



**UFAM**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA BORRA ÁCIDA DE ÓLEO DE PALMA PARA  
OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO

MANAUS

2013



**UFAM**

UNIVERSIDADE FEDERAL DO AMAZONAS

INSTITUTO DE CIÊNCIAS EXATAS

DEPARTAMENTO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

ORIVALDO DA SILVA LACERDA JUNIOR

AVALIAÇÃO DO POTENCIAL DA BORRA ÁCIDA DE ÓLEO DE PALMA PARA  
OBTENÇÃO DE BIOCOMBUSTÍVEL ALTERNATIVO

Plano de Tese apresentado ao Programa de  
Pós-Graduação em Química da Universidade  
Federal do Amazonas, como requisito para  
obtenção do título de Doutor em Química.

Orientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Ivoneide de Carvalho Lopes Barros

## RESUMO

Este trabalho relata sobre a produção de biocombustível a partir da borra ácida de palma, que é constituída principalmente de ácidos graxos livres. O biocombustível foi obtido pelo processo de esterificação via catalise ácida heterogênea. Com a intenção de avaliar a conversão da borra de palma em biodiesel foram preparados catalisadores heterogêneos contendo heteropoliácido da serie de keggin. O estudo inicialmente envolveu ensaios catalítico utilizando HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. O melhor resultado foi alcançado em 8 horas de reação com rendimento de 86,77% e densidade igual a 0,877 g/mL. Em outros ensaios catalíticos foram testados HPW puro, 20%PW/Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>. Cinza de casca de arroz (CCA) pura e também suportada com óxidos de cobre e nióbio, Cu/CCA, Nb/CCA, respectivamente; além dos catalisadores zeolita ZSM-5 e MCM-41. Paralelamente foi também avaliada a eficiência dos catalisadores preparados na reação de esterificação com ácido oléic utilizando razão molar álcool: material graxo = 30, 5 % de catalisador, sob temperatura inicial de 70 °C por 2 horas em reator PARR 4348, na presença de diferentes álcoois. Inicialmente, os produtos de conversão foram avaliados por RMN<sup>1</sup>H e o melhor rendimento no processamento da borra foi na presença do ácido 12-tungstofosfórico (HPW). Na sequência, HPW foi impregnado em HPW em metacaulim *flint* e century nas proporções de 20, 40 e 60 % em massa de HPW em soluções HCl 0,1 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>; e acetonitrila. Para tanto, os caulins foram previamente submetidos ao aquecimento em 960 °C, tornando-se metacaulins, seguido de tratamento ácido para aumento de área superficial e acidez antes da impregnação. Para a caracterização dos catalisadores foram empregadas as técnicas de FTIR, DRX, FRX, MEV, adsorção de N<sub>2</sub> e adsorção de piridina por temperatura programada-TPD. A análise FTIR dos, compósitos PW(x)MCS e PW(x)MFS mostrou que não houve decomposição da estrutura de keggin nesses materiais. No entanto, na impregnação utilizando HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> não foi conclusiva quanto à impregnação de HPW nos suportes, As melhores conversões foram obtidas com uso do álcool metanol, alcançando 98 % de rendimento, independente do teor de HPW no suporte. Estudo dos parâmetros de reação, temperatura, tempo e relação molar com o catalisador PW(20)MFS também foram avaliados. Para a síntese de MCM-41 a partir da esponja de água doce, a biossílica foi extraída por lavagem com ácido nítrico. A síntese de MCM-41 foi realizada a 100 °C durante 5 dias e o procedimento foi otimizada usando um planejamento fatorial, sendo modificada a temperatura de solubilização da sílica e da síntese do mesoporoso. O melhor resultado de síntese de MCM-41 foi obtido a uma temperatura de 135 °C durante 3 dias, mostrando mesoporoso ordenado com área de superfície de 1080 m<sup>2</sup>/g.

## ABSTRACT

This paper reports on the production of biofuel from palm acid sludge, which consists mainly of free fatty acids. The biodiesel was obtained by the esterification process via acid catalyzed heterogeneous. With the intention of evaluating the conversion of sludge palm biodiesel were prepared heterogeneous catalysts containing the series of Keggin heteropoly. The study initially involved testing using catalytic HCl 1.0 mol.L<sup>-1</sup>. The best result was achieved in 8 hours of reaction with a yield of 86.77% and a density of 0.877 g/mL. In other catalytic tests were tested pure HPW, 20% PW/Zr<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>2</sub>. Rice husk ash (RHA) and also supported with pure copper oxides and niobium, Cu/RHA, Nb/RHA, respectively, than the zeolite catalyst ZSM-5 and MCM-41. Simultaneously was also evaluated the effectiveness of catalysts prepared in the reaction of esterification with oleic acid using a molar ratio alcohol: fatty material = 30, 5% catalyst under initial temperature of 70 °C for 2 hours in 4348 PARR reactor in the presence of various alcohols. Initially, the conversion products were evaluated by <sup>1</sup>H NMR and better yield in processing the sludge was in the presence of 12-tungstophosphoric acid (HPW). Further, HPW was impregnated with HPW century *flint* and metakaolin in the proportions of 20, 40 and 60 wt% solutions in HPW HCl 0.1 mol.L<sup>-1</sup> and 0.5, and acetonitrile. For this purpose, kaolin had previously been subjected to heating at 960 °C, becoming metacaolins, followed by acid treatment to increase surface area and acidity before impregnation. For the characterization of the catalysts were employed techniques of FTIR, XRD, XRF, SEM, N<sub>2</sub> adsorption and pyridine adsorption by temperature-programmed TPD. The analysis of FTIR, composites PW(x)MCS and PW(x)MFS showed no decomposition of the Keggin structure such materials. However, impregnation using HCl in 0.1 mol.L<sup>-1</sup> was inconclusive as to the impregnation of the supports HPW. The best conversions were obtained with using the alcohol methanol, reaching 98% yield, regardless of the content of HPW on the support. Study of reaction parameters, temperature, time and molar ratio with the catalyst PW(20)MFS were also evaluated. For the synthesis of MCM-41 from the fresh water sponge, the bio-silica was extracted by washing with nitric acid. The synthesis of MCM-41 was performed at 100 °C for 5 days and the procedure was optimized using a factorial design, being modified solubilization temperature of the silica and the synthesis of mesoporous. The best result of synthesis of MCM-41 was obtained at a temperature of 135 °C for 3 days, showing with ordered mesoporous surface area of 1080 m<sup>2</sup>/g.

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1. Fluxograma do processo de obtenção da borra ácida do óleo de palma. ....	2
Figura 2 Reação de transesterificação de triacilglicerídeos .....	7
Figura 3 Reação de esterificação a partir do ácido carboxílico .....	7
Figura 4. Representação do ânion de Keggin, $PW_{12}O_{40}^{3-}$ .....	11
Figura 5. Mapa de localização da jazida de caulim no para. ....	13
Figura 6. Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim .....	13
Figura 7. Processo de formação do metacaulim a partir do caulim .....	14
Figura 8. Extração do material insaponificável da borra acida de palma .....	23
Figura 9. Molécula do éster etílico .....	25
Figura 10. Processo de extração do material insaponificável da borra ácida de óleo palma (a) borra ácida de óleo de palma com material insaponificável; (b) e (c) borra ácida de óleo palma sem material insaponificável e (d) material insaponificável. ....	34
Figura 11. Estruturas dos compostos separados da material insaponificável da borra de palma por LC-APCI-MS.....	35
Figura 12. Conversão da borra de palma com catalisador homogêneo HCl 0,1 mol.L <sup>-1</sup> a 100 °C.....	36
Figura 13. (a) Densidade do biocombustível obtido da borra ácida (BAP) (b) Análise de CCD do produto de conversão da borra ácida de palma. ....	37
Figura 14. Conversão da borra ácida de palma com catalisadores heterogêneos e homogêneo com razão molar álcool/ borra 1:30, temperatura de 100 °C e tempo reacional de 4 horas. ...	38
Figura 15. Análise de CCD dos produtos de conversão: (1) HPW; (2) ZSM-5; (3) 20HPW $Zr_{0,1}Ce_{0,9}O_2$ ; (4) CCA; (5); Nb/CCA (6) e BAP (7). ....	39
Figura 16. Difração de raios-X do HPW puro.....	42
Figura 17. Difração de raios-X: (a) caulim <i>flint</i> não calcinado (b) caulim century não calcinado, (c) metacaulim <i>flint</i> calcinado, (d) metacaulim <i>flint</i> com tratamento ácido e (e) metacaulim century com tratamento ácido. ....	43
Figura 18. Espectro de FTIR: (a) HPW puro; (b) 60 % em massa de HPW suportando em metacaulim century (PW(60)MCS); (c) 40% em peso de HPW suportado em metacaulim	

century (PW(40)MCS); 20% em massa de HPW suportado em metacaulim century (PW(20)MCS) e (e) metacaulim century com tratamento ácido (MCS). .....44

Figura 19. Espectro de raio-x do HPW suportado em metacaulim century (MC) com diferentes soluções: (a) HPW puro (b) 20% em peso de HPW impregnado em metacaulim century com acetonitrila (PW20MCSA); 20% em peso de HPW impregnado em metacaulim century com solução ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (PW20MCS0,5), 20% em massa de HPW .....45

Figura 20. Difração de raio-X do HPW 20 % em massa impregnado em metacaulim century com tratamento ácido em diferentes soluções: (a) HPW puro; (b) HPW suportado com ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; (c) HPW suportado com acetonitrila; (d) HPW suportado com ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e (e) metacaulim century com tratamento ácido (MCS). .....46

Figura 21. Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim century com tratamento ácido PW(x)MCS: (a) HPW, (b) PW(20)MCS, (c) PW(40)MCS, (d) PW(60)MCS e (e) MCS. ....48

Figura 22. Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido PW(x)MFS: (a) HPW, (b) PW(20)MFS, (c)PW(40)MFS, (d) PW(60)MFS e (e) MFS. ....49

Figura 23. Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim *flint* sem tratamento ácido PW(x)MF: (a) HPW, (b) PW(20)MF, (c) PW(40)MF, (d) PW(60)MF e (e) MF. ....49

Figura 24. Microscopia eletrônica de Varredura do HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido: a) caulim *flint* (KF), b) metacaulim *flint* com tratamento ácido(MFS), c) HPW, d) PW(20)MFS, e) PW(40)MFS e f) PW(60)MFS. ....51

Figura 25. Conversão do ácido oléico utilizando os catalisadores MCS, HPW e dos compósitos PW(x)MCS tratados com ácido sulfúrico. ....56

Figura 26. Conversão do ácido oléico utilizando os catalisadores MFS, MF, HPW e dos compósitos, sem e com tratamento ácido PW(x)MF; PW(x)MFS respectivamente, sendo x = 20,40 e 60 % de HPW. ....56

Figura 27 Efeito do comprimento da cadeia do álcool no processo de esterificação do ácido oléico com razão molar 1:30 sem catalisador e com os catalisadores metacaulim *flint* (MFS), HPW e PW(x)MFS com x = 20, 40 e 60 % em massa) em caulim *flint*. ....57

Figura 28. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oléico com metanol em razão molar 1:30 utilizando o catalisador PW(20)MFS. ....58

Figura 29 Esterificação do ácido oléico em diferentes temperatura (70, 100, 130 e 160 °C) utilizando metanol e razão molar 1:30 com catalisador PW(20)MFS. ....	59
Figura 30. Ajuste linear dos resultados da esterificação do ácido oléico com metanol a 70 °C com razão molar álcool: ácido 30:1, para a cinética de primeira ordem. ....	60
Figura 31 Gráfico de Arrhenius $\ln(k)$ versus $1/T$ .....	60
Figura 32 Conversão do ácido oléico usando o catalisador PW(20)MFS com primeiro e segundo ciclo sob temperatura 130 °C em 2 horas e relação molar 1:30 ácido oléico: metanol .....	61
Figura 33. Curva de calibração para determinar a lixiviação do catalisador PW(20)MFS. ....	62
Figura 34. Esterificação da borra ácida de palma na presença dos catalisadores HPW, PW(x)MFS onde $x = 20, 40$ e $60$ % em massa de HPW, a 100 °C e razão molar metanol: borra = 30, num período de 2 horas de reação.....	64
Figura 35. Efeito da relação molar da esterificação da borra de palma na presença do catalisador PW(20)MFS a 70 °C por 2 horas.....	65
Figura 36. Efeito da cadeia do álcool na esterificação da borra de palma com o catalisador PW(20)MFS a 100 °C por 2horas. ....	66
Figura 37. Esponja de água doce (cauxi) .....	68
Figura 38. Espectro de infravermelho de: (a) BS; (b) BS- MCM-41 e DRX de (c) BS;(d) BS-MCM-41. ....	72
Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de: (A) esponja de água-doce; (B) BS; (C) BS-MCM-41, (D) BS-MCM-41(1); (E) BS-MCM-41(2); (F) BS-MCM-41(3) e (G) BS-MCM-41(4).....	74

**ÍNDICE DE TABELA**

Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza. ....	8
Tabela 2. Composição de ácidos graxos da borra ácida de palma. ....	30
Tabela 3. Caracterização físico-química da borra ácida de palma. ....	31
Tabela 4. Composição química de HPW, dos suportes metacaulim century (MC) e <i>flint</i> (MF), e dos compósitos de HPW suportado no metacaulim, PW(20)MCSC0,1; PW(20)MKCSC0,5 HPW(20)MCSAC; PW(20)MFC0,1 e PW(20)MFSAC. ....	47
Tabela 5. Área superficial e número de sítios ácidos do caulim <i>flint</i> , metacaulim <i>flint</i> , HPW e catalisadores PW(x)MFS com x = 20, 40 e 60% em masa. ....	52
Tabela 6. Fatores experimentais 2 <sup>2</sup> adotados para o procedimento de síntese de BS-MCM-41 em três dias. ....	70
Tabela 7. Variações das condições de síntese de BS-MCM-41 levando em consideração a lixiviação da biossílica. ....	70
Tabela 8. Caracterização textural da biossílica e das amostras BS-MCM-41 por DRX e fisissorção de N <sub>2</sub> . ....	75



## ÍNDICE DE EQUAÇÃO

Equação 1.....	17
Equação 2. ....	19
Equação 3. ....	19
Equação 4. ....	20
Equação 5. ....	21
Equação 6.....	22
Equação 7. ....	23
Equação 8. ....	24
Equação 9 .....	25
Equação 10. ....	26

## INDICE

1.1. INTRODUÇÃO .....	1
1.2. OBJETIVOS .....	4
1.2.1. Geral .....	4
1.2.2. Específicos.....	4
CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	5
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....	6
2.1. Biodiesel.....	6
2.2. Óleos e gorduras.....	8
2.3 Catalisador.....	9
2.4. Catalisador do tipo Heteropoliácido (HPA) .....	11
2.5. Caulim <i>flint</i> da Amazônia .....	12
CAPÍTULO 3 - MÉTODO .....	15
3. MÉTODOS .....	16
3.1. Materiais e reagentes.....	16
3.2. Composição química da borra ácida de palma.....	16
3.3. Índice de Acidez.....	17
3.4. Porcentagem de ácidos graxos livres .....	19
3.5. Índice de saponificação .....	20
3.6. Determinação do índice de peróxidos .....	20
3.7. Determinação do material insaponificável.....	21
3.8. Extração de material insaponificável .....	22
3.9. Viscosidade cinemática.....	23
3.10. Reação de esterificação via catálise ácida homogênea etanólica utilizando Borra de palma.....	24
3.11. Reação de esterificação da borra de palma por catálise ácida homogênea e heterogênea com etanol.....	24
3.12. Reação de esterificação do ácido oléico via catálise ácida heterogênea utilizando etanol.....	25
3.13. Análise de infravermelho (FTIR).....	26
3.14. Difração de raios-x (DRX).....	26
3.15. Determinação da composição química por FRX .....	26
3.16. Microscopia Eletrônica de Varredura .....	27
3.17. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio .....	27
3.18. Caracterização dos Sítios Ácidos .....	27

3.19. Reutilização e lixiviação do catalisador .....	27
CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	28
4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICO – QUÍMICA E ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DA BORRA ÁCIDA DO ÓLEO DE PALMA.....	29
4.0. RESULTADOS .....	30
4.1.1. Análise da composição química da cadeia graxa .....	30
4.1.2. Caracterização físico-química .....	31
4.1.3. Extração do material insaponificável .....	33
4.1.4. Teste catalítico por catálise ácida homogênea com metanol.....	35
4.1.6. Teste catalítico por catálise ácida homogênea e heterogênea utilizando etanol.....	37
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HPW SUPORTADO EM CAULIM CENTURY E <i>FLINT</i> .....	41
4.2. Caracterização dos Catalisadores .....	42
4.2.1. Espectro de raios-X do heteropoliácido (HPW) e caulins ( <i>flint</i> e Century). .....	42
4.2.2. Espectro de FTIR do HPW suportados em metacaulim century (MCS). .....	43
4.2.3. Espectro de FTIR do HPW (20 % em massa) suportado em metacaulim century (MCS) com diferentes solventes.....	45
4.2.4. Composição química dos componentes do metacaulim (century e <i>flint</i> ), HPW e HPW suportado no metacaulim com teor de 20 % em massa por FRX. ....	46
4.2.5. Difração de raios-X do HPW impregnado em Caulim.....	48
4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) .....	50
4.2.7. Caracterização texturais do catalisador e número de sítios ácidos por TPD de amônia .....	52
4.3. ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO HPW SUPPORTANDO EM METACAULIM CENTURY E <i>FLINT</i> DA AMAZÔNIA.....	54
4.2.8. Ensaio catalítico via catálise ácida heterogênea com etanol utilizando HPW suportado em caulins .....	55
4.2.9. Efeito do comprimento da cadeia do álcool na esterificação de ácido oleico.....	57
4.2.10. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico.....	57
4.2.11. Esterificação do ácido oleico em diferentes temperaturas utilizando o catalisador PW(20)MFS.....	58
4.2.12. Estudo da reutilização e da lixiviação da fase ativa do catalisador.....	61
4.4. ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DA BORRA ÁCIDA DE ÓLEO DE PALMA USANDO HPW SUPPORTANDO EM METACAULIM <i>FLINT</i> DA AMAZÔNIA.....	63
4.4.1 Ensaio catalítico via catálise ácida heterogênea com metanol utilizando HPW suportado em metacaulim <i>flint</i> com tratamento ácido, PW(x)MFS onde x = 20,40 e 60 % em massa.....	64

4.4.2. Efeito da relação molar na esterificação da borra ácida de palma na presença do catalisador PW(20)MFS .....	65
4.4.3. Efeito da cadeia do álcool na esterificação da borra ácida de palma com o catalisador PW(20)MFS .....	66
4.5. OUTROS RESULTADOS- SÍNTESE DE MESOPOROSO MCM-41 USANDO ESPONJA DE ÁGUA-DOCE COMO FONTE DE SÍLICA .....	67
4.5.1. Espectros de infravermelho e DRX da biossílica e BS-MCM-41 .....	71
4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura-MEV .....	73
CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES, REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ANEXOS.....	77
5.1. CONCLUSÕES.....	78
5.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80
5.3. ANEXOS. ARTIGO .....	89
5.4. Fragmentações do material insaponificável .....	90

# **CAPÍTULO 1 - INTRODUÇÃO E OBJETIVOS**

## 1.1.INTRODUÇÃO

Devido ao constante crescimento populacional e a diminuição das fontes tradicionais de energia, o homem tem buscado desenvolver novas fontes. E o Brasil aparece como um dos países mais avançados na descoberta e emprego de fontes renováveis em sua matriz energética (WHEALS *et al*, 1999), sendo o biodiesel, a opção a ser introduzida a curto e médio prazo no país.

O biodiesel é um combustível obtido, majoritariamente da reação de transesterificação de um óleo vegetal com álcool de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de um catalisador, resultando numa mistura de ésteres de ácidos graxos de cadeia curta e glicerina. Os óleos vegetais têm em sua composição os triacilglicerídeos contendo cadeias carbônicas variando entre 10 e 18 carbonos (SCHUCHARDT *et al*, 1998).

Dentre as espécies oleaginosas, o dendzeiro é a planta que apresenta a maior produtividade de óleo por área cultivada, produzindo, em média, 10 vezes mais óleo do que a soja. Em condições ecológicas mais favoráveis, chega a produzir 8 toneladas de óleo por hectare e por ano (EMBRAPA, 2010). Atualmente ocupa o 2º lugar em produção mundial de óleos e ácidos graxos, sendo um dos óleos mais requeridos como matéria-prima para diferentes segmentos nas indústrias oleoquímicas, farmacêuticas, de sabões e cosméticos. Isto se deve ao seu baixo custo de produção, além de boa qualidade e ampla utilização (EMBRAPA, 2010). A espécie oleaginosa palma (*Elaeis guineensis* Jacq.) é uma palmeira originária da Costa Ocidental a África (Golfo da Guiné), desde o Senegal até Angola. No século XVII foi trazido para o Brasil pelos escravos e adaptou-se bem ao clima tropical úmido do litoral baiano. As palmeiras originadas das sementes trazidas pelos escravos após frutificarem e serem dispersas pelos animais e pelo homem formaram uma larga faixa de plantio dessa oleaginosa na costa brasileira (Franz, 2000). Sua palmeira pode chegar até 15 m de altura, detentora de raízes fasciculadas, estipe (tronco) ereto, escuro, sem ramificações e anelado, devido às cicatrizes deixadas por folhas antigas (LORENZI, 2002).

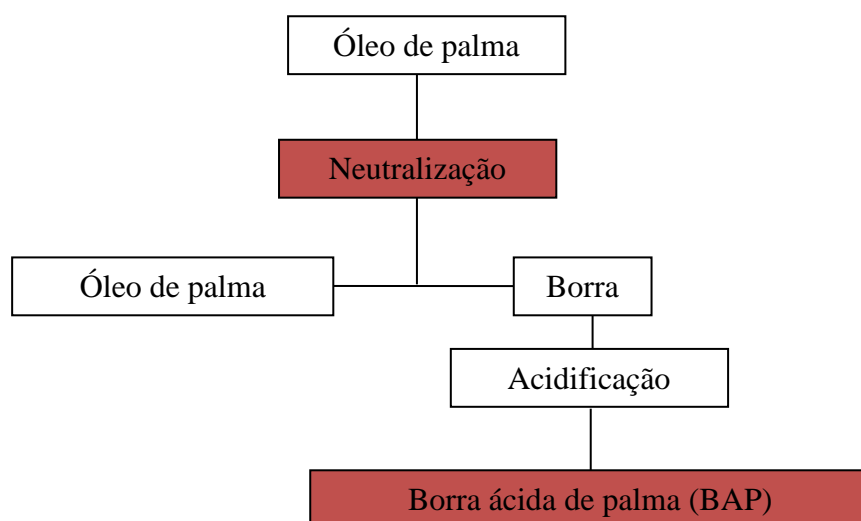
O fruto da palma (dendê) produz dois tipos de óleo: óleo de dendê ou de palma (*palm oil*, como é conhecido no mercado internacional), extraído da parte externa do fruto, o mesocarpo; e óleo de palmiste (*palm kernel oil*), extraído da semente, similar ao óleo de coco e de babaçu. (EMBRAPA, 2010).

Em geral, a extração do óleo de palma é realizada por extração mecânica, que consiste na prensagem mecânica dos frutos por uma prensa contínua para a retirada do óleo do mesocarpo carnoso. A torta resultante dessa primeira etapa é processada no transportador

onde ocorre a secagem da fibra e o polimento das nozes para retirada dos resíduos de fibras (FRANZ, 2000).

Com a finalidade de reduzir a acidez do óleo bruto de palma, este é submetido a um refinamento, onde são extraídos os triglicerídeos, os quais compõem o óleo destinado à alimentação humana, sendo também gerado um resíduo gorduroso conhecido também como “borra acidulada” ou “borra ácida”. (HAAS *et al*, 2001)

A redução da acidez desses óleos se faz em geral por dois métodos: físico onde ocorre a destilação dos ácidos graxos presente no óleo bruto. Químico com uma solução de hidróxido de sódio (NaOH ) levando à formação de sais de ácidos graxos. Ou seja, a borra consiste numa mistura de sabão, com 80 % de sais de ácido graxo, diglicerídeo, monoglicerídeo, óleo arrastado, substâncias insaponificáveis e impurezas como os fosfatídeos (MORETTO e FETT, 1999) (figura 1). Nessa etapa, o produto formado contém 50 % de água e, quase sempre é destinado para indústria de sabão, que visando uma redução nos custos de transporte, acidifica-o com ácidos minerais obtendo uma matéria prima graxa, de forma a recuperar os ácidos graxos. Usualmente, o produto desta última etapa é conhecido como borra ácida do óleo de palma (BAP), de acordo com o esquema ilustrado. (SANTOS, 2007).



**Figura 1. Fluxograma do processo de obtenção da borra ácida do óleo de palma.**

O resíduo gorduroso produzido na indústria desses óleos vem sendo testado como matéria-prima alternativa visando diminuir os custos com a produção de biodiesel, visto que esta borra corresponde a cerca de 30 % da massa do óleo refinado e é avaliada por 1/10 do valor do óleo.

É bem provável que a utilização de resíduos industriais derivados da indústria de óleos e gorduras vegetais e animais para obtenção de biocombustível pode constituir uma forma direta ou indireta de evolução na matriz energética, aliada à consciência de que a produção do biodiesel a partir de triglicerídeos não é economicamente competitivo com o combustível derivado do petróleo. Isto é devido ao simples fato dos triglicerídeos serem comestíveis. O uso do resíduo motivaria traria benefícios energéticos e ambientais, promovendo a redução do consumo de recursos energéticos não renováveis como petróleo e outros recursos naturais, constituindo-se, numa contribuição para busca de maior sustentabilidade ambiental e social.

Mediante este contexto, foi avaliado o potencial da borra ácida de palma, matéria-prima de baixo valor agregado para ser usada como fonte biodiesel, bem como o estudo da atividade catalítica de catalisadores ácidos na seletividade da reação, principalmente de sólidos ácidos heterogêneos contendo heteropoliácidos impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido.



## **1.2. OBJETIVOS**

### **1.2.1. Geral**

Avaliar o potencial da borra ácida de óleo de palma para obtenção de bicomcombustível alternativo.

### **1.2.2. Específicos**

Determinar as características físico-químicas das amostras de borra ácida de óleo de palma;

- Caracterizar a composição química da borra ácida de óleo de palma por cromatografia gasosa (CG-FID) e LC-APCI-MS.
- Preparar catalisadores sólidos ácidos contendo heteropoliácidos.
- Caracterizar os catalisadores preparados por métodos físicos de análises, tais como, difração de raios X (DRX), espectroscopia no infravermelho (FTIR); Microscopia Eletrônica de Varredura-MEV e isotermas de adsorção de nitrogênio pelo método BET.
- Realizar testes de esterificação utilizando ácido oléico como reação modelo de produção de biodiesel a partir de matéria-prima com elevado teor de ácido graxo.
- Realizar testes de esterificação com a borra ácida de óleo de palma como matéria-prima na obtenção de biodiesel alternativo.

## **CAPÍTULO 2 - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

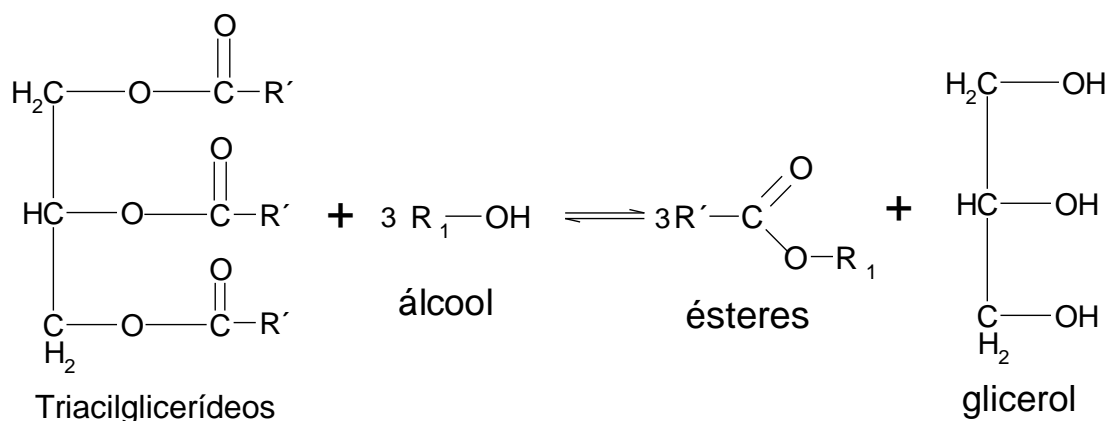
### 2.1. Biodiesel

Biodiesel é definido pela “National Biodiesel Board” dos Estados Unidos como um derivado éster monoalquílico éster de ácido graxo de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos e gorduras vegetais ou animais, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (motores a ciclo diesel) (URIESTE, 2004). Este combustível apresenta vantagens em relação ao diesel fóssil: (i) é renovável; (ii) virtualmente livre de enxofre e compostos aromáticos; (iii) possui número de cetano maior que o diesel; (iv) possui teor médio de oxigênio em torno de 11% e (v) apresenta maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel comercial.

Até o momento, o biodiesel tem apresentado um custo de produção e preço de mercado superiores ao diesel comercial. Entretanto, sua produção a partir de materiais graxos de resíduo de óleos e gorduras, poderá viabilizar o preço de produção do biodiesel, tornando-o competitivo com o preço do diesel de petróleo (ARANDA *et al*, 2003).

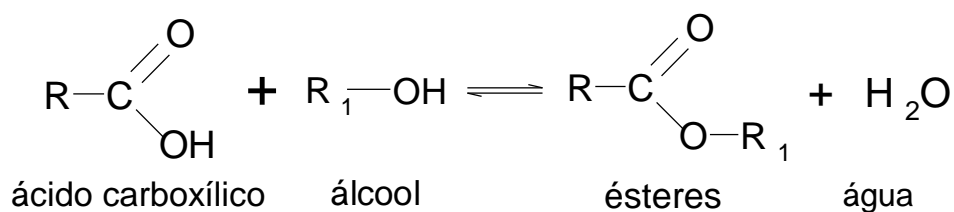
Em termos ambientais, a adoção do biodiesel, mesmo de forma progressiva, ou seja, em adições de 2% a 5% ao diesel de petróleo (RAMOS *et al*, 2003), resultará em uma redução significativa no padrão de emissões de materiais particulados, óxidos de enxofre e gases que contribuem para o efeito estufa e chuvas ácidas. Sua difusão, em longo prazo, poderá proporcionar uma maior expectativa de vida à população e, como consequência, um declínio nos gastos com saúde pública.

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma série de matérias-primas vegetais e animais, tais quais os óleos vegetais de soja, colza, mamona, dendê e algodão e, do mesmo modo, borras residuais como fonte de ácidos graxos. O processo mais usual na sua produção envolve a transesterificação dos triacilglicerídeos (figura 2), que são os principais constituintes dos óleos e gordura, seja animal ou vegetal. A transesterificação consiste na reação entre o óleo e alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisador alcalino (NaOH, KOH ou metóxido de sódio); ácidos ( $H_2SO_4$ , HCl, ácidos sulfônicos) e enzimas (lípsases). Porém, apesar do processo de transesterificação alcalina levar a conversões elevadas, existe vários inconvenientes, tais como, a incompleta separação dos ésteres, reações de competição como saponificação, além da formação de sub-produto como o glicerol, que na maiorias da vezes é lançado no ambiente como descarte, devido ao elevado custo de sua purificação.



**Figura 2** Reação de transesterificação de triacilglicerídeos

Por outro lado, o processo de esterificação (figura 3) difere da transesterificação por partir de ácidos graxos livres, ao invés de triacilglicerídeos, o que o torna mais vantajoso, devido a possibilidade de usar resíduos gordurosos (borra ácida) e a não formação de glicerol. A esterificação consiste na reação entre o ácido graxo e alcoóis de cadeia curta (metanol ou etanol) na presença de catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos. Embora eficientes, os catalisadores homogêneo, tais como  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  e  $\text{HF}$ , são corrosivos e poluidores, isto é, geram resíduos causados pela dificuldade no processo de descarte (CAMPANATI *et al*, 2003, JEHN *et al*, 1990 e DA SILVA *et al*, 2000), sendo que o emprego de catalisadores heterogêneos minimiza o custo de separação, trazendo maior atrativo a esse processo.



**Figura 3** Reação de esterificação a partir do ácido carboxílico

## 2.2. Óleos e gorduras

Óleos e gorduras são formados principalmente por ácidos graxos e seus derivados. Os ácidos graxos são ácidos orgânicos lineares, que diferem no número de carbonos que constituem a sua cadeia e também na presença de insaturações (duplas ligações entre átomo de carbono). Os ácidos graxos mais conhecidos estão, exemplificados na tabela 1.

**Tabela 1. Principais ácidos graxos conhecidos na natureza.**

Ácidos graxos	Nome sistemático	Símbolo	Fórmula
Butírico	Butanóico	C4 ou C4:0	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> O <sub>2</sub>
Capróico	Hexanóico	C6 ou C6:0	C <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>2</sub>
Caprílico	Octanóico	C8 ou C8:0	C <sub>8</sub> H <sub>16</sub> O <sub>2</sub>
Cáprico	Decacóico	C10 ou C10:0	C <sub>10</sub> H <sub>20</sub> O <sub>2</sub>
Otusílico	<i>cis</i> -4- decenóico	C10:1(n4)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Caproléico	<i>cis</i> -9-decenóico	C10:1(n9)	C <sub>10</sub> H <sub>18</sub> O <sub>2</sub>
Láurico	Dodecanóico	C12 ou C12:0	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>
Lauroléico	<i>cis</i> -5-lauroléico	C12:1(n5)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Lindérico	<i>cis</i> -4-dodecenóico	C12:1(n4)	C <sub>12</sub> H <sub>22</sub> O <sub>2</sub>
Mirístico	Tetradecanóico	C14 ou C14:0	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Miristoleico	<i>cis</i> -9-tetradecenóico	C14:1(n9)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Tsuзуico	<i>cis</i> -4-tetradecenóico	C14:1(n4)	C <sub>14</sub> H <sub>26</sub> O <sub>2</sub>
Palmítico	Hexadecanóico	C16 ou C16:0	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Palmitoleico	<i>cis</i> -9hexadecenóico	C16:1 (n9)	C <sub>16</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Esteárico	Octadecanóico	C18 ou C18:0	C <sub>18</sub> H <sub>36</sub> O <sub>2</sub>
Petroselínico	<i>cis</i> -6 ocatdecenóico	C18:1(n6)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Eládico	<i>cis</i> -9 ocatdecenóico	C18:1(n9)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Vaccênico	<i>cis</i> -11 octadecenóico	C18:1(n11)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>
Linoléico	<i>cis</i> 9- <i>cis</i> -12- octadecadienóico	C18:2(n9,12)	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Linolênico	<i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- octadecatrienóico	C18:3 (n9,12,15)	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>
Recinoleico	12-hidroxi- <i>cis</i> -9- octadecenóico	C18:1(n9):OH(n12)	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>3</sub>
Araquídico	Eicosanóico	C20 ou C20:0	C <sub>20</sub> H <sub>40</sub> O <sub>2</sub>
Araquidônico	<i>cis</i> -6, <i>cis</i> -9, <i>cis</i> -12, <i>cis</i> -15- eicosatetraenóico	C20:4(n6,9,12,15)	C <sub>20</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>
Behênico	Docosanóico	C22 ou C22:0	C <sub>22</sub> H <sub>44</sub> O <sub>2</sub>
Lignocérico	Tetracosanóico	C24 ou C24:0	C <sub>24</sub> H <sub>48</sub> O <sub>2</sub>

Os ácidos graxos podem ser encontrados na natureza na forma não associada, sendo assim conhecidos com ácidos graxos livres, ou associados formando outras classes de compostos químicos. Dentre os derivados mais importantes encontram-se os ésteres de fosfatídios (MORETTO E FETT, 1989). Os principais ésteres de ácidos graxos encontrados na natureza são os acilglicerídeos, formados pela condensação de ácidos graxos e do tri-álcool conhecido popularmente como glicerol ou glicerina. Estes compostos são chamados de mono, di ou triglicerídeos, dependendo se uma, duas ou três moléculas de ácido graxo se associam a glicerina. É importante salientar que os triglicerídeos podem ser formados por ácidos graxos iguais ou diferentes.

Já os fosfatídios são derivados do ácido fosfatídico que é um composto obtido pela condensação de um poli-álcool, comumente a glicerina, com dois ácidos graxos, podendo ser igual ou diferente, e com ácido fosfórico. A condensação do ácido fosfatídico pode ocorrer com diferentes espécies químicas, dando origem a diversos fosfatídios, como lecitinas, cefalinas e as serinas.

Em suma, os óleos e gorduras pertencem à classe química de lipídeos, que é a classe mais abundante na natureza, sendo constituída por mistura de diversos compostos químicos, sendo o mais importante os triacilglicerídeos, ácidos graxos e fosfatídeos. A relação entre estas três classes de compostos, bem como os tipos de ácidos graxos dos quais são formados, depende essencialmente da fonte do óleo ou gordura e da região onde foram produzidos. (MORETTO E FETT, 1989).

### **2.3 Catalisador**

O catalisador é definido como uma substância que acelera uma reação, mas que não se altera no final do processo global (ALLINGER, 2002), podendo atuar em fase homogênea ou heterogênea. Na catálise heterogênea, é ele quem fornece a superfície sobre a qual as moléculas podem reagir mais facilmente. Ou seja, o processo de catálise começa com a adsorção da molécula sobre a superfície do catalisador, sendo que esta pode ser adsorvida fisicamente por forças de van der Waals, ou quimicamente, cuja força é bem maior, destacada como interação por quimissorção. Na catalise heterogênea é mais comum a quimissorção ocorrendo, preferencialmente, sobre determinados sítios da superfície, chamados de sítios ativos ou centro ativos. Estes são mais conhecidos como sítios de Brønsted ou de Lewis.

Como a reação ocorre na interface fluído-sólido, o catalisador necessita de grande área interfacial que pode ser útil ou mesmo essencial na velocidade da reação. Na maioria dos catalisadores sólidos, esta área é fornecida por uma estrutura porosa. Quando um catalisador

apresenta uma grande área resultante de poros é chamado de catalisador poroso (FLOGLER, 2002). O catalisador poroso pode ser conhecido de acordo com o seu tamanho de poros, como microporoso com diâmetro de poros inferior a 2 nm, mesoporosos com diâmetros de poro entre 2-50 nm e os macroporosos com diâmetros de poros acima de 50 nm (CIESLA, 1999). Exemplo deste incluem o Níquel Raney utilizado na hidrogenação de óleos vegetais e animais, a platina sobre a alumina na reforma de naftas de petróleo para se obter altas octanagem são catalisadores heterogêneo microporosos com poros abaixo de 2 nm, já para moléculas mesoporosa e macroporosa tais como certas argila, zeolitas e alguns aluminossilicatos que podem ser naturais ou sintéticas apresentam poros entre 2-50 nm ou dependendo da síntese podem ser acima de 50 nm (FLOGER, 2002). O uso de catalisadores microporos mássico em catálise heterogênea esta restrita quando se usam substratos que apresentam moléculas grandes ocasionando na catálise perda de rendimentos, portanto, há varias técnica de transformações de catalisadores microporos em mesoporos.

Os processos impregnação de catalisadores em matrizes com elevadas áreas superficiais mais conhecidos são a impregnação aquosa incipiente e o processo de precipitação em soluções homogêneas (PEIXOTO, 2006).

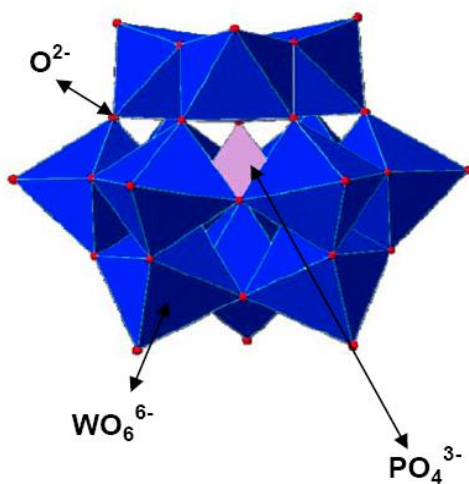
A técnica de impregnação aquosa ocorre na dispersão de matriz sólida em suportes com elevada área de superfície inerte, sem a alteração química e física da matriz sólida no escopo de aumenta a área e estabilidade da matriz (OLIVEIRA *et al*, 2007 e CALIMAN *et al*, 2005). As etapa do processo de impregnação compreende na solubilização da matriz sólida em soluções seguido da dispersão em suportes, aquecimento a 80 °C sob agitação, secagem e calcinação. Uma limitação encontrada nesse processo de impregnação em matrizes sólidas é a ocorrência de lixiviação da matriz suportada, que após a reação catalítica, se desprende, levando a perda catalítica. O que tem atraindo a atenção de varias pesquisadores, na procura de melhores condições de impregnações sem ocorrência de lixiviação.

Como relação ao método de impregnação, Vasque *et al*, (2000) sintetizou ácidos fosfotúngstico e fosfomolibdico em sílica utilizando o método de impregnação aquosa, na tentativa de aumenta a área desse catalisadores já que a sílica apresenta elevada área de superfície 311 m<sup>2</sup>/g e poros de 3,4 nm. Caetano *et al*, (2008) também usou o mesmo artifício de impregnação, os ácidos fosfotúngstico em tetraetilortosilicatos (TEOS) uma fonte de sílica utilizando solução de água/butanol (1:1) pelo método de sol-gel com área de 153 a 458 m<sup>2</sup>/g.

## 2.4. Catalisador do tipo Heteropoliácido (HPA)

Os heteropoliácidos (HPAs) são ácidos que incorporam ânions polioxometalatos, chamados de heteropoliânions. Dentre as várias classes de heteriopolicompostos, as que possuem maior importância para a catálise são os da série de Keggin (KOZHERVNIKOV 1998 e MIOC *et al*, 2005).

A fórmula geral do heteropoliânion de Keggin é  $[XM_{12}O_{40}]^{x-8}$ . Onde X é o átomo central ( $Si^{4+}$ ,  $P^{5+}$ , etc), x é o estado de oxidação e M é o íon metálico, normalmente  $Mo^{6+}$  ou  $W^{6+}$ .  $H_3PW_{12}O_{40}$  e  $H_3PMo_{12}O_{40}$  são exemplos de HPAs pertencentes à essa série (KOZHERVNIKOV, 1998). Sua estrutura tem um diâmetro de 12 Å e é composto de um tetraedro  $XO_4$  central rodeado por 12 octaedros  $MO_6$  compartilhados pelos vértices e arestas (Figura 4). Os octaedros são arranjados em quatro unidades  $M_3O_{13}$  (chamadas tríades), onde cada unidade é formada por três octaedros com vértices compartilhados e tendo um átomo de oxigênio em comum que também é compartilhado pelo tetraedro central  $XO_4$  (KOZHERVNIKOV, 1998). Com isso, quatro tipos de átomos de oxigênio são identificados na estrutura (terminal, conectado ao heteroátomo, compartilhado pelo vértice e compartilhado pela aresta) (RICHTER *et al*, 1998).



**Figura 4. Representação do ânion de Keggin,  $PW_{12}O_{40}^{3-}$**

Os HPAs com a estrutura de Keggin apresentam várias vantagens sobre os catalisadores ácidos convencionais porque são menos corrosivos, possuem forte acidez de sítios de Brønsted e podem ser utilizados em sistemas heterogêneos líquido/líquido e líquido/sólido na forma suportada (KOZHERVNIKOV, 1998).



A maior desvantagem do HPA é sua baixa área superficial (1–10 m<sup>2</sup>/g), sendo de difícil separação da mistura reacional quando utilizado na sua forma pura; isto porque é altamente solúvel em meio polar (MIZUNO *et al*, 1998) Essas dificuldades podem ser contornadas fazendo uso de suportes que proporcionem uma maior dispersão dos HPAs sobre uma grande área superficial, aumentando, assim, sua atividade catalítica e acessibilidade aos seus sítios ácidos (LEFEBVRE *et al*, 1992).

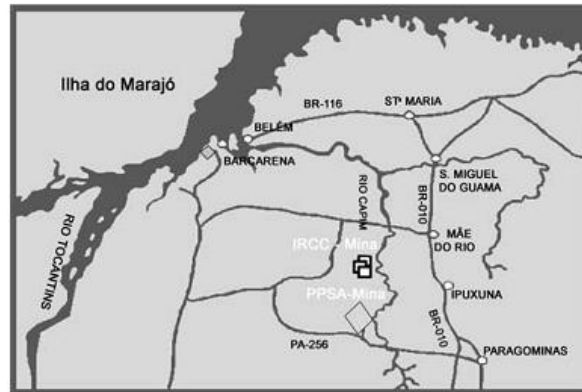
O suporte mais utilizado para o HPW é a sílica-gel (SiO<sub>2</sub>-HPW), sendo que a interação do suporte com o ácido se deve à formação das espécies ( $\equiv\text{SiOH}^{2+}$ )(H<sub>2</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub><sup>-</sup>) (DIAS *et al*, 2003). Dias *et al*, (2003) através de métodos de titulação calorimétricas e isotermas de adsorção (método Cal-Ad), mostrou que nesses sistemas há uma boa dispersão do HPW no suporte e maior exposição dos sítios protônicos sobre a superfície de SiO<sub>2</sub>, com conseqüente aumento do número total de sítios ácidos de Brønsted em relação ao HPW isolado (RAO *et al*, 2006) Investigando os sistemas HPW suportados em peneiras moleculares do tipo MCM-41, Blasco *et al*,(2002) chegaram a conclusões semelhantes.

Outros superácidos derivados do HPW após troca iônica com césio foram sintetizados por Narasimharao (RAO *et al*, 2006). Esses sólidos, Cs<sub>x</sub>H<sub>3-x</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> (x = 1–3), apresentaram elevada área superficial e ótima performance na reação de esterificação do ácido palmítico, sendo correlacionada ao aumento da densidade dos sítios ácidos.

## 2.5. Caulim *flint* da Amazônia

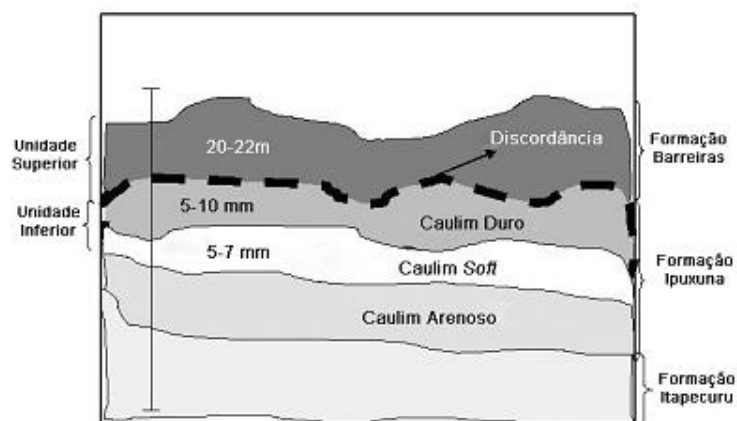
O caulim constitui um aluminossilicato do tipo argiloso que apresenta composições subgrupo do caulino, em geral, caulinita e/ou haloisita. Outros minerais também são encontrados que podem ocorrer associados ao caulim tais como: quartzo, feldspato e mica (GOMES, 2000). O caulim apresenta várias aplicações industriais tais como cargas em tinta, cargas reforçada em borracha, matéria prima na cerâmica e principalmente como matéria prima da indústria de papel (GOMES, 2000).

As maiores jazidas de caulim são encontradas no Nordeste do Pará, na região do Rio Capim, localizadas na rodovia federal Belém-Brasília. O caulim está inserido no contexto ipixuna de acordo com a figura 6 (trecho entre ipixuna do Pará e Mão do Rio comunidade do município do Rio Guamá), onde é possível distinguir duas unidades principais (unidade Inferior e Unidade Superior) separada entre si por uma superfície discordante erosiva (CARNEIRO, 2003).



**Figura 5. Mapa de localização da jazida de caulim no para (CARNEIRO, 2004).**

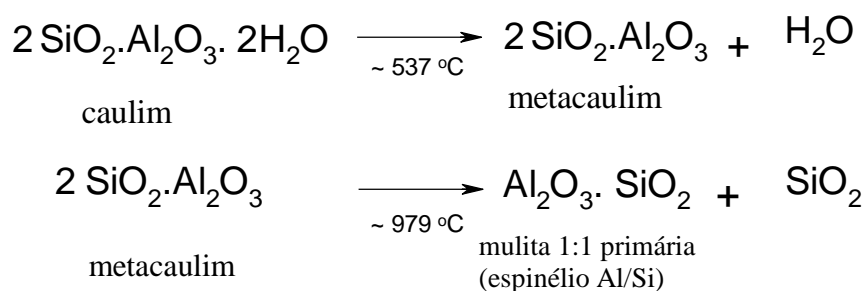
A unidade Inferior é formada principalmente de caulim, o mineral da jazida, cujo caulim é o do tipo soft mais utilizado na indústria de papel, devido elevada alvura e maciez e no topo a unidade superior o caulim *flint* ou semi-*flint*, que tem como principal característica baixa alvura com nenhuma utilidade na indústrias de papal, devido seu elevado teor de ferro (hematita ou goethita), considerado uma forma indesejada do caulim soft, sendo este um subproduto ou resíduo da industria de caulim, sem nenhuma aplicação ocasionado impactos ambientais (LERNADA et al, 2007, PESSINOTO, 1997 e NASCIMENTO 2010).



**Figura 6. Adaptação do perfil da seção longitudinal da região do Rio Capim (Carneiro, 2004)**

Aplicações alternativas recentes para o uso do caulim *flint*, para minimizar os impactos causados por este resíduo estão relacionado no uso desse caulim como catalisadores heterogêneo em síntese orgânica (NASCIMENTO, 2010; ZATTA, 2010). Porém, antes da aplicação do caulim *flint* na reação de catálise o mesmo passa por dois processos, o primeiro é o tratamento térmico (500 A 960 °C). As temperaturas das transições de fase depende do propriedades físico-químicas do caulino bruto. Quando caulinita é calcinado acima de 400-

500 °C ocorre a desidroxilação para dar metacaulinita. Esta transformação envolve a perda de água estrutural, uma reorganização da estrutura, apenas uma parte do octaedro ( $\text{AlO}_6$ ) é mantida, desvirtuando o caulim a metacaulim alterando sua forma e composição química provocando uma menor resistência ao tratamento ácido (figura 7) e o segundo o tratamento com ácidos ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ou  $\text{H}_2\text{NO}_3$ ) leva a lixiviação de alumínio, magnésio e cátions de ferro a partir da camada octaédrica do metacaulim, resultado em uma aumento de superfície, de porosidade e do números de sítios ácidos em relação ao caulim *flint* de partida (LERNADA *et al*, 2007).



**Figura 7. Processo de formação do metacaulim a partir do caulim**

Zatta (2010) e Nascimento *et al* (2010) utilizaram caulim *flint* modificado com tratamento térmico (960 °C) e ácido ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  4 mol.L<sup>-1</sup>), como catalisador heterogêneo na esterificação do ácido oleico. Lenarda *et al*, 2007, utilizou o mesmo tipo de caulim *flint* modificado com tratamento térmico e ácido, porem utilizou na catálise de reações de isomerização do 1-buteno e Pessinoto utilizou caulim *flint* na alquilação de Friedel-Crafts.

## **CAPÍTULO 3 - MÉTODO**

### 3. MÉTODOS

#### 3.1. Materiais e reagentes

A borra ácida foi obtida da empresa Agropalma S/A localizada na Avenida Tapanã-Belem-Pará, gentilmente doada pelo professor Geraldo Narciso da Universidade Federal do Pará-UFGPA. O suporte caulim *flint* foi obtido na região ao redor do Rio Capim (Pára-Brasil) também doado pelo professor Geraldo Narciso. Amostras de caulim century comerciais foram utilizadas para efeito de comparação. Outros reagentes como HPW e acetonitrila (PA) foram obtidos comercialmente da TEDIA BRAZIL. Após calcinação, este se apresentou cristalino com área de superfície entre  $6 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ . Ácidos clorídrico (HCl,PA) e sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ , 90%) foram adquiridos da Vetec, hidróxido de sódio (NaOH 99% Proquímios), ácido acético glacial (99,8 %, Aldrich), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$  65% Proquímios) e peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ , 32 % Nuclear) foram utilizados, além do brometo de hexadeciltrimetilamônio ( $\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$ ; CTABr, Aldrich 99 %) como reagente surfactante, todos sem tratamento prévio.

#### 3.2. Composição química da borra ácida de palma

A composição química em ácidos graxos foi determinada fazendo-se saponificação seguida da esterificação da borra de palma com metanol. Os ésteres metílicos purificados resultantes do processo foram identificados qualitativamente e quantitativamente por cromatografia gasosa. Foi utilizado o método Ce 2-66 da AOCS (AOCS, 2000) para a análise dos ésteres metílicos obtidos.

##### Reagentes:

- - solução de KOH  $0,5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  em metanol anidro
- solução contendo 20 g de  $\text{NH}_4\text{Cl}$ , com adição de 600 mL de metanol anidro, e adição de 30 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrado
- – solução saturada de NaCl
- Hexano grau HPLC (TEDIA)

##### Procedimento:

Pesou-se aproximadamente 50,0 mg da amostra em um tubo de ensaio com tampa. Adicionou-se 4 mL do reagente de saponificação, agitou-se vigorosamente o tubo e aqueceu-se em água fervente por 5 minutos. Após o resfriamento do tubo de ensaio, adicionou-se 5 mL do reagente esterificante, agitou-se vigorosamente o tubo e aqueceu-o novamente em água fervente por 15 minutos. Após o resfriamento do tubo se adicionou 4 mL de solução

salina e 5 mL de hexano, agitando-se vigorosamente. Em seguida o tubo ficou em repouso até a separação completa de fase, sendo a fase superior a que contém os ésteres metílicos. Retirou-se 2 mL da fase superior, que foi injetada no cromatógrafo. Esse procedimento foi utilizado para a derivatização das borras residuais e para os padrões de ácidos graxos.

### **Cálculo:**

Comparando-se o tempo de retenção ( $t_r$ ) dos ésteres da borra com o tempo de retenção ( $t_r$ ) dos ésteres metílicos dos padrões (analisados sob mesma condição operacional) foi possível identificar a composição percentual da cada borra vegetal. Utilizando a equação 1 obtém-se a Massa Molar Média (VARGAS, 1996) (MMM) dos ésteres metílicos oriundos da derivatização das borras residuais.

$$\text{Equação 1 MMM dos ésteres metílicos} = \sum ((A_i) \times (MM_j)) / (\sum (A_i))$$

### **Condições da análise:**

Foi utilizado para a análise dos ésteres metílicos o cromatógrafo a gás CG Agilente-6850 séries GC SYSTEM acoplado a um detector de ionização de chama, FID (flame ionization detector) e a um injetor. As dimensões da coluna capilar DB-23 agilente (50 % cianopropil/metilpolisiloxano) foram 30 m de comprimento, diâmetro de 0,25 mm, e 0,25  $\mu\text{m}$  de espessura do filme líquido. As condições de operação do cromatógrafo foram as seguintes:

- Injetor no modo split (20:1) e temperatura de 250 °C;
- Detectores de ionização de chama (FID) programados a 260 °C;
- Gás de arraste hidrogênio a 11,72 psi;
- Temperatura do forno: 120 °C, subindo 3 °C/min até 220 °C e mantendo-se nessa temperatura por 6 min, com um tempo de análise de 40 min;
- Volume de injeção de 1,0  $\mu\text{L}$ .

### **3.3. Índice de Acidez**

O índice de acidez é o número de miligramas de hidróxido de potássio necessário para neutralizar os ácidos graxos presentes livres em 1 grama de óleo. Foi utilizado o método Cd3a-63 da AOCS (AOCS, 2000) para determinar o grau de acidez da borra acidulada de óleos vegetais.

**Reagentes:**

- Mistura de solvente éter/álcool/etílico (50% v/v)
- Solução indicador de fenolftaleína 1 % em etanol
- Solução padronizada de hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$

**Procedimento:**

Inicialmente neutralizou-se a solução de solvente titulando-a com hidróxido de potássio usando fenolftaleína como indicador. Dissolveu-se uma amostra de 2,00 gramas de borra em 50 mL de mistura de solventes neutralizada. Foram adicionadas duas gotas de fenolftaleína e titulou-se com hidróxido de potássio  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ , sob agitação magnética constante. O ponto final da titulação correspondeu ao aparecimento de uma coloração levemente rosa que persistiu por 30 segundos. O mesmo procedimento foi adotado para mais duas repetições da mesma amostra sob mesma condição e o índice foi quantificado conforme a equação 2.

**Cálculo:**

$$\text{índice de acidez} = \frac{56,1 \times M \times V}{\text{massa do óleo (g)}} \quad \text{Equação 2}$$

**Onde:**

M= Molaridade da solução de hidróxido de potássio (0,1 mol.L<sup>-1</sup>)

V= volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra

**3.4. Porcentagem de ácidos graxos livres**

O método determina a porcentagem de ácidos graxos livres, expressa em relação ao ácido oléico, comum em óleos brutos e refinados (MORETTO E FETT, 1989).

**Reagentes:**

- Álcool etílico 95 % (TEDIA)
- Solução padrão de KOH 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>
- Solução indicador fenolftaleína 1% em etanol
- Solução padrão de KOH 0,1 Mol.L<sup>-1</sup>

**Procedimento:**

Foi pesado aproximadamente 2 g da amostra a ser analisada em um erlenmeyer e adicionaram-se 50 mL de álcool etílico 95 %, e adicionou-se 0,5 mL de solução etanólica de fenolftaleína como indicador. Aqueceu-se sobre placa térmica até a ebulição e titulou-se, ainda quente, com solução aquosa de NaOH 0,1 N padronizado até obter a coloração rósea persistente por 15 segundos. Para o cálculo dessa determinação, usou-se a equação 3:

**Cálculo:**

$$\text{Ácidos graxos livres \%} = \frac{V \times N \times 28,2}{\text{massa do óleo (g)}} \quad \text{Equação 3.}$$

**Onde:**

V= volume da solução de hidróxido de potássio gasto na titulação da amostra. N = Normalidade da solução titulante.



### 3.5. Índice de saponificação

O índice de saponificação é a quantidade em miligramas de hidróxido de potássio necessário para saponificar 1 g de amostra de óleo. Foi utilizado o método TI 1<sup>a</sup>-64 da OACS (AOCS, 2000) para determinar o índice de saponificação das borras ácidas neutralizadas.

#### Reagentes:

- Solução de hidróxido de potássio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>
- Solução indicador de fenolftaleína 1% em etanol
- Solução padronizada de ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup>

#### Procedimento:

Foram pesados 2,00 gramas de amostra (borra ácida de palma -BAP) e foram adicionados 50 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>. Aqueceu-se a mistura a 70 °C num banho de óleo sob refluxo e agitação magnética constante até completa saponificação da amostra. Após 2 horas, o sistema foi resfriado e titulou-se a mistura com solução de ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> usando fenolftaleína como indicador. O ponto de equilíbrio final da titulação correspondeu ao desaparecimento da coloração rosa. O mesmo procedimento foi adotado para uma amostra em branco sob as mesmas condições.

Cálculo:

$$\text{Índice de saponificação} = \frac{56,1 \times M \times (V_2 - V_1)}{\text{massa do óleo (g)}} \quad \text{Equação 4.}$$

Onde:

M = Molaridade da solução padronizada de ácido clorídrico (0,5 mol.L<sup>-1</sup>)

V<sub>1</sub> = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra de óleo (mL).

V<sub>2</sub> = Volume da solução de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra de óleo (mL).

### 3.6. Determinação do índice de peróxidos

É definido como sendo a medida do conteúdo de oxigênio reativo em termos de miliequivalentes de oxigênio por 1000 g de gordura. O método quantifica as substâncias que oxidam o iodeto de potássio. Estas substâncias são consideradas como sendo, peróxidos ou produtos similares provenientes da auto-oxidação de gorduras. É um indicador do grau de oxidação de um óleo ou gordura, ocasionado por degradação, e conseqüentemente pode estar relacionado com o grau de insaturação do óleo ou gordura (MORETTO E FETT, 1989).

**Reagentes:**

- Solução de ácido acético/clorofórmio (3/2)
- Solução padronizada de tiosulfato de sódio 0,1 N
- Solução indicadora de amido 1% em água destilada
- Solução saturada de iodeto de potássio (KI).

**Procedimento:**

Pesaram-se 5,00 g de amostra num erlenmeyer de 250 mL com tampa esmerilhada. Adicionaram-se 30 mL de uma mistura de ácido acético e clorofórmio (3/2) e agitou-se até a dissolução da amostra. Adicionaram-se exatamente 0,5 mL de solução saturada de iodeto de potássio e aguardou-se por um minuto com agitação ocasional. Em seguida, adicionaram-se 30 mL de água destilada e titulou-se com solução de tiosulfato de sódio 0,1 N, até atingir uma coloração levemente alaranjada. Adicionaram-se 0,5 mL de solução aquosa de amido 1 % e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul da solução. Conduziu-se, paralelamente, um ensaio em branco. Realizou-se esse procedimento em triplicata. Para o cálculo deste índice, usou-se a seguinte equação 5:

$$\text{Índice de peróxido} = \frac{(A - B) N \cdot 1000}{\text{massa do óleo (g)}} \quad \text{Equação 5}$$

Onde:

A = volume em mL da solução titulante para a amostra;

B = volume em mL da solução titulante para o teste em branco.

**3.7. Determinação do material insaponificável**

Nesse método é determinado o material que depois da saponificação do óleo e gordura, é extraído por solvente específico no método, permanecendo não volátil em torno de 80 °C (MORETTO E FETT, 1989).

**Reagentes:**

- Solução etanólica de hidróxido de potássio 0,5 mol.L<sup>-1</sup>
- Éter etílico grau HPLC (TEDIA)

**Procedimento:**

Para esse método foram pesados de 2 a 2,5 g da amostra (óleo ou gordura) em erlenmeyer de 250 mL e adicionou-se 25 mL de solução etanólica de hidróxido de potássio a 0,5 N ( $\text{KOH } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ). O sistema foi adaptado a um condensador de refluxo e aquecido, mantendo-se em ebulição por uma hora. Depois do resfriamento, o conteúdo foi transferido do frasco a um funil de separação de 250 mL, lavado com 50 mL de água destilada para a remoção de base em excesso, seguida de lavagem com 50 mL éter etílico, deixou-se o funil em repouso até a formação de fase. A fase aquosa foi transferida para um segundo funil e extraiu-se, duas vezes com 50 mL de éter etílico, cada vez, procedendo de maneira já descrita. As três fases etéreas foram reunidas no segundo funil, foi lavada a fase etérea com água destilada por duas vezes (20 mL de água) e depois sucessivamente com 20 mL de solução aquosa de hidróxido de potássio 0,5 N e 20 mL de água destilada. Repetiu esse último tratamento por três vezes e continuou-se a lavagem com água destilada até a fase etérea não apresentar alcalinidade no teste com fenolftaleína.

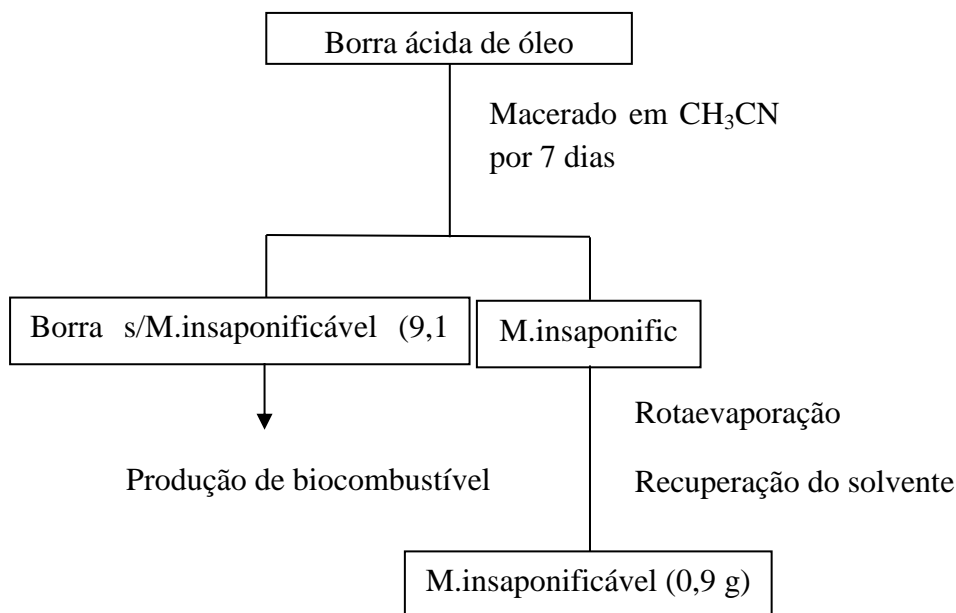
A solução etérea foi transferida para um frasco pesado, evaporado o solvente até pequeno volume, adicionado 2 a 3 mL de acetona e seco até peso constante em estufa na temperatura não excedente a  $80^\circ \text{C}$ .

O cálculo do material insaponificável foi realizado por gravimetria de acordo com a equação 6 abaixo:

$$\% \text{ do material insaponificável} = \frac{\text{massa da borra(g)}}{\text{massa da amostra (g)}} \quad \text{Equação 6.}$$

### 3.8. Extração de material insaponificável

O material insaponificável foi extraído da borra em acetronitrila. Após pesar cerca de 10 g de borra ácida de óleos de palma (BAP) em béquer de 1000 mL, esta fica submersa no solvente. O sistema ficou macerando por sete dias e em seguida a gordura foi separada da fase orgânica por filtração, obtendo o material insaponificável e uma borra branca (figura 8)



**Figura 8. Extração do material insaponificável da borra acida de palma**

O rendimento da extração do material insaponificável foi determinado a partir da Equação 7:

$$\%R = \frac{\text{massa(g)BAPS sem MI}}{\text{massa (g)BAP com MI}} \quad \text{Equação 7.}$$

onde :

BAP em MI e a borra ácida de óleo de palma sem o material insaponificável

BAP com MI é a borra ácida de óleo de palma com material insaponificável

### 3.9. Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática é medida por um sistema de geometria que usa a gravidade para obtenção dessa medida; sua unidade é o Stokes ou centiStokes, dividido pela densidade do fluido (1 Stoke = 100 centiStokes = mm<sup>2</sup>/seg) (Costa, 2006). A viscosidade foi determinado num aparelho modelo SCHOTT com controlador (AVS 350) para determinação do tempo de escoamento, com temperatura mínima de -20 °C e máxima de 80 °C.

### 3.10. Reação de esterificação via catálise ácida homogênea etanólica utilizando Borra de palma

Pesquisas com borra de refino utilizando o ácido mineral HCl tem demonstrado produção de ésteres alquílicos simples dos ácidos graxos livres (AGL) e dos lipídeos glicéridos com elevadas taxas de produção de ésteres 80 % (KNOTHE *et al*, 2006), Desta forma, a borra de palma foi submetida a esterificação ácido homogênea, utilizando HCl como catalisador.

Foram utilizados 5 g de borra ácida de palma, em razão molar gordura/etanol de 1:30, e catalisador HCl numa concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup>, a 90 °C. Após o término da reação, dependendo do tempo reacional, foi realizado a segunda etapa, o tratamento pós-reacional. O produto de conversão foi lavado com NaOH 0,10 mol.L<sup>-1</sup> e depois três vezes com água destilada. A remoção de água foi feita por meio de centrifugação a 2500 rpm à 25 ° C.

O produto de conversão foi avaliado por cromatografia em camada delgada (CCD). Na análise de CCD, todas as amostra mais a borra de partida, foram diluída em hexano ou éter de petróleo numa concentração de 50 µg/mL e aplicadas na placa de CCD (5x10) com auxílio de um capilar de volume de 2 µL após a aplicação das amostra na placa a placa foi eluída numa solução de Hexano/éter/ ácido acético 80:16:4 %. Após a eluição, a placa foi seca e borrifada com solução de ácido fosfomolibdico 20 % em etanol, seguida de aquecimento a 100 °C.

Para o cálculo do rendimento foi empregada a seguinte expressão:

$$\%R = (\text{massa do biodiesel}/\text{massa do óleo}) * 100 \quad \text{Equação 8.}$$

Foi também analisado o parâmetro massa específica, determinado pelo método de picnômetro mediante o cálculo da razão entre a massa da amostra e o volume do picnômetro (1 mL).

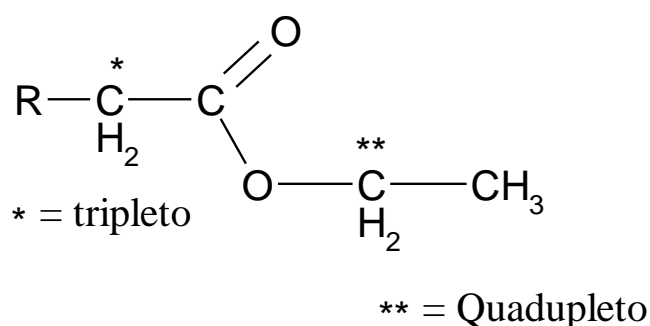
### 3.11. Reação de esterificação da borra de palma por catálise ácida homogênea e heterogênea com etanol

A reação de esterificação da borra de palma com etanol foi processada via catalise ácida homogênea e heterogênea. Em todos os testes foram utilizados a razão molar 1:30 (borra: etanol) e 10 % de catalisador em relação a borra para catalisadores heterogêneo e concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> para o catalisador homogêneo (HCl). Estudos preliminares verificou melhores reações de esterificação com o catalisador HCl na concentração 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. O sistema foi mantido sob refluxo por 4 horas de reação a 100 °C. O produto obtido

foi lavado com água destilada, seco com sulfato de sódio, centrifugado a 2500 rpm. O produto final foi avaliado por CCD e RMN<sup>1</sup>H. A quantificação dos ésteres, feita por RMN<sup>1</sup>H, foi determinada através da equação 9.

$$\text{Convers\~{a}o}(\%) = \frac{\text{Área do (CH}_2\text{)*} \times 100}{\text{Área do(CH}_2\text{)\#}} \quad \text{Equação 9}$$

onde a integração dos intervalos de 4,20-400 ppm (CH<sub>2</sub>), indica um quaduplete, relativo ao grupo O-CH<sub>2</sub> do éster de etila. Já a região de 2,31-2,20 ppm (CH<sub>2</sub>)\*, indica um tripleto, relativo ao carbono alfa ao grupo alfa ao grupo acila do éster de etila, conforme ilustrados na molécula de éster etílico da figura 9.



**Figura 9. Molécula do éster etílico**

### 3.12. Reação de esterificação do ácido oléico via catálise ácida heterogênea utilizando etanol

O catalisador utilizado para a realização dos ensaios de esterificação foi o ácido 12-tungstofosfórico ou heteropoliácido de Keggin (HPW). A seleção deste é justificada, principalmente, devido à presença de sítios ácidos de Brønsted, além da diminuição do risco de manipulação e rendimentos de esterificação próximos àqueles observados quando se utilizam nos mesmos ensaios, o catalisador homogêneo HCl. Entretanto, o uso do heteropoliácido como catalisador em reações em fase líquida apresenta certas limitações, tais como, baixa área superficial e elevada solubilidade frente a solventes orgânicos. A estratégia mais adotada para esse agravante é a dispersão do HPW em matrizes sólidas com elevada área de superfície, tornando-o um catalisador com mais eficiência na catálise heterogênea.

Desta forma, foram preparados catalisadores de HPW impregnado em zircônia e caulim. Antes dos experimentos os catalisadores a base de HPW eram previamente ativados a 200 °C por 2 horas. Os testes catalíticos foram realizados com reator PARR modelo 4843. Em

um experimento típico, o ácido oléico foi misturado com o álcool e 5 % do catalisador ácido sólido (em relação ao peso do ácido oléico). A mistura de reação foi mantida sob agitação constante (500 rpm) a 100 °C por 2 horas. Após a reação, o catalisador sólido foi separado por filtração. A porcentagem de conversão de ácido oléico em seu éster foi estimada através da medição do índice de acidez do produto por titulação com hidróxido de sódio 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (NASCIMENTO *et al*, 2010; CARMO *et al*, 2009). A conversão de ácidos graxos foi calculada pela fórmula:

$$X_{ffa} = \left(1 - \frac{af}{ai}\right) \times 100 \quad \text{Equação 10.}$$

Onde *ai* é a acidez inicial da mistura, *af* e a acidez final após o tempo de reação, *X<sub>ffa</sub>* e a porcentagem de conversão do ácido oléico em ésteres.

### 3.13. Análise de infravermelho (FTIR)

A borra de palma foi caracterizada por FTIR, sendo obtido em aparelho Magana 560 Nicole. As amostras foram depositadas em disco de KBr. Os espectros foram coletados de cada leitura de amostra, e depois de cada intervalo de tempo (128 varreduras e 4cm<sup>-1</sup> de resolução).

### 3.14. Difração de raios-x (DRX)

As amostras foram caracterizadas pelo método do pó em um equipamento da Shimadzu modelo XRD 6000, utilizando uma fonte de radiação de CuK $\alpha$  e filtro de níquel com uma voltagem e corrente do tubo de 40 kV e 40 mA, respectivamente. Os dados foram coletados na faixa de  $2\theta$  de 5 a 60 graus com uma velocidade de varredura de 2°.min<sup>-1</sup>.

### 3.15. Determinação da composição química por FRX

A composição química dos materiais foram realizados por fluorescência de raios-X (FRX) em um equipamento EDX-700 (modelo RayNy, marca Shimadzu) voltagem 15 kV, corrente de 320  $\mu$ A, tempo de varredura de 100 minutos, atmosfera de ar e em modo líquido.

### 3.16. Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia de varredura eletrônica (MEV), foi obtida utilizando um microscópio FEI-COMPANY modelo QUANTA 250 com tensão de 20 kV. Para melhorar a condutividade das amostras, estas foram recobertas com fina camada de ouro.

### 3.17. Isotermas de Adsorção de Nitrogênio

As isotermas de fisissorção de N<sub>2</sub> foram obtidas utilizando equipamento ASAP 2020 (MICROMERITICS), localizado no Laboratório de Catálise (UnB-IQ), a 77 K. Cerca de 200 mg de cada amostra foram previamente tratadas a 200 °C durante 3 horas sob vácuo para em seguida serem submetidas à adsorção de nitrogênio gasoso.

### 3.18. Caracterização dos Sítios Ácidos

Os sítios ácidos dos catalisadores foram medidos por adsorção por pulsos de amônia (NH<sub>3</sub>), os testes foram realizados em um equipamento QUANTACHROME, modelo Chembet-3000, equipado com um detector de condutividade térmico (DCT). Os catalisadores foram dipostos em um reator de quartzo em forma de U, submetido a secagem sob fluxo de gás Hélio (He) por 90 minutos, seguido de pesagem a temperatura ambiente. Após o tratamento térmico, as amostras foram tratadas através de pulsos de amônia (500 mL) até que seus picos permanecessem constantes, ou seja, consumissem um valor constante de amônia, toda a amônia liberada durante o aquecimento das amostras foi absorvida por uma solução de ácidos sulfúrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.

### 3.19. Reutilização e lixiviação do catalisador

Após as reações de esterificação, o catalisador PW(20)MFS foi recolhido do meio reacional por filtrado e lavado com excesso de álcool metílico, seco a 100 °C por 2 horas e calcinado a 200 °C por 4 horas para reutilização. O teste da concentração de lixiviação do catalisador foi determinado por meio de espectrofotometria na região do UV/VIS, com equipamento Shimadzu, Modelo UV 1650PC, com varredura de 800 a 200nm e resolução de 1 nm. O monitoramento da presença do HPW por UV-VIS baseia-se nas absorções em 220nm, atribuída a transferência de carga ligante-metal (O<sup>2-</sup> → P) e a 265 nm atribuída a transferência de carga ligante-metal (O<sup>2-</sup> → W<sup>6+</sup>) essas duas bandas são típicas da estrutura primária dos heteropoliácidos de Keggin (DOS SANTOS *et al*, 2010; VIJAYAKUMAR e RAO, 2011; SCROCCARO *et al*, 2012)



## **CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO**

#### **4.1. CARACTERIZAÇÃO QUÍMICA, FÍSICO – QUÍMICA E ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DA BORRA ÁCIDA DO ÓLEO DE PALMA**

## 4.0. RESULTADOS

### 4.1.1. Análise da composição química da cadeia graxa

A análise da composição da cadeia graxa foi obtida mediante a conversão dos ácidos graxos livres, tri, di e monoglicerídeos presentes na borra ácida de palma em seus respectivos ésteres metílicos. A identificação foi realizada por cromatografia em fase gasosa de alta resolução com auxílio de padrões comerciais utilizando coluna polar. A quantificação foi realizada pelo método de normalização de área (% A) de acordo com a tabela 4. Foram identificados como principais componentes um total de seis ácidos graxos, sendo 4 saturados e 2 insaturados, com predominância dos ácidos palmítico e oleico o que estão de acordo com os resultados observados por Nascimento *et al*,(2010); Aranda *et al*, (2008) e Chonkhong *et al*, (2009). Dados da literatura mostram certas variações nos teores de ácidos graxos de borra ácida do óleo de palma, especialmente dos ácidos cáprico, caprílico, capróico, láurico, mirístico e araquídico (BALBO, 1990; GIOILLI *et al*, 1994). Os resultados da quantificação da composição dos ácidos graxos da borra de palma são próximos aos dos ácidos graxos presentes no óleo de palma.

**Tabela 2. Composição de ácidos graxos da borra ácida de palma.**

Ácidos graxos	Borra de palma	Borra de palma*	Borra de palma**	Borra de palma***	Óleo de palma****
C12:0 láurico	0,775	2,0	1,2	0,0	< 0,4
C14:0 mirístico		1,5	0,9	1,0	1,0
C16:0 palmítico	39,60	42,0	46,4	45,6	35-47
C18:0 esteárico	7,4946	5,0	0,0	3,8	3,5-6,5
C18:1 oléico	34,39	41,0	41,2	33,3	36-47
C18:2 linoléico	7,542	10,0	11,1	7,7	6,5-15
C20:0 araquídico	2,924	0,0	0,0	0,3	< 1,0
MMM (g/mol)	805,98				

\*Nascimento *et al*, 2010, \*\*Aranda *et al*, 2008, \*\*\* Chonkhong *et al*, 2009; \*\*\*\*Agropalma ([www.agropalma.com.br](http://www.agropalma.com.br))

A composição percentual (% A) foi obtida pela somatória dos percentuais de áreas dos ésteres metílicos (MMM) de acordo com a equação 1, anteriormente citadas.

$$MMM = \sum (0,775) \times (PM\ C12:0) + (39,60) \times (PM\ C16:0) + (7,4946) \times (PM\ C18:0) + (PM\ C18:1) \times (34,39) + (7,542) \times (PM18,2) \times (2,9924) + (2,924) \times (PM\ C20:0) / (\sum (91,98\ \%)) = 269,99$$

Os resultados quantitativos obtidos na tabela 4 permitiram identificar os principais ácidos graxos presentes na borra ácida, sendo analisados 91,98 %. Assim foi possível determinar um peso molecular médio de 269,99 g/mol para a borra ácida de palma.

#### 4.1.2. Caracterização físico-química

A tabela 5 apresenta os parâmetros físico-químicos obtidos para a borra ácida de palma.

**Tabela 3. Caracterização físico-química da borra ácida de palma.**

Teste físico-químico	Borra de palma	Óleo de palma
Acidez (mg KOH/g)	82,56±1	11,23±0,39
Acido graxo (% em acido oléico)	155,0 ±0,2	22,3 ±0,05
Índice de peróxido (meq/Kg de óleo)	1,42±0,5	≥ 1,0
Índice de saponificação (mg KOH/g)	223,7±1.8	155,86±1,31
Insaponificável (%)	5,45 ±0,01	5,98
Ponto de fusão (°C)	44,7±0,8	8,0
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	0,912	0,9118±0,02
Índice de Iodo (g I <sub>2</sub> /100g)	40,5 ±0,07	55-56
Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	50 °C (17,83±0,5) 60 °C(13,39 ±0,3) 70 °C (10,40±0,6)	40 °C (23,03)

\*Fonte: [www.agropalma.com.br](http://www.agropalma.com.br)

De acordo com Checci (2003), o índice de peróxido é um dos métodos mais utilizado para medir o estado de oxidação de óleos e gorduras. Estes não devem ultrapassar o valor de 10 meq/1000 g de amostra, o qual indica uma baixa possibilidade de deterioração oxidativa. (MALACRIDA, 2003). Para a borra ácida, o valor de  $1,451,42 \pm 0,5$  meq/ 1000 g de amostra foi considerado uma baixo valor. Esse valor ficou próximo quando comparados com o índice de peróxido do óleos de palma que fica menor ou igual a 1 meq/1000g de óleo.

Para o ponto de fusão, ao atingir a faixa de  $44,7 \pm 0,8$  °C, a borra ácida de óleo de palma iniciou seu processo de solidificação, Conforme Pedrosa (2009), gorduras e sebos bovinos apresentam elevados pontos de solidificação (40 a 49 °C). Essa faixa é considerando elevado quando comparado com óleos de palma que ficam em torno de 8 °C.

O índice de iodo da borra de palma foi de 40,5 g de  $I_2/100$  g da amostra, um valor abaixo da legislação esse valor não pode ultrapassa 135 g de  $I_2/100$  de amostra (DANTAS, 2002). Conforme Chierice (2001), o índice de iodo de óleos comerciais é de 86 g de  $I_2/100$  g, sendo para efeito de comparação, o índice de iodo de soja, que se encontra na faixa próxima do limite (131 g  $I_2/100$  g de amostra). Quando óleos e gordura apresentam elevados índices de iodo a produção de biodiesel, a partir desses óleos, elava a formação inaceitável de carburetos, devido à tendência à forma deposito de carbonos. Esse valor ficou próximo quando comprado com o índice de iodo do óleo de palma.

O índice de saponificação para a borra de palma foi bem elevado  $223,7 \pm 1,8$ , acima do valor encontrado para o óleo de palma 155,6 , sendo um bom indicativo de gorduras com baixo peso molecular. Diferente para o índice de óleos de palma que ficou abaixo de 200, um indicativo de óleos insaturadas ou com elevado peso molecular. Outro inconveniente é que quanto maior o índice de saponificação, maior a quantidade de catalisador utilizado na conversão de biodiesel a partir de materiais graxos (PEDROSA, 2009). De acordo com Pedrosa, além disso, para que o biodiesel seja de boa qualidade é importante que no fim do processo ele esteja livre de sabões. Vale ainda ressaltar que a presença desse produto no combustível tem conseqüências prejudiciais ao motor.

A borra de palma apresentou índice elevado 5,45 % de posto que ele deve se situar na faixa de 1 a 1,5 %, de acordo com Pedrosa (PEDROSA, 2009) Dessa forma, a fim de minimizar os elevados índices de insaponificável, o resíduo foi submetido a remoção de material insaponificável com solventes orgânico, de acordo com item 3.7 da metodologia,

e após esta etapa, o índice de material insaponificável passou de 5,45 para 1,5 %, permanecendo com o índice de próximo do limite permitido.

A tabela 5 mostra os resultados da análise de viscosidade da borra ácida obtida em 4 temperaturas (50, 60 e 70 °C). A viscosidade de óleos e gorduras geralmente são medidos a uma temperatura de 40 °C ou abaixo desse valor (37,8 °C) (COSTA, 2006). No caso da borra, esse valor está próximo do ponto de fusão (ponto de solidificação da borra) impossibilitando, qualquer tentativa de análise a essa temperatura. Com relação ao fator temperatura, foi observado um decréscimo na viscosidade da borra ácida com o aumento da temperatura de 50 para 80 °C (tabela 5), em concordância como o estudo de Castro (1990), que afirma que a viscosidade do óleo de babaçu decresceu consideravelmente a altas temperaturas. Segundo Moreto e Fett (1998) a viscosidade aumenta com o comprimento das cadeias dos ácidos graxos dos triacilglicerídeos e diminui quando aumenta a insaturação. Costa (2006) constatou que os óleos que contêm ácidos graxos de baixo peso molecular são ligeiramente menos viscosos que aqueles de alto peso molecular.

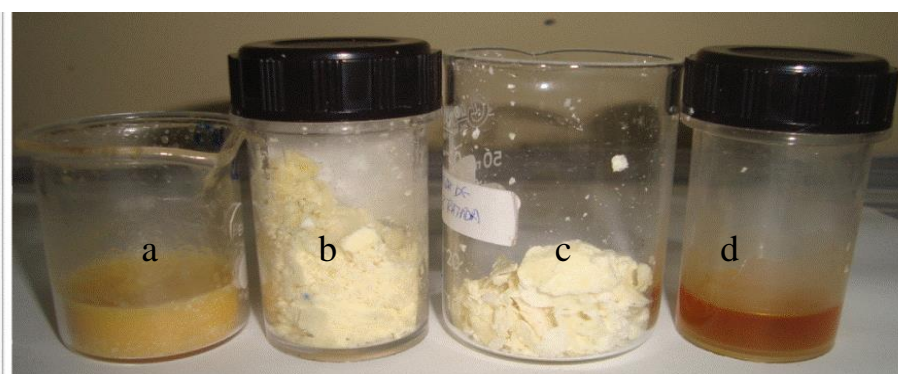
Já os elevados índices de acidez (> 79 mg KOH/g) e ácido graxos (> 154 % em relação ao ácido oléico), inviabilizariam a conversão da borra de palma a biocombustível pela rota de transesterificação alcalina, sendo proposto neste caso a esterificação via catálise ácida. Desse modo, as amostras foram, então, submetidas a vários testes catalíticos pela esterificação ácida homogênea e heterogênea.

#### **4.1.3. Extração do material insaponificável**

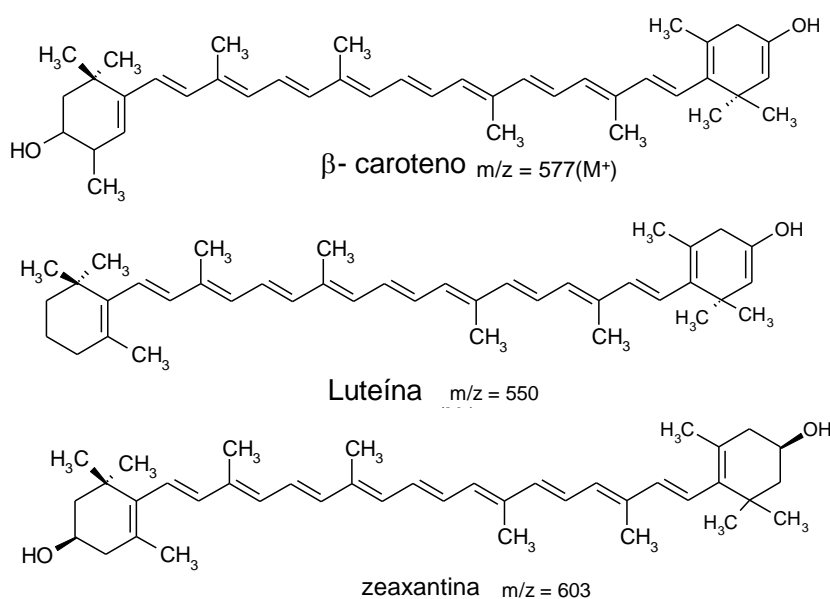
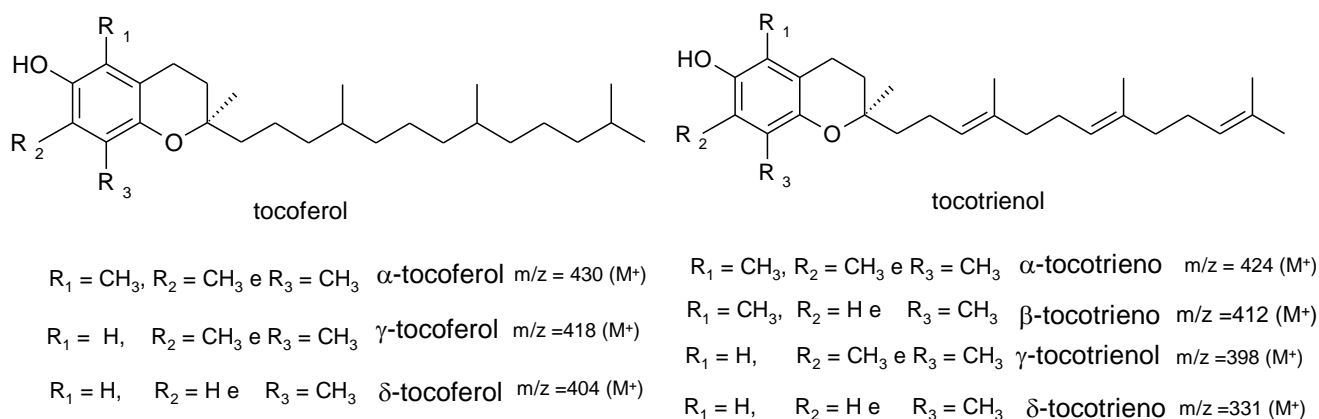
O óleo de palma é constituído em mais de 90 % de triglicerídeos, 5,3 -7,7 % de diglicerídeos, 0,21-34 % de monoglicerídeos e em sua minoria 1% de material insaponificável ou pigmentos como carotenos, tocoferóis, tocotrienóis, esteróides e esqualeno (LAU *et al*, 2005). Como a borra de palma é um subproduto obtido do óleo cru de palma, foi sugerido que no processo de neutralização do óleo na remoção de ácidos graxos, parte desses pigmentos também são encontrados na borra ácida de óleo de palma.

A remoção do material insaponificável da borra ácida obteve um rendimento de 90 % m/m sendo evidenciado por uma borra de coloração bem branca (figura 10b e 10c). Por outro lado, a pigmentação avermelhada (figura 10d), característica de material insaponificável, sugeriu a presença de carotenóides (provitamina E) na borra (PUAH *et al*, 2007; LAU *et al*, 2005; NG *et al*, 2004), principal componente de insaponificável no óleo de palma. Utilizando a técnica de LC/MS (modo positivo), foram identificados os compostos  $\alpha,\gamma$  e  $\delta$ - tocoferol, com m/z 430, 418 e 404 respectivamente;  $\alpha, \gamma, \beta$  e  $\delta$ -tocotrienol com m/z 424, 412, 398 e

331 respectivamente,  $\beta$ -caroteno, luteína e zeaxantina, tendo como íons majoritários:  $m/z$  577,  $m/z$  550 e  $m/z$  603, respectivamente. Puah e colaboradores identificaram varias classes de tocoferol e tocotrienol presente no óleo de palma. Lau *et al*, (2005) identificou  $\beta$ -caroteno, luteína e zeaxantina no óleo de palma utilizando técnica de CG-MS com detector de chama de ionização, já Strohschein *et al*, (1999) identificou isômeros de tocotrienol em óleo de palma utilizando a técnica de HPLS-MS e HPLC-NMR acoplados.



**Figura 10. Processo de extração do material insaponificável da borra ácida de óleo palma (a) borra ácida de óleo de palma com material insaponificável; (b) e (c) borra ácida de óleo palma sem material insaponificável e (d) material insaponificável.**



**Figura 11. Estruturas dos compostos separados da material insaponificável da borra de palma por LC-APCI-MS.**

#### 4.1.4. Teste catalítico por catálise ácida homogênea com metanol

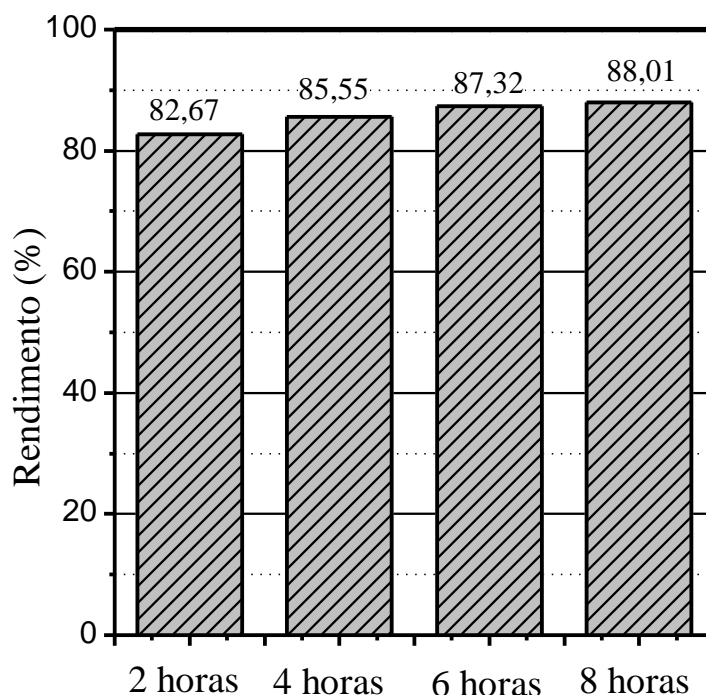
No início dos estudos com a borra ácida de óleo de palma os testes catalíticos foram realizados com catalisador homogêneo utilizando HCl, com diferentes concentrações de 0,125 a 1,0 mol.L<sup>-1</sup>. O melhor resultado obtido foi quando

utilizou a concentração de 1,0 mol.L<sup>-1</sup> com rendimento > 80%. A partir desse resultado preliminar, foi realizado a esterificação da borra avaliando o tempo de reação com o catalisador HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>.

Na figura 12 é apresentado o resultado da conversão da borra ácida de palma em ésteres (produto de conversão), com o catalisador homogêneo HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup> e razão molar 1:30 borra/etanol a 100°C em diferentes tempos reacionais. A qualidade do biocombustível foi analisada pela densidade (massa específica) e cromatografia em camada delgada (CCD),



além de rendimento teórico. A CCD é uma técnica bastante simples que pode ser utilizada de forma qualitativa, mas bastante eficiente, para avaliar a conversão em ésteres. A análise por CCD foi utilizada como método preliminar de análise de conversão.

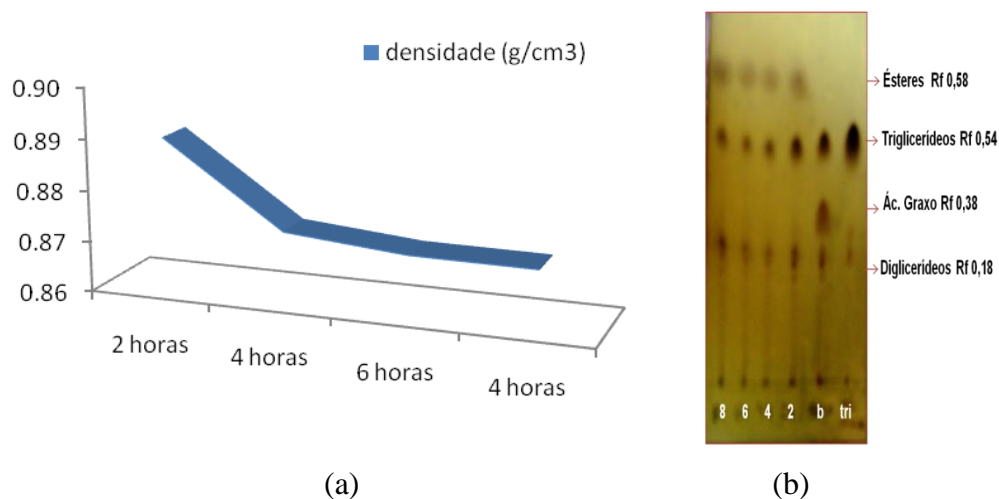


**Figura 12. Conversão da borra de palma com catalisador homogêneo HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> a 100 °C.**

Na conversão da borra palma, o melhor rendimento foi alcançado em 6 horas atingindo 87,01 %. O produto foi também avaliado por densidade (Figura 13a), não tendo muita diferença entre 6 e 8 horas de reações.

A densidade é um parâmetro importante na qualidade do biodiesel e pode ser diretamente relacionada com a pureza do produto obtido, assumindo que não ocorram possíveis interações entre o éster etílico e os glicerídeos (DMYTRYSHYN *et al*, 2004). Fatores como reação incompleta, apresentam mono, di e triglicerídeos remanescente, ou até mesmo glicerina, devido a purificação ineficiente, promovem aumento na densidade do biodiesel. Desta forma podemos associar essa propriedade física com o grau de pureza do biocombustível preparado (FROEHNER, 2007).

A presença de todos componentes foi identificada com base nos Rfs das manchas obtidas, comparando com os padrões: Monoglicerídeos 0,05 Rfs; Diglicerídeos 0,18 Rfs; ácido graxos 0,38; Triacilglicerídeos 0,45 e ésteres (bicomustíveis) 0,58.

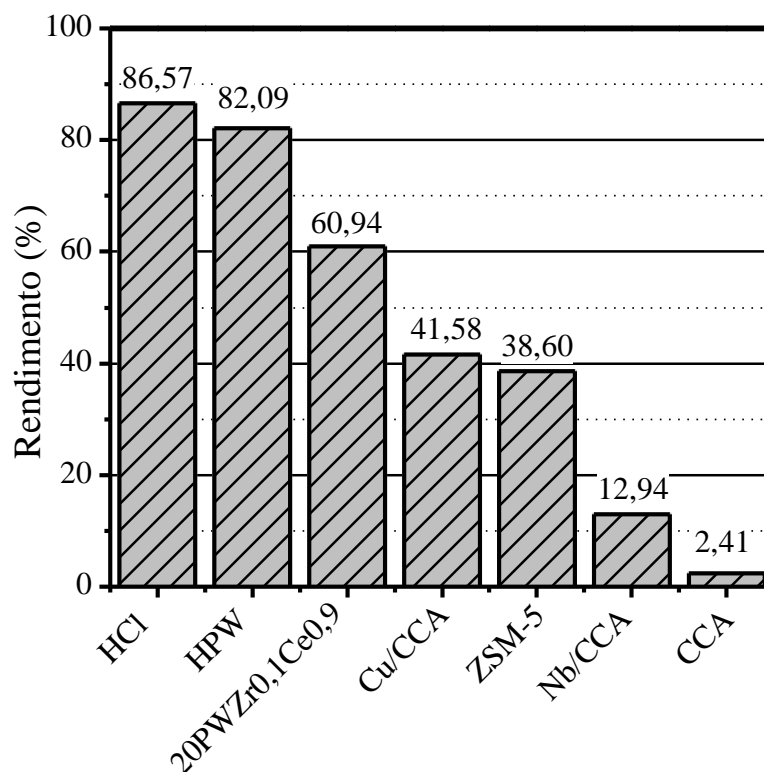


**Figura 13. (a) Densidade do biocombustível obtido da borra ácida (BAP) (b) Análise de CCD do produto de conversão da borra ácida de palma.**

#### 4.1.6. Teste catalítico por catálise ácida homogênea e heterogênea utilizando etanol

A reação de esterificação da borra ácida com etanol foi processada via catálise ácida homogênea e heterogênea. Em todos os testes foram utilizados razão molar 1:30 (borra:etanol) e 10% (m/m) de catalisador em relação à borra. O sistema foi mantido sob refluxo por 4 horas a 90 °C. O produto obtido foi lavado com água destilada, seco com sulfato de magnésio, centrifugado e analisado por cromatografia em camada delgada (CCD). A placa de CCD foi eluída em hexano/éter/ácido acético, revelada em ácido fosfomolibdico 20 % em etanol. As amostras aplicadas foram comparadas com a matéria-prima (borra ácida). Para o cálculo do rendimento do produto de conversão da borra ácida foi empregado a Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio, RMN <sup>1</sup>H.

O catalisador suportado, 20%HPW/Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> foi preparado pelo processo de impregnação aquosa com 20% de HPW em óxido misto Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> (suporte, em razão molar, preparado por sol-gel). Os catalisadores Cu/CCA e Nb/CCA foram impregnados também pelo processo aquoso, com cinza de casca de arroz amorfa com teor de 10 % de CuO e Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, respectivamente. Por último, a cinza de casca de arroz (CCA) contendo 95-98% de sílica foi submetido à calcinação de 1000 °C por 3 horas e posteriormente testada. O catalisador HPW foi adquirido comercialmente e após calcinação apresentou-se cristalino.

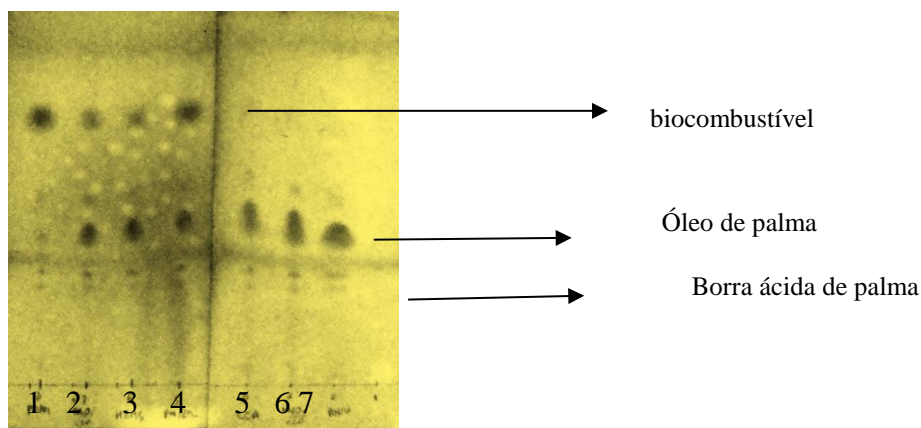


**Figura 14. Conversão da borra ácida de palma com catalisadores heterogêneos e homogêneo com razão molar álcool/ borra 1:30, temperatura de 100 °C e tempo reacional de 4 horas.**

Para fins de comparação a esterificação foi processada, em paralelo aos testes com os catalisadores sólidos, uma reação com o catalisador em fase líquida, sendo testado o ácido clorídrico (HCl 1,0 mol.L<sup>-1</sup>).

Os resultados obtidos dos testes catalíticos na esterificação da borra de palma com os catalisadores sólidos e HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup> estão representados na figura 14.

Os catalisadores que apresentaram melhores conversões foram o HCl e o heteropoliácido HPW com rendimento de 87,36 e 82,09 %, respectivamente. Os catalisadores 20%HPW/Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> e Cu/CCA apresentaram uma conversão intermediária, diferentemente dos catalisadores Nb/CCA e CCA que apresentaram baixos rendimentos. Quando comparado os rendimentos com a análise de CCD (Figura 14), pôde-se verificar que apenas os catalisadores HPW, Cu/CCA; ZSM-5 e 20%HPW/Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub> apresentaram Rfs característico de biodiesel (Rfs = 0,58).



**Figura 15. Análise de CCD dos produtos de conversão: (1) HPW; (2) ZSM-5; (3) 20HPW Zr<sub>0,1</sub>Ce<sub>0,9</sub>O<sub>2</sub>; (4) CCA; (5); Nb/CCA (6) e BAP (7).**

Por outro lado, o elevado rendimento com o uso do heteropoliácido (HPW), próximo àquele empregado com o catalisador HCl 1 mol L<sup>-1</sup>, levou à uma maior investigação do mesmo, já que o uso do HPW na esterificação frente ao catalisador homogêneo poderia diminuir o risco de corrosão, observado com o uso de catalisadores ácidos homogêneos (HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e HF). A substituição do ácido 12-tungstofosfórico ou heteropoliácido de Keggin (HPW) é justificada devido à presença de sítios ácidos de Brønsted favoráveis ao processamento da reação de esterificação da borra de palma.

De acordo com Devassy *et al* (DEVASSY *et al*, 2005), o uso dos heteropoliácidos como catalisadores sólidos em reações em fase líquidas apresenta certa limitação, justificada pela sua baixa área superficial (1-10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) e elevada solubilidade em solventes orgânicos. A dispersão de HPW em matrizes sólidas com elevada áreas de superfícies tem sido um artifício bastante utilizados para aumenta a estabilidade frente a solventes orgânicos, tornando-o assim um catalisador mais eficiente na catálise heterogênea. Corma *et al*, (1997) têm mostrado que o seu potencial de conversão de HPW aumenta quando suportado em materiais com alta área superficial, podendo mesmo ser utilizados várias vezes, e diminuindo, portanto, o descarte ou a formação de resíduos (CORMA *et al*, 1997).

Desta foram, foi feito um planejamento para impregnar nas matrizes sólidas de zircônia e caulim, o heteropoliácido nas concentrações de 20, 40 e 60 % em peso. No caso do caulim, foi realizada a impregnação do HPW em caulim *flint* da Amazônia, que corresponde a um resíduo da indústria de caulim, sendo de baixo e/ou nenhum valor agregado, com fonte de sílica (SiO<sub>2</sub>) e alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), na tentativa de aumenta a área e estabilidade do HPW.

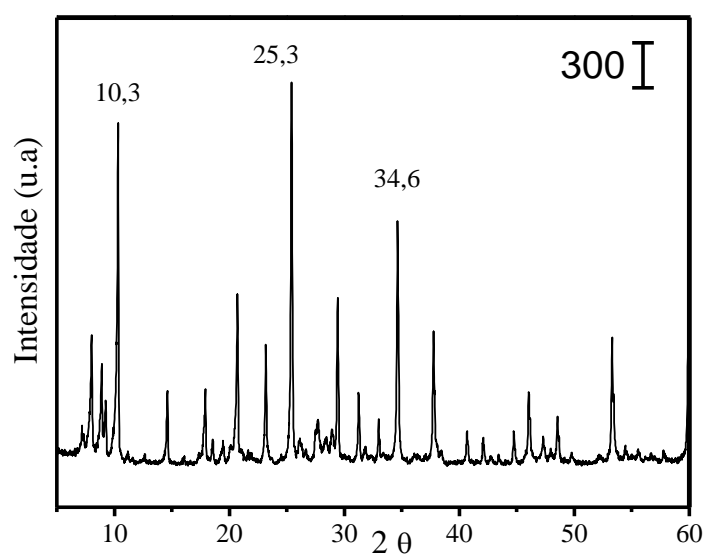
Os testes dos catalisadores HPW impregnados com teores (20, 40 e 60 %) em caulim *flint*, foram primeiramente testados na esterificação do ácido oléico, um ácido graxo modelo e posteriormente os mesmo catalisadores foram testados na borra ácida de palma (BAP).

#### **4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES HPW SUPORTADO EM CAULIM CENTURY E *FLINT***

## 4.2. Caracterização dos Catalisadores

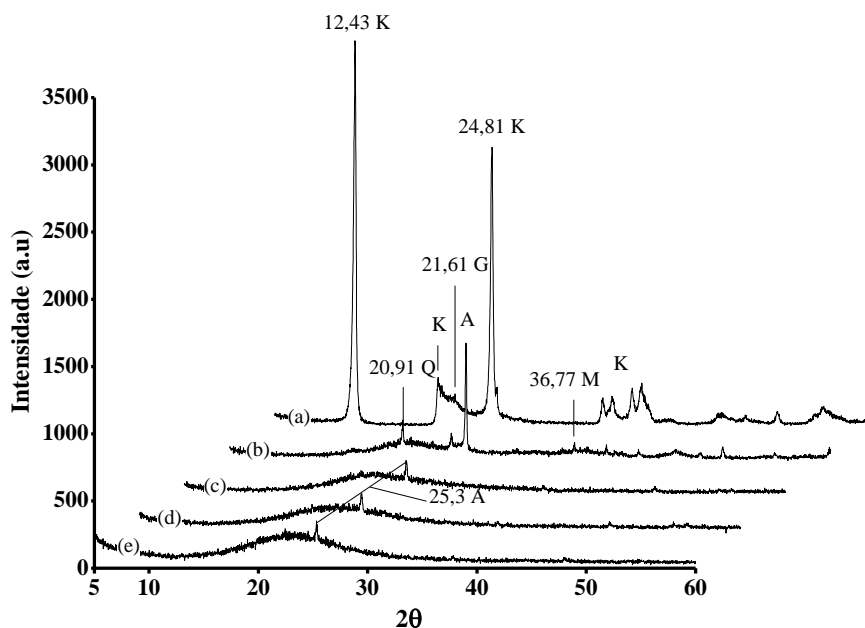
### 4.2.1. Espectro de raios-X do heteropoliácido (HPW) e caulins (*flint* e *Century*).

A posição e a intensidade das principais reflexões característico do HPW estão concentrados em  $2\theta = 10,3$ ;  $25,3$  e  $34,6^\circ$  de acordo com a figura 16 (CALIMAN *et al*, 2005, DIAS *et al*, 2003, OLIVEIRA *et al*, 2010).



**Figura 16. Difração de raios-X do HPW puro**

A figura 17 são apresentados os espectros de raios-x do (a) caulim *flint* (KF), metacaulim *flint* (MF) e metacaulim *flint* com tratamento ácido (MFS), (b) caulim *century* (KC) metacaulim *century* tratado com ácido (MCS) .



**Figura 17. Difração de raios-X: (a) caulim *flint* não calcinado (b) caulim century não calcinado, (c) metacaulim *flint* calcinado, (d) metacaulim *flint* com tratamento ácido e (e) metacaulim century com tratamento ácido.**

A amostra de caulim *flint* (KF) apresentou principalmente o mineral caulinita ( $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ ), cujos principais reflexões situam-se em  $2\theta = 12,43^\circ$  e  $24,81^\circ$  (Figura 17a). As reflexões em  $2\theta = 26,26^\circ$  e  $36,77^\circ$  na amostra de caulim century são características dos minerais quartzo e mica, respectivamente (Figura 17b), sendo que a reflexão em  $2\theta = 21,61^\circ$ , indicativa da existência do mineral goethita,  $\text{FeO}(\text{OH})$ , foi observada unicamente na amostra do caulim *flint* (Figura 17a).

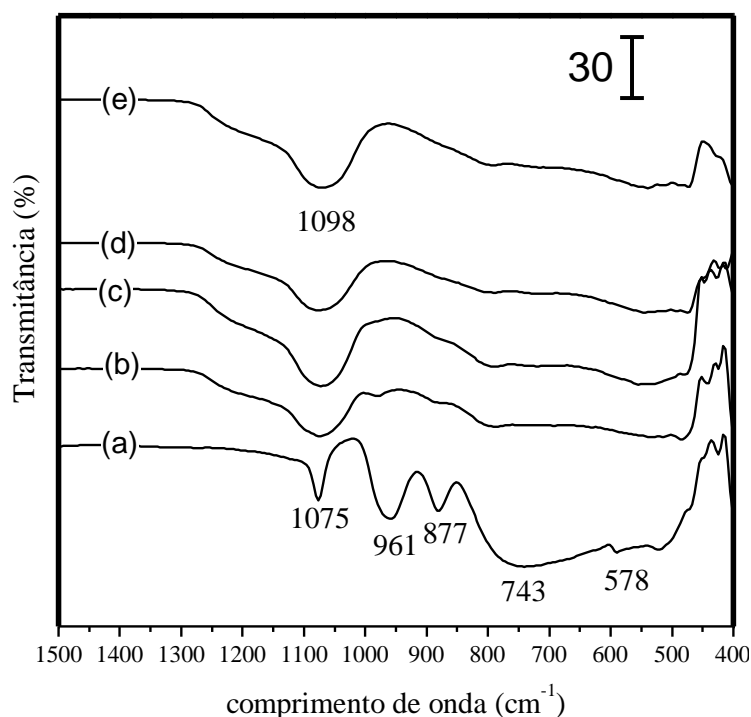
Após o tratamento térmico em  $960^\circ\text{C}$  e com ácido sulfúrico, os espectros de ambas as amostras de caulim (*flint* e century) apresentaram uma forma amorfa com apenas uma única reflexão em  $2\theta = 25,3$ , característica do mineral anatásio ( $\text{TiO}_2$ ) comumente encontrado como acessório nos caulins da região do Capim (GRIM *et al*, 1962), assim como em outros caulins (SOUSA, 1995).

#### **4.2.2. Espectro de FTIR do HPW suportados em metacaulim century (MCS).**

As amostras foram analisadas por FTIR para confirmar a presença do ânion de Keggin suportado em metacaulins. A estrutura do  $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$  (HPW) para esta classe de heteropoliácido é constituída por um tetraedro de  $\text{PO}_4$  cercado por quatro grupos formados por octaedros de  $\text{W}_3\text{O}_{13}$ . Estes grupos são ligados a cada um por oxigênio (POPE, 1983), este arranjo dá origem a quatro tipos de absorção de oxigênio entre  $1200$  a  $700\text{ cm}^{-1}$ , sendo destacada uma região de impressão digital para este composto. A figura 18 mostra o HPW



suportado com diferentes teores (20, 40 e 60 % m/m) preparado em solução de HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>.



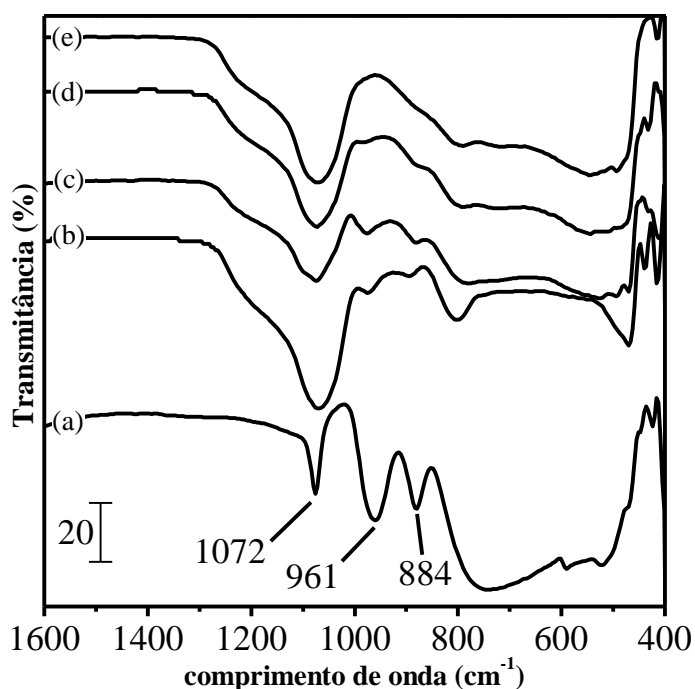
**Figura 18.** Espectro de FTIR: (a) HPW puro; (b) 60 % em peso de HPW suportado em metacaulim century (PW(60)MCS); (c) 40% em peso de HPW suportado em metacaulim century (PW(40)MCS); 20% em peso de HPW suportado em metacaulim century (PW(20)MCS) e (e) Metacaulim century com tratamento ácido (MCS).

Nos compósitos obtidos do heteropoliácido HPW suportado em metacaulim (HPW/MC) figura 20 não se pode concluir se houve a impregnação, pois as bandas de vibrações características apresentadas pelo HPW ( $\nu$  1081 cm<sup>-1</sup> (P-O),  $\nu$  982 cm<sup>-1</sup> (W=O<sub>t</sub>),  $\nu_{as}$  893 cm<sup>-1</sup> (W-O<sub>c</sub>-W)), apareceram com poucas intensidades nos espectros como pode ser visto na figura 20b. Estes resultados mostram que o método usado para preparar esse tipo de catalisador, por impregnação e meio ácido 0,1 mol.L<sup>-1</sup>, não foi eficiente para suporta o HPW no metacaulim century.

Com base nos resultados do FTIR, foi realizado um estudo da influência dos solventes água e acetonitrila na estabilidade dos catalisadores PW(x)MFS e PW(x)MCS, por meio das técnicas de FTIR, DRX e FRX. Inicialmente foram realizados testes com as amostras suportadas com 20% de HPW em metacaulim century, PW(20)MCS.

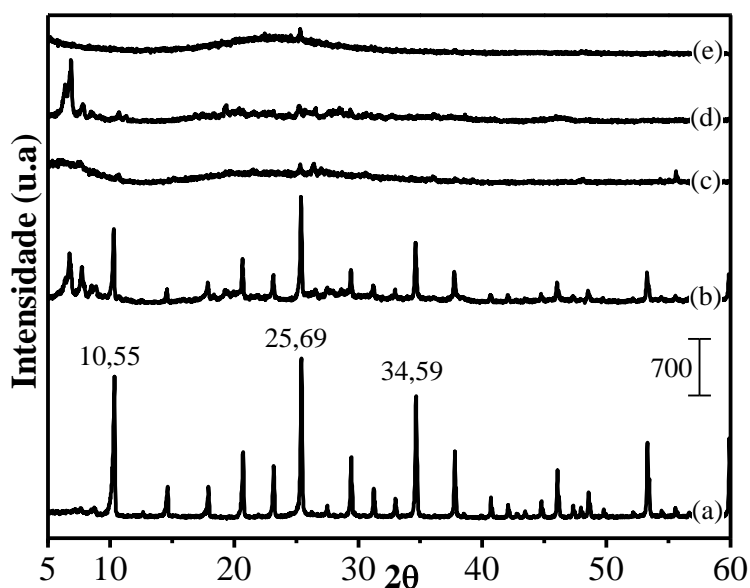
#### 4.2.3. Espectro de FTIR do HPW (20 % em massa) suportado em metaculim century (MCS) com diferentes solventes.

Um estudo da influência dos solventes água e acetonitrila na estabilidade dos catalisadores PW(x)MFS e PW(x)MCS foi realizado por meio das técnicas de FTIR, DRX e FRX. A Figura 19 mostra a análise de FTIR com as amostras suportadas com 20% de HPW em metaculim century, PW(20)MCS preparados em HCl 0,1 e 0,5 mol. L<sup>-1</sup> Foram incluídos os espectros de HPW e metaculim (MCS), isolados, para a confirmação do íon de keggin no suporte impregnado em metaculim century com solução de ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup> (PW20MCS0,1) e (e) metaculim century (MCS).



**Figura 19.** Espectro de raio-x do HPW suportado em metaculim century (MC) com diferentes soluções: (a) HPW puro (b) 20% em peso de HPW impregnado em metaculim century com acetonitrila (PW20MCSA); 20% em peso de HPW impregnado em metaculim century com solução ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> (PW20MCS0,5), 20% em massa de HPW

No metaculim century (MCS), a absorção em 1200 cm<sup>-1</sup>, está associada à ligação Si-O de uma sílica amorfa, em concordância com Zatta (ZATTA, 2010). Já no composto HPW(20)MCS as absorções que caracterizam o HPW impregnado no metaculim century se encontram em 961 e 884 cm<sup>-1</sup>, sendo observadas apenas quando se utilizou HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e acetonitrila como solventes. A absorção em 1072 cm<sup>-1</sup> do HPW foi sobreposta por 1200 cm<sup>-1</sup>, referente ao metaculim.



**Figura 20. Difração de raio-X do HPW 20 % em massa impregnado em metacaulim century com tratamento ácido em diferentes soluções: (a) HPW puro; (b) HPW suportado com ácido clorídrico 0,1 mol.L<sup>-1</sup>; (c) HPW suportado com acetonitrila; (d) HPW suportado com ácido clorídrico 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e (e) metacaulim century com tratamento ácido (MCS).**

Nos espectros de DRX de PW(20)MCS, em diferentes solventes (Figura 20b), foi possível observar o HPW na forma cristalina quando empregada uma solução aquosa HCl 0,1 mol.L<sup>-1</sup>. Porém, os resultados com as soluções de HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e acetonitrila, mostraram um HPW sob a forma amorfa, indicando possivelmente uma boa dispersão no suporte, sugerindo estar abaixo da monocamada do suporte.

#### **4.2.4. Composição química dos componentes do metacaulim (century e flint), HPW e HPW suportado no metacaulim com teor de 20 % em massa por FRX.**

Os resultados obtidos da composição química do HPW em metacaulim (century e flint) e com 20% de HPW suportados em metacaulim (century e flint) sem tratamento ácido e com tratamento ácido, impregnados com soluções aquosas ácidas (HCl 0,1 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) e acetonitrila estão apresentados na tabela 4.

O metacaulim century sem tratamento ácido (MC) apresenta 49,57 % de alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e 48,18 % de sílica (SiO<sub>2</sub>). O caulim flint a composição de sílica e alumina e semelhante ao do century com 41,34 e 44,35 % respectivamente. Em ambos os metacaulins (century e o flint) o tratamento ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 4 mol.L<sup>-1</sup>), apresenta uma maior porcentagem de sílica (SiO<sub>2</sub>) em relação a alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) devido ao processo de lixiviação quando

tratados com ácidos (Lenarda et al, 2007). O que torna esses suportes com propriedades mais ácidas (Sítios de Brönsted) de acordo com Perissinoto (PERSSINOTO et al, 1997).

Os resultados obtidos da composição química do HPW em metacaulim (*century* e *flint*) sem e com tratamento ácido, impregnados na presença das soluções aquosas (HCl 0,1 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) e em acetonitrila estão apresentados na tabela 4.

**Tabela 4. Composição química de HPW, dos suportes metacaulim *century* (MC) e *flint* (MF), e dos compósitos de HPW suportado no metacaulim, PW(20)MCSC0,1; PW(20)MKCSC0,5 HPW(20)MCSAC; PW(20)MFC0,1 e PW(20)MFSAC.**

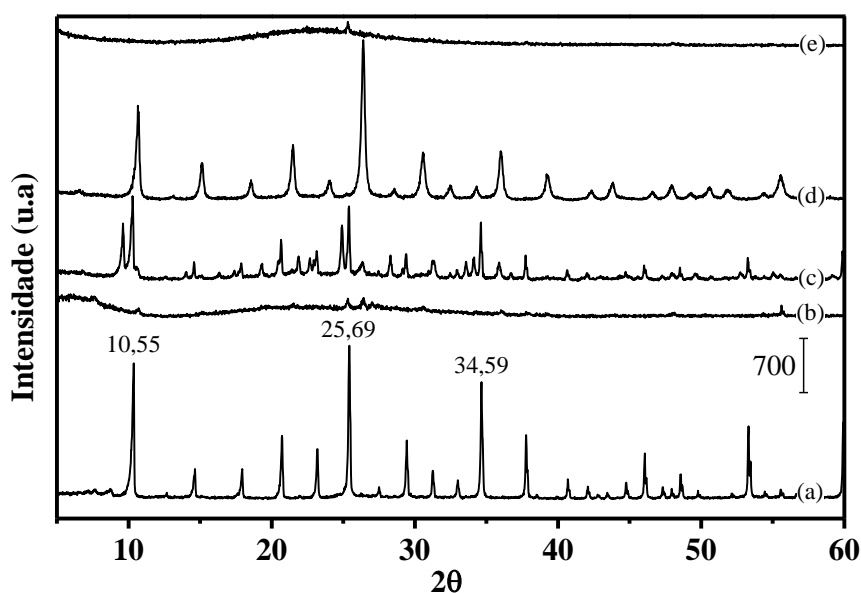
Catalisadores	SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	WO <sub>3</sub>	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SO <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub>	Si/Al
HPW	-	-	98,31	1,413	-	-	-	-	-
MKC	48,18	49,57	-	-	1,089	0,913	-	0,036	1,21
MKCS2	93,62	4,173	-	-	2,036	0,134	-	0,033	
MF	47,87	49,33			2,333	10,33			
MFS	84,53	8,118	-	-	6,091	0,529	0,379	0,336	12,58
PW(20)MC10,1	35,10	41,41	20,33	-	1,014	0,779	0,296	0,075	1,06
PW(20)MC10,5	25,66	46,594	15,57		1,071	0,870	0,195	0,045	0,901
PW(20)MFS	39,28	39,27	17,45	0,204	2,343	1,373	0,001	-	1,69
PW(20)MFSC10,1	36,14	8,092	20,83	-	6,868	0,700	0,471	0,899	5,57
HPW(20)MFSAC	54,45	5,750	22,34	-	6,079	-	0,362	0,714	11,58

O metacaulim *century* sem tratamento ácido (MC) apresentou 49,57 % de alumina e 48,18 % de sílica. A composição do caulim *flint* é semelhante ao do *century*, com 41,34 e 44,35 % respectivamente. Em ambos os metacaulins (*century* e o *flint*), há um aumento da porcentagem de sílica em relação a alumina, no tratamento com ácido (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2mol.L<sup>-1</sup>), justificado pelo processo de lixiviação de alumínio<sup>8</sup>. De acordo com Perissinoto, o processo torna esses suportes mais ácidos, aumentando seus sítios de Brönsted.<sup>12</sup> Na impregnação de MCS e MFS com soluções aquosas ácidas (HCl 0,1 e 0,5 mol.L<sup>-1</sup>) houve redução significativa na razão Si/Al do suporte, indo de 12,58 para 1,06 (Tabela 6), ao contrário da situação onde o HPW foi impregnado com acetonitrila, em que as razões Si/Al

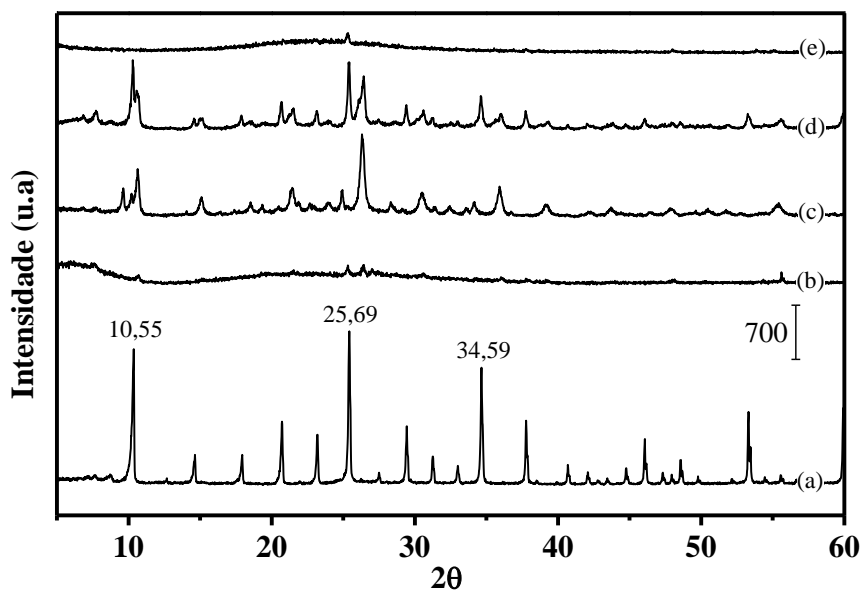
do suportes foram praticamente mantidas. Com base nos resultados da análise do efeito do solvente, os caulins foram impregnados com HPW nos teores de 20, 40 e 60 % em solução de acetonitrila, sendo que para o suporte com caulim *flint* foi avaliada a impregnação sem tratamento ácido (MF) e com tratamento ácido (MFS).

#### 4.2.5. Difração de raios-X do HPW impregnado em Caulim.

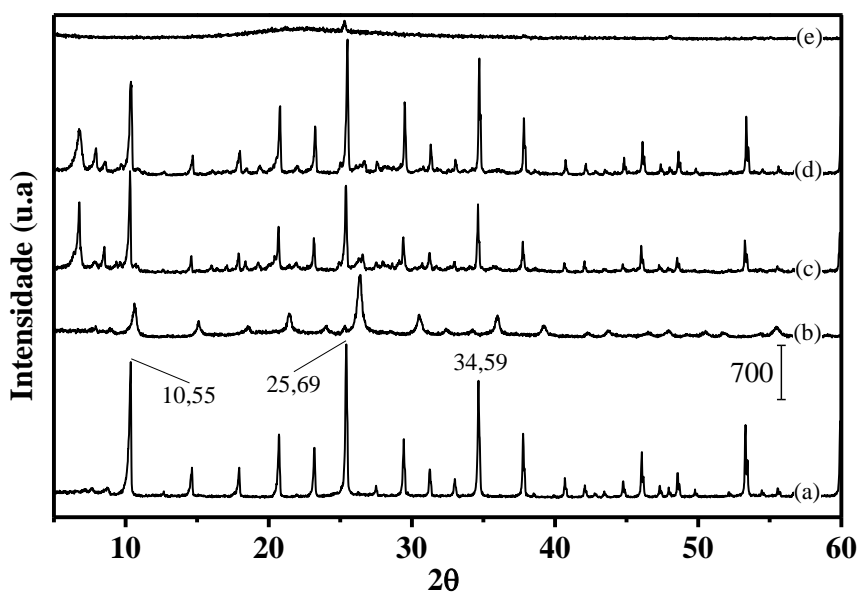
A figura 21 mostra a difração de DRX do HPW impregnado em caulim century com tratamento ácido PW(x)MCS, a figura 22 mostra o DRX do HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido PW(x)MFS e a figura 23 mostra o DRX do HPW impregnado em metacaulim *flint* sem tratamento ácido PW(x)MF, para x igual 20, 40 e 60 % em peso de HPW, além dos caulins (*flint* e *century*) e do HPW puro como referência. O objetivo inicial desse estudo foi confirmar se o HPW suportado no caulim (*century* e *flint*) se apresentaria sob fase cristalina e também avaliar preliminar e qualitativamente a capacidade de dispersão do heteropoliácido (HPW) nos suportes.



**Figura 21. Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim century com tratamento ácido PW(x)MCS: (a) HPW, (b) PW(20)MCS, (c) PW(40)MCS, (d) PW(60)MCS e (e) MCS.**



**Figura 22.** Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido PW(x)MFS: (a) HPW, (b) PW(20)MFS, (c)PW(40)MFS, (d) PW(60)MFS e (e) MFS.



**Figura 23.** Difração de raios-X do HPW impregnado em metacaulim *flint* sem tratamento ácido PW(x)MF: (a) HPW, (b) PW(20)MF, (c) PW(40)MF, (d) PW(60)MF e (e) MF.

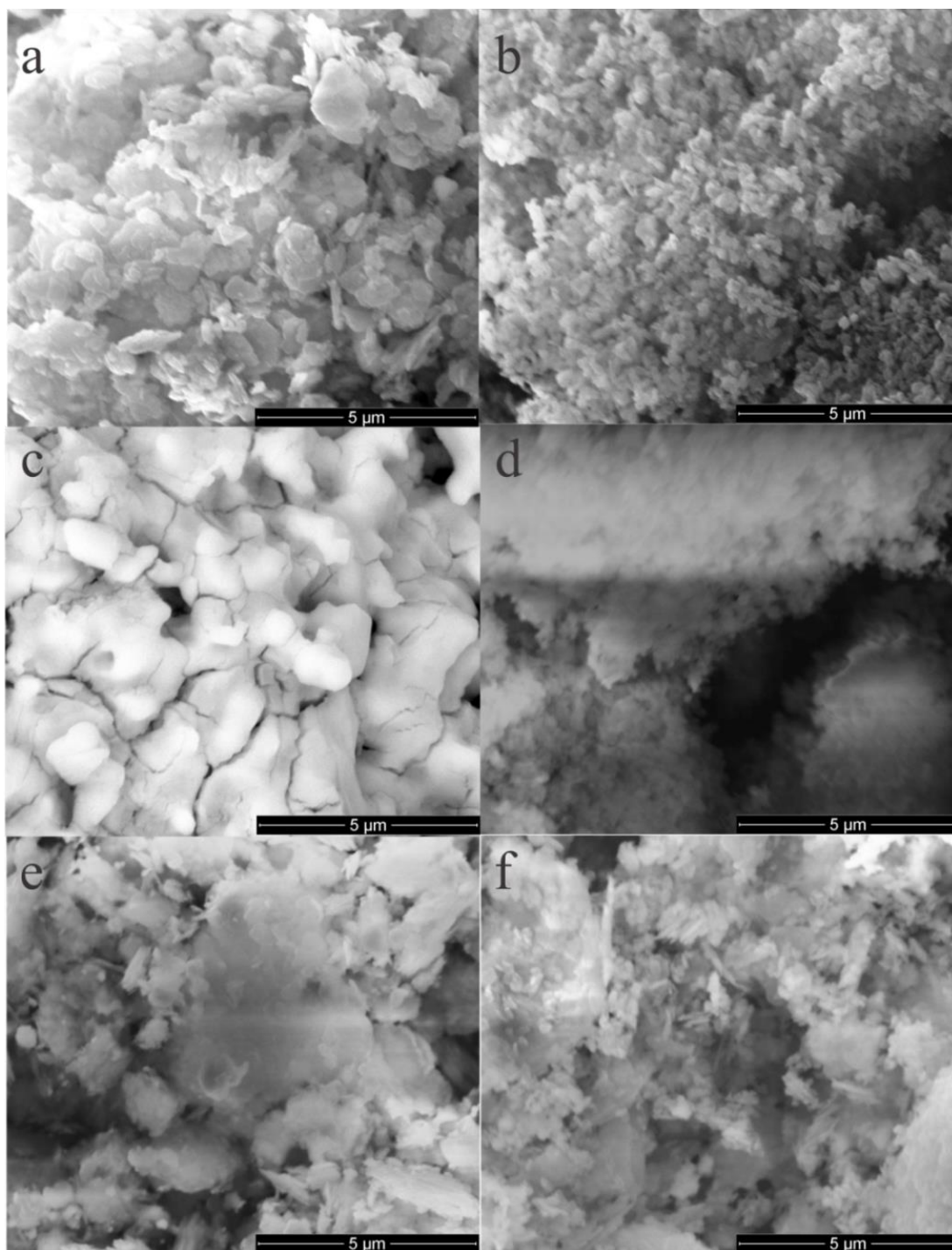
As reflexões a  $2\theta = 10,3, 25,3$  e  $34,6^\circ$  indicam a presença da fase cristalina de HPW de acordo com CALIMAN *et al.*, (2005), DIAS *et al.*, (2003) e OLIVEIRA *et al.*, (2007). O difratograma da figura 21 mostram que o HPW se encontra disperso no suporte na amostra de

HPW(20)MCS, à medida que o teor de HPW aumenta para 40 e 60 %, foram observadas as reflexões em  $2\theta = 10,3$  e  $25,3^\circ$ , evidenciando a presença da fase cristalina do HPW. Resultados semelhantes foram obtidos quando o HPW impregnados com metacaulins e *flint* com tratamento ácido (figuras 22). No entanto, para o HPW impregnado no metacaulim *flint* sem tratamento ácido (Figura 23) apresentados sob a mesma forma cristalina a partir do teor de 20 % em peso de HPW impregnados no suporte, sendo este resultado pode estar relacionado com a área de superfície baixa de metacaulim *flint* sem tratamento ácido (MF), perto de  $24 \text{ m}^2/\text{g}$  (NASCIMENTO *et al.*, 2010). Blasco *et al.*, (1998) chegaram a conclusões semelhantes, investigando a impregnação de HPW suportado em peneiras moleculares MCM41 tipo com área de superfície ( $1024 \text{ m}^2/\text{g}$ ) e de  $\text{SiO}_2$  sílica com uma área superficial ( $137 \text{ m}^2/\text{g}$ ) (BLASCO *et al.*, 1998).

#### 4.2.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A figura 24 mostra as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) da amostra de caulim *flint* com e sem tratamento ácido (figura 24a e 24b) e dos respectivos catalisadores preparados com HPW em acetonitrila (figura 24c), PW(x)MFS,  $x = 20\%$  m/m (figura 24d),  $40\%$  m/m (figura 24e) e  $60\%$  m/m (figura 24f), a fim de verificar a formação cristalina ou dispersão do HPW no metacaulim *flint* (MFS).

A micrografia de caulim *flint* (KF) (Figura 24a) foi formada principalmente por empilhamento de partículas com morfologia pseudo-hexagonal. O aspecto geral do metacaulim *flint* (MFS) (figura 24b) é de um aglomerado de partículas com superfícies rugosas, sem forma e com porosidade relacionada com os espaços entre esses aglomerados (PERSSINOTTO *et al.*, 1997). Por outro lado, todas as concentrações (20, 40 e 60 % em peso) de HPW se encontram bem dispersas na superfície do metacaulim *flint*, sendo que em teores acima de 20% em peso há uma maior tendência para aglomerados de cristais (CALIMAN *et al.*, 2005). Em PW(20)MFS (figura 24d), é possível observar uma rugosidade na superfície do suporte e uma distribuição de cristais com tamanhos diferentes, além da presença de espaços vazios entre eles. Já para PW(40)MFS (figura 24e) foi observado uma superfície lisa associada a alguns cristais achatados e poucos espaços vazios quando comparados com a amostra PW(20)MFS. A amostra PW(60)MFS (figura 24f), por sua vez, mostra a presença de aglomerados de cristais mais alongados e com uniformidade entre eles, em quantidade maior que aquela exibida pela amostra PW(20)MFS e com uma superfície de mais aglomerados de cristais finos em relação a amostra PW(40)MFS.



**Figura 24.** Microscopia eletrônica de Varredura do HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido: a) caulim *flint* (KF), b) metacaulim *flint* com tratamento ácido(MFS), c) HPW, d) PW(20)MFS, e) PW(40)MFS e f) PW(60)MFS.



#### 4.2.7. Caracterização texturais do catalisador e número de sítios ácidos por TPD de amônia

A tabela 5 mostra os resultados da área superficial do caulim *flint* (KF), metacaulim *flint* com tratamento ácido (MFS), do HPW e dos compósitos PW(x)MFS com 20, 40 e 60 % em peso de HPW.

**Tabela 5. Área superficial e número de sítios ácidos do caulim *flint*, metacaulim *flint*, HPW e catalisadores PW(x)MFS com x = 20, 40 e 60% em masa.**

	Área BET ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )	Densidade total de sítios ácido ( $\mu\text{mol NH}_3\text{.g}^{-1}$ )
KF	20	-
MFS	398,55	230,7
PW(20)MFS	294,64	429,70
PW(40)MFS	242,15	834,09
PW(60)MFS	52,91	855,39
HPW	6,613	967,37

O metacaulim *flint* com tratamento ácido (MFS) apresentou maior área superficial ( $398 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ ) em relação ao caulim de partida (KF)  $20 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ . De acordo com Lenarda *et al*, (2007) a lixiviação ácida de alumínio, magnésio e cátions de ferro a partir da camada octaédrica do metacaulim, promove aumento de superfície e porosidade. (NASCIMENTO *et al*, 2010, LERNADA *et al*, 2007; PERSINOTO *et al*, 1997; ZATTA, 2010). A área superficial para as amostra contendo 20, 40 e 60 % em massa de HPW em MFS é 294,64; 241,15 e  $52,91 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ , respectivamente. Visivelmente com o aumento da carga de HPW de 20-60 %, a área de superfície diminui drasticamente de  $294,64 - 52,91 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ , essa diminuição pode resultar principalmente do aumento de conteúdo do componente não poroso e de baixa área superficial ( $6,613 \text{ m}^2\text{.g}^{-1}$ ) do HPW o que está de acordo com os resultados de Kuang *et al*, (2003). (KUANG *et al*, 2003).

O aumento da acidez observado do metacaulim *flint* com tratamento ácido em relação ao caulim (KF), pode ser justificado pela desidroxilação da folha octaédrica do alumínio, presente no caulim, passa de hexacoordenada para penta e tetra coordenado, favorecendo a formação de sítios ácidos de Lewis (NASCIMENTO *et al*, 2010; LERNADA *et al*, 2007). De acordo com Zata, (2010), quanto maior a lixiviação do alumínio da rede, maior a presença

de sítios ácidos. Para o aumento da quantidade do HPW no suporte MFS foi observado um aumento considerável dos números de sítios ácidos. Neste resultado o catalisador PW(20)MFS apresentou quase o dobro de sítios ácido quando comparado com o suporte MFS.

**4.3. ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDO OLEICO UTILIZANDO HPW  
SUPPORTANDO EM METACALIM CENTURY E *FLINT* DA AMAZÔNIA**

#### 4.2.8. Ensaio catalítico via catálise ácida heterogênea com etanol utilizando HPW suportado em caulins

Os catalisadores heteropoliácido suportado em metacaulim century PW(x)MCS, metacaulim *flint* com tratamento ácido PW(x)MFS e metacaulim *flint* sem tratamento ácido PW(x)MF com  $x = 20, 40$  e  $60$  uma vez preparados, foram testados na esterificação do ácido oléico utilizando metanol na razão molar ácido oléico: álcool = 1:30 a  $100\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 2 horas. O rendimento em éster foi determinado a partir do índice de acidez do produto final (NASCIMENTO *et al*, 2011 e CARMO *et al*, 2008). A figura 25 apresenta os resultados obtidos da conversão do ácido oléico em oleato de etila na presença do catalisador, HPW e dos compósitos PW(x)MCS.

Foi observada uma baixa conversão na esterificação sem catalisador (5,01%) confirmando que esse tipo de reação se desenvolve muito lentamente na ausência de catalisador ácido (SOLOMONS, 2002). Semelhante comportamento foi observado empregando caulim century (MC) como catalisador a conversão chegou apenas a 11,13 %. Por outro lado, com HPW suportado em metacaulim century com tratamento ácido, PW(x)MCS, foi obtido uma boa conversão ( $> 63\%$ ), seguida de aumento gradativo à medida que vai se acrescentando HPW no suporte. Embora a atividade do catalisador HPW(60)MCS tenha se mostrado um pouco abaixo daquela apresentada quando do emprego de HPW sozinho, sendo que no primeiro caso, foi verificada a recuperação do catalisador após a reação de esterificação, o que não foi observado com o uso de HPW, o qual sugere ocorrer em meio homogêneo.

Resultados semelhantes foram observados para a esterificação do ácido oleico com os catalisadores HPW impregnado em metacaulim *flint* com tratamento ácido PW(x)MFS e metacaulim *flint* sem tratamento ácido PW(x)MF (figura 26). Ademais, após tratamento ácido, não houve muita diferença no rendimento dos ésteres, sendo observado também um aumento gradativo na conversão a oleato de etila com o aumento do teor de HPW no suporte.

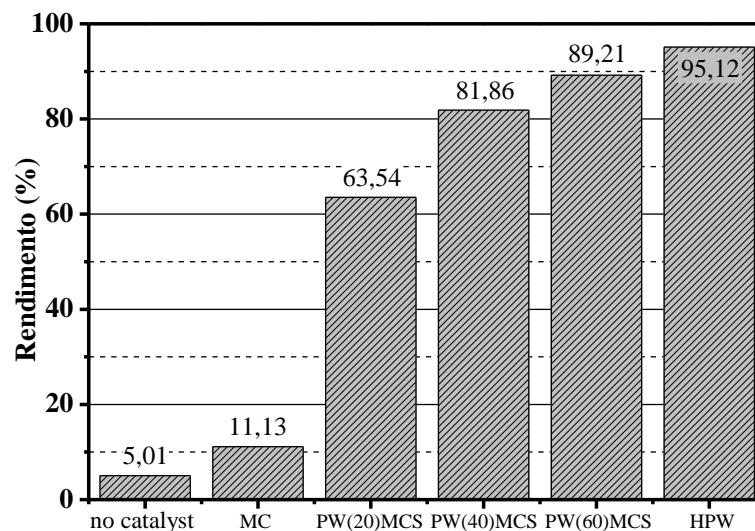


Figura 25. Conversão do ácido oléico utilizando os catalisadores MCS, HPW e dos compostos PW(x)MCS tratados com ácido sulfúrico.

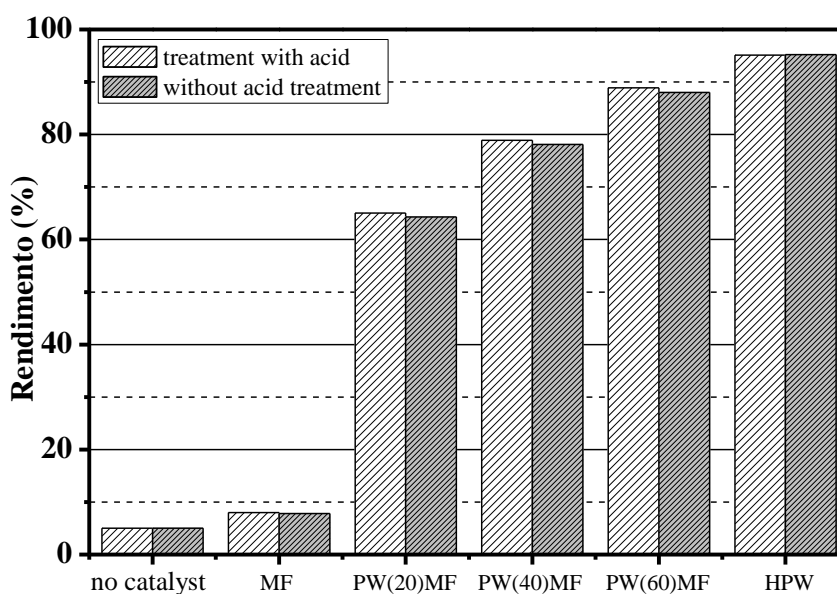
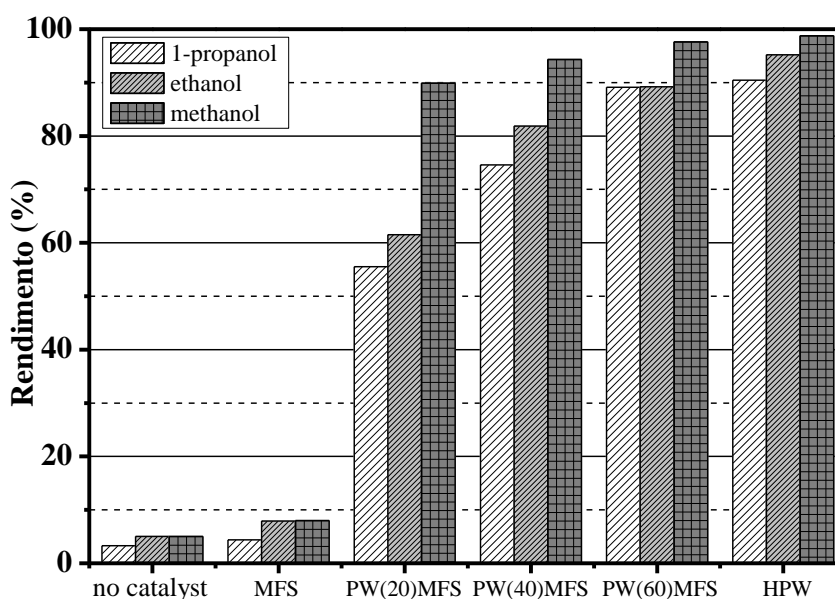


Figura 26. Conversão do ácido oléico utilizando os catalisadores MFS, MF, HPW e dos compostos, sem e com tratamento ácido PW(x)MF; PW(x)MFS respectivamente, sendo x = 20,40 e 60 % de HPW.

#### 4.2.9. Efeito do comprimento da cadeia do álcool na esterificação de ácido oleico

O efeito do comprimento da cadeia do álcool foi estudado com os catalisadores HPW impregnado em caulim *flint* com tratamento ácido, PW(x)MFS, x = 20, 40 e 60 % em massa, de acordo com a figura 27.

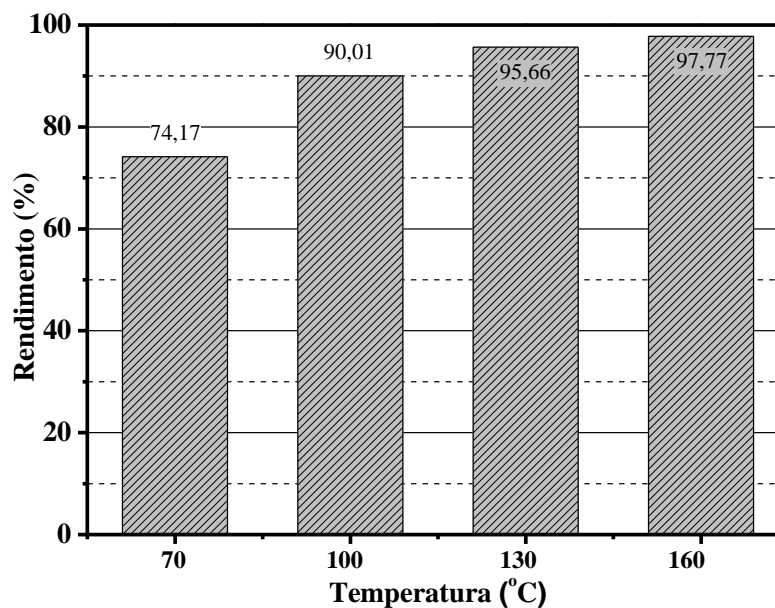
Os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou o metanol, especialmente na situação com teor de 20% de HPW no suporte, com aumento de 35,01 % (de 55,51 para 89,89%) no rendimento em relação ao álcool de maior cadeia, *i*-propanol, explicado pela nucleofilicidade do álcool, ou seja, o maior o número de átomos de carbono no *i*-propanol reduz a nucleofilicidade deste e como consequência diminui a taxa de conversão da esterificação (SOLOMONS *et al*, 2002; KIRUMAKKI *et al*, 2006). De fato, a figura 27 mostrou que as menores taxas de conversão foram observadas utilizando os catalisadores suportados com HPW na presença do álcool de cadeia mais longa. Vale ressaltar que esta tendência ocorreu para todos os teores de HPW no suporte.



**Figura 27** Efeito do comprimento da cadeia do álcool no processo de esterificação do ácido oleico com razão molar 1:30 sem catalisador e com os catalisadores metacaulim *flint* (MFS), HPW e PW(x)MFS com x = 20, 40 e 60 % em massa) em caulim *flint*.

#### 4.2.10. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oleico

Devido ao elevado rendimento de conversão (90 %) obtido com o catalisador PW(20)MFS utilizando metanol como álcool na esterificação de ácido oleico, foi priorizado o estudo do efeito da temperatura na reação com este catalisador.

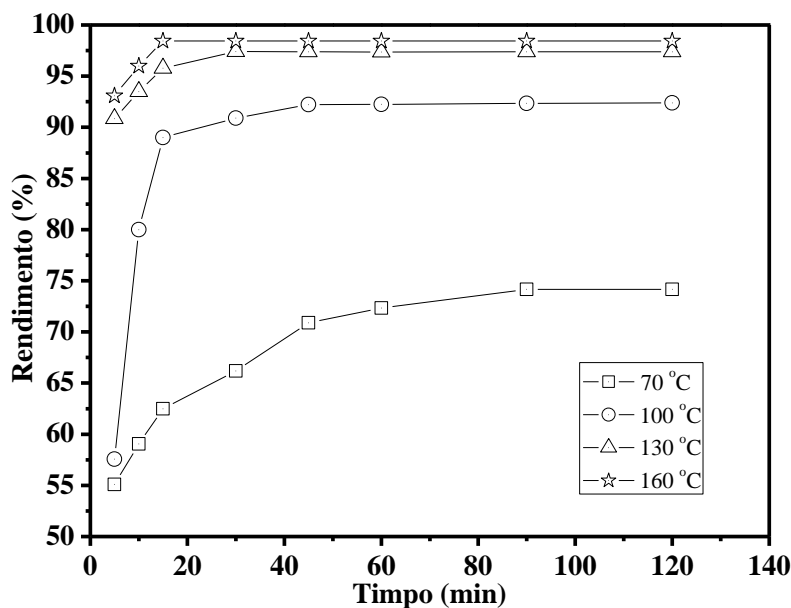


**Figura 28. Efeito da temperatura na esterificação do ácido oléico com metanol em razão molar 1:30 utilizando o catalisador PW(20)MFS.**

O comportamento normal para as reações catalisadas é que a conversão aumente com o aumento da temperatura. Usando uma razão molar de 1:30, o ácido oléico foi esterificado com metanol a 100, 130 e 160 °C, e os resultados foram consistente com o comportamento esperado. De fato, houve um aumento considerável da conversão, indo de 100° C para 160° C (90,01 a 97,77 %), não tendo muita diferença em 130 °C.

#### **4.2.11. Esterificação do ácido oléico em diferentes temperaturas utilizando o catalisador PW(20)MFS**

Baseado nos resultados obtidos a partir do estudo do efeito da temperatura da reação, foi avaliado também o efeito do tempo de reação na temperatura de 70, 100, 130 e 160 °C sob as mesmas condições (figura 29). Foi observada que a taxa de conversão atingiu um patamar em 90 minutos de reação na temperatura de 70 °C, chegando a uma conversão de 74,17 %. Em 100 °C e 130° C, alcançou uma conversão de 90,21 % e 97,21 %, em apenas 30 minutos, num período mais curto ainda (15 minutos) na temperatura mais elevada, 160 °C, atingindo um patamar de 98,43 % de conversão. Foi registrada pouca ou quase nenhuma diferença no rendimento nas temperaturas de 130 e 160 °C,

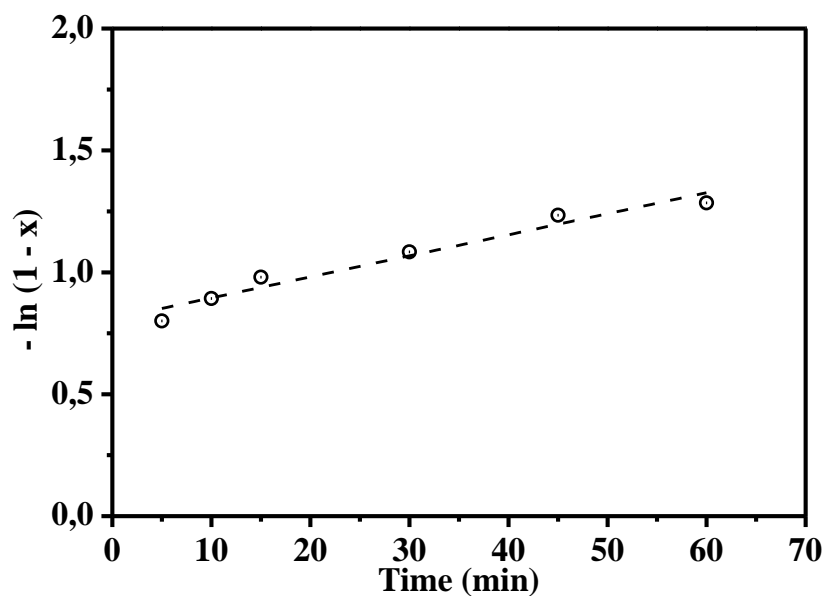


**Figura 29** Esterificação do ácido oléico em diferentes temperatura (70, 100, 130 e 160 °C) utilizando metanol e razão molar 1:30 com catalisador PW(20)MFS.

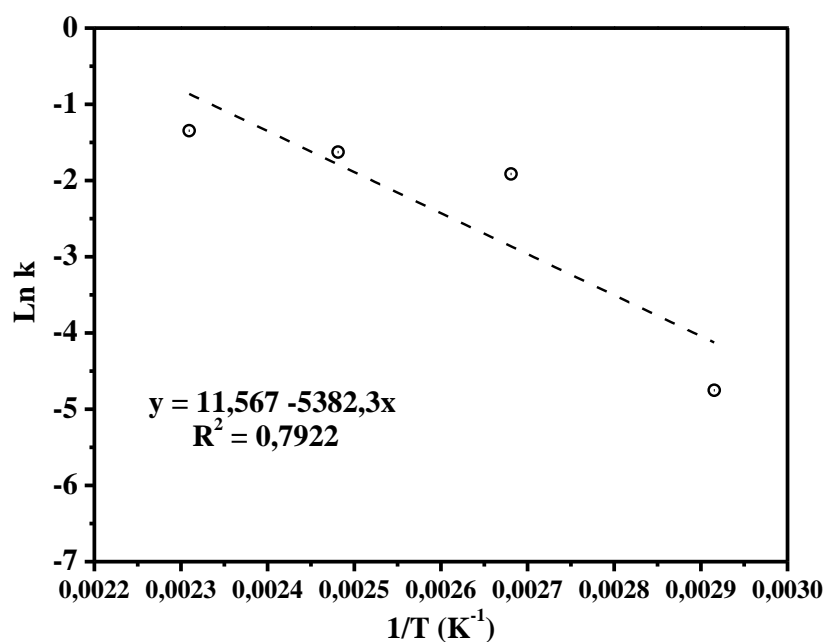
Nascimento *et al*, (2010); Gokulakrishnan *et al*, (2006); Carmo *et al*, (2009) e Kirumakki *et al*, (2005) recomendam a cinética de primeira ordem para a reação de esterificação com excesso de álcool. Sendo assim, foi feito o ajuste linear dos resultados para a equação de primeira ordem de acordo com a seguinte equação  $-\ln(1 - \text{rendimento}) = kt$ , como apresentado na figura 13, para reação a 70 °C. E a partir desses resultados foram obtidas a energia de ativação  $E_a$  e o fator de frequência da reação da esterificação do ácido oléico com metanol aplicando as definições de Arrhenius nas constantes cinéticas de primeira ordem de acordo com a figura 30.

A equação de Arrhenius relaciona a constante de velocidade de reação,  $k$ , com a temperatura (FLOGGER, 2002), sendo calculada pela seguinte equação:  $k = Ae^{(-E_a/RT)}$ , sendo  $k$  a constante cinética de primeira ordem dos gases (L/mol min),  $A$  o fator de frequência,  $E_a$  a energia de ativação (J/mol),  $R$  a constantes dos gases e  $T$  a temperatura absoluta.





**Figura 30.** Ajuste linear dos resultados da esterificação do ácido oléico com metanol a 70 °C com razão molar álcool: ácido 30:1, para a cinética de primeira ordem.

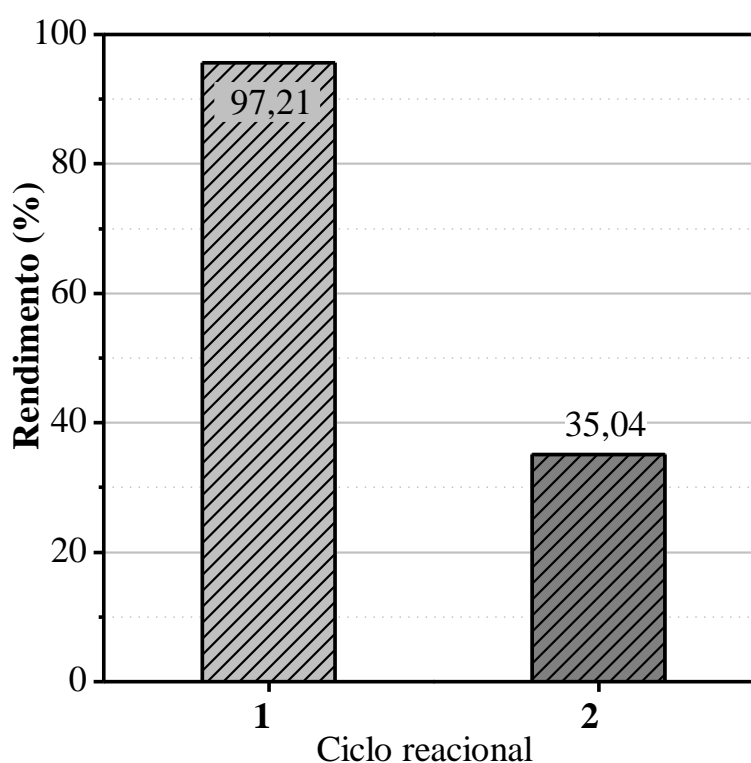


**Figura 31** Gráfico de Arrhenius  $\ln(k)$  versus  $1/T$ .

As constantes cinéticas obtidas, pelo ajuste linear do modelo cinético de primeira ordem, foram de 0,00863 a 70 °C, 0,14748 a 100 °C, 0,19671 a 130 °C e 0,26011 a 160 °C. A partir desses dados foi construído o gráfico  $\ln(k)$  versus  $1/T$  (figura 31) e obtida a energia de ativação  $E_a$  e o fator de frequência  $A$ , com valores de 44,75 kJ/mol e  $1,06 \times 10^{-5}$  L/mol·min respectivamente.

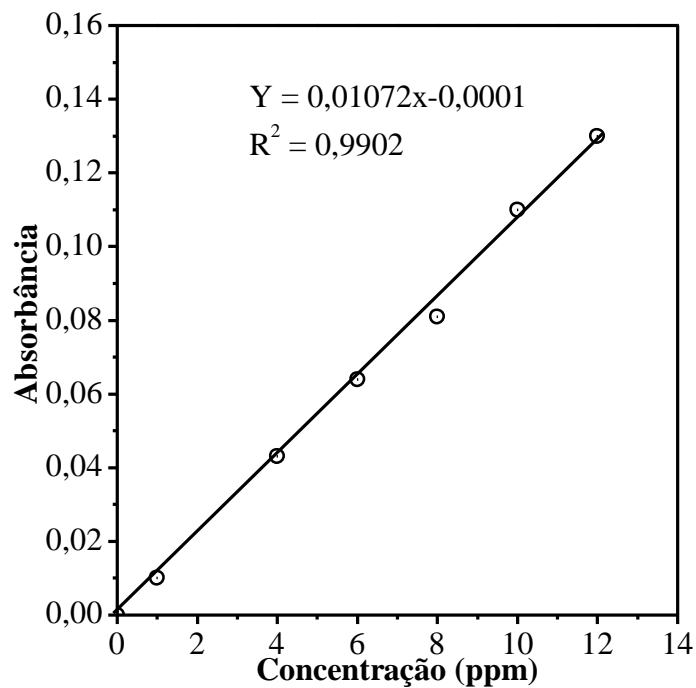
#### 4.2.12. Estudo da reutilização e da lixiviação da fase ativa do catalisador

A figura 32 mostra a primeira reação de esterificação do ácido oléico com o catalisador PW(20) MFS teve um desempenho melhor do que o segundo esterificação com o mesmo catalisador sob a mesma condições de reação, a 130 °C durante 2 h. Após a primeira reutilização do catalisador, uma perda significativa de conversão (63,95%) foi observada. A redução da atividade catalítica pode estar relacionado a três fatores: (i) a massa perda do catalisador (cerca de 14%) durante o processo de filtração, (ii) a formação de coque no interior dos poros do catalisador e (iii) a lixiviação da fase ativa (DOS SANTOS *et al*, 2010).



**Figura 32** Conversão do ácido oléico usando o catalisador PW(20)MFS com primeiro e segundo ciclo sob temperatura 130 °C em 2 horas e relação molar 1:30 ácido oléico: metanol

Para o teste de lixiviação da fase ativa do catalisador na presença de metanol, foi construído uma curva de calibração no comprimento de onda igual a 270 nm ( $\lambda_{\max}$ ) com concentrações de soluções padrões de HPW de 1, 4, 8, 10 e 12 ppm (figura 33) observado em lambda. A partir da curva foram determinada as concentrações do catalisador PW(20)MFS sintetizado e pós-reacional, partindo deste resultado foi determinado a lixiviação do catalisador.



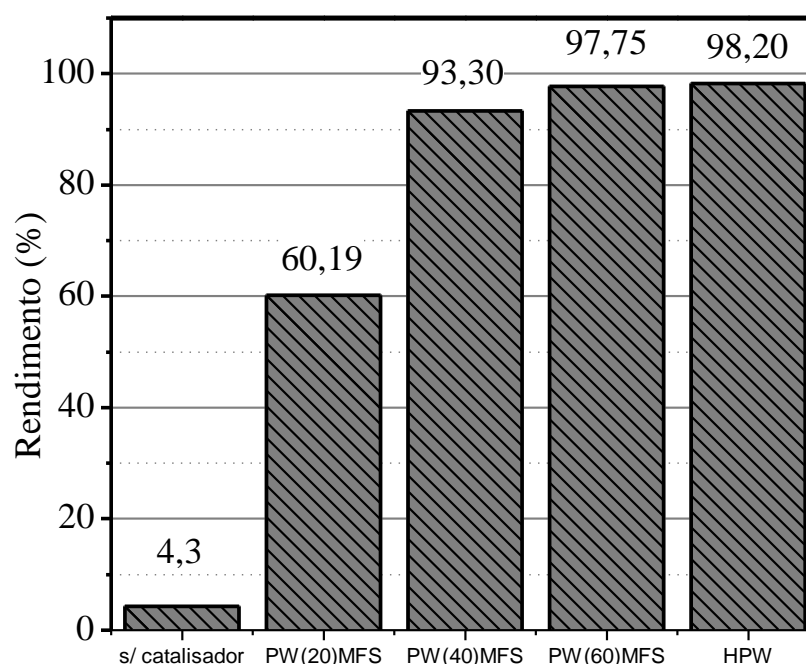
**Figura 33.** Curva de calibração para determinar a lixiviação do catalisador PW(20)MFS.

O resultado foi observado uma lenta lixiviação do catalisador 2 % da fase ativa, acredita-se que a reação ocorreu eminentemente em fase heterogênea, de acordo com kozhevnikov a lixiviação não deve ultrapassar de 2,7 %.

**4.4. ENSAIOS DE ESTERIFICAÇÃO DA BORRA ÁCIDA DE ÓLEO DE PALMA  
USANDO HPW SUPORTANDO EM METACALIM *FLINT* DA AMAZÔNIA**

#### 4.4.1 Ensaio catalítico via catálise ácida heterogênea com metanol utilizando HPW suportado em metacaulin *flint* com tratamento ácido, PW(x)MFS onde $x = 20,40$ e $60$ % em massa

A figura 34 mostra a conversão da esterificação da borra ácida de palma na presença dos catalisadores PW(x)MFS onde  $x = 20, 40$  e  $60$  % em massa de HPW utilizando metanol em uma razão molar metanol:borra = 30, sob aquecimento de  $100$  °C por 2 horas. O rendimento dos ésteres também foi determinado a partir do índice de acidez do produto final.



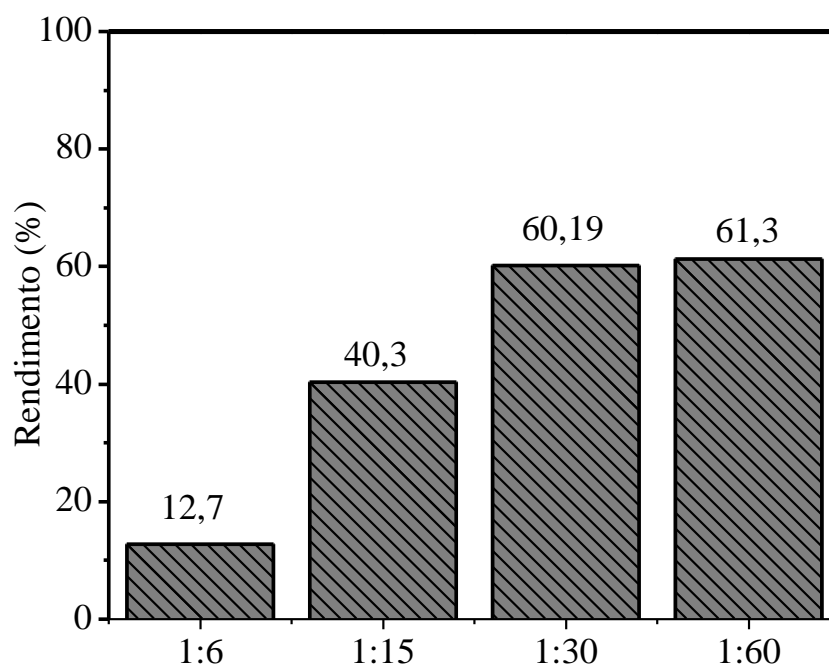
**Figura 34.** Esterificação da borra ácida de palma na presença dos catalisadores HPW, PW(x)MFS onde  $x = 20, 40$  e  $60$  % em massa de HPW, a  $100$  °C e razão molar metanol:borra = 30, num período de 2 horas de reação.

Sem a presença de catalisador foi observado uma baixa conversão, próxima de 4,3%, confirmando que a esterificação se desenvolve lentamente na ausência de catalisador ácido. O catalisador PW(20)MFS promoveu uma boa conversão (60,19 %), e a medida que vai aumentando a concentração de HPW no suporte ocorreu maior rendimento dos ésteres, 93,30 e 97,75 respectivamente. No entanto, testes de lixiviação destes catalisadores após a reação de esterificação, pelo método de UV-visível, identificaram que os catalisadores PW(40)MFS e PW(60)MFS lixiviam na faixa de 45 a 57 % sua fase ativa. Já para o catalisador PW(20)MFS foi observado apenas 2,5 % de lixiviação do catalisador, creditando-se que 97,5 % do catalisador ocorreu em fase heterogênea quando testado na esterificação da borra ácida de palma. Com base neste resultado foi testada a reação de esterificação da borra ácida de

palma variando a cadeia do álcool e a relação molar apenas na presença do catalisador PW(20)MFS.

#### 4.4.2. Efeito da relação molar na esterificação da borra ácida de palma na presença do catalisador PW(20)MFS

A figura 35 mostra a esterificação da borra de palma com diferentes relação molares álcool:borra 1:30 a 100 °C por 2 horas com o catalisador PW(20)MFS.

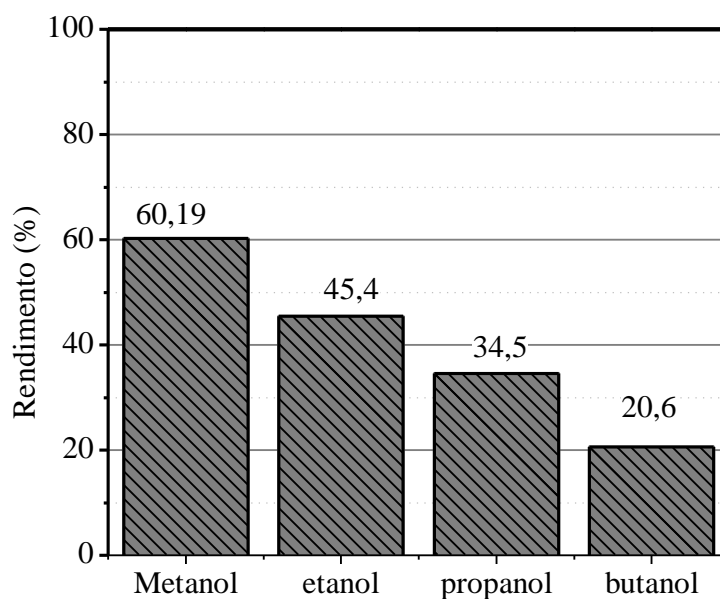


**Figura 35. Efeito da relação molar da esterificação da borra de palma na presença do catalisador PW(20)MFS a 70 °C por 2 horas**

Com o aumento de dez vezes na relação molar houve uma aumento na produção de ésteres de 12,7 % para 61,3 % , tendo em vista a melhor relação molar 1:30 a 100 °C por 2 horas com 5 % de catalisador. Nascimento *et al*, (2010) estabeleceu uma melhor relação molar metanol:borra de palma de 1:60 a 130 °C por 2 horas. Petchmala *et al*, (2010) estabeleceu 1:9 a melhor relação molar álcool:borra de palma com o catalisador zircônia sulfatada a 300 °C por 2 horas e Yujaroen *et al*, (2009) estabeleceu 1:6 a sua melhor relação molar sem o uso de catalisador, porem utilizando metanol supercrítico a 300 °C por 30 minutos. Mediante o resultado alcançado foi realizado um estudo da variação da cadeia do álcool neste caso.

#### 4.4.3. Efeito da cadeia do álcool na esterificação da borra ácida de palma com o catalisador PW(20)MFS

O efeito do comprimento da cadeia do álcool sobre a conversão da borra a biodiesel esta representado na figura 36. O melhor resultado foi conquistado utilizando metanol como álcool, chegando a 60,19 % de conversão. De acordo com Zaide *et al*, (2002) e Nascimento *et al*, (2010), o melhor resultado obtido com o metanol é relacionado com a nucleofilicidade do álcool, em que é sugerido que um menor numero de átomos de carbono no álcool aumenta a nucleofilicidade da reação, assim como o efeito estérico do álcool.



**Figura 36. Efeito da cadeia do álcool na esterificação da borra de palma com o catalisador PW(20)MFS a 100 °C por 2horas.**

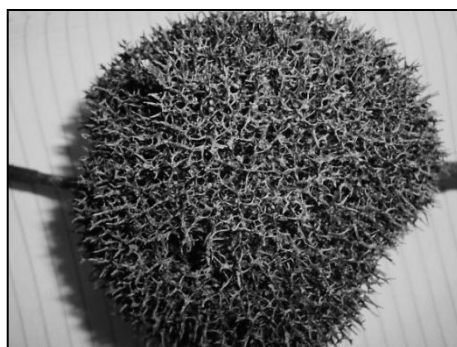
#### **4.5. OUTROS RESULTADOS- SÍNTESE DE MESOPOROSO MCM-41 USANDO ESPONJA DE ÁGUA-DOCE COMO FONTE DE SÍLICA**



Paralelamente ao estudo da esterificação do ácido oleico e da borra ácida de palma empregando catalisadores ácidos, foi sendo testada a síntese de um novo material para ser utilizado como suporte de HPW. Nesse sentido, foi preparado um material mesoporoso do tipo MCM-41 a partir da biossílca proveniente de uma esponja dulcícola da Amazônia, popularmente conhecida como cauxí. Este material mesoporoso está sendo adequadamente caracterizado para ser utilizado como suporte de HPW, e futuramente será testado, de modo semelhante ao explorado neste trabalho, na esterificação da borra ácida de palma, objeto de pesquisa do grupo CATAMA.

A fonte bioinorgânica de sílica corresponde a um material de fácil coleta, baixo custo, presente em abundância nas várzeas, igapós e lagos, apresentando espículas extremamente duras, indicando um ambiente de águas ricas em sílica (Figura 37), sendo, portanto, uma fonte alternativa para obtenção de  $\text{SiO}_2$  obtido mediante uma metodologia simples que envolve a lavagem e oxidação ácida da esponja para retirada do material orgânico remanescente (SILVA JR *et al*, 2010).

A esponja de água doce foi coletada nas margens do lago do Tupé localizado no município de Manaus, Amazonas-Brasil (3°03'22 0,5S e 60°30'330,56W). Foi identificada como *Drulia browni* Bowerbank (Metaniidae), por comparação com espécies depositados em instituição fiel depositária “INPA” (VOLKMER-RIBEIRO *et al*, 2012).



**Figura 37. Esponja de água doce (cauxi)**

A extração de sílica da esponja (biossílca) foi desenvolvida de acordo com a metodologia de Silva *et al*,(2010). Inicialmente a esponja foi triturada em espículas menores

elavadas em solução aquosa ácida ( $\text{HNO}_3$ ) na proporção 1:13,5 (m/v) seguido da solução piranha, que consiste em uma solução de ácido sulfúrico e peróxido de hidrogênio na proporção de 2:1 (v/v). Após cada lavagem ácida, a amostra foi lavada com água milli-Q para eliminar os resíduos orgânicos e ácidos. O sólido obtido foi seco por 12 horas em temperatura ambiente e calcinado a uma temperatura de 600 °C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O procedimento também foi testado com quantidades mais reduzidas de ácidos, sendo realizadas extrações de biossílca na proporção de esponja:  $\text{HNO}_3$  iguais a 1:4,5 e 1:3 (m/v), e sem o uso de solução piranha. A biossílca obtida a partir da esponja de água-doce foi nomeada de BS.

A síntese de MCM-41 foi realizada de acordo com a metodologia preconizada por Kang *et al.*, (2005) que obtém o mesoporoso a 100 °C em cinco dias. Este mesoporoso foi denominado BS-MCM-41. O procedimento, ora utilizado, consiste na utilização da biossílca (BS) extraída da esponja, hidróxido de sódio, CTABr e água destilada, misturados em proporções estequiométricas a fim de se obter um gel com a seguinte composição molar: 1CTABr:4SiO<sub>2</sub>:2NaOH:200H<sub>2</sub>O. Primeiramente foi necessário realizar o processo de lixiviação da biossílca, que consiste na solubilização total desta. Para tanto foi preparado uma solução contendo BS, NaOH e água, a qual foi mantida sob agitação e aquecimento nas temperaturas de 60 ou 100 °C por um período de 3 horas. Na próxima etapa, foi preparada uma nova solução contendo o direcionador CTABr e água sob agitação constante por 30 minutos, a qual foi acrescentada, gota a gota, à primeira solução contendo BS. A mistura resultante permaneceu, sob agitação, por mais 30 minutos e, posteriormente, foi colocada em autoclave de Teflon<sup>®</sup>. O conjunto foi levado a um forno por um período de três dias nas temperaturas de 100 ou 135 °C. Após a leitura do pH, foram feitas as devidas correções, mantendo a faixa de 9-10 mediante a adição da solução de ácido acético 30%. O material obtido foi filtrado e lavado com água destilada até remoção total de resíduos de íons de bromo e sódio. Por fim, foi seco em mufla a 100 °C por 4 horas e calcinado a 500 °C por 4 horas, ambos com rampa de aquecimento de 5 °C/min com fluxo de nitrogênio. O material mesoporoso resultante utilizando a biossílca extraída da esponja como fonte de sílica foi denominada de BS-MCM-41.

A fim de aperfeiçoar as condições aplicadas ao processo de síntese do mesoporoso BS-MCM-41, foram também consideradas a temperatura de síntese do mesoporoso e a temperatura envolvendo a lixiviação da biossílca (tabela 6), sendo adotado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com concomitante redução do tempo de síntese para três dias. Para cada alteração

nas condições de síntese, a amostra foi adequadamente identificada conforme descrição na tabela 7.

**Tabela 6. Fatores experimentais 2<sup>2</sup> adotados para o procedimento de síntese de BS-MCM-41 em três dias.**

Fatores de controle	Temperatura de síntese hidrotermal	Temperatura de lixiviação
Nível 1	100 °C	100 °C
Nível 2	135 °C	60 °C

Tabela 7. Variações das condições de síntese de BS-MCM-41 levando em consideração a lixiviação da biossílica.

Identificação da amostra	Temperatura de síntese hidrotermal (°C)	Temperatura de lixiviação (°C)
BS-MCM-41(1)	100	60
BS-MCM-41(2)	100	100
BS-MCM-41(3)	135	60
BS-MCM-41(4)	135	100

Inicialmente, a extração da sílica foi realizada de acordo com o método de Silva *et al*, (2010) empregando quantidades elevadas de ácidos, sendo obtida uma sílica branca com rendimento de 45 %. Após a realização de novos ensaios contendo proporções diminuídas de ácido nítrico, foi assegurada a proporção reduzida de 1:3 m/v de esponja:HNO<sub>3</sub>. Vale ressaltar que nesta nova condição não foi necessário o uso de solução piranha (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>), porém, foi garantida a obtenção de uma biossílica (BS) com características similares àquela adquirida segundo o procedimento de Silva *et al* (2010). Ou seja, a biossílica branqueada é composta principalmente por SiO<sub>2</sub>, cerca de 98,31 %. Há ainda registro da presença de algumas impurezas como Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (1,581%), CaO (0,0170%), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (0,040%), TiO<sub>2</sub> (0,034%), K<sub>2</sub>O (0,010%), conforme observado por Kending *et al* que também fez extração da sílica de esponja por diferente procedimento (KENDIG *et al*, 2010).

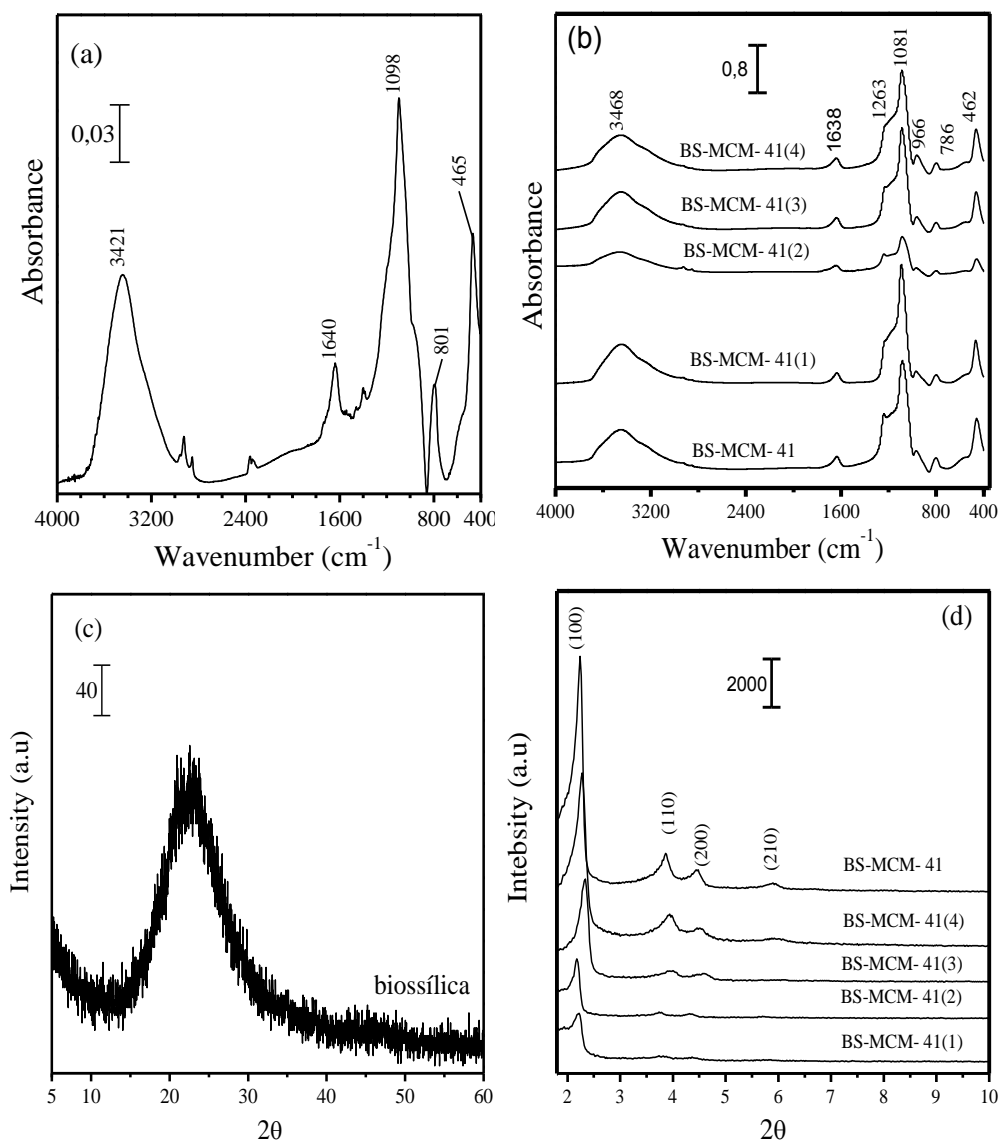
A biossílica foi então testada na síntese de MCM-41 segundo o procedimento preconizado por Kang *et al* (2005) que empregou metacaulim como fonte de sílica. Dessa forma, a biossílica foi submetida a uma temperatura de lixiviação de 100 °C por 3 horas seguida da síntese hidrotermal a 100 °C por 5 dias, resultando em BS-MCM-41. Esta apresentou em sua composição química SiO<sub>2</sub> (98,37%) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(1,631%) em proporções semelhantes à biossílica.

A fim de aperfeiçoar as condições aplicadas ao processo de síntese do mesoporoso BS-MCM-41, foram também consideradas a temperatura de síntese do mesoporoso e a temperatura envolvendo a lixiviação da biossílica (tabela 7), sendo adotado um planejamento fatorial 2<sup>2</sup> com concomitante redução do tempo de síntese para três dias. Para cada alteração nas condições de síntese, a amostra foi adequadamente identificada conforme descrição na tabela 8.

## CARACTERIZAÇÃO

### 4.5.1. Espectros de infravermelho e DRX da biossílica e BS-MCM-41

Nos espectros de infravermelho da biossílica (figura 38a) e demais mesoporosos (figura 38b), a absorção na região de 1620-1627 cm<sup>-1</sup> foi atribuída às vibrações de molécula de água adsorvida e em 3422 cm<sup>-1</sup> foi associada ao grupo Si-OH (YANG *et al*, 2008). A vibração em 1109 cm<sup>-1</sup> é resultado da absorção de Si-O-Si de rede (YANG *et al*, 2008; DU & YANG, 2012; SILVA *et al*, 2010) sendo que em 803 cm<sup>-1</sup> pode ser atribuída a um estiramento simétrico do grupo Si-O (ALAM *et al*, 2008) . Por outro lado, em 455 cm<sup>-1</sup> foi observada uma absorção da ligação Si-O tetragonal (HUI *et al*, 2006). Vibrações em ~1254 e ~958 cm<sup>-1</sup> foram também observadas para os mesoporosos BS-MCM-41, sendo destacada em todos os espectros uma grande similaridade nesta região, devido às absorções das ligações de Si-O-Si e Al-O-Al, que ocorrem na mesma faixa espectral entre 1200- 1000 cm<sup>-1</sup> (ZHOLOBENKO *et al*, 1997). A absorção em 1254 cm<sup>-1</sup> é característica de estiramento assimétrico externo e interno dos grupos siloxanos Si-O-Si ou Al-O-Al, e a segunda, em 958 cm<sup>-1</sup>, atribuída à vibração de alongamento superficial do grupo Si-O- ou Al-O- no mesoporoso MCM-41 (WANG *et al*, 2009).



**Figura 38. Espectro de infravermelho de: (a) BS; (b) BS- MCM-41 e DRX de (c) BS;(d) BS-MCM-41.**

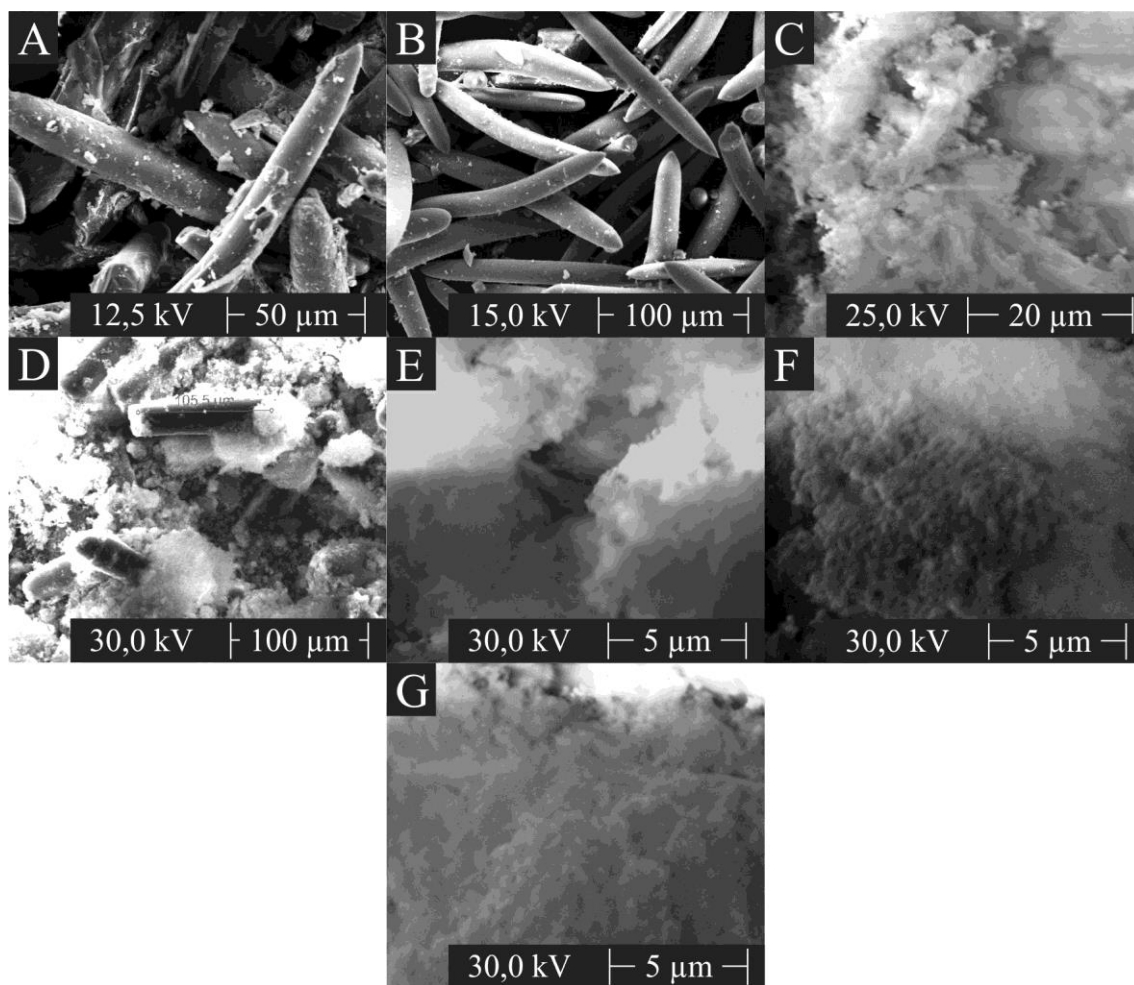
A figura 38c mostrou que o padrão de DRX da bio sílica pura apresentou uma sílica de fase amorfa caracterizada por um halo de relativa baixa intensidade entre 15 e 30°.

O espectro de raios-X de BS-MCM-41(figura 38d) apresentou perfil típico de uma fase MCM-41 ordenada, sendo atribuída a uma MCM-41 hexagonal, assinalada pelas reflexões correspondentes aos planos (100), (110), (200) e (210), estando de acordo com a regularidade encontrada por Beck *et al.*, (1992). Os espectros das demais amostras de MCM-41 obtidas da bio sílica seguem o mesmo perfil da amostra BS-MCM-41 obtida em 5 dias, sendo identificadas as mesmas reflexões. O espaçamento interplanar  $d$  e o parâmetro unitário de célula ( $a_0$ ) dos mesoporosos obtidos da bio sílica foram determinados por meio das

equações:  $d_{100} = \lambda/2\sin\theta$  e  $a_o = 2d_{100}/(3)^{1/2}$  (FASOLO, 2006; BECK *et al*, 1992; SILVA *et al*, 2012; ADJDIR *et al*, 2009), respectivamente, e seus resultados estão mostrados na tabela 8.

#### 4.5.2. Microscopia eletrônica de varredura-MEV

As imagens obtidas por MEV (figura 39) revelaram a morfologia da esponja, de BS, BS-MCM-41 obtidas a partir de BS. Na figura. 39A, a micrografia apresenta uma esponja sob a forma natural de espícula com comprimento médio de 127  $\mu\text{m}$ , sendo possível observar espículas sob a forma de bastão arredondado com as pontas afiadas e superfície rugosa. Provavelmente, esta rugosidade deve estar relacionada com a quantidade de material orgânico presente. A biossílca (figura 39B) apresentou uma estrutura muito semelhante ao da esponja, contudo, a rugosidade presente na superfície da BS é mais reduzida comparada às espículas da esponja. A micrografia da amostra BS-MCM-41, sintetizada em 5 dias a 100 °C (figura 39C), apresentou um material homogêneo, compostos por um aglomerado de partículas individuais menores que 5  $\mu\text{m}$  muito semelhante a MCM-41 sintetizada sob condições básicas, conforme descrito nos trabalhos de Perez *et al*, (2000). As micrografias das amostras BS-MCM-41(2). BS-MCM-41(3) e BS-MCM-41(4), sintetizadas em três dias (figuras 39E, 39F e 39G) respectivamente, também exibiram morfologia semelhante à BS-MCM-41 (figura 39C), sintetizada em 5 dias. Esses resultados também foram observados por Liu *et al*. (2005) empregando aluminossilicato K-feldespató na síntese de MCM-41 (LIU *et al*, 2005). Já na amostra BS-MCM-41(1) (figura 39D) foi possível observar um material heterogêneo, composto ainda, por resquícios de espículas e alguns aglomerados de partículas finas arredondadas, podendo relacionar a uma síntese parcial de MCM-41.



**Figura 39. Microscopia eletrônica de varredura das amostras de: (A) esponja de água-doce; (B) BS; (C) BS-MCM-41, (D) BS-MCM-41(1); (E) BS-MCM-41(2); (F) BS-MCM-41(3) e (G) BS-MCM-41(4).**

**Tabela 8. Caracterização textural da biossílica e das amostras BS-MCM-41 por DRX e fisissorção de N<sub>2</sub>.**

Amostras	$d_{(100)}$ (nm)	$a_o$ (nm)	$A_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	$D_p$ (nm)	$E_p$ (nm)
Biossílica	nd	nd	4,264	0,00615	5,34	nd
BS-MCM-41	3,89	4,49	634,6	0,67	3,44	1,05
BS-MCM-41(1)	4,08	4,71	357,8	0,38	2,33	2,38
BS-MCM-41(2)	3,82	4,41	618,7	0,49	2,73	1,68
BS-MCM-41(3)	3,91	4,51	1024	0,96	2,57	1,94
BS-MCM-41(4)	3,91	4,51	1080	0,99	2,56	1,95

$d_{100}$ – espaçamento interplanar,  $a_o$ – parâmetro unitário de célula;  $A_{BET}$ – área superficial específica;  $V_p$  – volume poroso;  $D_p$ – diâmetro de poro;  $E_p$ – espessura da parede, nd – não foi determinado.

A área superficial específica BET para BS-MCM-41 foi de 634,6 m<sup>2</sup>/g, e seu volume de poro e diâmetro de poro calculado pelo método BJH, foi de 0,67 cm<sup>3</sup>/g. e 2,59nm, respectivamente (tabela 8). A uma temperatura de lixiviação e síntese mais baixas, isto é, comparando os resultados de BS-MCM-41(1) e BS-MCM-41, foi possível observar uma diminuição de quase 56 %  $A_{BET}$  e  $V_p$ . No entanto, ao comparar com BS-MCM-41(2), foi possível observar uma valor de área superficial próximo de BS-MCM-41, porém com pequenas diferenças em  $V_p$ ,  $D_p$  e  $E_p$ .

Os resultados texturais do estudo da temperatura de lixiviação (60 e 100 °C) com relação às amostras BS-MCM-41(1) e BS-MCM-41(2), mostraram uma diminuição de  $d_{(100)}$  (em 6 %),  $a_o$  (6,33 %), e  $E_p$ (29,4 %). Isso pode estar relacionado a uma estruturação de poros com paredes mais delgadas para BS-MCM-41(2) (HOLMES *et al*, 1998). Entretanto, o volume e o tamanho de poros aumentaram em ~28,9 % e ~17 %, respectivamente, podendo ter ocorrido, em certas regiões, o colapso parcial das paredes de dois poros ou mais, resultando em poros de maior tamanho (HOLMES *et al*, 1998). De acordo com a Figura 41, a distribuição dos poros da BS-MCM-41(2) é maior que em BS-MCM-41(1), apresentando poros tanto na região de 1-2 nm quanto na região de 3,5-7,0 nm. Esse aumento na distribuição sustenta o aumento do tamanho médio de poros, contudo, a presença de poros menores que 2 nm pode indicar que além do colapso de dois ou mais poros, pode ter ocorrido o colapso de poros individuais e menor uniformidade na formação dos poros (FERNANDES



*et al*, 2012). E o surgimento dessa faixa de poros pode ser a causa provável do aumento da área superficial observada em BS-MCM-41(2). No entanto, na comparação com a biossílica, foi observado um aumento significativo na área superficial de ambas as amostras, BS-MCM-41(3) e BS-MCM-41(4).

No o aumento da temperatura de síntese (de 100 para 135 °C) foi possível observar um efeito mais positivo para a síntese de BS-MCM-41(3) em relação BS-MCM-41(2) e também a BS-MCM-41 (obtido em 5 dias),apresentando aumento da área superficial, além de significativos acréscimos para Vp e Ep. De acordo com Holmes *et al*,(1998) o aumento da temperatura de síntese permite uma maior polimerização dos tetraedros de silício, propiciando uma maior formação de unidades Q<sub>4</sub> (HOLMES *et al*, 1998). Isto promove a formação de poros bem ordenados contendo parede espessa, corroborando para uma melhor uniformidade dos poros (figura 41).

Por fim, o aumento da temperatura de lixiviação para 100 °C, mantendo a temperatura de síntese em 135 °C, não apresentou um efeito significativo na formação da BS-MCM-41(4) em relação a BS-MCM-41(3)com o emprego da biossílica, indicando uma maior influência, nesse caso, para a temperatura de síntese.

## **CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES, REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS E ANEXOS**

## 5.1. CONCLUSÕES

O estudo da composição da borra ácida de palma mostrou uma cadeia graxa composta de ácidos graxos saturados e insaturados de cadeia curtas, como o ácido palmítico (C16:0) e linoléico (C18:1), sendo o palmítico o ácido graxo majoritário.

Pela análise por LC-PCI-MS da extração de material insaponificável da borra ácida, foi possível identificar tocoferóis, tocotrienóis,  $\beta$ -caroteno, luteína e zeaxantina. Os parâmetros físico-químicos índice de acidez e ácidos graxos (90 mg KOH/g de óleo), ambos elevados; confirmaram a inviabilidade do processamento do resíduo na produção de biodiesel pelo método de transesterificação utilizando catalisadores básicos, sendo viável o método de esterificação por catálise ácida homogênea via rota metálica, resultando em um rendimento preliminar de 88,01% com a borra ácida. Com o emprego de vários catalisadores heterogêneos, melhor resultado foi obtido na presença de HPW. Porém, o mesmo atua na fase homogênea devida sua solubilização em solventes orgânicos.

As análises de DRX e FTIR indicaram que na preparação dos catalisadores PW(20)MFS e PW(20)MCS, os solventes que apresentaram maior eficiência na impregnação do caulim *flint* e *century*, foram HCl 0,5 mol.L<sup>-1</sup> e acetonitrila, embora as análises por FRX apontarem apenas o solvente acetonitrila.

Os resultados catalíticos com metanol a 100°C por 2 horas demonstraram que o HPW suportado nos metacaulins com tratamento ácido promoveu uma boa conversão do ácido oléico, superior a 63 %, seguida de aumento gradativo à medida que vai se acrescentando HPW no suporte. Os compósitos PW(x)MFS quando comparados com HPW sozinho apresentaram rendimentos um pouco abaixo, porém os compósitos podem ser recuperados após a reação, enquanto HPW não pôde ser recuperado.

Por outro lado, uma maior conversão do ácido oleico foi alcançada quando se utilizou o álcool metanol na esterificação, em contraste com o propanol, especialmente com o uso de PW(20)MFS, exibindo um aumento de 35 %. Avaliando o efeito dos parâmetros temperatura e tempo, melhor conversão ocorreu na temperatura de 160 °C, conquistando 97,77 % de conversão em apenas 15 minutos. Os parâmetros cinéticos energia de ativação (Ea) e fator de frequência (A) obtidos foram 44,75 kJ/mol e 1,06 x 10<sup>-5</sup> L/mol·min, respectivamente. Os testes de reutilização do catalisador mostraram a desativação do catalisador por possíveis depósitos de coque dentro dos poros e não por lixiviação da fase ativa.

Quanto ao desempenho dos catalisadores PW(20)MFS, PW(40)MFS e PW(60)MFS na esterificação da borra ácida de palma, melhor resultado foi alcançado com àquele contendo maior teor de HPW no metacaulim. Entretanto, a menor lixiviação foi observada para o catalisador PW(20)MFS. Desta forma, o PW(20)MFS poderia ser considerado um catalisador eficiente, no que diz respeito ao caráter heterogêneo do processo, especialmente na esterificação de matéria-prima com elevado teor de acidez.

Para o mesoporoso MCM-41 o menor tempo de síntese, com redução de cinco para três dias, foi obtido com êxito utilizando sílica extraída da esponja de água-doce, sendo que o melhor resultado da síntese hidrotermal foi alcançado à temperatura de 135 °C com parâmetro unitário de célula 4,51 nm, área superficial de 1080 m<sup>2</sup>/g, volume de poro de 0,99 cm<sup>3</sup>/g, diâmetro de poro 2,56 nm e espessura de parede 1,95 nm. Maior influência foi observada para a temperatura de síntese, comparada à temperatura da lixiviação da biossílica, confirmado pelos parâmetros texturais de BS-MCM-41(4) e BS-MCM-41(3), sem mudanças significativas. Esses resultados revelaram que a esponja de água-doce consiste em uma fonte bioinorgânica de sílica apropriada à síntese de MCM-41.

## 5.2. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AOAC. *Official Methods of Analysis of AOAC International*. Editor Horwitz, W. AOAC International, Maryland, EUA, 2000. 17 ed., 2 vol.

ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. **Acid-catalyzed homogeneous Esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids**. *Catal. Lett.* 2008. 122, 20-25.

ALINGER, N. L. **Química Orgânica**. Editora LTC, São Paulo. 1992. 2ª Ed, vol 1.693-695.

BALBO, A. M. T. M. **Propriedade físico-química do azeite de dendê e da gordura de babaçu influenciadas por métodos de modificações**. Dissertação de Mestrado- faculdade de Ciências Farmacêuticas. Universidade de São Paulo- USP. 1990, 156.

BARROS, B. I. DOS SANTOS, E. S. G.; GOMES, D. E. D.; VOLKMER-RIBEIRO, C.; VEIGA JUNIOR, V. F. **Elemental composition of freshwater sponges *Drulia uruguayensis* and *Drulia cristata* collected in the Tapajós**. *River X-Ray Spectrometry*. 2013, 42, 7.

BECK, J.S., VARTULI, J.C., ROTH, W.J., LEONOWICZ, M.E., KRESGE, C.T., SMITH, K.D., CHU, C.T.W., OLSON, D.H., SHEPPARD, E.W., MCCULLEN, S.B., HIGGINS, J.B. e SCHLENKER, J.L., **A new family of mesoporous molecular sieves prepared with liquid crystal templates**, *J. Am. Chem. Soc.* 1992, 114, 10834-10843.

BIZ, S. and OCCELLI, M.L., **Synthesis and Characterization of Mesostructured Materials**, *Catal. Rev. Sci. Eng.* 1998, 40, 329-407.

BLASCO, T.; CORMA, A.; MARTINEZ, A.; MARTINEZ-ESCOLANO, P. **Supported heteropolyacid (HPW) catalysts for the continuous alkylation of isobutane with 2-butene: The benefit of using MCM-41 with larger pore diameters** *Journal of Catalysis*. 1998, 177, 306-313.

CASTRO, A. A. **Extração, caracterização físico-química, nutricional e reológica do azeite de coco babaçu (*Orbignya spp*)**. Dissertação de Mestrado- Departamento de Engenharia Agrícola, Universidade Federal da Paraíba, Campina Grande. 1999.

CHECCHI, H, M. **Fundamentos teóricos e práticos em análise de alimentos**. Editora da Unicamp. 2ed. Campinas, SP, editora da UNICAMP, 2003, 207.

CHEIERICE, G. O.; CLARO NETO, S. **Aplicação industrial do óleo.** In: Azevedo, D. M. P de; LIMA, E. F. (org). O Agronegócio da mamona no Brasil. Brasília: Embrapa comunicação para transferências de tecnologia, (org). 2001, 89-129.

CAETANO, C.S.; FONSECA, I.M.; RAMOS, A.M.; VITAL, J.; CASTANHEIRO, J.E. **Esterification of free fatty acids with methanol using heteropolyacids immobilized on sílica.** *Catalysis Communications*, 2008, 9, 1996-1999.

CAMPANATI, M.; FORMASARI, G.; VACCARI, A.; **Fundamentals in the preparation of heterogeneous catalysts.** *Catal. Today*. 2003 , 77, 299-304.

CIESLA, U. e SCHUTH, F. **Ordered mesoporous materials.** *Microporous. and Mesoporous. Materials*. 1999, 27, 131-149.

COSTA, L. T. **Características Físico-químicas do óleo de duas cultivas de mamona.** Dissertação de Mestrado. Universidade Federal de Campina Grande. UFCG. 2006.

COCKS, L. V.; Van Rede, C. **Laboratory Handbook for and Fat Analysts**, Academic Press. London, 1966. 4, 345-355.

CORMA, A., **Synthesis of MCM-41 With different pore diameters without addition of auxiliary organics**, *Chem. Mater*. 1997, 97, 2123-2126.

CORMA, G, A. IBORRA, H. S. J. PRIMO J. M.. **Catalisadores para a Produção de Química Fina :Produção de Alimentos emulsionantes , monoglicérides , por Glycerolysis de gorduras sólidas com Base Catalisadores.** *J. Catal*. 1989,120, 78-86.

CHIMIENTI, M.; PIZZIO, L.R.; CÁCERES, C.V.; BLANCO, M.N. **Tungstophosphoric and tungstosilicic acids on carbon as acidic catalysts.** *Applied Catalysis*. 2001, 208, 7-19.

DA SILVA, M.J.; AUGUSTI, R.; SILVA, K.A. da; ROBLES-DUTNHEFNER, P. **Esterificação de ácidos graxos em fase líquida catalisada pelo heteropoliácido  $H_3PW_{12}O_{40}$  em sistemas homogêneos.** In: XX SICAT - Simpósio Ibero-Americano de Catálise, Gramado, 2006.

DA SILVA C.L.T.; CAMORIN, V. L. V.; ZOTIN, J. J.; PEREIRA, M. L. R. D.; FARO, A. D.; **Surface acidez de fosfato e nióbio reforma a vapor de dimethoxymethane sobre  $CuZnO / Al_2O_3/NBP$  - catalisadores complexos.** *Catalysis Today* .57, 2000, 209-220.

DIAS, A.J.; CALIMAN, E.; DIAS, S.C.L.; PAULO, M.; A. THYRSO, C.P. de SOUSA. **Preparation and characterization of supported  $H_3PW_{12}O_{40}$  on silica gel: a potential catalyst for green chemistry processes.** *Catalysis Today*. 2003, 85, 39-48.

DMYTRYSHYN, S. L.; Dalai, A, K.; CHAUDHARI, S.T.; MISHRA,H. K.; REANEY, M. J. *Bioresour Technology*. 2004, 92, 55-67.

DUPONT, J. **A catálise no Brasil nos últimos 25 anos:** Uma história de sucesso. *Química Nova*. 2002, 25, 12-13.

EMBRAPA. **Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária.** Disponível em: <www.embrapa.br>. Acesso em 15/06/2010

ERTL, G.; KNÖZINGER, H.; WEITKAMP, J. **Handbook of Heterogeneous Catalysis.** New York: Wiley, 1997, 3, 34-43.

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

FOGLER, H.S. *Elementos de engenharia das reações químicas.* 3 ed. Rio de Janeiro: LTC,2002.

FRANZ J, K. **Processamento Industrial de Cachos de Dendê para Produção de Óleos de Palma e Palmiste.** In: VIÉGAS, I. J. MULLER, A, A Cultura de Dendzeiro na Amazônia Brasileira. Belém: EMBRAPA, 2000, 361–363.

FROEHNER, S.; LEITHOLD, J. **Transesterificação de Óleos Vegetais: Caracterização Por Cromatografia em Camada Delgada e Densidade.** *Química Nova*. 2007, 30,2016-2009.

GIOIELLI, L. A.; BARUFFALDI, R. **A acompanhamento da reação de interesterificação da gordura de babaçu e azeite de dendê.** *Revista Farmacêutica de bioquímica.* Universidade de São Paulo. 1998, 24, 29-38.

GUTH, J.L. in: **Proceedings of the 9th International Zeolite Conference,** VON BALMOOS, R.(Ed.), *Butterworth-Heinemann, London*, 1993, 215.

GUNER, F.S. SRIKECIOGLU A., YILMAZ S., ERCIVES, A.T. ERDEM A., *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 1996, 73, 347.

HIYOSHI, M.; LEE, B.; LU, D.; HARA, M.; KONDO, J. N.; DOMEN, K. **Synthesis of crystallized mesoporous transition metal oxides by silicone treatment of the oxide precursor.** *Catal. Lett.*, 2004, 98, 1-11.

HOLCAPEK, M.; JANDERA, P.; FISCHER, J.; PROKES, B. **Analytical monitoring of the production of biodiesel by high-performance liquid chromatography with various detection methods** *Journal Chromatography A*. 1999, 858, 13-31.

IZUME, K. Y. URABE, M. ONAKA, *Zeolite, Clay, and Heteropoly Acid in Organic Reactions*, VCH, Tokyo, 1992.

JEHNG, J.M.; WACHS, I. E.; **Molecular design of supported niobium oxide catalysts .** *Catal. Today*. 1990,8, 37-45.

JINZHANG, G.; YUNXIA, W.; XUEMEI, W.; W. U, Y. **Tungstophosphoric heteropolyacid supported onto neutral alumina: characterization and synthesis of acetals and ketals.** *Rare Metals*. 2007, 26, 152-157.

KIM, W.J., YOO, J.C., e HAYHURST A, D.T. **Synthesis of hydrothermally stable MCM-41 with initial adjustment of pH and direct addition of NaF.** *Microporous and Mesoporous Materials*. 2000, 39, 177-186.

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

KOZHEVNIKOV, I. V.; KLOETSTRA, K. R.; SINNEMA, A.; ZANDHEVNIKOV, I. L.; MUDRAKOVSKY, I. L.; TIMOFEEVA, M. N.; *J. Molec. Catal*, 1990, 60, 65-74.

LAU, H. L. N.; PUAH, C. W.; CHOO, Y.M.; Ma, A. N.; and CHUAH C. H. **Simulation Quantification of Free Fatty Acids, Free Sterols, Squalene, And Acylglycerol Molecular Species in Palm Oil by High-Temperature Gas Chromatography-Flame Ionization Detection.** *Lipids*. 2005,40, 523-528.

LEFEBVRE F.J. **Study of silica-supported heteropoly acids by microcalorimetry.** *Reaction Kinetics & Catalysis Letters*, 1994, 2, 53-64.

LENARDA M.; STORANO L.; TALON A.; MORETTI E.; RIELLO P. **Solid Acid Catalysts from Clays: Preparation of Mesoporous Catalysts by Chemical Activation of**



**Metakaolin Under Acid Conditions.** *Journal of Colloid and Interface Science.* 2007, 311, 537-543.

LORENZI, H., SOUZA, H. M., CERQUEIRA; L. S. C. et al. **Palmeiras Brasileiras e exóticas cultivadas.** Instituto Plantarum, Nova Odessa, São Pulo, 2004. 44-45.

LUZ, A.B. da. **Zeólitas: Propriedades e Usos Industriais.** Rio de Janeiro: CETEM (Centro de Tecnologia Mineral)/CNPq (Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico), 1995. Disponível em: <[http://www.cetem.gov.br/publicação/CETEM\\_STM\\_68.PDF](http://www.cetem.gov.br/publicação/CETEM_STM_68.PDF)>. Acesso em 20 de junho de 2009.

YADAV, G. D.; NAIR, J. J. **Development of a Novel Mesoporous Catalyst UDCaT-6: Kinetics of Synthesis of *tert*-Amyl Methyl Ether (TAME) from *tert*-Amyl Alcohol and Methanol** *Microporous Mesoporous Mater.* 1999,33, 1-15.

YAMAGATA, C., CONTRIN, M.E., DANTAS, E.S.K., PASCHOAL, J.O.A. **Estudo de precipitação simultânea de hidróxido de magnésio e zircônia para obtenção de pós precursores de zircônia estabilizada com MgO.** XVI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciências dos Materiais-Proto Alegre-RS, 2004

MALLIK, S.; DASH, S.S.; PARIDA, K.M.; MOHAPATRA, B.K. **Synthesis, characterization, and catalytic activity of phosphomolybdic acid supported on hydrous zirconia.** *Journal of Colloid and Interface Science.* 2006, 300, 237-243.

MARKLEY, K. S. **Fatty Acids.** Part II. New York: Interscience Publishers, 1961

MIOČ, U.B.; TODORVIĆ, M.R.; DAVIDOVIĆ, M.; COLOMBAN, Ph.; HOLCLAJTNER-ANTUNOVIĆ, I. **Heteropoly compounds—From proton conductors to biomedical agents.** *Solid State Ionics.* 2005, 176, 3005-3017.

MIZUNO, N.; MISONO, M. **Heterogeneous Catalysis.** *Chemical. Review.* 1998, 98, 199-211.

MOTEIRO, R. S de.; DOS SANTOS, R. T; MONTEIRO JR; N; ARANDA; A. G. **Biodiesel metílico e etílico de palma sobre ácido nióbbico,** 3 Congresso Brasileiro de P&D petróleo e gás. 2005.

MORETTO, E.; FETT, R. **Óleos e gorduras vegetais (Processamento de análise.** UFSC, Florianópolis, SC. 1989, 1, 133-145.

MORITA, T.; ASSUMPÇÃO, R.M.V.. **Manual de soluções, reagentes e solventes – Padronização, preparação e purificação.** Edgard Blucher LTDA. São Paulo, SP. 1998. 629-632.

MÜLLER, W. E. G.; BOREIKO, A.; WANG, X.; WIENS, M.; GREBENJUK, V. A. *Gene.* **2007**, 395, 71.

NANDHINI, K.U.; ARABINDOO, B.; PALANICHAMY, M.; MURUGESAN, V. **Al-MCM-41 supported phosphotungstic acid: Application to symmetrical and unsymmetrical ring opening of succinic anhydride.** *Journal of Molecular Catalysis.* 2006, 243, 183-193.

NASCIMENTO, L.A.S.; TITO, L.Z.; ANGELICA, R.S.; COSTA, C. E. F.; ZAMIAN, J. R.; FILHO, G. N.R. **Esterification of oleic acid catalyzed by catalysts prepared from Amazon flint kaolin.** *Applied Catalysis B.* 2010, 5, 67-75.

NG, M. H., CHOO, Y. M., MA, A. N., CHUAH, C. H and ALIM HASHIM, M. **Separation of vitamin E (tocopherol, tocotrienol and tocotrienol) in palm oil.** *Lipids.* 2004, 39, 1031-1035.

OLIVEIRA, C. F. **Preparação, caracterização e aplicação de HPW suportado em Zriconica.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Brasília-UNB. 2007.

PASTORE, H.O., MUNSIGNATTI, M., BITTENCOURT, D.R.S., e RIPPEL, M.M., **Study on the formation of mesoporous molecular sieves in the presence of various anions.** *Microporous. and Mesoporous. Materials.* 1999, 32, 211-228.

PEDROSA, J. F. **Um horizonte mais limpo.** Revista biodiesel. 2009, 13, 74-78.

PUAR, C. W., CHOO, Y. M., MA, A. N and CHUAH, C. H. **The effect of physical refining on palm vitamin E (tocopherol, tocotrienol and tocotrienol).** *American Journal of Applied Sciences.* 2007, 6, 374-377.

REGALBUTO, J. *Catalyst Preparation – Science and Engineering.* 1 ed., New York: CRC Press, 2007.

RAO, K.N., SRINIVAS A., LEE, A. TAVENER F., S. YOUNG and K J., WILSON, N.A. **Heteropolyacid Nanoreactor with Double Acid Sites as a Highly Efficient and Reusable Catalyst for the Transesterification of Waste Cooking Oil.** *Green Chem.* 2006, 8, 790.

RAFIEE, E.; JOSHAGHANI, M.; TORK, F.; FAKHRI, A.; EAVANI, S. **Esterification**

**of mandelic acid catalyzed by heteropoly acid.** *Journal of Molecular Catalysis*, v.

2008, 283, 1-4,.

RAMOS, L. P.; KUCEK, K. T.; DOMINGOS, A K.; WILHELM, H. M. **Um projeto de sustentabilidade econômica e sócio-ambiental para o Brasil.** *Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento*. 2003, 26, 28-37.

RYOO, R. and KIM, J.M., **Structural order in MCM-41 controlled by shifting silicate polymerization equilibrium.** *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1995,711.

WHEAL, A.E.; BASSO, L.C.; AALVESI ,D.M.G.; AMORIM, *et al.*. **Fuel ethanol after 25 years.** *Trends in Biotechnology*. 1999, 17, 482-487.

RAGO, R.S.; DIAS, J A; MAYER, T.O. ; *J. Am. Chem. Soc.* 119, 1997, 283-292.

SILVA JR, J.; DA CUNHA, C. R.; CARVALHO, F. L. S.; FILHO, U. P. R.; OLIVEIRA, P. R.; SILVA, M. A.S.; *Quím. Nova*. **2010**, 33, 797.

RODRIGUES, L.A, SILVA, V. F. MULINARI, D. R., SILVA, ML.C.P, SILVA, G.L.J.P. **Estudo das condições de adsorção de íons sulfato em oxido de zircônia obtido pelo método convencional.** VI Congresso Brasileiro de Engenharia Química em Iniciação científica- Campinas-SP. 2004.

RUSSEL, J. B. **Química geral.** Editora *Markron Books*, 1994. 2ª ed., vol 2. 667-670.

SILVA, C.L.M. **Obtenção de esters etílicos a partir da transesterificação do óleo de andiroba com etanol.** Dissertação de mestrado, Universidade estadual de campinas, Brasil, 2005.

SILVEISTEIN, M. R e WRBSTER F. X. **Identificação Espectrométrica de compostos Orgânicos.** Rio de Janeiro- Universidade Federal do Rio de Janeiro. 2000. 6 ed. Volume único.

SOUSA, A. G.; CONCEIÇÃO, M. M., SANTOS, J.C.O.; SILVA, M. C. D.; PRASAD S. A **thermoanalytical and Kinetic study of sunflower oil.** *Brazilian. Journal Chemical. Engineering*. 2004, 21, 256-273.

SMITH,G.V.; NOTHEISZ, F. **Heterogeneous Catalysis in Organic Chemistry.** New York: Academic Press, 1999.

SCHUCHARDT, U.; SERCHELI, R.; VARGAS, R.M. **Transesterification of Vegetable Oils: a Review.** *Journal of the Brazilian Chemical Society.* 1998, 9, 199-210.

STRONHSCHEIN, S., RENTEL, C., LACKER, T., BAYER, E and ALBERTE, K. **Separation and identification of tocotrienol isomers by HPLC-MS and HPLC-NMR coupling.** *Anal. Chem.* 1999,71,1780-1785.

SANDFORD, F. *Microscopy Research and Technique.* **2003**, 62, 355

SCROCARO, K, I. Tese de mestrado; **Impregnação de heteropoliácido em sílica para esterificação do ácido esteárico com metanol.**-Universidade do Paraná, Curitiba-PR, 2009.

SHARMA, P., VYAS, S.; PATEL, A.; *J. Molec. Catal.* 2004, 214,281-295.

SOLOMONS, **Química orgânica.** Editora LTC-Rio de Janeiro. 2002, 7ª ed. vol 2.

SOUZA J. **A cultura do dendê na Bahia e o uso de resíduos.** Disponível em: <[http://www.energia.unifacs.br/eventos/gaseificacao\\_pdfs/Jonas\\_Souza.pdf](http://www.energia.unifacs.br/eventos/gaseificacao_pdfs/Jonas_Souza.pdf)>. Acesso em: 2/06/2010.

SCHRÖDER, H. C.; WANG, X.; TREMEL, W.; USHIJIMA, H.; MILLER, W. E. G. **Biofabrication of biosilica-glass by living organisms.** *Natural Product Reports.* **2008**, 25, 474.

URIZ, M. J.; TURON, X.; BERCERRO, M. A.; AGELL, G. **Siliceous Spicules and Skeleton Frameworks in Sponges:Origin, Diversity, Ultrastructural Patterns, and Biological Functions.** *Microscopy Research and Technique.* **2003.** 62, 299.

URIOSTE, D. **Produção de biodiesel por catálise enzimática do óleo de babaçu com álcoois de cadeia curta.** Dissertação de Mestrado. Departamento de Engenharia Química, FAENQUIL, Lorena-SP. 2004, 107-117.

VÁZQUEZ, P.; PIZZIO, L.; CÁCERES, C.; BLANCO, M.; THOMAS, H.; ALESSO, E.; FINKIELSZTEIN, L.; LANTAÑO, B.; MOLTRASIO, G.; AGUIRRE, J. **Silica-supported heteropolyacids as catalysts in alcohol dehydration reactions.** *Journal of Molecular Catalysis*, 2000, 161, 223-232.

VARGAS, R. M.; Tese de doutorado, Departamento de Química Orgânica, Universidade Estadual de Campinas, Brasil, 1996.

VIJAYAKUMAR, B.; RAO, R. G. **PWA/montmorillonite K10 catalyst for synthesis of cumarins under solvent-free conditions.** *Journal Porous Mater.* 2011. DOI 10.1007/s10934-011-9465-x.

VOEGTLIN A.C; RUCH A.C; GUTH, F ; PATARIN J.L e HUVE, L. **Room-temperature synthesis of silicate mesoporous MCM-41-type materials: influence of the synthesis pH on the porosity of the materials obtained.** *Microporous Materials.* 1997, 10, 137-147.

VOLKMER-RIBEIRO, C.; VEIGA JUNIOR, V. F.; GUADAGNINI, D. L.; BARROS, L. B. HERZORG, C. C. B. **Composição, distribuição e substratos da fauna de esponjas (Porifera: Demospongiae) no Parque Nacional de Anavilhanas.** *Neotropical Biology and Conservation*, **2012**, 7, 198.

ZHAO, X.; HAN, Y.; SUN, X.; WANG, Y. **Structure and Catalytic Performance of H3PW12O40/SiO<sub>2</sub> Prepared by Several Methods.** *Chinese Journal of Catalysis.* 2007, 28, 91-96.

ZHANG Y.; DUBE M.A.; MCLEAN, D.D.; KATES M. **Biodiesel production from waste cooking oil: 2. Economic assessment and sensitivity analysis.** *Bioresour Technol*, 2003, 89,1.

## 5.3. ANEXOS. ARTIGO

Fuel xxx (2013) xxx–xxx



Contents lists available at SciVerse ScienceDirect

Fuel

journal homepage: [www.elsevier.com/locate/fuel](http://www.elsevier.com/locate/fuel)

## Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in *flint* kaolin of the Amazonia<sup>☆</sup>

Q1 Orivaldo da Silva Lacerda Junior<sup>a</sup>, Rodrigo Marinho Cavalcanti<sup>a</sup>, Thaisa Moreira de Matos<sup>a</sup>, Rômulo Simões Angélica<sup>c</sup>, Geraldo Narciso da Rocha Filho<sup>b</sup>, Ivoneide de Carvalho Lopes Barros<sup>a,\*</sup>

<sup>a</sup>Laboratório de Pesquisa e Ensaios de Combustíveis – LAPEC, Universidade Federal do Amazonas – UFAM, Avenida General Rodrigo Octávio, Coroado I, 3000, CEP 69077-000 Manaus, Amazonas, Brazil

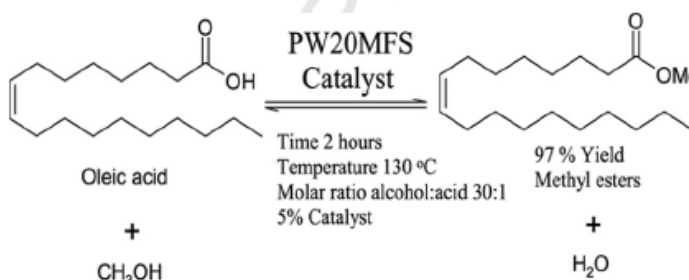
<sup>b</sup>Laboratório de Catálise e Oleoquímica – LCO/LAPAC, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá CEP 66075-110, Belém, Pará, Brazil

<sup>c</sup>Laboratório de Difração de Raios-X, Universidade Federal do Pará, Rua Augusto Corrêa, Guamá CEP 66075-110, Belém, Pará, Brazil

### HIGHLIGHTS

- Efficient impregnation of supported HPW on kaolin *flint* were in acetonitrile.
- Esterification using catalyst with 60 wt% HPW showed better conversion.
- Effect of time and temperature were studied for catalyst with 20 wt% HPW.
- Esterification of oleic acid reactor was adjusted to apparent first order kinetics.
- Assays were performed in a batch reactor whose contact time is the reaction time.

### GRAPHICAL ABSTRACT



### ARTICLE INFO

**Article history:**  
 Received 5 October 2012  
 Received in revised form 29 December 2012  
 Accepted 3 January 2013  
 Available online xxxxx

**Keywords:**  
 Amazon kaolin  
 12-Tungstophosphoric acid  
 Heterogeneous catalyst

### ABSTRACT

In this study, 12-tungstophosphoric acid was supported in different proportions, 20, 40 and 60 wt%, using as a matrix of the Amazon kaolin *flint* and century (commercial kaolin) via impregnation in aqueous solution (HCl 0.1 and 0.5 mol L<sup>-1</sup>) and acetonitrile. Before the impregnation, kaolin were subjected to a leaching acid in order to increase surface area and acidity. For characterization of the catalysts, FT-IR, XRD and XRF were employed. The FT-IR analysis showed that there was no decomposition of the HPW Keggin structure during material preparation. However, in the presence of HCl 0.1 mol L<sup>-1</sup>, it was not possible to conclude that the impregnation was due to the low intensity of the absorptions for the HPW; for the spectra with acetonitrile and HCl 0.5 it was possible to observe them. The XRF and XRD data confirmed these results. The catalysts were tested in the esterification reaction using molar ratio alcohol: acid equal to 30 at 100 °C for 2 h in a PARR 4348 reactor in the presence of different alcohols. Best conversions were obtained with the use of methanol, reaching 97.21% yield, independent of HPW support. A study of reaction parameters, temperature and time with the catalyst PW(20)MFS and 20 wt% concentration of HPW in metakaolin *flint* (with and without acid treatment) was also conducted. It was observed that the catalyst deactivation occurred by coke formation, since leaching was about 2%.

© 2013 Published by Elsevier Ltd.

<sup>☆</sup> Contribution from Laboratório de Catálise Química e Materiais, Instituto de Ciências Exatas, Universidade Federal do Amazonas, Manaus-AM, Brazil. <http://www.ice.ufam.edu.br>.

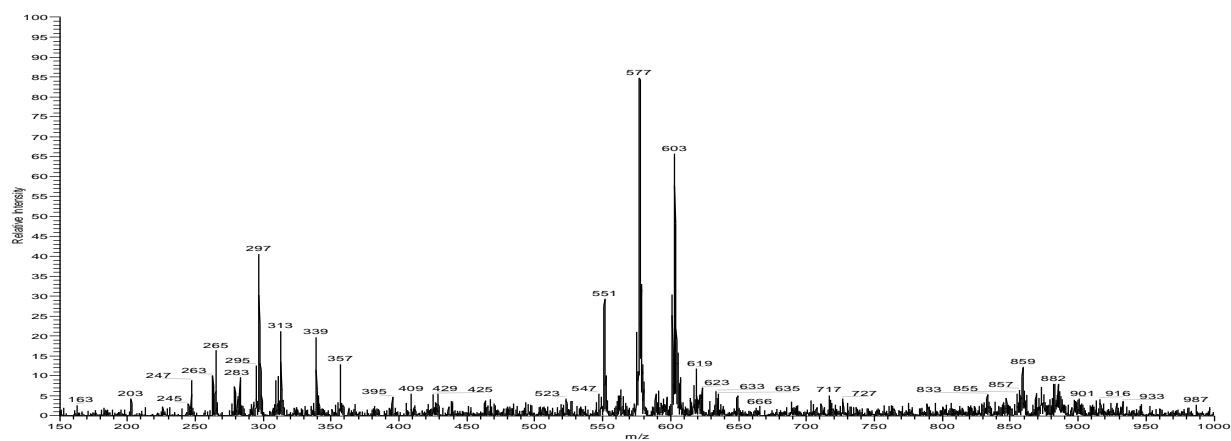
\* Corresponding author. Mobile: +55 92 33072870.  
 E-mail address: iclbarros@gmail.com (I.C.L. Barros).

0016-2361/\$ – see front matter © 2013 Published by Elsevier Ltd.  
<http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.008>

Please cite this article in press as: da Silva Lacerda Junior O et al. Esterification of oleic acid using 12-tungstophosphoric supported in *flint* kaolin of the Amazonia. Fuel (2013), <http://dx.doi.org/10.1016/j.fuel.2013.01.008>

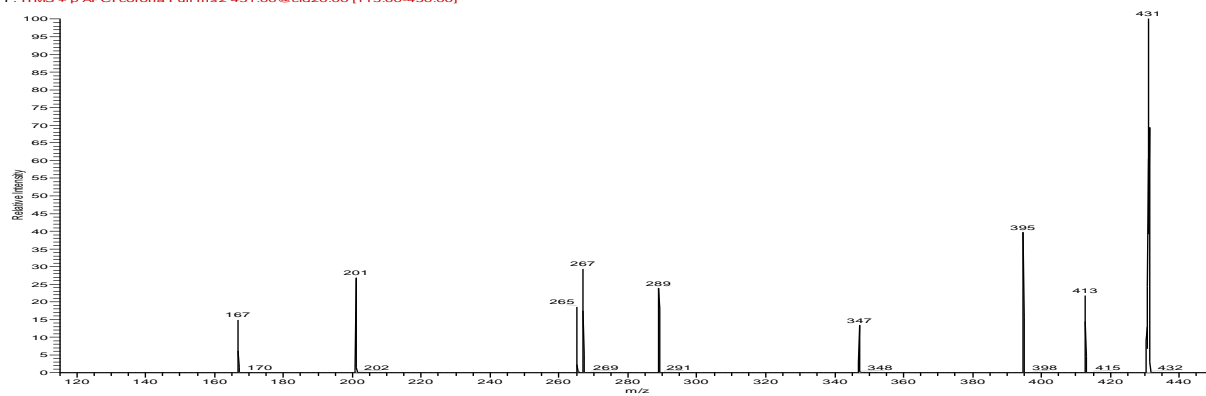
## 5.4. Fragmentações do material insaponificável

#1145 IT: 0.361 ST: 0.44 uS: 3 CR: 3.67E4  
F: ITMS + p APCI corona Full ms [150.00-1000.00]



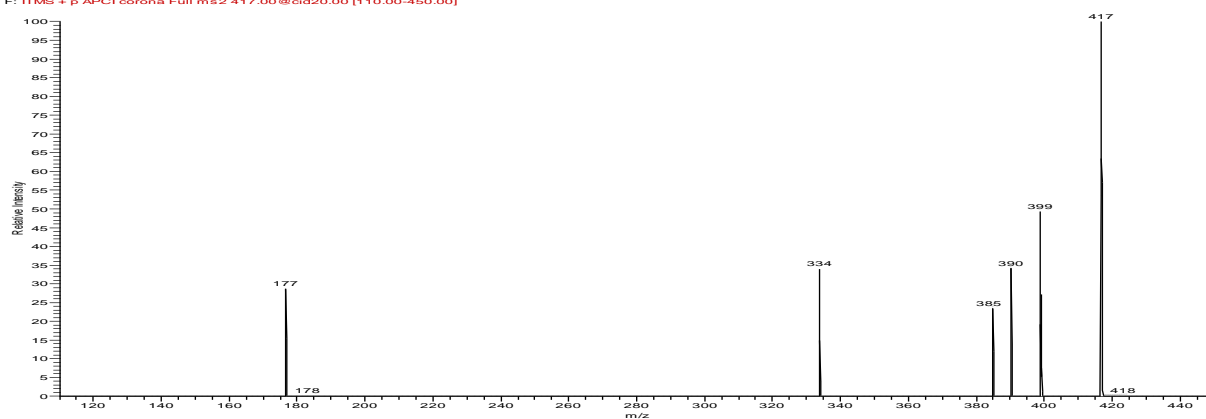
### FILHOS 431:

#1620 IT: 100.000 ST: 0.84 uS: 3 NL: 2.86  
F: ITMS + p APCI corona Full ms 2 431.00@cid20.00 [115.00-450.00]



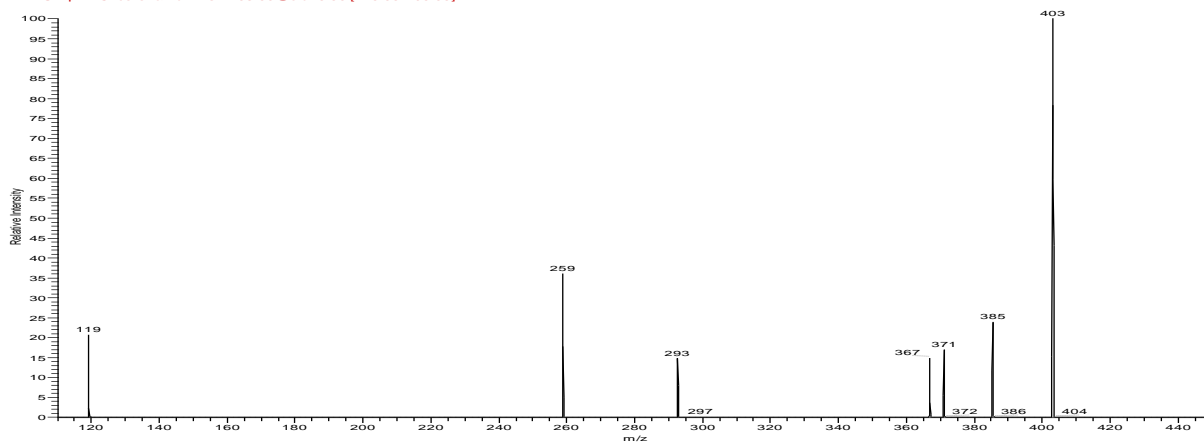
### FILHOS 417

#1745 IT: 100.000 ST: 0.86 uS: 3 NL: 3.29  
F: ITMS + p APCI corona Full ms 2 417.00@cid20.00 [110.00-450.00]



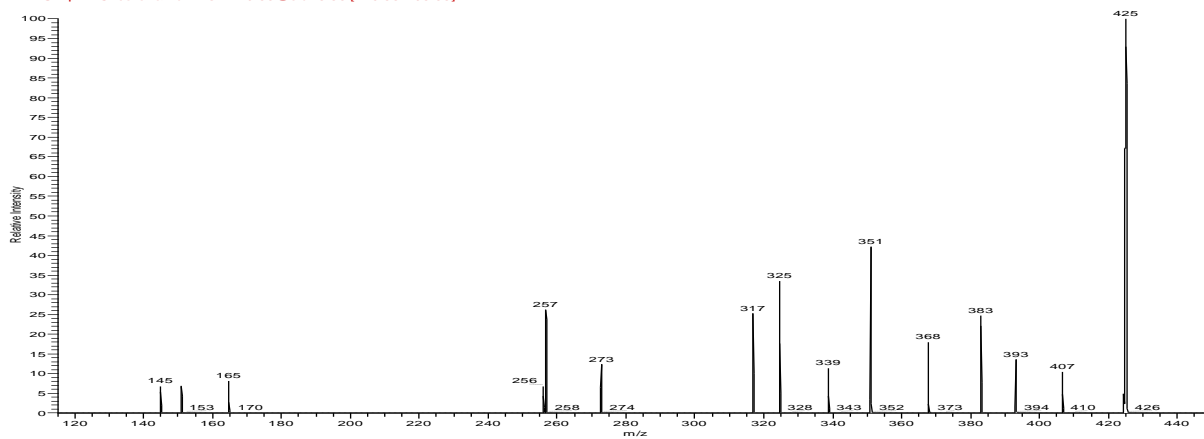
## FILHOS 403

#1807 IT: 100.000 ST: 0.86 uS: 3 NL: 4.19  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 403.00@cid20.00 [110.00-450.00]



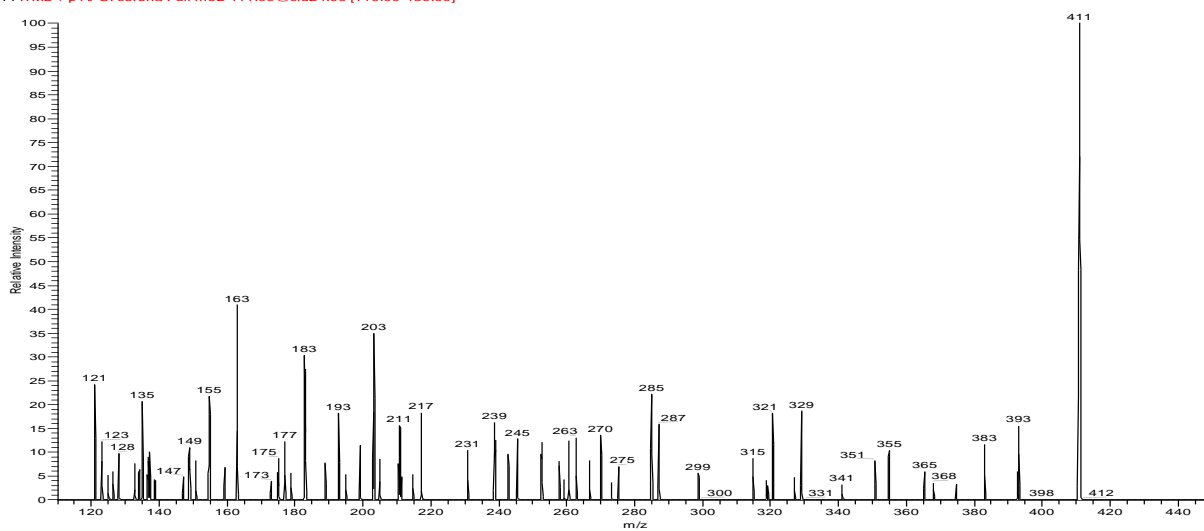
## FILHOS 425

#1860 IT: 100.000 ST: 0.86 uS: 3 NL: 6.24  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 425.00@cid20.00 [115.00-450.00]



## FILHOS 411

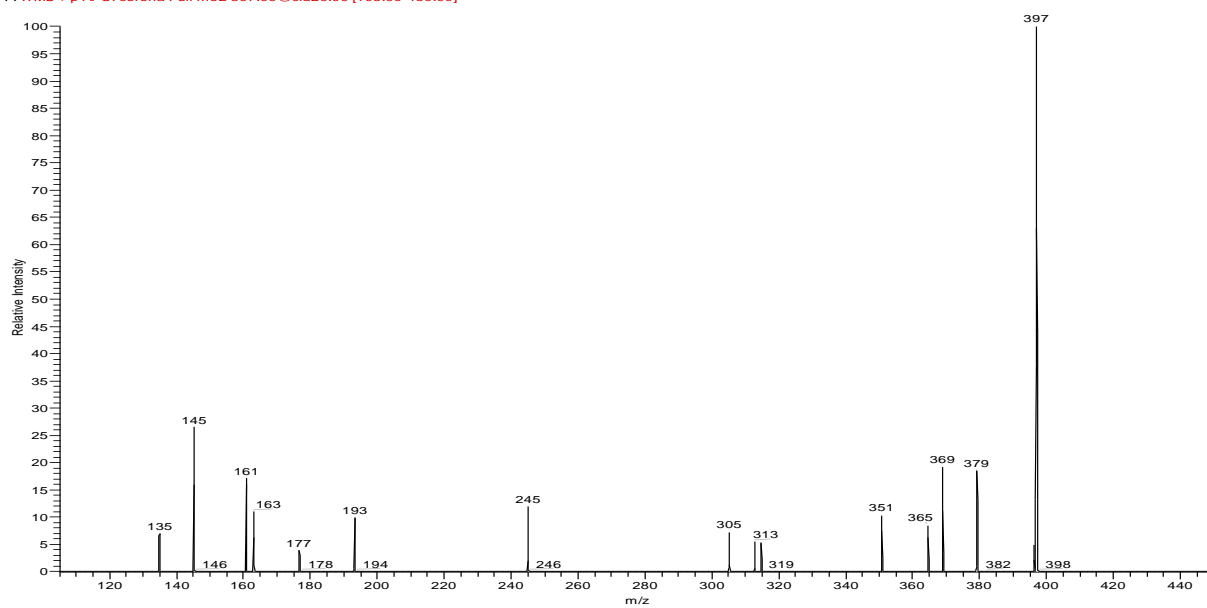
#1918 IT: 73.713 ST: 0.78 uS: 3 NL: 1.25E1  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 411.00@cid24.00 [110.00-450.00]





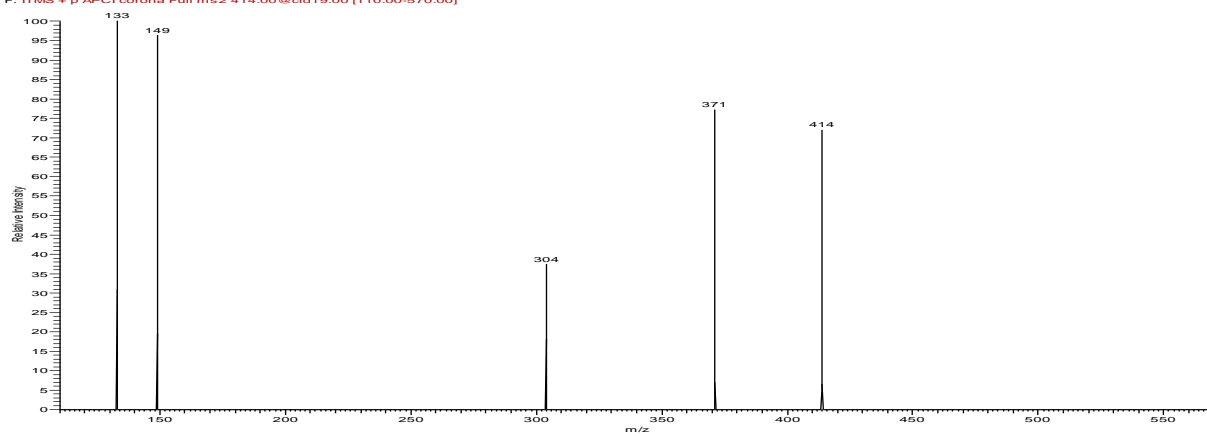
## FILHOS 397

#1963 IT: 100.000 ST: 0.86 uS: 3 NL: 8.09  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 397.00@cid20.00 [105.00-450.00]



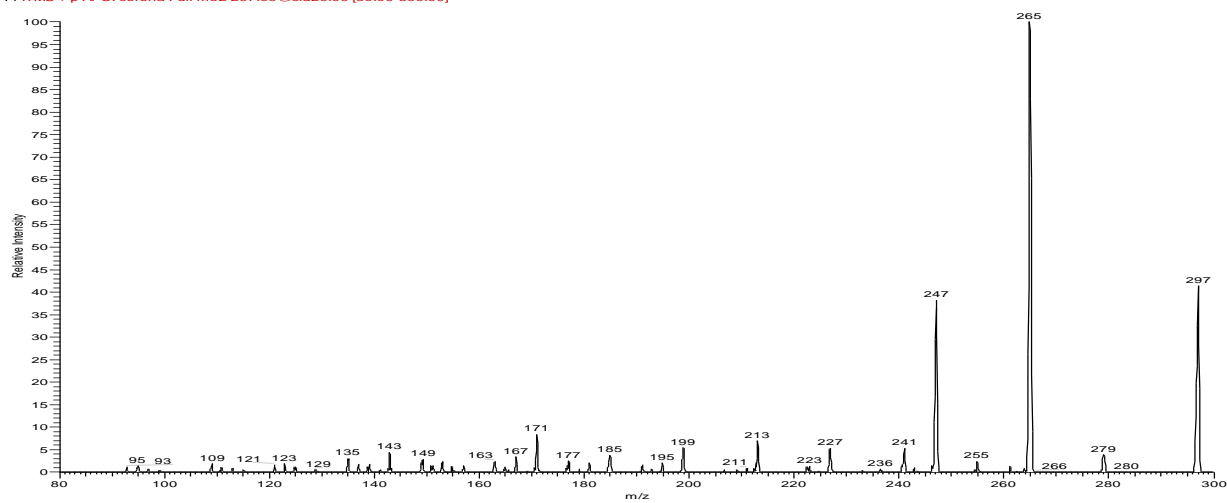
## FILHOS 414

#2044 IT: 100.000 ST: 0.89 uS: 3 NL: 1.22  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 414.00@cid19.00 [110.00-570.00]



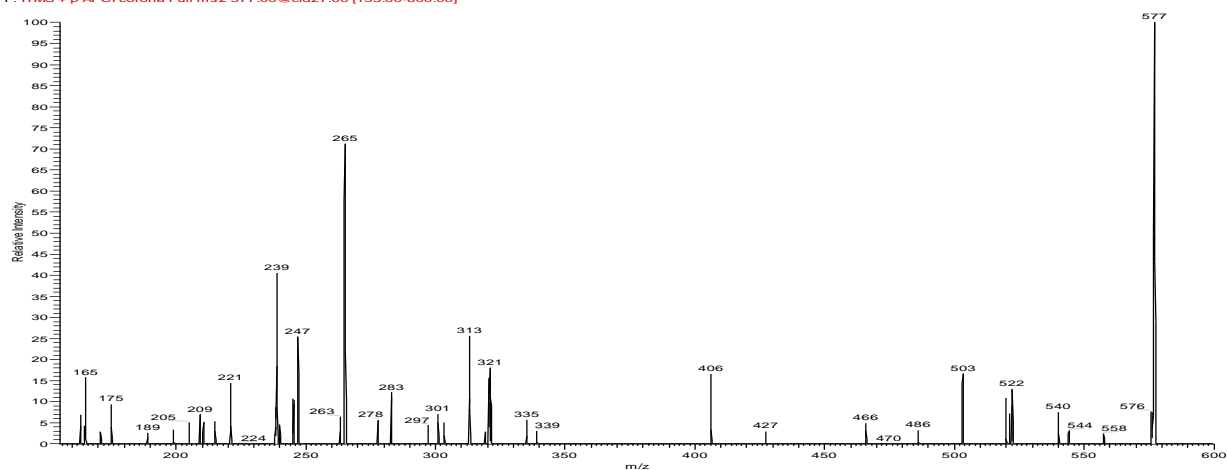
## Filhos 297

#2366 IT: 10.607 ST: 0.55 uS: 3 NL: 1.27E3  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 297.00@cid20.00 [80.00-300.00]



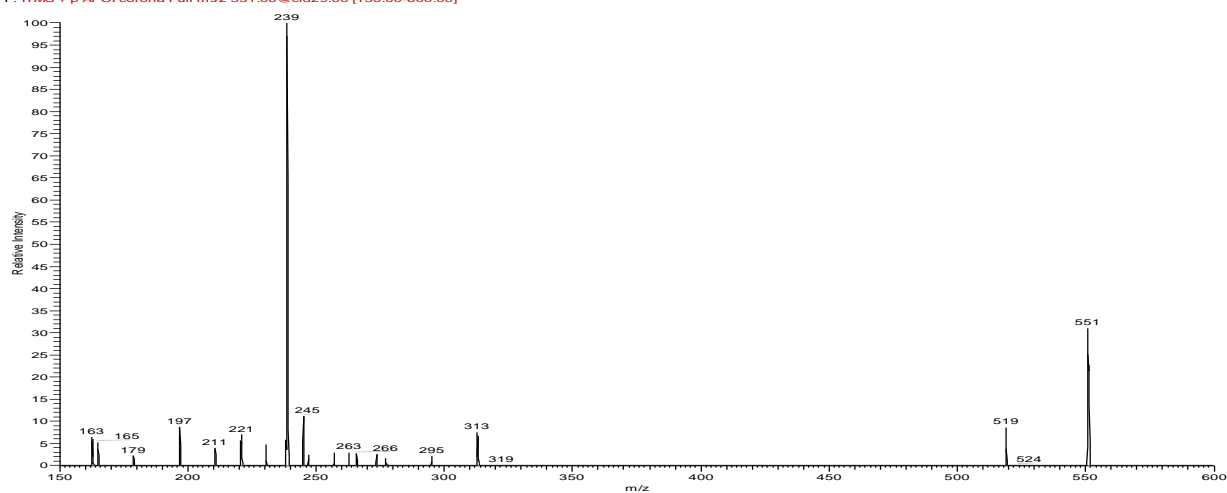
## Filhos do 577

#2558 IT: 5.363 ST: 0.60 uS: 3 NL: 2.54E2  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 577.00@cid27.00 [155.00-600.00]



## Filhos 551

#2740 IT: 8.019 ST: 0.61 uS: 3 NL: 2.12E2  
F: ITMS + p APCI corona Full ms2 551.00@cid29.00 [150.00-600.00]



## Filhos 603

