadores. Também já está bem estabelecido que os sítios ácido de Brönsted são mais ativos na reação de esterificação, enquanto que os sítios ácidos de Lewis são mais ativos na reação de transesterificação (DI SERIO et al., 2008), sendo as resinas catiônica representantes dos catalisadores do tipo ácido Brönsted. Assim, a quantidade de sítios ácidos foi estimada por titulação ácido-base supondo que todos os sítios ácidos são atribuídos à presença de grupos $–SO_3H$, tendo em conta a impossibilidade do uso de um outro método de quantificação, tais como TPD–NH_3, devido à decomposição das resinas com a temperatura. A Tabela 20 mostra que a resina Amberlite-15 exibe a maior quantidade de sítios ácidos (6,03 $m_{Eq}\, H^+\, g^{-1}$), enquanto a resina de Dowex 50W-X8 tem a menor quantidade de sítios ácidos (4,18 $m_{Eq}\, H^+\, g^{-1}$).

4.4.1.8 Análise elementar de carbono, hidrogênio, nitrogênio e enxofre

A determinação do teor de enxofre das resinas catiônicas foi realizada por análise elementar CHNS (Tabela 22). Os teores de enxofre de todas as resinas são muito próximos, entre 12,28 % para a Dowex 50W-X8 e 14,01 % para Amberlite-15. Não existe uma relação linear, embora seja claro que um teor mais elevado de enxofre corresponde às resinas com o mais alto teor de divinilbenzeno.

Tabela 22 – Resultados da análise elementar de CNHS das resinas

Amostra	% C	% H	% S	%O*
Amberlite-15	29,70	5,65	14,01	50,64
Purolite	25,37	5,52	13,81	55,30
Dowex	26,91	4,89	12,18	55,92

* Obtida por diferença.

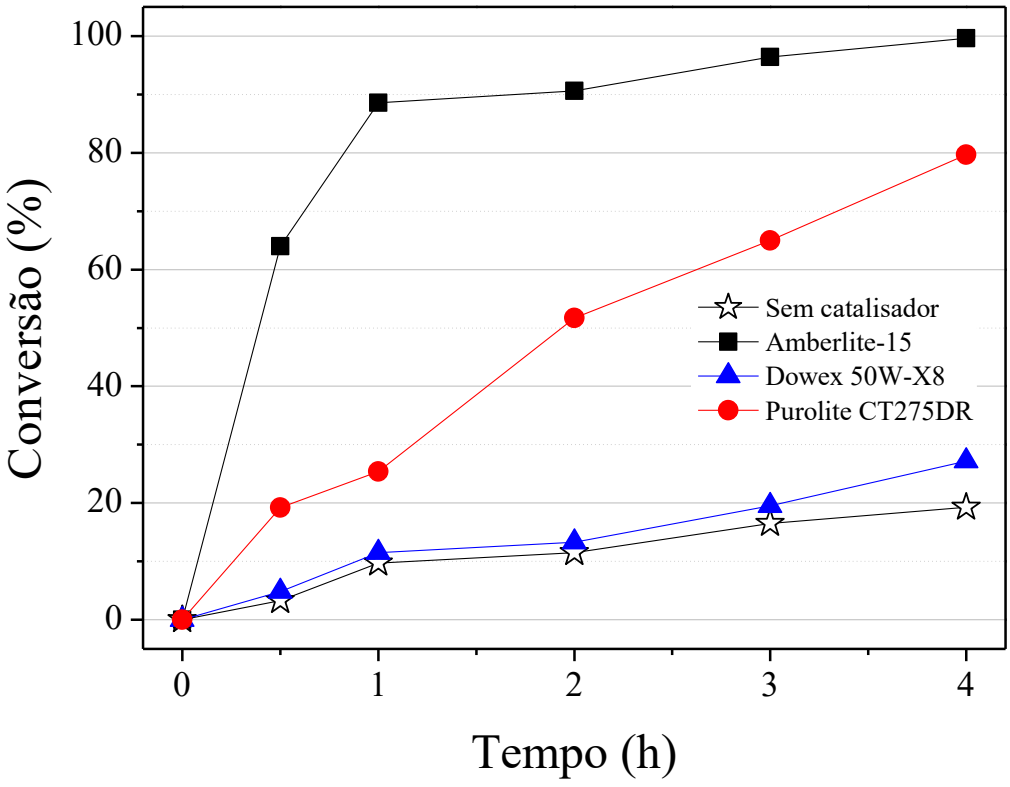
4.4.2 Atividade catalítica

Nesta seção será apresentada a comparação da atividade catalítica de três resinas de troca iônica. Entretanto, o principal objetivo deste trabalho, foi avaliar as mudanças sofridas pelas resinas após a reação de esterificação. As resinas usadas foram caracterizadas por FTIR, análise elementar CHNS, MEV, XPS e titulação ácido-base para determinação da quantidade de sítios ácidos de Brönsted após a reação. Diversas variáveis foram avaliadas como: influência da água no meio reacional; influência da temperatura; inflência da quantidade de resina; e reutilização das resinas.

4.4.2.1 Comparação de diferentes resinas de troca iônica

Três resinas de troca iônica, duas macroreticulares – Amberlite-15 e Purolite CT275DR e uma do tipo gel – Dowex 50W-X8, foram avaliadas na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol, utilizando uma razão molar Ricino:2-EH igual a 1:2, temperatura de 100 ºC durante 4 h (Figura 33).

Figura 33 – Conversão da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH utilizando diferentes resinas como catalisador. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



Os resultados catalíticos demonstram que a Amberlite-15 é a resina mais ativa, alcançando valores de conversão cerca de 90 % depois de 1 h e 100 % depois de 4 h de reação. A resina Purolite CT275DR também alcançou altos valores de conversão, cerca de 80 % depois de 4 h. Entretanto, a conversão em tempo de reação menor é muito inferior ao valor encontrado para a Amberlite-15. Por fim, a resina DOWEX 50W-X8 exibe atividade catalítica muito baixa, obtendo valor de conversão de apenas 27 % após 4 h, o qual é muito próximo dos resultados dos processos não catalítico. Este fato pode ser devido a esta resina possuir um elevado teor de água, como anteriormente verificado pela análise TG, que poderia provocar a lixiviação e/ou bloqueio dos sítios ativos (TEO; SAHA, 2004; RAT et al., 2008). Os dados catalíticos estão em concordância com os dados de XPS, onde as resinas Amberlite-15 e Purolite CT274DR exibem elevado teor de enxofre sobre a superfície, assim ambas as resinas apresentam elevada quantidade de grupos sulfônicos, os quais são mais ativos na reação de esterificação do que a resina Dowex 50W-X8. Além disso, os altos valores da área superficial específica das resinas macroreticulares, atribuídas aos interstícios das microesferas que proporcionam macroporosidade, favorecem a transferência de massa e os fenômenos de

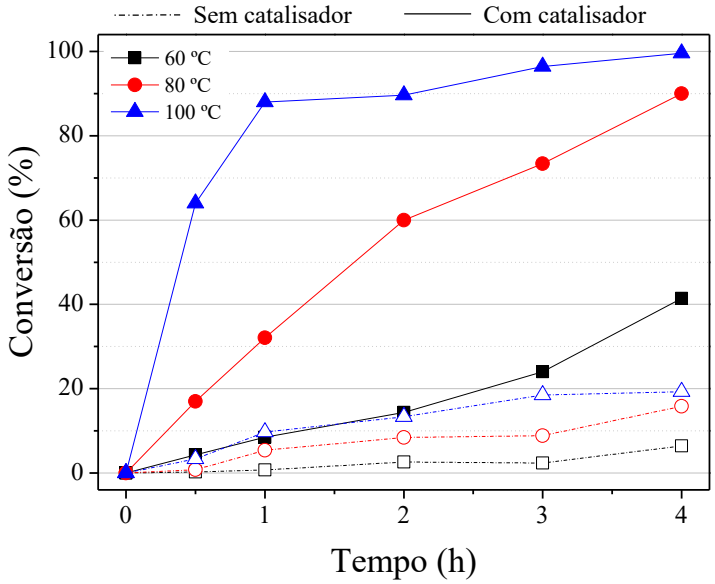
difusão, em comparação com a resina do tipo gel. As resinas macroreticulares exibem maiores valores de conversão do que o processo não catalítico, o qual somente atingiram valores de conversão próximos a 20 % após 4 h.

Como mencionado anteriormente, entre as resinas avaliadas, a Amberlite-15 foi a que exibiu o maior valor de conversão em tempos de reação mais curtos, de modo que esta resina foi utilizada em um estudo mais detalhado.

4.4.2.2 Influência da temperatura de reação

O efeito da temperatura da reação também foi avaliado utilizando a Amberlite-15 como catalisador (Figura 34).

Figura 34 – Influência da temperatura de reação sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico



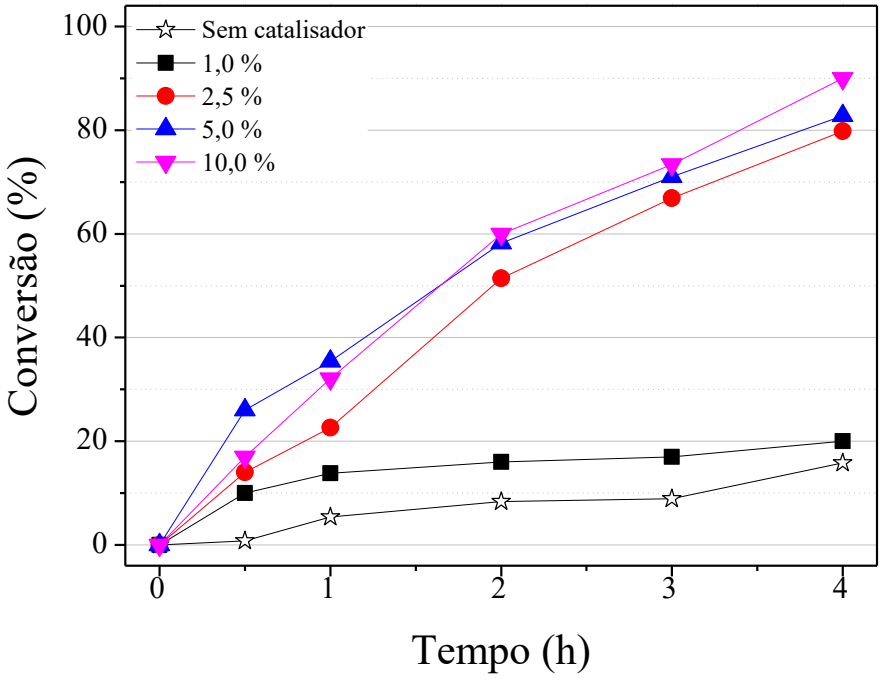
A Figura 34 mostra que um aumento da temperatura melhora os valores de conversão em tempos de reação mais curtos devido à reação de esterificação ter um caráter endotérmico, sendo termodinamicamente favorecida quando a temperatura da reação aumenta (ÖZBAY; OKTAR; TAPAN, 2008). Analisando os processos não catalíticos, observamos claramente a melhoria dos valores de conversão, principalmente à 80 e 100 ºC em tempos de reação curtos, temperaturas estas mais baixas do que a temperatura máxima de operação da

Amberlite-15, sendo adequado para a reação de esterificação. Esses dados podem ser comparados com os dados mostrados anteriormente para os catalisadores sólidos ácidos.

4.4.2.3 Influência da quantidade de catalisador

A fim de avaliar o efeito da carga de catalisador, considerando que a temperatura da reação influencia nos resultados catalíticos, foram utilizadas condições de reação mais brandas (80 ° C) do que a do teste anterior realizado (100 °C) (Figura 35).

Figura 35 – Influência da carga de Amberlite-15 sobre a conversão da esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T = 80 ºC



Pode-se observar que a atividade catalítica é mais elevada do que a reação não catalisada em todos os casos. Além disso, os valores de conversão melhoram quando a quantidade de catalisador aumenta até 5 % em peso. No entanto, a conversão do ácido ricinoléico não é melhorada por um aumento adicional da quantidade de catalisador até 10 % em peso, o que pode ser devido a limitações de transferência de massa, uma vez que a velocidade de agitação e o volume total dos reagentes foram mantidos inalterados, e é provável que a quantidade de catalisador fosse demasiado elevada para alcançar um contato adequado com reagentes.

4.4.2.4 Influência da H_2O no meio reacional

A presença de água no meio reacional é outro parâmetro importante no comportamento catalítico, uma vez que limita a conversão não somente devido ao equilíbrio termodinâmico, mas também por inibir os catalisadores na reação de esterificação. No entanto, não é claro o efeito da água no meio de reação. Vários autores demonstraram que esta inibição é devida ao envenenamento dos sítios ativos, bem como a fraca acessibilidade dos reagentes aos sítios ácidos (RAT et al., 2008), ao passo que outros autores referiram que a polaridade da água gerada na meio de reação pode provocar a lixiviação dos grupos sulfônicos (TEO; SAHA, 2004). Com este objetivo, propusemos testes adicionais onde adicionamos no meio da reação de 5 a 10 % de água em relação à massa do ácido graxo. A quantidade de sítios ácidos determinada por titulação (Figura 36) indica que a adição de água não provoca perdas nítidas de sítios ativos em qualquer resina. Neste sentido, a análise CHNS (Figura 37) confirma que o teor de enxofre não parece ser afetado pela presença de elevada quantidade de água no meio reacional. Assim, podemos deduzir a partir destes testes que a água tem um papel inibidor dos sítios ativos na reação de esterificação, descartando a lixiviação dos grupos sulfônicos, pelo menos para temperaturas inferiores a 100 ºC.

Figura 36 – Capacidade de troca catiônica das resinas fresca, usada e usada na presença de água

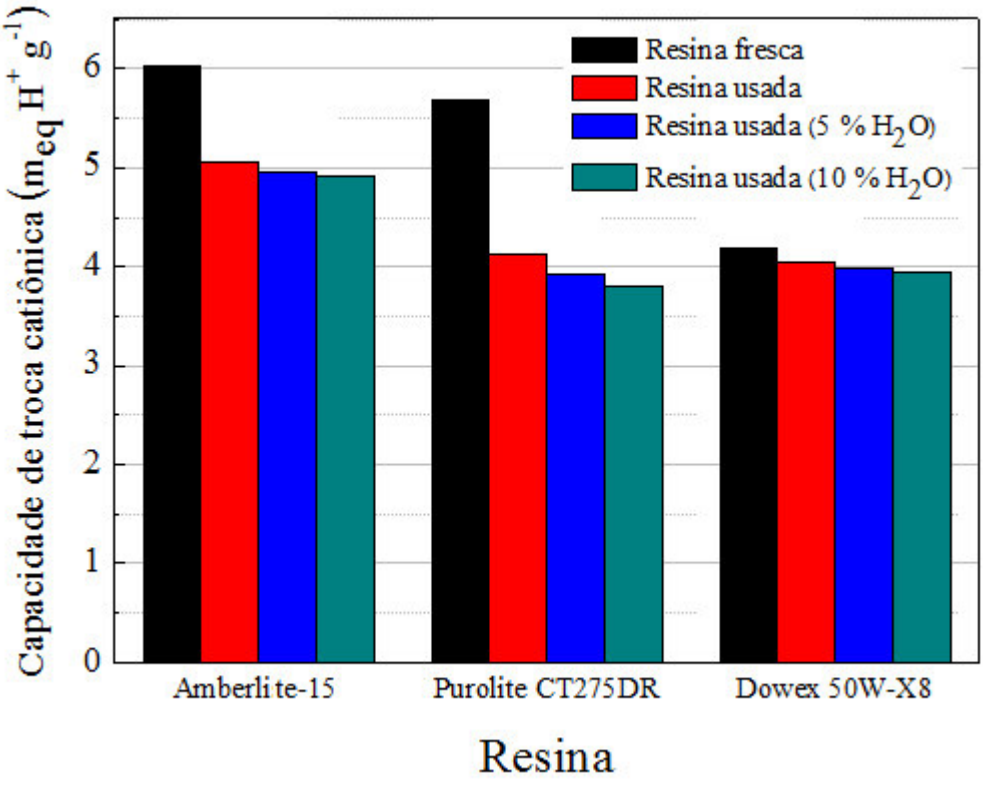
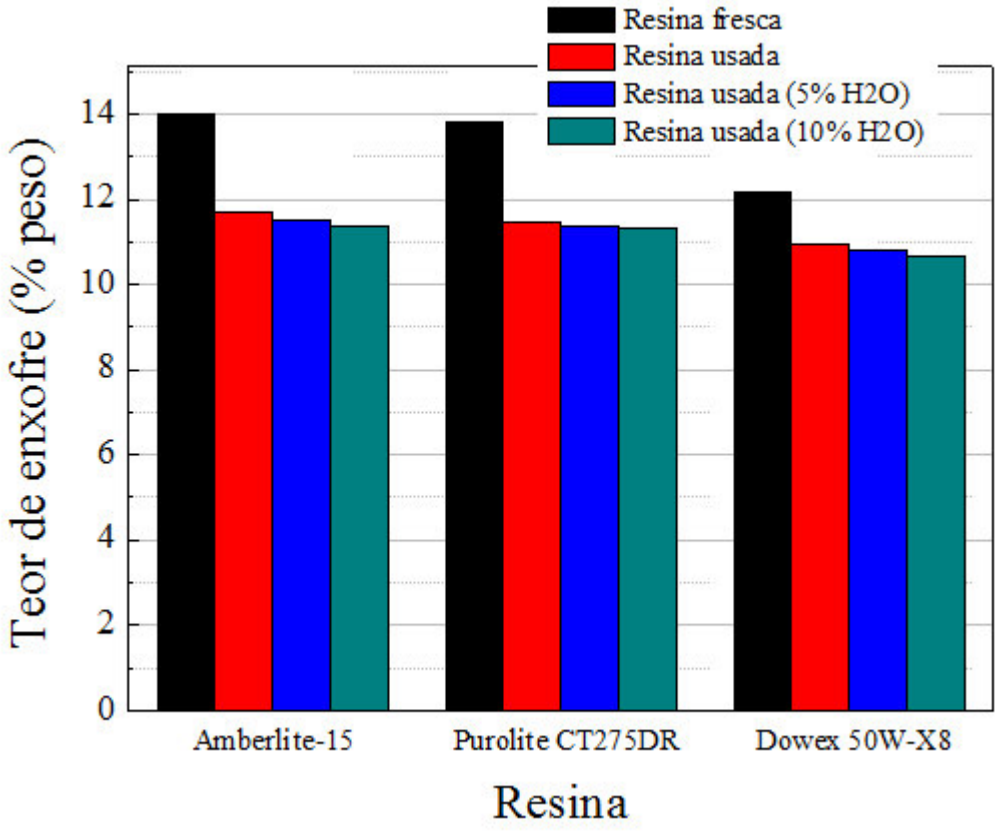


Figura 37 – Teor de enxofre medido por análise elementar de CHNS das resinas fresca, usada e usada na presença de água

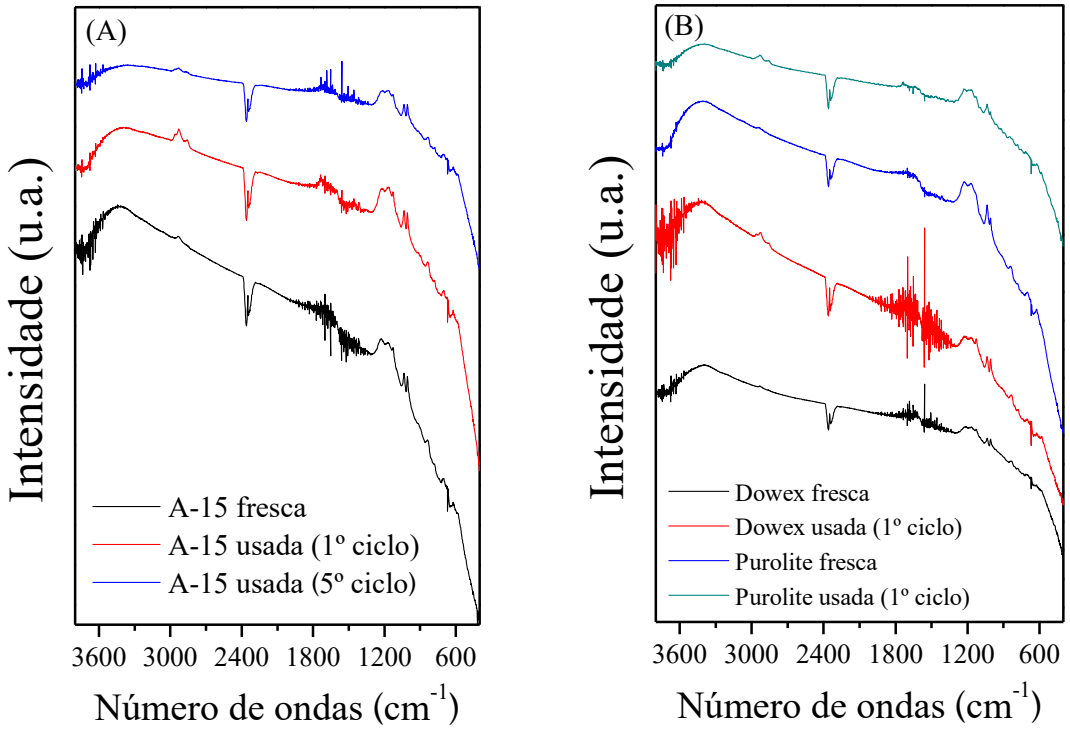


4.4.2.5 Caracterização das resinas após uso

Após os testes catalíticos as resinas foram recuperadas, lavadas com hexano e secadas a 60 ºC por 4 h. Estas resinas foram caracterizadas por FTIR, análise elementar CHNS, MEV, XPS e titulação ácido-base para determinação da quantidade de sítios ácidos de Brönsted após a reação.

Os espectros de FTIR das resinas (Figura 38) usadas mostram que as bandas observadas para as resinas frescas são mantidas após a reação, sugerindo que os grupos sulfônicos, assim como a estrutura de poliestireno e divinilbenzeno suportam as condições reacionais.

Figura 38 – Espectros de FTIR na faixa de 4000-400 cm^{-1} da Amberlite-15 fresca e usada (A) e Dowex 50W-X8 e Purolite CT275DR fresca e usada (B)



A análise morfológica das resinas usadas determinada por MEV (Figura 20), confirmou as resistências mecânica e térmica das mesmas durante a reação. As micrografias mostram que a resina Amberlite-15 mantém a sua morfologia assim como as resinas Purolite CT275DR e a Dowex 50W-X8, embora as duas últimas resinas sofram pequenas fraturas na estrutura esférica, indicando que tanto a Purolite CT275DR como a Dowex 50W-X8 apresentam menor resistência do que a Amberlite-15.

A análise elementar de CHNS das resinas frescas e usadas está apresentada na Tabela 23. Em todos os casos, o teor de enxofre diminui de 14,01 para 12,28 % nas resinas frescas e de 11,73 para 10,93 % nas resinas usadas, indicando que uma proporção mínima de grupos sulfônicos sofreu um processo de lixiviação. Estudos recentes determinaram que a liberação de ácidos sulfônicos oligoméricos é devida à sensibilidade do oxigênio e à desulfonação nas condições de reação, que ocorre por causa da contração da rede tridimensional (TEO; SAHA, 2004; CHIN et al., 2015). Ainda pela análise CHNS, observamos um aumento do teor de carbono após o processo catalítico para todas as resinas, pois tanto o ácido ricinoléico como o 2-etil-1-hexanol e/ou subprodutos gerados na reação de

esterificação são altamente retidos pelos sítios ativos dificultando a regeneração destes sítios, o que limita a cinética da reação.

Tabela 23 – Resultados da análise elementar de CNHS das resinas frescas e usadas

Amostra	% C	% H	% S	%O*
Amberlite-15	29,70	5,65	14,01	50,64
Amberlite-15 (Depois da 1ª corrida)	33,03	6,92	11,71	48,34
Amberlite-15 (Depois da 5ª corrida)	37,09	6,14	10,53	46,26
Purolite	25,37	5,52	13,81	55,30
Purolite (Depois da 1ª corrida)	31,83	6,17	11,48	50,52
Dowex	26,91	4,89	12,18	55,92
Dowex (Depois da 1ª corrida)	30,56	6,17	10,93	52,34

* Obtida por diferença.

A análise por XPS das resinas usadas (Tabela 21) também mostrou um aumento do teor de carbono após a reação de esterificação pela formação de depósitos de carbono sobre a superfície da resina, bem como a adsorção de ácido ricinoléico, como indica o surgimento de uma nova contribuição entre 288,3-288,6 eV atribuída à presença de grupos carbonila. Além disso, todas as resinas sofrem uma perda do teor de enxofre na superfície após a reação. Este fato é mais evidente para a resina Dowex 50W-X8, a qual apresenta o valor de conversão mais baixo e também exibe o menor teor de enxofre na superfície, apenas a 0,14 %, provavelmente devido à perda dos grupos por lixiviação ou porque foram recobertos por depósitos de carbono, uma vez que neste não há porosidade. Deste modo, a formação de depósitos de carbono desativa rapidamente os sítios ativos acessíveis desta resina. No entanto, as resinas macroreticuladas com valores de área superficial específica mais elevada, que apresentam uma maior atividade catalítica, demonstraram maior resistência à geração de depósitos de carbono, obtendo-se um teor de enxofre de 3,91 % para Purolite CT275DR e 4,35 % para a resina Amberlite-15, respectivamente.

A quantidade de sítios de Brönsted das resinas após os testes catalíticos foi estimada por titulação (Figura 36). Tanto a resina Amberlite-15 como a Purolite CT275DR foram as que apresentaram maior atividade catalítica na reação de esterificação (Figura 33), e também foram as que sofreram as maiores perdas dos sítios ácidos disponíveis. Deve-se notar que ambas as resinas macroreticuladas conseguiram interagir fortemente com os reagentes

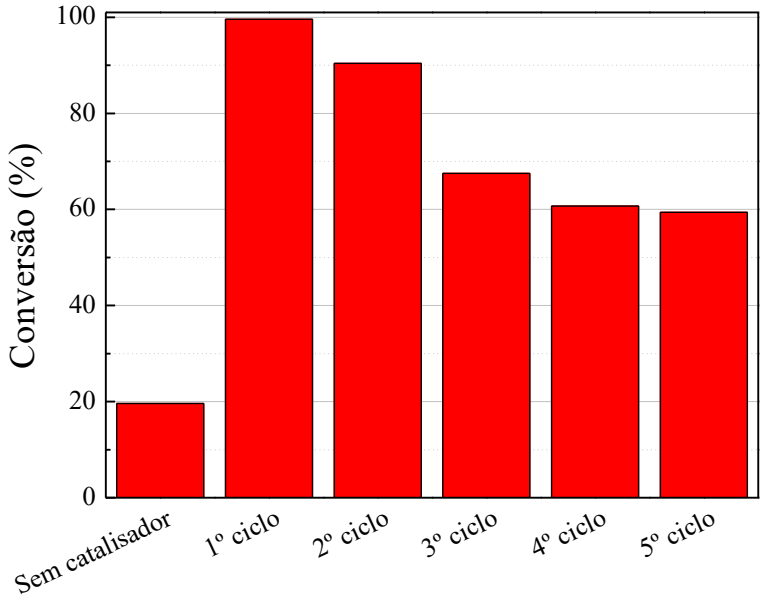
e/ou subprodutos que levam à perda dos sítios ativos. Entretanto, a resina Amberlite-15 mostrou a maior quantidade de sítios ácidos após o ensaio catalítico, o que está de acordo com os resultados catalíticos obtidos. Por outro lado, a resina Dowex 50W-X8 exibiu a menor conversão, mas a quantidade de sítios ácidos foi mantida após o teste catalítico o que pode ser devido às piores propriedades texturais apresentadas por esta resina, as quais obstruem o acesso de ácido ricinoléico aos sítios ácidos e não influenciam no valor de acidez total avaliado por titulação.

4.4.2.6 Reutilização das resinas

Considerando que os processos heterogêneos têm como principal vantagem a recuperação dos catalisadores, a reutilização da Amberlite-15 foi avaliada primeiramente. A Figura 39 mostra que a conversão está próxima de 100 % para o primeiro ciclo. No entanto, o valor de conversão diminui significativamente a partir do terceiro ciclo, até cerca de 60%, mantendo-se constante nos ciclos seguintes. A caracterização da Amberlite-15 após o 5º ciclo não indica a perda de grupos sulfônicos ou a deterioração das esferas, tal como foi indicado nos espectros de FTIR e na análise CHNS, onde o teor de enxofre é quase mantido (10,53%), embora o teor de carbono aumente após o 5º ciclo, provavelmente devido à formação de depósitos de carbono e/ou uma forte adsorção das espécies de adsorbato nos sítios ativos, dificultando o acesso de novas moléculas de ácido ricinoléico e 2-etil-1-hexanol a estes centros ácidos. Após o 4º ou o 5º ciclos, é possível que o sistema catalítico atinja o estado estacionário, pois após um determinado tempo as moléculas dos subprodutos são dessorvidos, libertando os sítios ativos de novo.

Da mesma forma, a quantificação dos sítios ácidos por titulação revela que a maioria deles são mantidos após o 5º ciclo (4,02 m_{Eq} H^+ g^{-1}). No que diz respeito aos resultados de XPS após o 5º ciclo, a resina Amberlite-15 sofre uma perda progressiva das espécies de enxofre na superfície que, juntamente com o aumento do teor de carbono, confirmam a geração de depósitos de carbono durante a reação de esterificação.

Figura 39 – Estudo de reutilização da Amberlite-15 na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-EH. Condições reacionais: razão molar Ricino:2-EH = 1:2; T= 100 ºC; 10 % em peso de catalisador em relação à quantidade de ácido ricinoléico; 4 h de reação



4.4.3 Conclusões parciais

As três resinas catiônicas avaliadas demonstraram ser ativas na esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol, embora as resinas macroreticuladas, Amberlite-15 e Purolite CT275DR, tenham apresentado um melhor desempenho catalítico em termos de conversão do ácido ricinoléico do que a resina do tipo gel Dowex 50W-X8, atingindo um valor de conversão de cerca de 90 % após 1 h e 100 % após 4 horas de reação à 100 ° C, utilizando uma razão molar Ricino:2-EH de 1:2, na presença da Amberlite-15 como catalisador. Assim, a atividade catalítica está relacionada com os elevados teores de enxofre sobre a superfície de resinas macroreticuladas e dos valores elevados da área superficial específica que favorecem a transferência de massa. No estudo da reutilização da Amberlite-15, o valor de conversão perto de 100 % foi alcançado no primeiro ciclo, mas diminuiu, nos ciclos seguintes, provavelmente devido à formação de depósitos de carbono. Esta diminuição é menos pronunciada a partir do terceiro ciclo, atingindo conversão até cerca de 60 %, mantendo-se constante nos ciclos seguintes. A influência de água no meio reacional sobre as resinas também foi estudada de modo que a lixiviação dos grupos sulfônicos dificilmente ocorreu e a adição de água não causou perdas claras dos sítios ácidos em qualquer resina.

4.5 Caracterização físico-química do produto

Como comentado inicialmente, o principal objetivo deste trabalho é a produção de potenciais biolubrificantes utilizando catalisadores heterogêneos. Algumas propriedades físico-químicas do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol utilizando as resina Amberlite-15 com catalisador, está apresentada na Tabela 24.

Tabela 24 – Propriedades físico-químicas do ricinoleato de 2-etilhexila

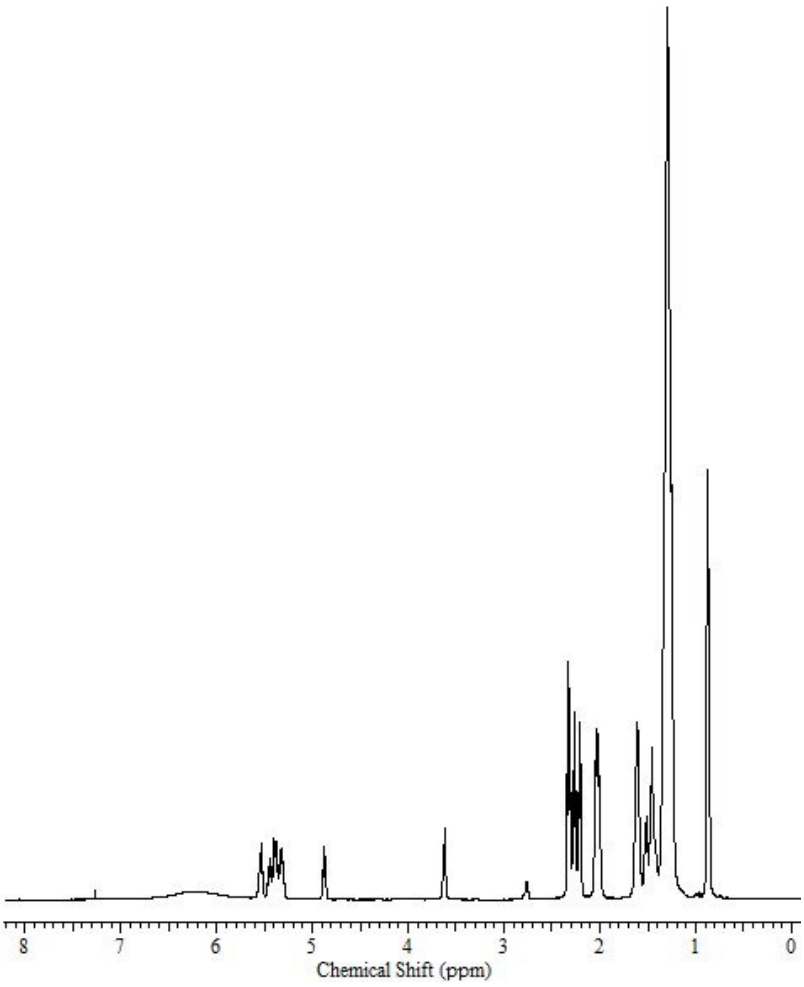
Massa específica	**Ponto de Fluidez**	**Viscosidade (cSt)**		**Índice de Viscosidade**
20 °C (Kg m^{-3})	**(° C)**	**40 °C**	**100 °C**	
911.7	–39	47.54	7.77	132

Uma das principais vantagens da utilização do óleo vegetal é o baixo ponto de fluidez em comparação com as bases minerais. De acordo com a Agência Nacional do Petróleo (ANP), óleos básicos sintéticos devem ter valores do índice de viscosidade superior a 120 (ANP, 2015). Assim, os produtos sintetizados neste estudo satisfazem este requisito. No entanto, a aplicação específica do óleo lubrificante também está condicionada ao valor de viscosidade. A alta viscosidade e acidez de ácido ricinoléico inviabiliza sua aplicação direta como óleo básico para a formulação de lubrificantes. O valor da viscosidade e do índice de viscosidade do produto da reação é melhor do que aqueles apresentados pelo ácido ricinoléico (ver Tabela 12). Assim as propriedades físicas do produto são melhoradas em comparação com o seu respectivo ácido graxo livre.

4.6 Caracterização estrutural do produto

A estrutura do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etilhexanol, ricinoleato de 2-etilhexila, foi confirmada por RMN ^{1}H. Os espectros de RMN ^{1}H do ácido ricinoléico e do ricinoleato de 2-etilhexila estão apresentados na Figura 40 e Figura 41, respectivamente.

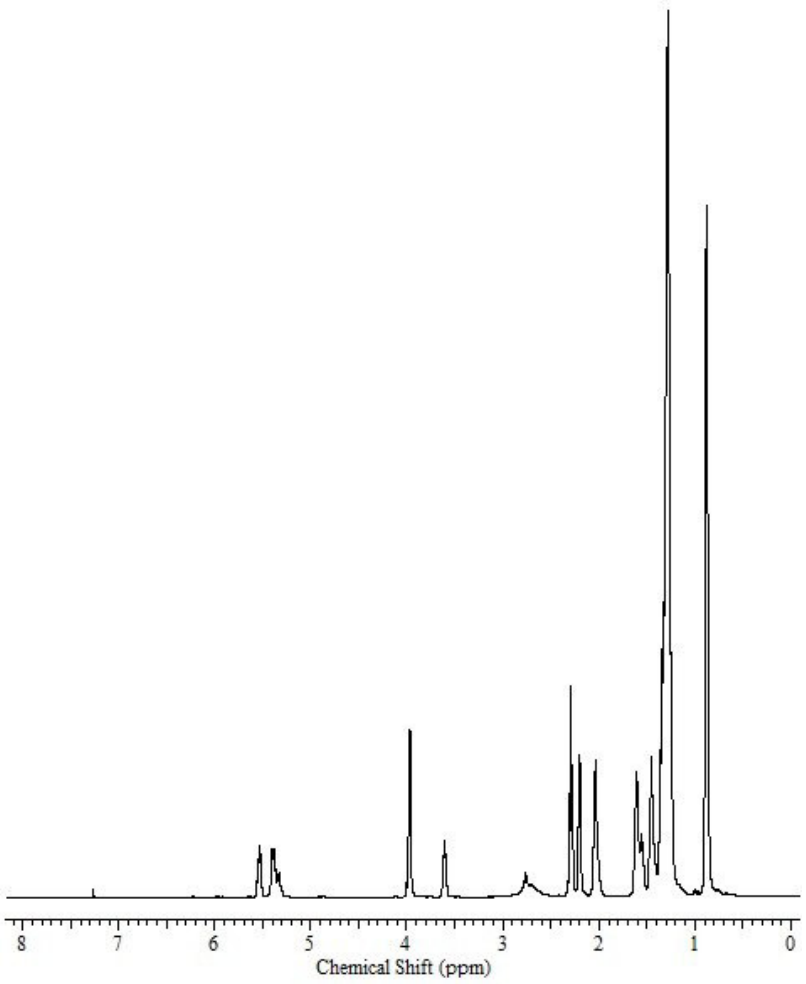
Figura 40 – Espectro de RMN ^{1}H do ácido ricinoléico obtido da empresa Miracema-Nuodex



A molécula do ácido ricinoléico possui 18 carbonos, com três grupos funcionais altamente reativos: o grupo carboxílico terminal, a dupla ligação no 9º carbono e o grupo hidroxila no 12º carbono. No espectro do ácido ricinoléico (Figura 4.40) identificamos dois principais sinais que caracterizam a molécula: δ 5,56-5,30 ppm (-C**H**=C**H**-) referente aos hidrogênios olefínicos ligados ao 9º e 10º carbono; δ 3,63-3,61 ppm (-C**H**-(OH)) referente ao higrogênio do 12º carbono que está ligado ao grupo hidroxila, presente apenas na molécula do ácido ricinoléico.

A Figura 41 refere-se ao espectro de RMN ^{1}H do produto da reação utilizando a resina Amberlite-15 como catalisador. Os espectros dos produtos utilizando os outros catalisadores estudados neste trabalho, estão apresentados no Apêndice B.

Figura 41 – Espectro de RMN ^{1}H do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico (Miracema) com 2-etil-1-hexanol utilizando a resina Amberlite-15 como catalisador



A comparação entre os dois espectros de RMN ^{1}H foi usada para confirmar a formação do éster e para verificar que a reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol ocorre preferencialmente no grupo carbonila do ácido graxo. A formação do produto foi confirmada pelo aparecimento do pico do éster entre δ 4,00-3,94 correspondendo aos hidrogênios do grupo CH_2 ligado ao oxigênio do éster (-OCH_2-$CH(CH_2$-$CH_3)CH_2$-) (Figura 41), e que não aparece no espectros de RMN ^{1}H do ácido ricinoléico.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Um bom catalisador deve reunir várias propriedades para ser de interesse em um processo químico. As mais importantes são: atividade, seletividade e estabilidade. A atividade pode ser definida como a propriedade de aumentar a velocidade de reação com relação à realizada sem catalisador, nas mesmas condições de temperatura, pressão, concentração, entre outros.

Todos os catalisadores sintetizados neste trabalho foram ativos, seletivos e estáveis na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etil-1-hexanol. Entretanto, foram as resinas macroreticuladas, Amberlite-15 e Purolite CT275DR, as que apresentaram o maior desempenho catalítico em termos de conversão do ácido ricinoléico. As resinas são bastante ativas na reação de esterificação do ácido ricinoléico com 2-etilhexanol, mas essa elevada atividade pode estar relacionada a uma pequena contribuição homogênea devido à lixiviação dos grupos sulfônicos no meio reacional. Ainda que muito baixa, a diminuição do teor de enxofre das resinas após o uso na reação, realizada por análise de CNHS, pode evidenciar essa pequena lixiviação dos grupos sulfônicos. As resinas apresentam ainda baixa estabilidade térmica, devido a sua natureza orgânica, o que pode limitar a temperatura máxima da reação.

Dentre os catalisadores sintetizados neste trabalho, os catalisadores de Nb_2O_5 suportados na sílica mesoporosa SBA-15, foram os que apresentaram o resultado mais satisfatório em termos de conversão do ácido ricinoléico. Seguida da argila PCH com pilares de Si-Zr impregnada com trióxido de tungstênio.

Em relação aos catalisadores preparados a partir da SBA-15, o catalisador com um teor de óxido de nióbio de 12 % (em peso) suportado na sílica mesoporosa SBA-15 preparada pela rota hidrotérmica, foi o catalisador que exibiu o valor mais elevado de conversão, alcançando valores de 80 % após 8 h de reação. Já em relação aos catalisadores preparados a partir da argila PCH, o catalisador com um teor de tungstênio de 20 % (em peso) e uma razão molar Si/Zr = 15 nos pilares da PCH exibiu o valor mais alto de conversão, alcançando valor de conversão próximo a 91 % após 24 h. Ambos os catalisadores sintetizados foram estáveis, uma vez que se mantiveram ativos após alguns ciclos de reação, e a lixiviação da fase ativa foi insignificante.

6 REFERÊNCIAS

ALI, S. H.; MERCHANT, S. Q. Kinetics of the esterification of acetic acid with 2-propanol: Impact of different acidic cation exchange resins on reaction mechanism. **Journal of Chemical Kinetics**, v. 38, p. 593-612, 2006.

ALTIOKKA, M. R.; ÇITAK, A. Kinetics study of esterification of acetic acid with isobutanol in the presence of amberlite catalyst. **Applied catalysis A: General**, v. 239, p. 141-148, 2003.

AKERMAN, C. O.; GABER, Y.; GHANI, N. A.; LAMSA, M.; HATTI-KAUL, R. Clean synthesis of biolubricants for low temperature applications using heterogeneous catalysts. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 72, p. 263-269, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Determination of Water in Liquid Petroleum Products by Karl Fischer Reagent. **ASTM D-1744**. West Conshohocken, PA, USA, 2013.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Density, Relative Density, and API Gravity of Liquids by Digital Density Meter. **ASTM D-4052**. West Conshohocken, PA, USA, 2011.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM. Standard Test Method for Kinematic Viscosity of Transparent and Opaque Liquids (and Calculation of Dynamic Viscosity). **ASTM D-445**. West Conshohocken, PA, USA, 2015.

ANUNZIATA, O.A.; BELTRAMONE, A.R.; MARTINÉZ, M.L.; BELON, L.L. Synthesis and characterization of SBA-3, SBA-15, and SBA-1 nanostructured catalytic materials. **Journal of Colloid and Interface Science**, v.315, p.184-190, 2007.

AZEVEDO, D. M. P.; BELTRÃO, N. E. M. **Agronegócio da Mamona no Brasil**. Embrapa Algodão (Campina Grande, PB). 2ª Ed. Rev. e Amp. Brasília, DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2007.

BAIN & COMPANY. **Potencial de diversificação da indústria química brasileira**. Relatório 3 – Óleos lubrificantes. 1ª Ed. Rio de Janeiro: Bain & Company, 2014. Relatório. Disponível em:

<http://www.bndes.gov.br/SiteBNDES/export/sites/default/bndes_pt/Galerias/Arquivos/produtos/download/aep_fep/chamada_publica_FEPprospec0311_Quimicos_para_EP.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2015.

BARTON, D. G.; SHTEIN, M.; WILSON, R. D.; SOLED, S. L.; IGLESIA, E. Structure and electronic properties of solid acid based on tungsten oxide nanostructures. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 103, p. 630-640, 1999.

BATTERSBY, N. S. Biodegradable lubricants – what does "biodegradable" really mean?". **Journal of Synthetic Lubrication**, v. 22, p. 3-18, 2005

BECK, J. S.; VARTULI, 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 template. **Journal of the American Chemical Society**, v. 114, p. 10834-10843, 1992.

BOFFITO, D. C.; PIROLA, C.; GALLI, F.; MICHELE, A. DI; BIANCHI, C. L. Free fatty acids esterification of waste cooking oil and its mixtures with rapeseed oil and diesel. **Fuel**, v. 108, p. 612-619, 2013.

BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. **Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica, meio ambiente**. Rio de Janeiro: LTC, 2012.

BRUNAUER, S.; EMMETT, P. H.; TELLER, E. Adsorption of gases in multimolecular layer. **Journal of the American Chemical Society**, v. 60, p. 309-318, 1938.

BUSCA, G. The surface acidity of solid oxides and its characterization by IR spectroscopic methods. An attempt at systematization. **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 1, p. 723-736, 1999.

CAINES, A., HAYCOCK, R., 1996, *Automotive Lubricants Reference Book*, 1ªed.,Warrendale, SAE, Cap. 1 e 2.

CÁRDENAS, S. A.; VELÁZQUEZ, T.G.; REVILLA, G.O.; CORTEZ, M.S.L. Preparation of a porous Clay heterostructure and study of its adsorption capacity of phenol and

chlorinated phenols from aqueous solutions. **Water Environment Research**, v. 79 (12), 2007.

CARRETEIRO, R. P.; BELMIRO, P. N. A. **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: Interciência: IBP, 2006.

CAVALCANTE, I. M.; ROCHA, N. R. C.; MAIER, M. E.; LIMA, A. P.D.; LIMA, A. P. D.; ANDRADE NETO, D. M.; BRITO, D. H. A.; PETZHOLD, C. L. SCHANZ, M. T. G. T.; RICARDO, N. M. P. S. Synthesis and characterization of new esters of oleic acid and glycerol analogues as potential lubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 62, p. 453-459, 2014.

CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C. G.; FRANCO, F. Montmorillonite based porous clay heterostructures: influence of Zr in the structure and acidic properties. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 176, p. 95-102, 2013.

CECILIA, J. A.; ARANGO-DÍAZ, A.; FRANCO, F.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; STORARO, L.; MORETTI, E.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E. CuO-CeO2 supported on montmorillonite-derived porous clay heterostructures (PCH) for preferential CO oxidation in H_2-rich stream. **Catalysis Today**, v. 253, p. 126-136, 2015.

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

CHEENKACHORN, K.; UDORNTHEP, A. A Development of Four-stroke Engine Oil Using Palm Oil as a Base Stock. In: **The 2nd Joint International Conference on "Sustainable Energy and Environment (SEE 2006)**. 21-23 November 2006, Bangkok, Thailand.

CHIN, S. Y.; AHMAD, M. A. A., KAMARUZAMAN, M. R.; CHENG, C. K. Kinetic studies of the esterification of pure and dilute acrylic acid with 2-ethyl hexanol catalysed by Amberlyst 15. **Chemical Engineering Science**, v. 129, p.116-125, 2015.

CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKI, P.; DROZDEK, M.; COOL, P.; VANSANT, E. F. Selective catalytic oxidation of ammonia into nitrogen over PCH modified with copper and iron species. **Catalysis Today**, v. 114, p.319-325, 2006.

CHMIELARZ, L.; KUSTROWSKI, P.; PIWOWARSKA, Z. Montmorillonite-based porous clay heterostructures (PCHs) intercalated with silica-titania pillars-synthesis and characterization. **Journal of Solid State Chemistry**, v. 182, p.1094-1104, 2009.

CHMIELARZ, L.; PIWOWARSKA, Z.; KUSTROWSKI, P.; WEGRZYN, A.; GIL, B.; KOWALCZYK, A.; DUDEK, B.; DZIEMBAJ, R.; MICHALIK, M. Comparison study of titania pillared interlayered clays and porous clay heterostructures modified with copper and iron as catalysts of the DeNOx process. **Applied Clay Science**, v. 53, p. 164-173, 2011.

CHOWDHURY, A.; CHAKRABORTY, R.; MITRA, D.; BISWAS, D. Optimization of the production parameters of octyl ester biolubricantusing Taguchi's design method and physico-chemical characterizationof the product. **Industrial Crops and Products**, v. 52, p. 783-789, 2014.

COELHO, A. C. V.; SANTOS, P. S.; SANTOS, H. S. Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades. **Química Nova**, v. 30, p. 146-152, 2007.

DI SERIO, M.; TESSER, R.; PENGMEI, L.; SANTACESARIA, E. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. **Energy & Fuel**, v. 22, p. 207-217, 2008.

DO NASCIMENTO, L. A. S.; TITO, L. M. Z.; ANGÉLICA, R. S.; DA COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; DA ROCHA FILHO, G. N. Esterification of oleic acid over solid acid catalysts prepared from Amazon flint kaolin. **Applied Catalysis B: Environmental**., v. 101, p. 495-503, 2011.

DROGUETT, S. E. **Elementos de catálisis heterogénea**. Secretaría General de la Organización de los Estados Americanos, Programa Regional de Desarrollo Científico y Tecnológico, 1983.

EUROPEAN COMMITTEE FOR STANDARDIZATION. Fat and Oil Derivatives – Fatty Acid Methyl Esters (FAME) – Determination of Iodine Value. **EN 14111**. 2003.

FAN, G.; LIAO, C.; FANG, T.; LUO, S.; SONG, G. Amberlyst-15 as a new and reusable catalyst for the conversion of cellylose into cellulose acetate. **Carbohydrate Polymers**, v. 112, p. 203-209, 2014.

FARAH, M. A. **Os derivados do pe**tróleo. In: BRASIL, N.I.; ARAÚJO, M. A. S.; SOUSA, E. C. M. Processamento de petróleo e gás: petróleo e seus derivados, processamento primário, processo de refino, petroquímica, meio ambiente. Rio de Janeiro: LTC, 2012. P 23-47.

FARALDOS, M.; GOBERNA, C. **Técnicas de análisis y caracterización de materiales**. 2ª Ed. Madrid: CSIC. Biblioteca de Ciências, 2012.

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

FULVIO, P. F.; PIKUS, S.; JARONIEC, M. Tailoring properties of SBA-15 materials by controlling conditions of hydrothermal synthesis. **Journal of Materials Chemistry**, v. 15, p. 5049-5053, 2005.

GALARNEAU, A.; BARODAWALLA, A.; PINNAVAIA, T. J. Porous Clay heterostructures formed by gallery-templated synthesis. **Nature**, v. 374, p. 529-531, 1995.

GALARNEAU, A.; BARODAWALLA, A.; PINNAVAIA, T.J. Porous clay heterostructures (PCH) as acid catalysts. **Chemical Communications.**, p. 1661-1662 1997.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; MARTIN, T.; MÉNORVAL, L. C.; BRUNEL, D.; DI RENZO, F.; FAJULA, F. SBA-15 versus MCM-41: are they the same materials? **Studies in Surface Science and Catalysis**, v. 141, p. 395-402, 2002.

GALARNEAU, A.; CAMBON, H.; DI RENZO, F.; RYOO, R.; CHOOI, M.; FAJULA, F. Microporosity and connections between pores in SBA-15 mesostructured silica as a function of the temperature of synthesis. **New Journal of Chemistry**, v. 27, p. 73-79, 2003.

GERPEN, J. V. Biodiesel processing and production. **Fuel Processing Technology**, v. 86, p. 1097-1107, 2005.

GUTCH, P. K.; SHRIVASTAVA, R. K.; DUBEY, D. K. Polymeric decontaminant: *N,N*-dichloro poly(styrene-*co*-divinyl benzene) sulfonamide—synthesis, characterization and efficacy against simulant of sulfur mustard. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 105, p. 2203-2207, 2007.

HAMID, H. A.; YUNUS, R.; RASHID, U.; CHOONG, T. S. Y.; Al-MUHTASEB, A. H. Synthesis of palm oil-based trimethylolpropane ester as pontetial biolubricant: chemical kinetics modeling. **Chemical Engineering Journal**, v. 200-202, p. 532-540, 2012.

KLEINAITE, E.; JASKA, V.; TVASKA, B.; MATIJOSYTE, I. A cleaner approach for biolubricant using biodiesel as a starting material. **Journal of Cleaner Production**, v. 75, p. 40-44, 2014.

HATAKEYAMA, T.; QUINN, F. X. **Thermal Analysis: fundamental and applications to polymer science**. New York: John Wiley, 1997.

HORCHANI, H.; BOUAZIZ, A.; GARGOURI, Y.; SAYARI, A. Immobilized Staphylococcus xylosus lipase-catalysed synthesis of ricinoleic acid esters. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 75, p. 35-42, 2015.

ILGEN, O. Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. **Fuel Processing Technology**, v. 124, p. 134-139, 2014.

JEHNG, J. M.; WACHS, I. E. The molecular structures and reactivity of supported niobium oxide catalysts. **Catalysis Today**, v. 8, p. 35-37, 1990.

JIMÉNEZ-MORALES, I.; SANTAMARÍA-GONZÁLEZ, J.; MAIRELES-TORRES, P.; JIMÉNEZ-LÓPEZ, A. Zirconium doped MCM-41 supported WO_3 solid acid catalysts for the esterification of oleic acid with methanol. **Applied Catalysis A: Genera**l, v. 379, p. 61-68, 2010.

JOHANSSON, E. M.; CÓRDOBA, J. M.; ODÉN, M. Synthesis and characterization of large mesoporous silica SBA-15 sheets with ordered accessible 18 nm pores. **Materials Letters**, v. 63, p. 2129-2131, 2009.

KISS, A. A.; DIMIAN, A. C.; ROTHENBERG, G. Solid acid catalysts for biodiesel production – Towards Sustainable Energy. **Advanced Synthesis and Catalysis**, v. 348, p. 75-81, 2006.

KULKARNI, R. D.; DESHPANDE, P. S.; MAHAJAN, S. U.; MAHULIKAR, P. P. Epoxidation of mustard oil and ring opening with 2-ethylhexanol for biolubricants with

enhanced thermo-oxidative and cold flow characteristics. **Industrial Crops and Products**, v. 49, p. 586-592, 2013.

KUZMINSKA, M.; BACKOV, R.; GAIGNEAUX, E. M. Behavior of cation-exchange resins employed as heterogeneous catalysts for esterification of oleic acid with trimethylolpropane. **Applied Catalysis A: General**, v. 504, p. 11-16, 2015.

KRESGE, C. T.; LEONOWICZ, M. E.; ROTH, W. J.; VARTULI, J. C.; BECK, J. S. Ordered mesoporous sieves synthesized by a liquid-cristal template mechanism. **Nature**, v. 359, p. 710-712, 1992.

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

LI, H.; SAKAMOTO, Y.; TERASAKI, O.; THOMMES, M.; CHE, S. Synthesis of carbon of replicas SBA-1 and SBA-7 mesoporous silica. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.95, p.193-199, 2006.

LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; OLIVEIRA, J. F. G.; RODRIGUES, M. L.; TORRES A. E. B.; CAVALCANTE JR.; C. L.; PARENTE JR., E. J. S.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions. **Fuel**, v. 90, p.902-904, 2011.

LUNA, F. M. T.; CAVALCANTE, J. B.; SILVA, F. O. N.; CAVALCANTE JR., C. L. Studies on biodegradability of bio-based lubricants. **Tribology International**, v. 92, 301-306, 2015.

LUNA, F. J.; SCHUCHARDT, U. Argilas Pilarizadas – Uma introdução. **Química Nova**, v. 22 (1), p. 104-109, 1999.

MA, F.; HANNA, M. A. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.

MARCHETTI, J.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. Possible methods for biodiesel production. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 11, p. 1300-1311, 2007.

MEHER, L. C.; SAGAR, D. V.; NAIK, S. N. Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 10, p. 248-268, 2006.

MENDES, R. A. **A cadeia produtiva do biodiesel de mamona no Ceará**. BNB Teses e Dissertações, n. 16. Fortaleza: Banco do Nordeste do Brasil, 2008.

MENG, X.; LU, D.; TATSUMI, T. Synthesis of mesoporous silica single crystal SBA-16 assisted by fluorinated surfactants with short carbon-chains. **Microporous and Mesoporous Materials**, v.105, p.15-23, 2007.

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

MOBARAK, H. M.; MOHAMAD, E. N.;MASJUKI, H.H.; KALAM, M. A.; AL MAHMUD, K. A. H.; HABIBULLAH, M.; ASHRAFUL, A. M. The prospects of biolubricants as alternatives in automotive applications. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 33, p. 34-43, 2014.

MORETTO, E.; FETT, R. **Tecnologia de óleos e gorduras vegetais na indústria de alimentos**. São Paulo: Livraria Varela, 1998.

MOULDER, J. F.; STICKLE, W. F.; SOBOL, P.E.; BOMBEN, K. D. **Handbook of X-ray photoelectron spectroscopy**, Perkin-Elmer, Eden Prairie, MN, 1992.

MOURA, C. R. S.; CARRETEIRO, R. P.; **Lubrificantes e lubrificação**. Rio de Janeiro: Livros Técnicos Científicos, 1981.

OCCELLI, M. L. Surface properties and cracking activity of delaminated clay catalysts. **Catalysis Today**, v. 2, p. 339-355, 1988.

OGUNNIYI, D. S. Castor oil: A vital industrial raw material. **Bioresource Technology**, v. 97, p. 1086-1091, 2006.

O'MALLEY, J. J.; THOMAS, H. R.; LEE, G. M. Surface studies on multicomponent polymer systems by X-ray photoelectron spectroscopy. Polystyrene/poly(ethylene oxide) triclock copolymers. **Macromolecules**, v. 12, p. 996-1001, 1979.

OH, J.; YANG, S.; KIM, C.; CHOI, I.; KIM, J. H. Synthesis of biolubricants using sulfated zirconia catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 455, p. 164-171, 2013.

OLIVEIRA, J. F. G.; LUCENA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; RODRIGUES, M. L.; TORRES, A. E. B.; FERNANDES, F. A. N.; CAVALCANTE JR., C. L.; PARENTE JR., E. J. S. Biodiesel production from waste coconut oil by esterification with ethanol: The effect of water removal by adsorption. **Renewable Energy**, v. 35, p. 2581-2584, 2010.

ÖZBAY, N.; OKTAR, N.; TAPAN, N. A. Esterification of free fatty acids in waste cooking oil (WCO): Role of ion-exchange resins. **Fuel**, v. 87, p. 1789-1798, 2008.

PAPPU, V. K. S.; KANYI, V.; SANTHANAKRISHNAN, A.; LIRA, C. T.; MILLER, D. J. Butyric acid esterification kinetics over Amberlyst solid acid catalysts: The effect of alcohol carbon chain length. **Bioresource Technology**, v. 130, p. 793–797, 2013.

PARR, R. G.; YANG, W. **Density-functional theory of atoms and molecules**. New-York: Oxford University Press, 1989.

PARRY, E. An infrared study of pyridine adsorbed on acidic solids. Characterization of surface acidity. **Journal of Catalysis**, v. 2, 371-379, 1963.

PÉREZ-PARIENTE, J.; DÍAZ, I.; MOHINO, F.; SASTRE, E. Selective synthesis of fatty monoglycerides by using functionalized mesoporous catalysts. **Applied Catalysis A: General**, v. 254, p. 173-188, 2003.

PETROBRAS. **Iniciamos testes de campo com biolubrificantes**. Fatos e dados. 03 fev. 2015. Disponível em: <http://www.petrobras.com.br/fatos-e-dados/iniciamos-testes-de-campo-com-biolubrificantes.htm>. Acesso em: 05 ago. 2015.

PINTO, M. L.; MARQUES, J.; PIRES, J. Porous clay heterostructures with zirconium for the separation of hydrocarbon mixtures. **Separation and Purification Technology**, v. 98, p. 337-343, 2012.

PINTO, M. L.; PIRES, J. Porous and hybrid clay based materials for separation of hydrocarbons. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 151, p. 403-410, 2012.

PIRES, J.; BESTILLEIRO, M.; PINTO, M.; GIL, A. Selective adsorption of carbon dioxide,

methane and ethane by porous clays heterostructures. **Separation and Purification Technology**, v. 61, p. 161-167, 2008.

QU, F.; ZHU, L.; YANG, K. Adsorption behaviors of volatile organic compounds (VOCs) on porous clay heterostructures (PCH). **Journal of Hazardous Materials**, v. 170, p. 7-12, 2009.

RAMU, S.; LINGAIAH, B.; PRABHAVATHI DEVI, B. L. A.; PRASAD, R. B. N.; SURYANARAYANA, I.; SAI PRASAD, P. S. Esterification of palmitic acid with methanol over tungsten oxide supported on zirconia solid acid catalysts: effect of method of preparation of the catalyst on its structural stability and reactivity. **Applied Catalysis A: General**, v. 276, p. 163-168, 2004.

RAT, M.; ZAHEDI-NIAKI, M. H.; KALIAGUINE, S.; DO, T. O. Sulfonic acid functionalized periodic mesoporous organosilicas as acetalization catalysts. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 112, p. 26-31, 2008.

ROSS-MEDGAARDEN, E. I.; WACHS, I. E. Structural determination of bulk and surface tungsten oxides with UV-Vis diffuse reflectance spectroscopy and Raman spectroscopy. **Journal Physical Chemistry C**, v. 111, p. 15089-15099, 2007.

ROUQUEROL, F.; ROUQUEROL, J.; SING, K. S. W. Adsorption by powders and porous solids, principles, methodology and applications. London: Academic Press, 1999.

RUDNICK, L. R. **Synthetics, mineral oils, and bio-based lubricants – Chemistry and technology**. 2ª Edição. New York: CRC Press, p. 366-367, 2006.

SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. WO_3-based catalysts supported on porous clay heterostructures with Si-Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, v. 124-125, p. 69-78, 2016.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. The physicochemical and tribological properties of oleic acid based trimester biolubricants. **Industrial Crops and Products**, v. 34, p. 1089-1096, 2011.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E. Synthetic biolubricant basestocks based on

environmentally friendly raw materials. **Journal of King Saud University - Science**, v. 24, p. 221-226, 2012.

SALIH, N.; SALIMON, J.; YOUSIF, E.; ABDULLAH, B. M. Biolubricant basestocks from chemically modified plant oils: ricinoleic acid based-tetraesters. **Chemistry Central Journal**, v. 7:128, p. 1-13, 2013.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricants: raw materials, chemical modifications and environmental benefits. **European Journal of Lipid Science Technology**, v. 112, p. 519-530, 2010.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Triester derivatives of oleic acid: The effect of chemical structure on low temperature, thermo-oxidation and tribological properties. **Industrial Crops and Products**, v. 38, 107-114, 2012a.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. Biolubricant basestocks from chemically modified ricinoleic acid. **Journal of King Saud University - Science**, v. 24, p. 11-17, 2012b.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2ª Ed. São Paulo: Edgard Blücher, v. 2, 1992.

SANTOS, V. C.; WILSON, K.; LEE, A. F.; NAKAGAKI, S. Physicochemical propertiesof WO_x/ZrO_2 catalysts for palmitic acid esterification. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 162, p. 75-84, 2015.

SAYARI, A. Novel synthesis of high-quality MCM-48 silica. **Journal of the American Chemical Society**, v. 122, p. 6504-6505, 2000.

SCHILDHAUER, T. J.; HOEK, I.; KAPTEIJN, F.; MOULIJN, Zeolite BEA catalysed esterification of hexanoic acid with 1-octanol: Kinetics, side reactions and the role of water. **Applied Catalysis A: General**, v. 358, p. 141-145, 2009.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. **Química inorgânica**. 4 ª Ed. Porto Alegre: Bookman, 2008. 848 p.

SILVA, J. A. C. **Obtenção de um lubrificante biodegradável a partir de ésteres do biodiesel da mamona via catálise enzimática e estudos de estabilidades oxidativa e**

térmica. 2012. 169f. Tese de Doutorado (Doutorado em Engenharia Química), UFRJ (COPPE), Rio de Janeiro, 2012.

SILVA, J. A. C.; HABERT, A. C.; FREIRE, D. M. G. A potential biodegradable lubricant from castor biodiesel esters. **Lubrication Science**, v. 25, p. 53-61, 2013.

SILVA, J. A. C.; SOARES, V. F.; FERNANDEZ-LAFUENTE, R.; HABERT, A. C.; FREIRE, D. M. G. Enzymatic production and characterization of potential biolubricants from castor bean biodiesel. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 122, p. 323-329, 2015.

SINDICOM – Sindicato Nacional das Empresas Distribuidoras de Combustíveis e Lubrificantes. Anuário 2015. **Combustíveis, Lubrificantes e Lojas de Conveniência 2015**. Disponível em: <http://www.sindicom.com.br/download/anuario_sindicom_2015_web.pdf>. Acesso em: 01 ago. 2015.

SINGH, A. K. Castor oil-based lubricant reduces smoke emission in two-stroke engines. **Industrial Crops and Products**, v. 33, p. 287-295, 2011.

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

SORIANO, M. D.; CECILIA, J. A.; NATOLI, A.; JIMÉNEZ-JIMÉNEZ, J.; LÓPEZ-NIETO, J. M.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.Vanadium oxide supported on porous clay heterostructure for the partial oxidation of hydrogen sulphide to sulfur. **Catalysis Today**, v. 254, p. 36-42, 2015.

SRIPADA, P. K.; SHARMA, R. V.; DALAI, A. K. Comparative study of tribological properties of trimethylolpropane-based biolubricants derived from methyl oleate and canola biodiesel. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 95-103, 2013.

SRIVASTAVA, A.; PRASAD, R. Triglycerides-based diesel fuels. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 4, p. 111-133, 2000.

STOLF, D. O. **Imagem elementar no microscópio eletrônico de varredura**. Revista Tecnológica – Uceff, v. 3 (n.2), p. 129-142, 2015. Disponível em: <

http://www.uceff.edu.br/revista/index.php/revista>. Acesso em: 31 jan. 2015.

SUN, J.; ZHANG, H.; MA, D.; CHEN, Y.; BAO, X.; KLEIN-HOFFMANN, A.; PFANDER, N.; SU, D. S. Alkanes-assisted low temperature formation of highly ordered SBA-15 with large cylindrical mesopores. **Chemical Communications**, p. 5343-5345, 2005.

SUNDBERG, P.; LARSSON, R.; FOLKESSON, B. On the core electron binding energy of carbon and the effective charge of the carbon atom. **Journal of Electron Spectroscopy Related Phenomena**, v. 46, p. 19-29, 1988.

TANG, L. R.; HUANG, B.; OU, W.; CHEN, X. R.; CHEN, Y. D. Manufacture of cellulose nanocrystals by cation exchange resin-catalyzed hydrolysis of cellulose. **Bioresource Technology**, v. 102, p. 10973-10977, 2011.

TAO, Y.; CHEN, B.; LIU, L.; TAN, T. Synthesis of trimethylolpropane esters with immobilized lipase from Candida sp. 99-125. **Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic**, v. 74, p. 151-155, 2012.

TEO, H.; SAHA, B. Heterogeneous catalysed esterification of acetic acid with isoamyl alcohol: kinetic studies. **Journal of Catalysis**, v. 228, p. 174-182, 2004.

TRILLO, J. M.; POYATO, J.; TOBÍAS, M. M.; CASTRO, M. A. Sorption of water vapour by m-montmorillonite (M = Na, Li, La). **Clay Minerals**, v. 25, p. 485-498, 1990.

VALLE, M. L. M. **Produtos do setor de combustíveis e de Lubrificantes**. Rio de Janeiro:Publit, 2007.

WAGNER, H.; LUTHER, R.; MANG, T. Lubricant base fluids baesd on renewable raw materials their catalytic manufacture and modification. **Applied Catalysis A: General**, v. 221, p. 429-442, 2001.

WEBER, R. S.Effect of local structure on the UV-Visible absorption edges of molybdenum oxide clusters and supported molybdenum oxides. **Journal of Catalysis**, v. 151, p. 470-474, 1995.

WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X- ray line broadening from filed Al and W. **Acta Metallurgica**, v. 1, p. 22-31, 1953.

ZHAO, X.S.; LU, G.Q.; MILLAR, G.J. Advances in Mesoporous Molecular Sieves MCM-41. **Industrial & Engineering Chemistry Research**, v. 35, p. 2075-2090, 1996.

ZHANG, H.; SUN, J.; MA, D.; BAO, X.; KLEIN-HOFFMANN, A.; WEINBERG, G.; SU, D.; SCHLOGL, R. Unusual mesoporous SBA-15 with parallel channels running along short axis. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 7440-7441, 2004.

ZHAO, D.; HOU, Q.; FENG, J.; CHMELKA, B.F.; STUCKY, D.G. Nonionic triblock and star diblock copolymer and oligomeric surfactant syntheses of highly ordered, hydrothermally stable, mesoporous silica structures. **Journal of the American Chemical Society**, v. 120, p. 6024-6036, 1998a.

ZHAO, D.; FENG, J.; HOU, Q.; MELOSH, N.; FREDRICKSON, G. H.; CHMELKA, B. F.; STUCKY, G. D., Triblock copolymer syntheses of mesoporous silica with periodic 50 to 300 angstrom pores. **Science**, v. 279, n. 5350, p. 548-552, 1998b.

ZHOU, C.; LI, X.; GE, Z.; LI, Q.; TONG, D. Synthesis and acid catalysis of nanoporous silica/alumina-clay composites, **Catalysis Today**, v. 293-295, p. 607-613, 2004.

APÊNDICE A – Espectros de RMN ^{1}H

Figura A.1 – Espectro de RMN ^{1}H do ácido ricinoléico da marca Sigma-Aldrich, 99 % de pureza

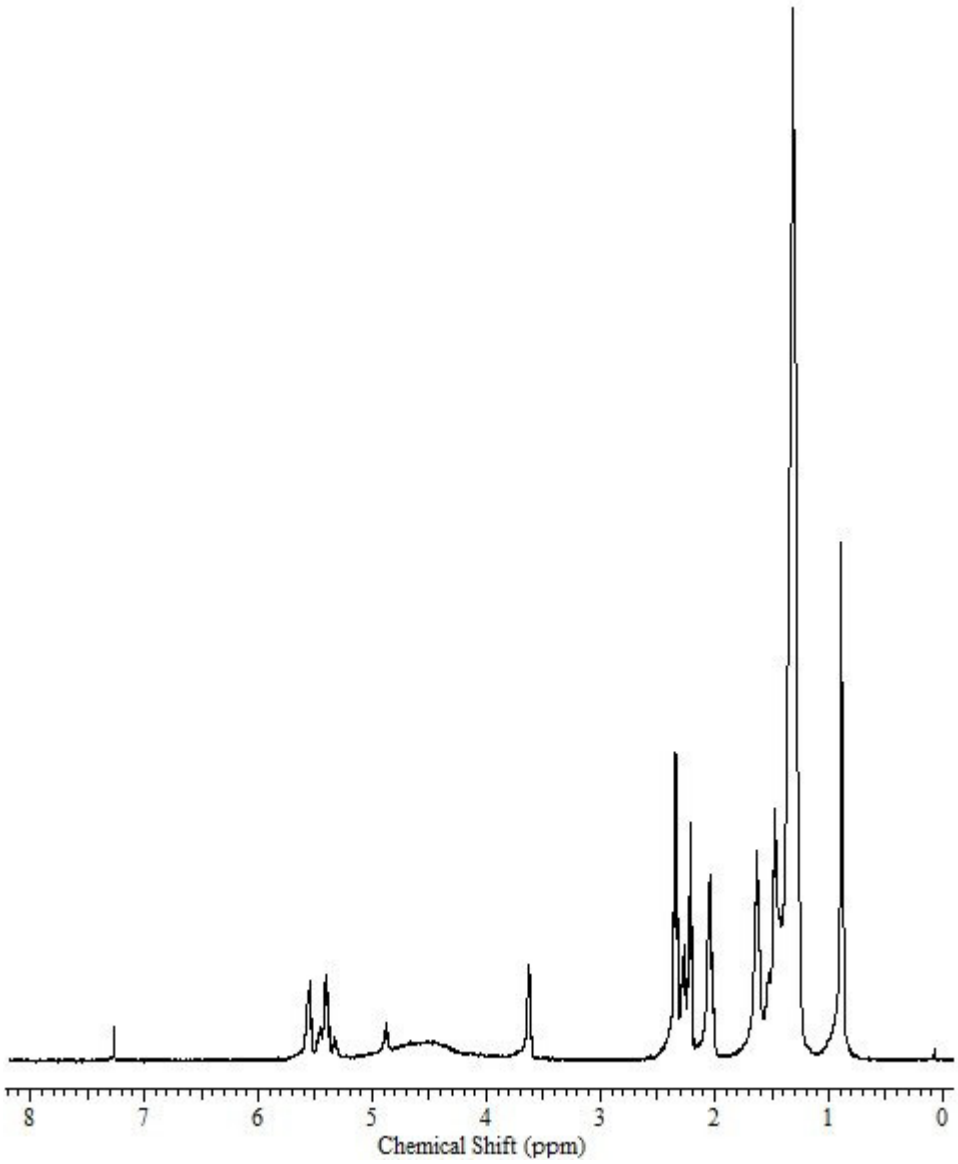


Figura A.2 – Espectro de RMN ^{1}H do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico (Miracema) com 2-etil-1-hexanol utilizando Zr10-PCH-20W como catalisador

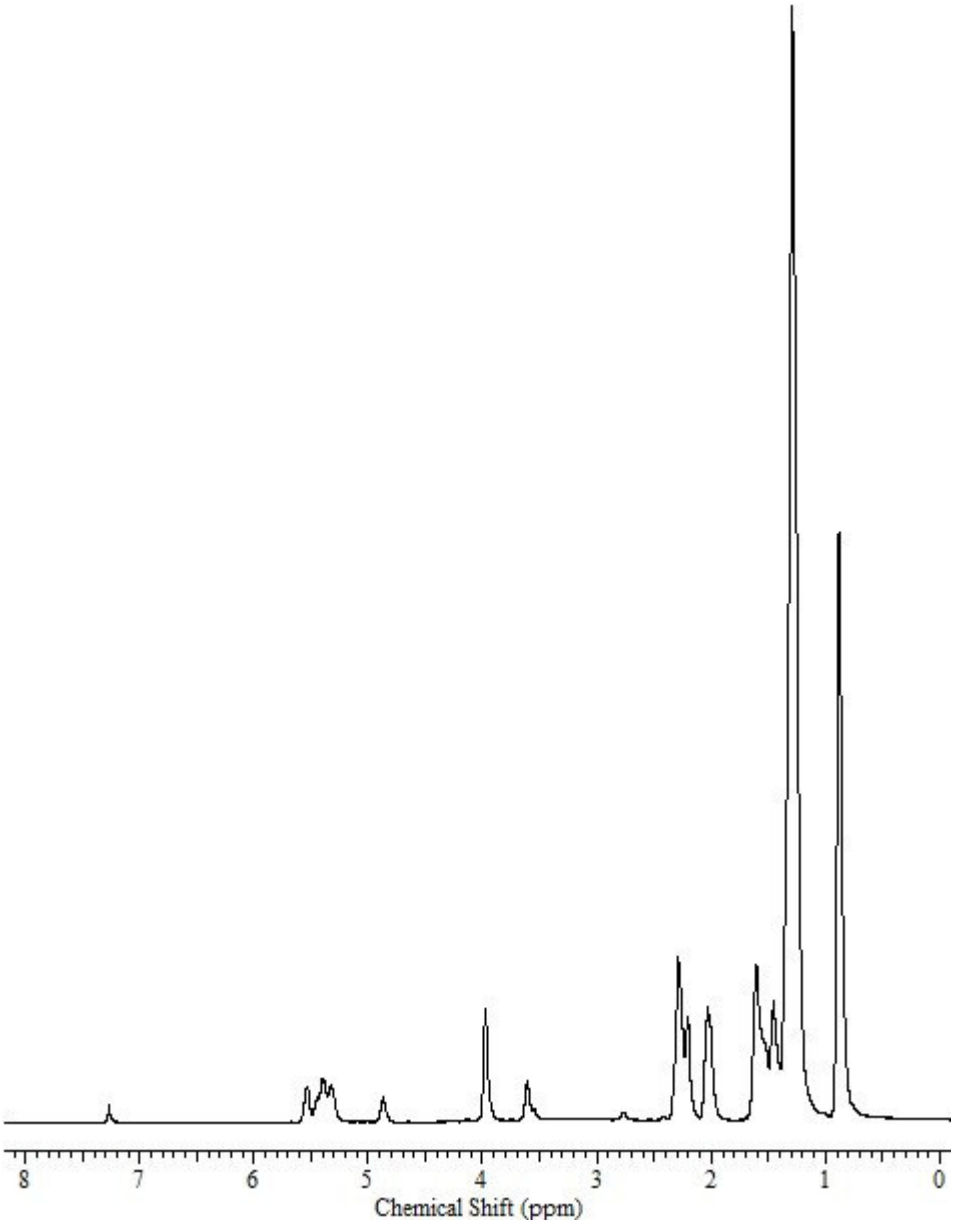
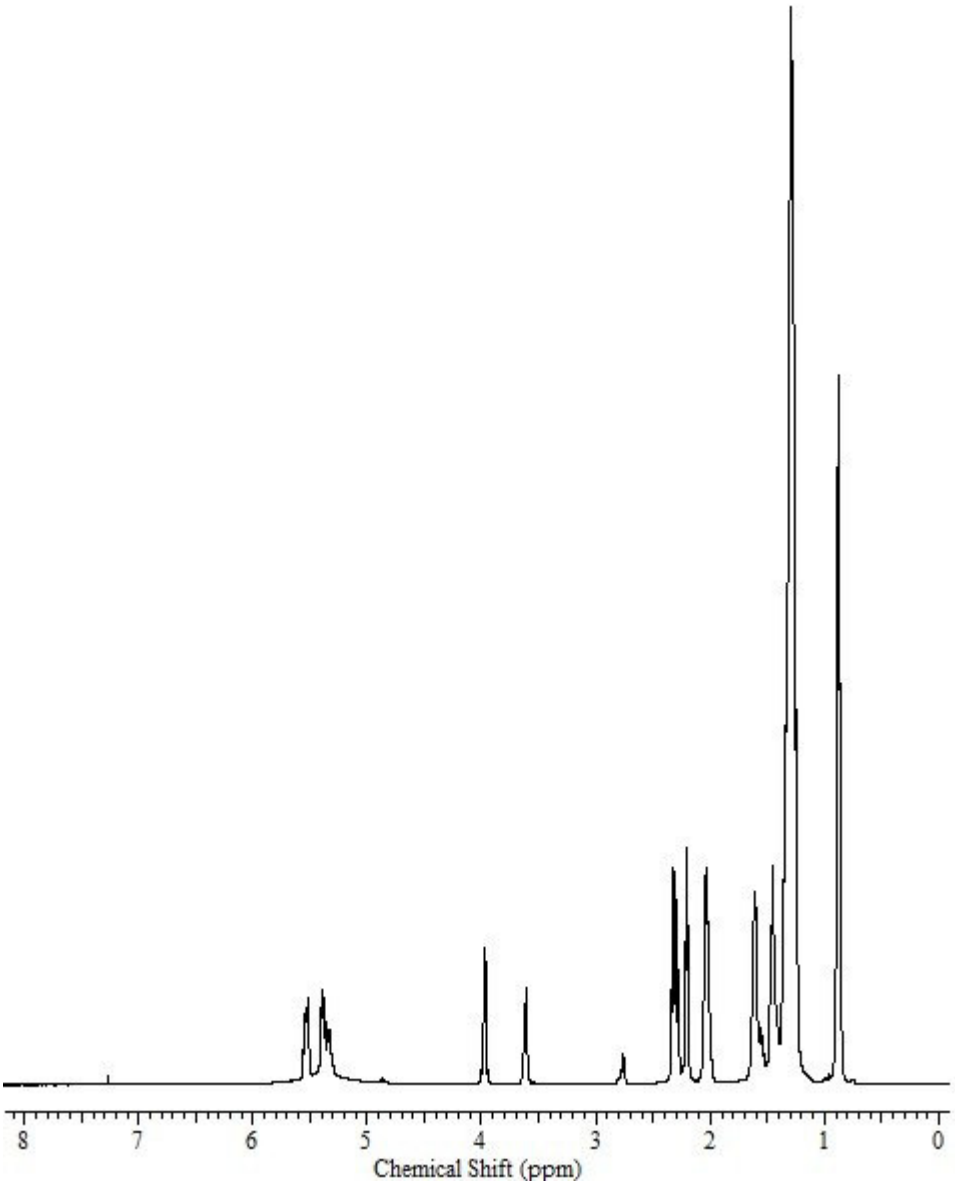


Figura A.3 – Espectro de RMN ^{1}H do produto da reação de esterificação do ácido ricinoléico (Miracema) com 2-etil-1-hexanol utilizando SBAHT-12Nb como catalisador



APÊNDICE B – Trabalho Publicados

B.1 Sobre o tema da tese de doutorado

Artigo aceito para publicação em periódicos

1. SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. WO_3-based catalysts supported on porous clay heterostructures with Si-Zr pillars for synthetic esters production. **Applied Clay Science**, v. 124-125, p. 69-78, 2016.

Artigo submetido para publicação em periódicos

1. Catalysis Today. SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; SALES, A. V.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. Assessment of commercial resins in the biolubricants production from free fatty acids of the castor oil.

Trabalhos publicados em eventos

1. SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. WO_3-based catalysts supported on porous clay heterostructures with Si-Zr pillars for synthetic esters production. ***In:*** **Workshop on "Materials and Catalysis for Clean Energy", 2014, Málaga**. Workshop on "Materials and Catalysis for Clean Energy" in honor of: Prof. Antonio Jiménez López, Málaga, 2014, pôster 22.

2. SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. Catalizadores de WO_3 soportados en arcillas pilareadas para la esterificación del ácido ricinoleico con 2-etil hexanol. ***In:*** **Secat'15, 2015, Barcelona**. Secat'15 "Catálisis, confluencia interdisciplinar: modelos, catalizadores y reactores", Barcelona, 2015, pôster A-43.

3. SABOYA, R. M. A.; CECILIA, J. A.; GARCÍA-SANCHO, C.; LUNA, F. M. T.; RODRÍGUEZ-CASTELLÓN, E.; CAVALCANTE JR.; C. L. Assessment of commercial resins in the synthetic esters production from free fatty acids of the castor oil. ***In:*** **3nd International Congress on Catalysis for Biorefineries - CatBior2015, 2015, Rio de Janeiro**. 3nd International Congress on Catalysis for Biorefineries, Rio de Janeiro, 2015, pôster IBP-1694.