

Universidade de Brasília  
Instituto de Química



**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

**Materiais baseados em óxido de grafeno como catalisadores na reação de abertura de anel de epóxido de biodiesel**

**Amanda Monteiro Leite**

Brasília, DF  
2017

Amanda Monteiro Leite

**Materiais baseados em óxido de grafeno como catalisadores na reação de abertura de Anel de epóxido de biodiesel**

Monografia submetida ao curso de graduação em Química Tecnológica da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Química Tecnológica.

Orientadora: Prof.<sup>a</sup> Kaline Amaral Wanderley

Brasília, DF  
2017

Dedico esse trabalho aos meus pais que sempre me incentivaram a ir atrás dos meus sonhos e com muito carinho e apoio, não mediram esforços para que eu chegasse até aqui.

## **Agradecimentos**

*Agradeço* em primeiro lugar a Deus que esteve comigo durante esta caminhada. Agradeço aos meus pais pelo imenso apoio que me deram e o suporte desde o início da graduação, bem como toda a minha família por todo o amor, carinho e dedicação.

À minha orientadora professora Kaline Amaral Wanderley por todo tempo destinado a me ajudar, pela enorme paciência, orientação e pela amizade, muitíssimo obrigada.

Aos colegas e amigos do LIMA por toda ajuda e amizade, em especial ao Gabriel por toda a ajuda no decorrer deste trabalho.

Aos meus amigos da Química Tecnológica 1º/2013 por todos esses 5 anos de amizade, pelo companheirismo, por me incentivarem a não desistir, as maratonas de estudo, as risadas e as lágrimas, muito obrigada.

Meu muitíssimo obrigado aos meus amigos do ensino médio, da igreja e da vida, que me apoiaram durante toda essa jornada.

## RESUMO

A demanda de biodiesel no Brasil vem crescendo ao longo dos anos, contudo melhorias em suas propriedades, como estabilidade oxidativa e propriedades a frio, são necessárias para que o biodiesel possa substituir parcialmente ou completamente o diesel convencional. O caminho proposto por esse trabalho para melhorar as propriedades indesejáveis do biodiesel é sua modificação estrutural, utilizando reação intermediária de epoxidação das insaturações presentes na estrutura do biodiesel e subsequente acetilação com anidrido acético. Para isso foram desenvolvidos catalisadores eficientes e de baixo custo baseados em óxido de grafeno.

A síntese do óxido de grafeno (GO) foi baseada no método de Hummers que consiste na oxidação do grafite, no decorrer da síntese, uma variedade de grupos funcionais contendo oxigênio são introduzidos ao plano do grafeno, e também uma pequena quantidade de grupos sulfatos, suficientes para atuarem como ácidos de Brønsted, tornando o GO um bom catalisador ácido para várias reações. Dentre os estudos que relatam a utilização de GO com óxidos metálicos, o compósito de grafeno com óxido de zinco tem se destacado por possuírem propriedades catalíticas superiores a de seus constituintes individuais. Sendo assim, utilizamos a combinação de ZnO e GO para obter um catalisador com desempenho superior.

O óxido de grafeno e compósito de grafeno com óxido de zinco foram utilizados como catalisadores na abertura do anel de epóxido de biodiesel, a reação foi realizada em batelada e em fluxo. Obteve-se bons resultados para conversão da abertura do anel e o catalisador contendo óxido de zinco apresentou atividade superior como esperado. Os resultados obtidos mostram uma conversão de abertura de anel de epóxido de biodiesel de 96 % em até 12h de reação a 120 °C, utilizando apenas 1% do catalisador GO/ZnO enquanto que nas mesmas condições reacionais utilizando GO como catalisador a conversão foi de 75%.

**Palavras-chave:** Óxido de grafeno, óxido de zinco, compósitos, epóxido, biodiesel.

## ABSTRACT

The demand for biodiesel has been increasing over the years. However, enhancements in its properties, such as oxidative stability and cold properties, are necessary so the biodiesel could partially or completely replace conventional diesel. The path proposed by this work to enhance the undesirable properties of the biodiesel is its structural modification, utilizing intermediate reaction of epoxidation of the insaturations present in the biodiesel structure and subsequent acetylation with acetic anhydride. To that end, efficient and low-cost catalists based on graphene oxide were developed.

The synthesis of graphene oxide (GO) was based on the Hummers' method, that consists in the oxidation of graphite. During the synthesis, a variety of functional groups containing oxygen are introduced to the graphene plain, alongside a small amount of sulfate groups, enough to act as Brönsted acids, making GO a good acid catalyst for various reactions. Among the studies that report the utilization of GO with metallic oxides, the graphene-zinc oxide composites have been standing out for having catalytic properties superior to its individual constituents. Therefore, we utilize the combination of ZnO and GO to obtain a catalyst with superior performance.

Graphene oxide and graphene-zinc oxide composite were utilized as catalysts in the biodiesel epoxide ring opening. Batch and continuous flow reactions were performed. Good results were obtained for the ring opening conversion and the catalyst containing zinc oxide showed superior activity, as expected. The results obtained show a biodiesel epoxide ring opening conversion of 96% in up to 12h of reaction at 120 °C, utilizing only 1% of the GO/ZnO catalyst while at the same reactional conditions utilizing GO as catalyst the conversion was of 75%.

**Keywords:** Graphene oxide, zinc oxide, composites, epoxide, biodiesel.

## Sumário

<b>INTRODUÇÃO</b> .....	8
<b>1. REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	10
<b>1.1 Biodiesel</b> .....	10
<b>1.2 Modificações no biodiesel e suas perspectivas</b> .....	11
<b>1.3 Uso de catalisadores na oleoquímica</b> .....	13
<b>1.4 Óxido de grafeno e materiais baseados em óxido de grafeno como catalisadores ácidos</b> .....	14
<b>1.5 Reações sob Regime de Fluxo Contínuo</b> .....	16
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	18
<b>3. MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	19
<b>3.1 Síntese de Biodiesel</b> .....	19
<b>3.2 Epoxidação de Biodiesel</b> .....	19
<b>3.3 Síntese do Óxido de Grafeno</b> .....	19
<b>3.4 Síntese dos Compósitos de grafeno com Óxido de Zinco</b> .....	20
<b>3.5 Abertura de Anel de Epóxido de Biodiesel: Reação em Batelada</b> .....	20
<b>3.6 Abertura de Anel de Epóxido de Biodiesel sob Regime de Fluxo Contínuo</b> .....	21
<b>3.7 Caracterização dos Materiais</b> .....	22
<b>3.7.1 Difração de Raios X</b> .....	22
<b>3.7.2 Análise Termogravimétrica</b> .....	23
<b>3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura</b> .....	23
<b>3.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão</b> .....	23
<b>3.7.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho</b> .....	23
<b>3.7.6 Análises por Ressonância Magnética Nuclear de 1H (RMN de 1H)</b> .....	24
<b>4. RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	24
<b>4.1 Caracterização do catalisador</b> .....	24
<b>4.2 Evidências da formação de biodiesel epoxidado</b> .....	28
<b>4.3 Abertura de anel de epóxido via reação em batelada</b> .....	31
<b>4.4 Reciclo do catalisador</b> .....	37
<b>4.5 Reação em fluxo contínuo</b> .....	39
<b>5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	40

6. REFERÊNCIAS .....	41
----------------------	----

## INTRODUÇÃO

Grande parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, que trata-se de uma fonte limitada e com previsão de esgotamento em um futuro próximo. A dependência por combustíveis fósseis tem aumentado cada vez mais, desencadeado por um processo global de desenvolvimento desenfreado dos grandes centros populacionais e industriais,<sup>1</sup> gerando altos índices de poluição atmosférica. Reduzir a poluição ambiental é hoje um objetivo mundial, tendo em vista os males causados pelo efeito estufa. O uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como o principal responsável por isso. Muitos países vêm estimulando a substituição do petróleo por combustíveis de fontes renováveis, incluindo principalmente o biodiesel. No Brasil, o uso do biodiesel vem sendo incentivado principalmente pelo Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel (PNPB), com o objetivo inicial de introduzir o biodiesel na matriz energética brasileira.

Com o estímulo do uso de biodiesel no país, melhorias em suas propriedades, são necessárias para que possa ser enquadrado dentro das especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). O grande desafio tecnológico proposto para solucionar os problemas relacionados ao uso do biodiesel - como estabilidade oxidativa, propriedades físico-químicas, viscosidade, entre outros - podem ser solucionados através da sua modificação estrutural, que vem sendo realizada por muitos pesquisadores utilizando reação intermediária de epoxidação. Para essas modificações estruturais é necessário o desenvolvimento de catalisadores econômicos e eficientes visando baratear o custo de reação de uma forma sustentável.

O óxido de grafeno (GO) é um material de baixo custo, fácil obtenção e compatível a vários substratos<sup>2</sup> e dentre os materiais baseados em óxido de grafeno, o composto de grafeno com óxido de zinco tem se destacado por possuir propriedades catalíticas mais elevadas. Nessa perspectiva, materiais baseados em óxido de grafeno e óxido de zinco foram desenvolvidos para serem utilizados como



catalisadores na abertura de anel de epóxido de biodiesel e subsequente acetoxilação com anidrido acético, visando melhorias nas propriedades do biocombustível.

Tendo em vista a produção e modificação do biodiesel em escala industrial a condução de reações sob fluxo contínuo apresenta grande potencial, visto que o regime contínuo apresenta maior facilidade na ampliação de escala de produção, maior eficiência energética, menor número de operações para recuperação do catalisador, menor custo na otimização das condições de reação entre outras vantagens que o torna um processo muito promissor sob a perspectiva da química verde.<sup>3</sup>

## 1. REFERENCIAL TEÓRICO

### 1.1 Biodiesel

Nos últimos anos, tem-se observado um aumento acentuado no consumo mundial de energia, este aumento apesar de poder refletir uma expansão econômica e a melhoria da qualidade de vida com bens e serviços tecnologicamente mais avançados, possui também aspectos negativos. Sendo um deles a possibilidade de esgotamento do recurso utilizado, já que grande parte da energia consumida mundialmente é proveniente do petróleo e o índice alarmante em que eles estão sendo consumidos resultou na diminuição substancial de seus reservatórios. Outro aspecto negativo é o impacto ao meio ambiente, visto que a queima destes combustíveis gera altos índices de poluição atmosférica.<sup>4</sup>

O uso de fontes renováveis de energia é uma alternativa promissora que vem tomando destaque ao longo dos anos tendo como principal motivação o aumento da preocupação ambiental, principalmente as consequências causadas pelo efeito estufa para o futuro do planeta, sendo que mais de 50% do consumo mundial de petróleo é representado pelo setor de transportes,<sup>5</sup> em grande parte por veículos pesados como rodoviários, ferroviários que em sua maioria usam o diesel como combustível.

Tendo como finalidade a diminuição do uso do Diesel convencional, estão aumentando os incentivos para produção de biodiesel no Brasil. O biodiesel é definido como “combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão, que possa substituir parcial ou totalmente o óleo diesel de origem fóssil”. Quanto à sua rota de produção o biodiesel foi definido pela Agência nacional do petróleo (ANP) como combustível composto de alquil ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da transesterificação e/ou esterificação de matérias graxas, de gorduras de origem vegetal ou animal.<sup>6</sup>

Em dezembro de 2004, o governo federal lançou o **Programa Nacional de Produção e Uso do Biodiesel (PNPB)** que desde então vem estimulando a produção de biodiesel no país, dando início a mistura com o diesel fóssil em caráter

experimental. Em 2008 entrou em vigor o percentual de mistura de biodiesel no óleo diesel obrigatória de 2% em todo território nacional. Esse percentual foi sendo sucessivamente ampliado até chegar no percentual atual de 7%. Segundo a Lei nº 13.263 de 2016 esse percentual chegará a 10% até março de 2019.<sup>6</sup>

As vantagens do uso do biodiesel em relação aos combustíveis fósseis vão além das questões econômicas, ele é biodegradável podendo ser produzido a partir de materiais renováveis, a queima do biodiesel diminui até 50% a emissão de fuligem em comparação aos combustíveis fósseis e o uso do biodiesel aumenta significativamente a durabilidade do motor por possuir uma capacidade de lubrificação superior.<sup>7,8</sup>

## **1.2 Modificações no biodiesel e suas perspectivas**

Com o estímulo do uso de biodiesel no país, tem-se buscado melhorias em suas propriedades para que o mesmo possa ser enquadrado dentro das especificações da Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). Um dos maiores problemas encontrados na utilização do biodiesel é a baixa estabilidade oxidativa. O biodiesel derivado do óleo de soja, que é mais produzido no Brasil, possui insaturações em sua estrutura o que o torna altamente propício a oxidação, sendo mais suscetível a mudanças de pH e temperatura comparado ao diesel convencional.<sup>9</sup>

A estabilidade oxidativa está relacionada com a reação das insaturações presentes na estrutura do biodiesel com o oxigênio atmosférico, podendo formar peróxidos, hidroperóxidos e outros compostos oxigenados.<sup>10</sup>

Além disso, outras propriedades podem ser influenciadas pela forma estrutural do biodiesel, como algumas propriedades a frio – viscosidade e ponto de entupimento de filtro a frio – que são de extrema relevância principalmente em regiões com temperaturas mais baixas.

Ocorre interações intermoleculares entre as cadeias carbônicas do biodiesel, essas interações chamadas de forças de *Van der Waals* são mais fortes quanto maiores são as cadeias, e quanto mais próximas estão, ou seja, quando a estrutura permite um maior empacotamento entre elas, isso aumenta o ponto de fusão e a viscosidade do produto o que prejudica o seu desempenho como combustível.

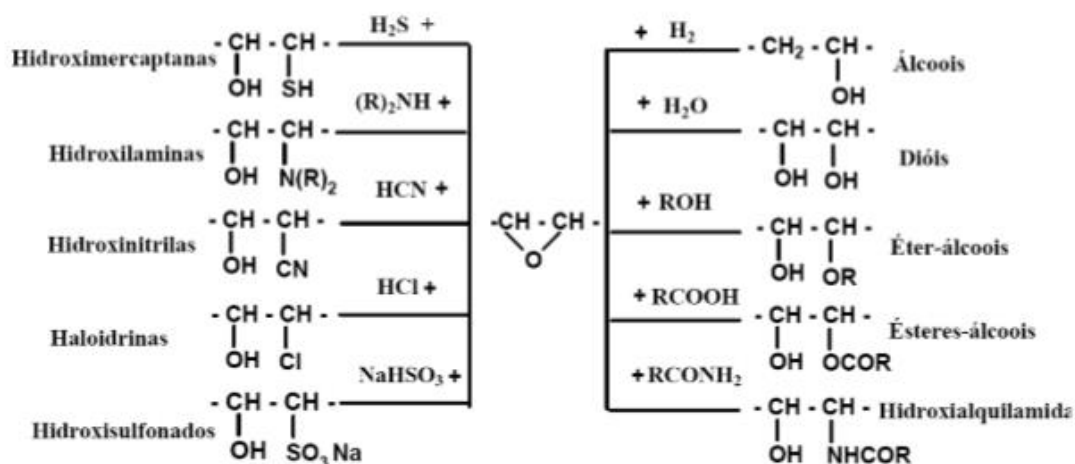
Uma outra aplicação para o óleo vegetal que vem chamando atenção nos últimos anos é sua utilização como lubrificante, que trazem diversos benefícios ambientais, de saúde e de desempenho em comparação com os lubrificantes tradicionais a base de petróleo.<sup>11</sup> Entretanto, a maioria dos óleos vegetais, inclusive o óleo de soja, não podem ser utilizados diretamente devido ao seu desempenho a baixa temperatura e principalmente à sua baixa estabilidade oxidativa.

Dessa forma, existem vários métodos para melhorar as propriedades indesejáveis do uso do óleo vegetal, para um melhor desempenho como biodiesel, biolubrificante, entre outros. Algumas alternativas que estão sendo estudadas são: Modificação genética do perfil de ácidos graxos de óleos vegetais, modificadores de viscosidade e depressor do ponto de fluidez aos óleos vegetais, emulsificação e modificação estrutural.<sup>12,13,14</sup>

Entre estes métodos, a modificação estrutural é a mais promissora com grande potencial para melhorar a estabilidade do material frente a oxidação e as propriedades a frio anteriormente citadas. Um dos caminhos propostos por alguns trabalhos é modificar as duplas ligações do biodiesel por epoxidação como reação intermediária e subsequente abertura do anel inserindo novos grupos funcionais que darão novas propriedades ao produto.

Os epóxidos, também conhecidos como anéis oxiranos, são intermediários versáteis muito utilizados em síntese orgânica. É um anel de três membros composto por dois átomos de carbono e um átomo de oxigênio o que o torna um anel tencionado e com polaridade em suas ligações carbono-oxigênio, sendo bastante suscetível a reações com eletrófilos, nucleófilos, ácidos, bases, com agentes redutores e alguns agentes oxidantes.

A epoxidação de óleos vegetais é bastante utilizada, uma vez que as insaturações presentes na sua estrutura admite essa transformação. Segundo alguns pesquisadores,<sup>15</sup> com o uso de epóxido como intermediário é possível modificar o óleo vegetal inserindo diversos grupos.



**Figura 1.** Possibilidades de funcionalização de olefinas através de intermediário epóxido. <sup>15</sup>

Desta forma com o uso da reação intermediária de epoxidação de óleos vegetais, é possível obter diferentes materiais como lubrificantes, aditivos, polímeros,<sup>16</sup> resinas,<sup>15</sup> sendo muito atrativo para a indústria. A substância a ser adicionada à instauração pode conferir ao óleo modificado, diferentes propriedades benéficas.<sup>17</sup>

O anidrido acético, que possui forma molecular (CH<sub>3</sub>CO)<sub>2</sub> é um reagente muito versátil, com amplo emprego industrial. É bem empregado para acetilações e introdução de grupos acetila em substratos orgânicos, o anidrido acético é visto como uma fonte de CH<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>.<sup>18</sup>

### 1.3 Uso de catalisadores na oleoquímica.

Diversos estudos mostraram que a reação de abertura de epóxido e sua acetilação resultam em melhores índices de viscosidade, aumento da estabilidade térmica e oxidativa, coeficientes mais baixos de fricção e melhores características de lubrificação.<sup>17,20,21</sup> Para melhorar ainda mais a eficiência e propriedades dos produtos de epoxidação de óleos vegetais, reações de abertura do anel, esterificação, e acetilação, muitos estudos estão sendo feitos através da busca de novos catalisadores, melhorando os processos existentes e experimentando novas matérias-primas.

Uma dificuldade encontrada na síntese de derivados de moléculas epoxidadas é que para o ataque de álcoois fracamente nucleofílicos á uma necessidade de fortes ácidos de Bronsted para ativar o anel epóxido. Isto tem sido realizado através da ação de ácidos fortes, tais como HCl e HBr <sup>22,23</sup>. O ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> também foi amplamente utilizado na modificação de epóxidos de óleos vegetais, como óleo de soja,<sup>24</sup> óleo de mostarda <sup>25</sup> e ácido oleico. <sup>26</sup>

O uso desses ácidos não é favorável devido à corrosão potencial para os recipientes do reator <sup>17</sup> e em todos os casos existe a necessidade de remoção do ácido e purificação do solvente, processo no qual gera emissões de carbono , subprodutos indesejáveis e elevado gasto energético. Com isso, vêm surgindo entre os pesquisadores um maior interesse em estudos e aplicações de catalisadores ácidos heterogêneos, por exemplo óxidos metálicos, aluminossilicatos, resinas e carbonatos que podem substituir os catalisadores ácidos homogêneos e não recicláveis muito utilizados em processos industriais, gerando um contexto mais sustentável e economicamente viável, podendo assim diminuir a produção de resíduos e otimizar operações unitárias.<sup>27</sup>

Os catalisadores heterogêneos vêm mostrando ter capacidade de substituir os tradicionais catalisadores homogêneos ácidos. Por exemplo, Somidi e colaboradores, utilizaram SnO<sub>2</sub> como catalisador em reação de epoxidação de óleo de canola, que proporcionou uma boa atividade catalítica e teve uma taxa de conversão de 100% de óleo de canola para óleo de canola epoxidado em até 6 h.<sup>28</sup>

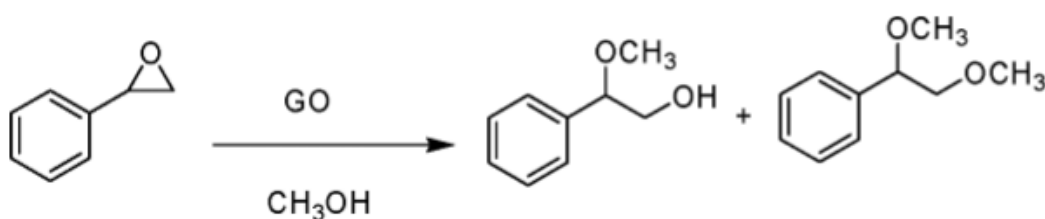
#### **1.4 Óxido de grafeno e materiais baseados em óxido de grafeno como catalisadores ácidos.**

Os materiais de carbono são muito promissores para química verde como catalisadores sustentáveis com baixas emissões e alta seletividade.<sup>29,30</sup> O óxido de grafeno (GO) é um material de baixo custo e fácil obtenção que possui propriedades que vem atraindo muito interesse em seu uso como catalisadores heterogêneos, por ser um material com alta resistência mecânica, rápida mobilidade de carga, podendo armazenar cargas em suas finas camadas, e é compatível a vários substratos.<sup>31</sup>

O método de Hummers<sup>32</sup> é um método muito utilizado para a síntese de GO, consiste na oxidação de grafite sob fortes condições ácidas. No decorrer da síntese

de GO, diversos grupos funcionais contendo oxigênio (álcoois, epóxidos e carboxilatos) são introduzidos ao plano do grafeno, e também uma pequena quantidade de grupos sulfatos, suficientes para atuarem como ácidos de Brønsted,<sup>33</sup> tornando o GO um bom catalisador ácido para várias reações como oxidação de sulfetos e tióis,<sup>34</sup> ligação C-H,<sup>35</sup> álcoois e alcenos,<sup>36</sup> hidrogenação de nitrobenzeno<sup>37</sup> e também para abertura de epóxido.<sup>31</sup>

Dhakshinamoorthy et al. demonstrou que o GO obtido pelo método Hummers convencional e sem qualquer tratamento subsequente é um catalisador ácido altamente eficiente e reciclável para a abertura do anel de epóxidos utilizando metanol como nucleófilo. Os dados obtidos sugerem que os grupos de sulfato presentes em pequenas quantidades no GO são suficientes para atuar como sítios ácidos recuperáveis e recicláveis.<sup>31</sup>



**Figura 2:** Abertura do anel de óxido de estireno com metanol catalisado por GO. Adaptado da referencia 31.

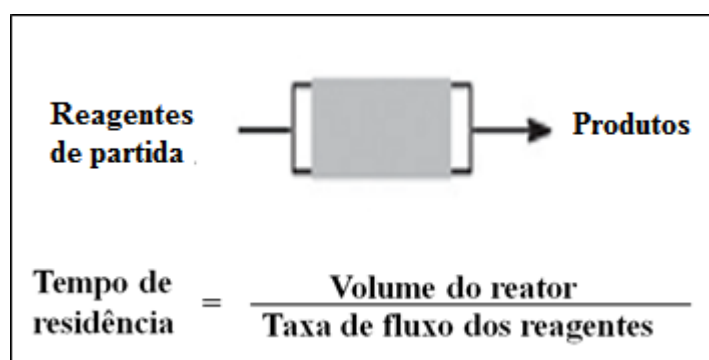
Dentre diversos estudos que relatam a utilização de GO com óxidos metálicos, como CaO<sup>38</sup>, TiO<sub>2</sub><sup>39</sup>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>40</sup> os compósitos de grafeno com óxido de zinco<sup>41</sup> tem se destacado por possuírem propriedades catalíticas superiores a de seus constituintes individuais. O ZnO possui propriedades que o tornam um bom catalisador heterogêneo com boa estabilidade térmica e alta seletividade. Levando em conta as vantagens do uso de óxido de grafeno e afim de baratear o custo de produção do catalisador juntamente com uma produção mais sustentável, além de potencializar as propriedades catalíticas, estudos recentes mostram que a ancoragem de

nanoestruturas ZnO bem organizadas em folhas GO podem efetivamente utilizar a combinação de ZnO e GO para obter um catalisador com desempenho superior.<sup>41</sup>

### 1.5 Reações sob Regime de Fluxo Contínuo

Uma elevada preocupação vem crescendo a respeito dos impactos ambientais no setor industrial e especialmente na indústria química, em relação as reações envolvidas no desenvolvimento de novos compostos. As reações sob fluxo contínuo apresentam grande vantagem quando comparadas com o regime de batelada, como maior eficiência no controle de parâmetros de reação e na mistura dos reagentes, menor custo na otimização das condições de reação, menor número de etapas para o escalonamento, maior eficiência energética, processos que envolvam menor número de operações diminuem a demanda de energia o que é muito favorável sob a perspectiva da química verde.

No sistema em fluxo, o meio reacional flui pelos reatores, e as reações químicas ocorrem de maneira contínua, sendo o tempo de residência a razão entre o volume do reator e a velocidade (taxa) de fluxo da solução de reagentes, como representado na figura 3.



**Figura 3:** Esquema geral de um reator de fluxo contínuo.

Os sistemas em fluxo contínuos apresentam segurança no processo reacional, visto que muitos reatores disponíveis hoje no mercado são completamente automatizados, tendo um elevado controle de temperatura, fluxo e pressão, não oferecendo risco aos operadores (esse monitoramento muitas vezes não é possível



em condições de batelada). O sistema em fluxo apresenta excelente desempenho em trocas térmicas, permite a realização de reações exotérmicas com segurança, tal característica é devido à alta relação superfície/volume interno do reator que estará em contato com o meio reacional, promovendo a dissipação de calor oriundo de reações, o que diminui a formação de subprodutos e otimiza o gasto de energia.<sup>42,3</sup>

Outra vantagem relacionada ao regime de fluxo contínuo é o escalonamento de experimentos que necessita de um menor número de etapas, comparado ao regime de batelada,<sup>3</sup> reduzindo o tempo e os custos para tornar-se aplicável industrialmente.<sup>43,44</sup> Este aumento de escala pode ser realizado de diversas maneiras. A maneira mais simples é aumentando o tempo de residência – *scaling out*- ou o volume do reator. Uma outra maneira é realizar as reações em paralelo, controlando os reatores simultaneamente.

Tendo em vista a produção e modificação do biodiesel em escala industrial a condução de reações sob fluxo contínuo apresenta grande potencial, visando um melhor rendimento, com menor produção de subprodutos indesejáveis, menor gasto energético e com menor tempo reacional.

## 2. OBJETIVOS

Este trabalho de conclusão de curso apresenta como objetivo a preparação de materiais a base de óxido de grafeno e compósitos de grafeno com óxido de zinco para serem utilizados como catalisadores na reação de abertura de anel de epóxido de biodiesel de soja utilizando anidrido acético como nucleófilo. Tendo como finalidade um produto com melhores propriedades a frio e estabilidade oxidativa do que o biodiesel convencional.

Para alcançar este objetivo geral, foram definidos os seguintes objetivos específicos:

- Síntese de óxido de grafeno e compósitos de grafeno com óxido de zinco.
- Caracterização dos materiais obtidos.
- Reação intermediária de epoxidação das duplas ligações de biodiesel de soja.
- Acetilação do epóxido de biodiesel de soja com anidrido acético, utilizando os materiais baseados em óxido de grafeno como catalisadores heterogêneos.
- Avaliar a utilização dos materiais baseados em GO como catalisador na abertura de anel de epóxido para modificação estrutural do biodiesel de soja.

### 3. MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Síntese de Biodiesel

O biodiesel foi obtido através de reação de transesterificação utilizando hidróxido de potássio como catalisador. O KOH foi dissolvido em metanol e adicionado ao óleo de soja comercial em um *Schlenck*, reagindo por 2h a temperatura ambiente sob forte agitação magnética. Formou-se duas fases, a fase superior contendo o biodiesel e a inferior contendo principalmente metanol, glicerina e o catalisador. As fases foram separadas por funil de decantação e a fase contendo o biodiesel de soja foi lavada repetidas vezes com água destilada, secada com sulfato de magnésio anidro sob vácuo, filtrado em uma coluna de alumina básica e terra de infusórios e armazenado sob atmosfera de nitrogênio a temperaturas inferiores a 0 °C, para evitar a oxidação das insaturações.

#### 3.2 Epoxidação de Biodiesel

A reação de epoxidação do biodiesel de soja ocorreu na proporção molar 1:1:4 (duplas ligações : ácido fórmico 85 % : peróxido de hidrogênio 30 %). A mistura de peróxido de hidrogênio e ácido fórmico forma, in situ, o hiperácido fórmico que foi adicionado gota a gota ao biodiesel de soja em um balão de fundo redondo sob agitação vigorosa à temperatura ambiente. A agitação permaneceu por 20h.

No final da reação, o conteúdo do balão foi transferido para um funil de separação, e a fase aquosa foi descartada deixando apenas a fase orgânica que contém o biodiesel de soja epoxidado (BSE). Posteriormente, o BSE foi lavado com água destilada, seco com sulfato de magnésio anidro e filtrado em uma coluna de alumina sob vácuo.<sup>18</sup>

#### 3.3 Síntese do Óxido de Grafeno

Para a síntese do óxido de grafeno foi utilizado o Método de Hummers<sup>32</sup> modificado. Foram colocados 46 mL de ácido sulfúrico concentrado em um erlemeyer em banho de gelo, sob agitação constante, adicionando lentamente 2,0 g de grafite 6,0 g de permanganato de potássio e 326 mL de água destilada. A síntese foi finalizada com a adição de 10 mL de peróxido de hidrogênio.

O produto foi colocado em uma centrífuga á 6000 rpm por 10 minutos, o sobrenadante foi descartado e o precipitado lavado com água destilada. Processo repetido sucessivas vezes até obter o pH = 7. O material foi filtrado e secado a 50°C.

### 3.4 Síntese dos Compósitos de grafeno com Óxido de Zinco

Compósitos de grafeno com óxido de zinco foram preparados por exfoliação do óxido de grafeno, onde 100 mg de GO foram misturados a 40 mL de água destilada e colocados no ultrassom por 30 minutos. Em seguida 136 mg de Cloreto de zinco e 400 mg hidróxido de sódio foram adicionados à mistura, que foi aquecida a 90°C por 6h. O produto foi centrifugado e lavado com água destilada por três vezes e, posteriormente, com etanol e secado a 50°C por 24h.<sup>41</sup>

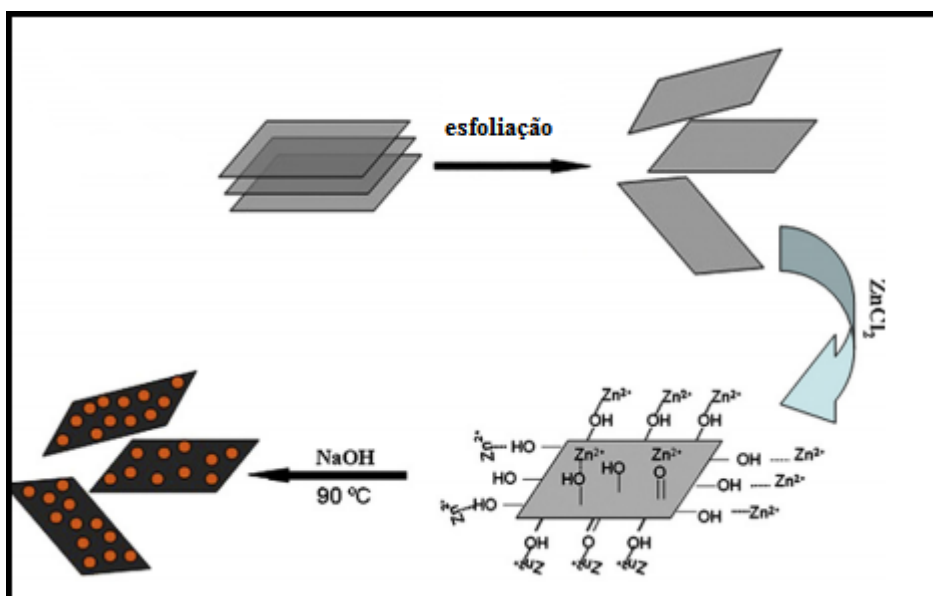


Figura 4: Síntese de GO/ZnO. Adaptada da referência 41

### 3.5 Abertura de Anel de Epóxido de Biodiesel: Reação em Batelada.

Após a obtenção de biodiesel de soja epoxidado (BSE), a abertura do anel oxirânico pôde ser realizada através da reação de acetilação, em que 1,0 g do epóxido de biodiesel foi misturado a 1,0 g de anidrido acético comercial e 1% (10 mg) do catalisador (GO e GO-ZnO) foi adicionado ao sistema que foi mantido sob refluxo num *Schlenck* selado por 24h a 120°C, sem adição de solvente e posteriormente foram realizados testes utilizando 10% (100 mg) dos catalisadores. O mesmo procedimento foi realizado com 12h de reação.

O produto foi centrifugado à 6000 rpm por 30 minutos, podendo assim separar o biodiesel do catalisador. O catalisador foi lavado diversas vezes com etanol e secado a 50 °C, assim pôde ser reutilizado em novas reações de abertura do anel oxirânico e foi analisado o seu potencial de reuso.

### 3.6 Abertura de Anel de Epóxido de Biodiesel sob Regime de Fluxo Contínuo.

Após os testes em batelada, foram realizados testes utilizando os catalisadores GO e GO/ZnO para abertura de anel de epóxido de biodiesel sob regime de fluxo contínuo, utilizando um sistema desenvolvido no Laboratório de Inorgânica e Materiais do Instituto de Química da Universidade de Brasília, demonstrado na figura 5. O sistema possui uma bomba de infusão para controlar o fluxo dos reagentes, uma seringa contendo a solução dos reagentes de partida, tubos de PTFE (politetrafluoroetileno) na entrada e saída das conexões do leito catalítico de aço inox (reator), que fica submerso em banho de óleo sob uma chapa que aquecimento, e um recipiente para coleta do produto final.



Figura 5. Sistema sob regime de fluxo

Inicialmente optou-se pela utilização de um fluxo de  $10 \mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , sabendo-se que o volume do reator utilizado é de  $376,8 \mu\text{L}$ , a partir da equação 1 foi possível calcular o tempo de residência, que corresponde ao tempo de reação.

$$\text{Tempo de residência} = \frac{\text{Volume do reator}}{\text{Velocidade do fluxo da solução de reagentes}} \quad [\text{Eq. 1}]$$

Obteve-se o tempo de residência de aproximadamente 38 minutos para o reator utilizado no sistema. Os reagentes de partida foram anidrido acético e o BSE na proporção 3:1 respectivamente, utilizou-se anidrido acético em excesso assim como no teste em batelada. Para preencher o reator de leito fixo utilizou-se 250 mg de catalisador e algodão nas extremidades do leito (figura 6). Os reagentes de partida passaram pelo reator que estava preenchido com o catalisador e na saída do sistema foram recolhidas alíquotas para serem analisadas via Análises por Ressonância Magnética Nuclear de  $^1\text{H}$  e calculada a conversão de abertura de epóxido.



**Figura 6.** Preenchimento do leito catalítico e imagem do reator de aço inox.

### 3.7 Caracterização dos Materiais

#### 3.7.1 Difração de Raios X

Avaliação estrutural e verificação do grau de pureza das fases cristalográficas. As medidas foram realizadas à temperatura ambiente em um difratômetro *Bruker D8* com ânodo de cobre ( $\lambda_{\text{K}\alpha 1} = 1,5404 \text{ \AA}$ ,  $\lambda_{\text{K}\alpha 2} = 1,54444 \text{ \AA}$ ,  $I_{\alpha 2}/I_{\alpha 1} = 0,5$ ), do Instituto de Química, da Universidade de Brasília (IQ-UnB). A intensidade foi coletada através do método passo a passo num intervalo de  $2\theta$  entre  $5$  e  $90^\circ$ , com  $2\theta$  de  $0,01^\circ$ , fenda

Soller de 2,5° de divergência, fenda de espalhamento de 2,5° e fenda de recepção de 0,3 mm.

### **3.7.2 Análise Termogravimétrica**

Os dados termogravimétricos foram obtidos a partir de aproximadamente 3,0 mg da amostra utilizando uma termobalança *Shimadzu*, modelo DTG-60H, em uma faixa de temperatura de 25 a 800 °C, usando cadinho de platina sob atmosfera de nitrogênio (50 mL/min) e taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### **3.7.3 Microscopia Eletrônica de Varredura**

Avaliação das condições morfológicas dos materiais obtidos. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram coletados por deposição em alumínio revestido com cobre, usando um microscópio eletrônico de varredura *Jeol*, modelo JSM-6610, do Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás (IF-UFG), trabalhando a 15 kV. O material foi coberto com carbono (cerca de 20 nm) por 2 minutos a 5 mA.

### **3.7.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão**

Para as imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET), as amostras foram diluídas em etanol e depositadas em uma tela de cobre, secas à temperatura ambiente e observadas usando um microscópio eletrônico de transmissão *Jeol* 1011, no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília (UnB) e um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HR-TEM) *Jeol*, JEM-2100, equipado com EDS, *Thermo scientific*, no Instituto de Física, da Universidade Federal de Goiás (IF-UFG).

### **3.7.5 Espectroscopia de absorção na região do Infravermelho**

As análises qualitativa e quantitativa dos modos vibracionais na região do infravermelho de 600 a 4000  $\text{cm}^{-1}$  do biodiesel epoxidado e do produto da reação de acetilação para abertura do anel do epóxido de biodiesel, usando anidrido acético e os catalisadores baseados em óxido de grafeno foram realizadas por espectroscopia no infravermelho com um espectrômetro FT-IR modelo IR Prestige da *Shimadzu*, usando a célula de ATR modelo ATR *Miracle*, do Instituto de Química, da Universidade de Brasília (IQ-UnB).

### 3.7.6 Análises por Ressonância Magnética Nuclear de $^1\text{H}$ (RMN $^1\text{H}$ )

Para a avaliação dos rendimentos, os espectros de RMN  $^1\text{H}$  foram obtidos pelo espectrômetro *Avance III* HD 600 MHz da *Brüker*, do Instituto de Química, da Universidade de Brasília (IQ-UnB). Foi utilizado clorofórmio deuterado como solvente. Os deslocamentos químicos foram expressos em parte por milhão (ppm) e os espectros foram referenciados ao Tetrametilsilano ( $\delta = 0,0$  ppm).

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização do catalisador

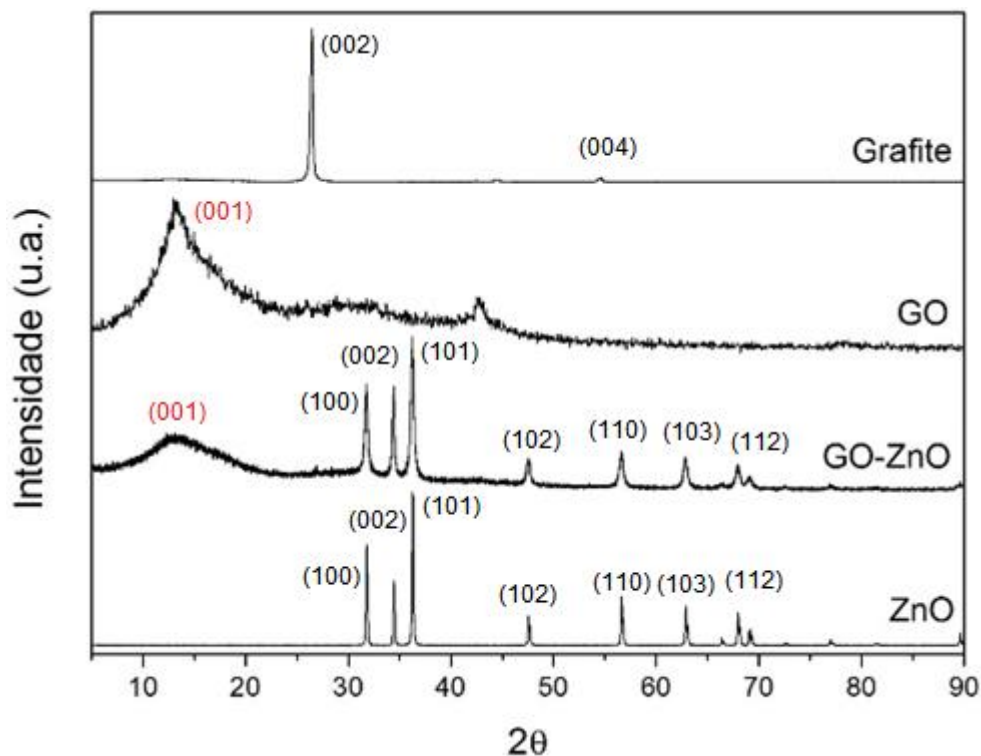
A síntese do óxido de grafeno pelo método de Hummers foi avaliada por difração de raio X (figura 6) comparando com o grafite que é o material de partida. Após a oxidação, os picos de difração do grafite em  $2\theta = 26,6^\circ$  (002) e  $2\theta = 54,8^\circ$  (004) desaparecem, em vez disso é observado no grafeno um pico característico em um ângulo de difração  $2\theta = 13,1^\circ$  (001), o que confirma a obtenção de óxido de grafeno. A partir da lei de Bragg (equação 2) foi possível calcular a distância interplanar do GO.

$$2d \sin \theta = \lambda \quad [\text{Eq. 2}]$$

Sendo  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação incidente e  $\theta$  o ângulo de difração, obteve o valor da distância interplanar de  $6,75 \text{ \AA}$  que é maior do que a do grafite que é de  $3,72 \text{ \AA}$  segundo descrito na literatura, essa expansão foi induzida pela introdução de grupos funcionais contendo oxigênio nas superfícies da folha de grafite.<sup>45</sup>

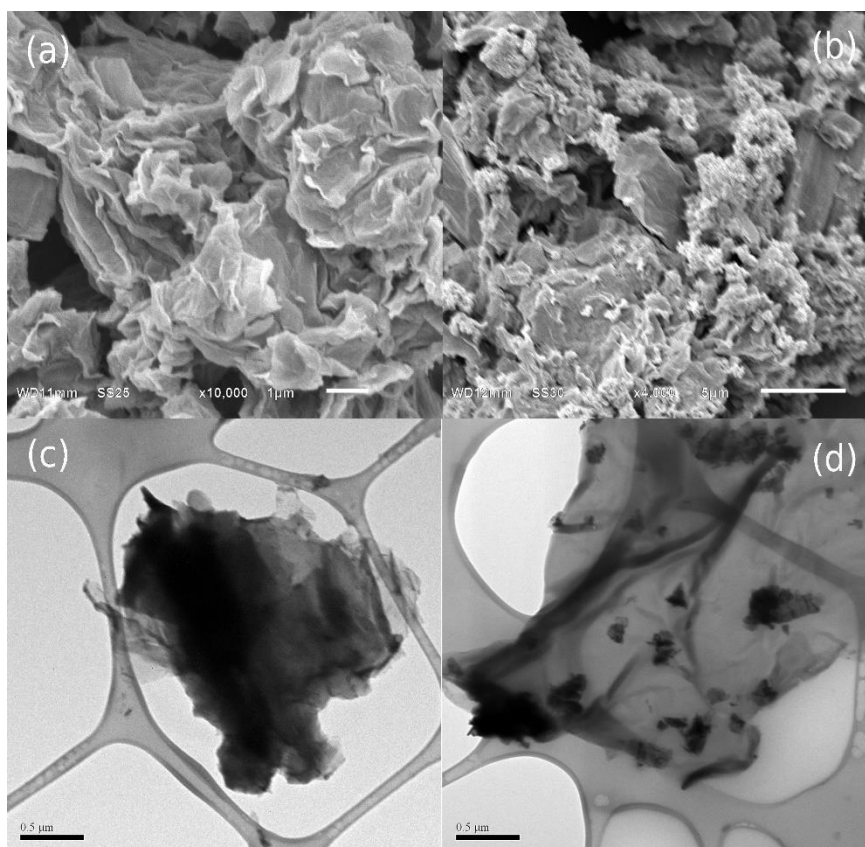
Para o GO/ZnO, é observado que os picos de difração característicos do ZnO puro continuam presente (figura 7), bem como o pico de difração característico do grafeno em  $2\theta = 13,1^\circ$  (001), o que confirma a obtenção do produto GO/ZnO.<sup>46</sup>





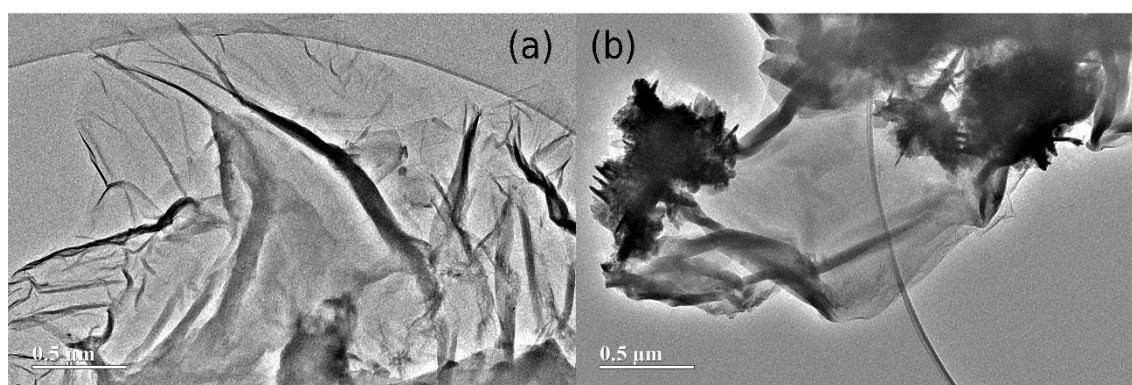
**Figura 7.** Difração de raios X de pó do óxido de grafeno (GO) e compósito de óxido de grafeno com óxido de zinco (GO-ZnO) comparado com padrão de ZnO e o material de partida (grafite).

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) apresentadas na figura 8, mostram a microestrutura e morfologia do GO e do GO/ZnO. É possível observar a estrutura das folhas de óxido de grafeno que estão empilhadas em finas camadas enrugadas (Figura 8a), enquanto nos compósitos de óxido de grafeno com óxido de zinco (figura 8b) é observado pequenas partículas de ZnO distribuídas entre as superfícies das camadas de GO. Nas imagens de microscopia eletrônica de transmissão (MET) mostram as folhas de GO (figura 8c) e a presença de ZnO distribuída pelas folhas de grafeno (figura 8d).



**Figura 8.** Imagens de MEV de (a) GO, (b) GO-ZnO e MET de (c) GO, (d) GO-ZnO.

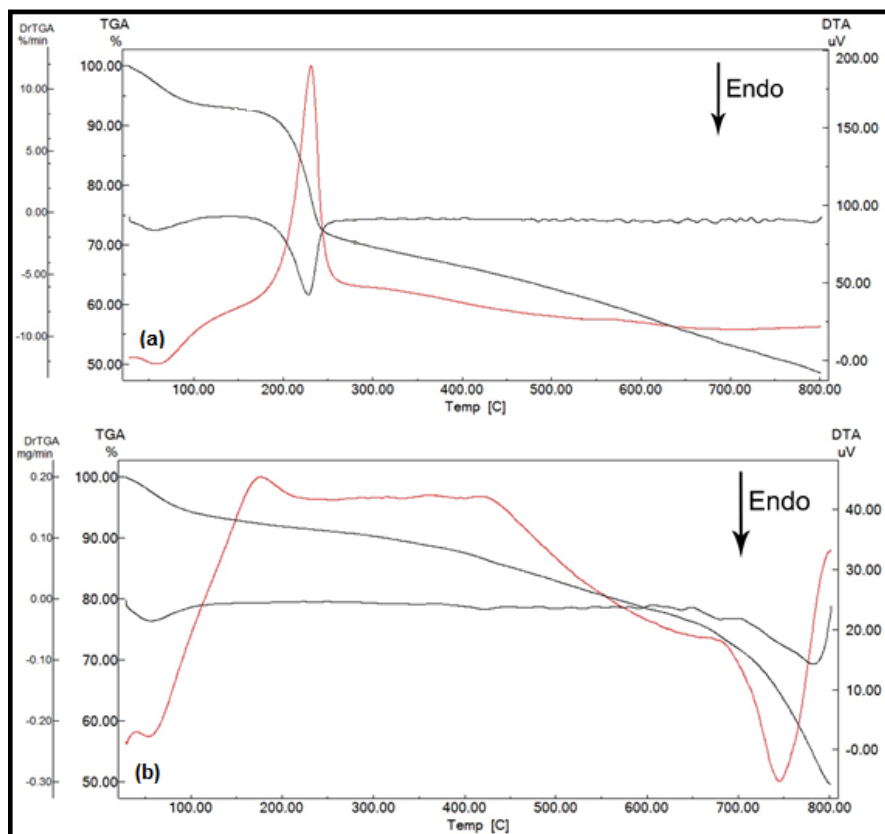
Nas figura 9 são apresentadas imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HR-TEM), observa-se filmes finos na cor cinza claro que são referentes as folhas de GO e as regiões mais escuras são devido à presença de partículas de ZnO, mostrando que as folhas de GO apresentam partículas de ZnO dispersas em sua superfície.



**Figura 9.** MET de alta resolução (HRTEM) de (a) GO e (b) GO-ZnO.

A Figura 10 apresenta as curvas termogravimétricas do GO e GO/ZnO, em que análise térmica diferencial (DTA) está em vermelho e a análise termogravimétrica (TGA) está em preto com sua derivada (DTG) e essas curvas mostram a estabilidade térmica dos materiais, os dados obtidos estão em conformidade com os dados dos padrões DRX, confirmando a obtenção dos compostos.

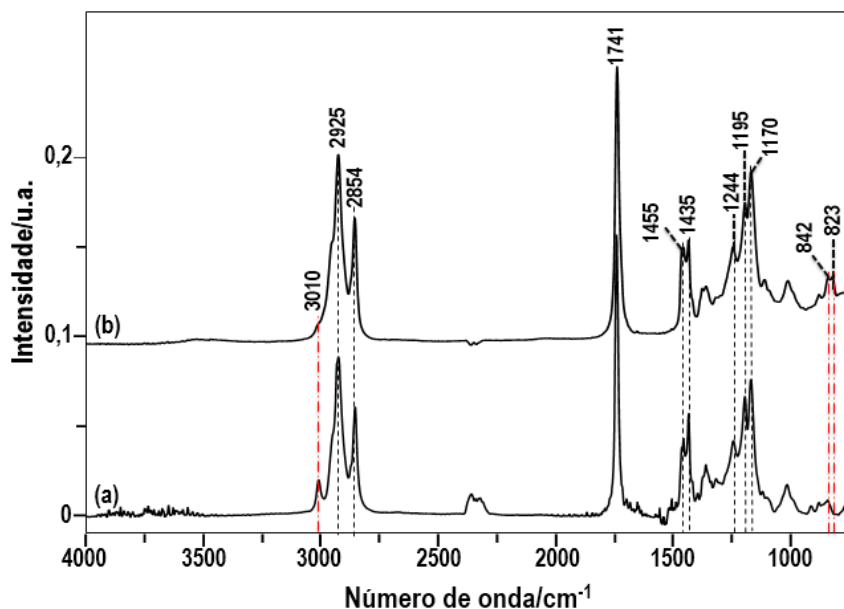
Na temperatura entre 100 e 300°C é onde ocorre a maior taxa de perda de massa para o GO (figura 10a), tais perdas indicam liberação de CO, CO<sub>2</sub> e vapores dos grupos funcionais mais lábeis. Amostras de ZnO não apresentam variações significativas de massa antes de 700 °C, contudo pelo DTA do GO/ZnO (Figura 10b) observa-se uma pequena perda exotérmica devido à liberação de CO, CO<sub>2</sub> e vapores referentes ao óxido de grafeno presente no compósito, ao aumentar a temperatura essa perda continua até 500 °C o que pode ser associado a decomposição de Zn(OH)<sup>2</sup>.<sup>47</sup> Ao aumentar a temperatura para valores superiores a 700°C é observado que na curva DTA de GO / ZnO tem um pico endotérmico proeminente devido à reorganização estrutural de ZnO e à cristalização de algum carbono amorfo presente no composto <sup>48</sup> e também pode ser relativo à redução do ZnO e à evaporação do Zn.<sup>49</sup>



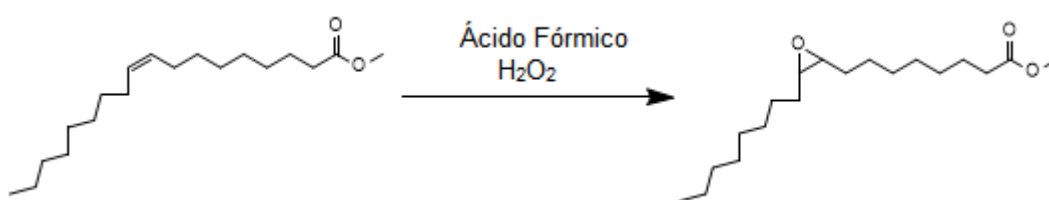
**Figura 10.** Curvas termogravimétricas de (a) GO e (b) GO-ZnO.

#### 4.2 Evidências da formação de biodiesel epoxidado.

O biodiesel de soja epoxidado, foi caracterizado por análises de FTIR. Os espectros de FTIR são apresentados na Figura 11 e os principais modos vibracionais observados no espectro da Figura são descritos na Tabela 1.



**Figura 11.** Espectros de FTIR-ATR de (a) Biodiesel de Soja e (b) Biodiesel de soja epoxidado.



**Esquema 1.** Reação de epoxidação de biodiesel de soja à biodiesel de soja epoxidado.

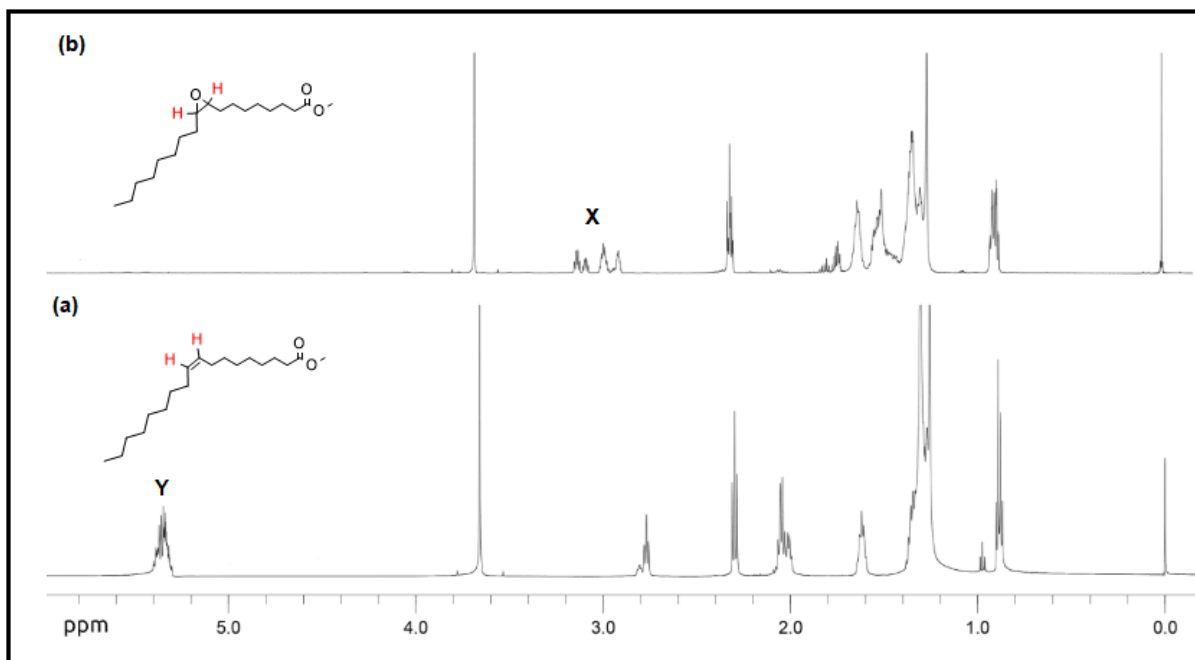
**Tabela 1.** Atribuição dos principais modos vibracionais observados nos espectros da Figura 10.

Número de onda/cm <sup>-1</sup>	Modo vibracional
823	C-O (anel oxirânico)
842	
1170	
1195	C-O (éster)
1244	
1435	v(C-C)
1455	v(C-C)
1741	v(C=O) (éster)
2854	-C-H
2925	-C-H
3010	=C-H

As principais evidências que caracterizam a formação do grupo epóxi são o desaparecimento da banda de absorção atribuída ao grupo C-H de carbono sp<sup>2</sup> situado em ca. 3010 cm<sup>-1</sup> (Tabela 1) e o surgimento das bandas em ca. 823 e 842 cm<sup>-1</sup> referentes aos estiramentos C-O presentes no anel oxirânico do grupo epóxi.<sup>50</sup>

Além disso, análises de RMN<sup>1</sup>H foram realizadas buscando confirmar os resultados obtidos por FTIR. Os espectros de RMN<sup>1</sup>H registrados são apresentados na Figura 12.

No espectro de RMN<sup>1</sup>H do biodiesel de soja é evidente a presença de picos com deslocamentos na região de 5,2 – 5,6 ppm (pico Y da figura 12), os quais são atribuídos aos hidrogênios adjacentes à instauração. Ao submeter o biodiesel de soja a epoxidação, esses picos desaparecem e observa-se o surgimento de picos na região entre 2,8 – 3,2 ppm (pico X da figura 12), atribuídos aos prótons presentes no anel oxirânico.



**Figura 12.** Espectros de RMN<sup>1</sup>H de (a) Biodiesel de Soja e (b) Biodiesel de soja epoxidado.

Uma vez que os picos com deslocamento 5,2 – 5,6 ppm (pico Y da figura 12) foram atribuídos aos prótons adjacentes a instauração a área integrada deste pico foi utilizada para acompanhar a conversão da dupla ligação do biodiesel de soja. Para isto, como padrão interno, foi empregado o pico cuja ocorrência se deu em 3,6 ppm referente ao deslocamento dos hidrogênios do grupo metila da função éster, visto que este grupo não sofre qualquer alteração ao longo da reação. A relação estabelecida na obtenção da conversão está presente na equação 3, tendo como resultado 97% de conversão.

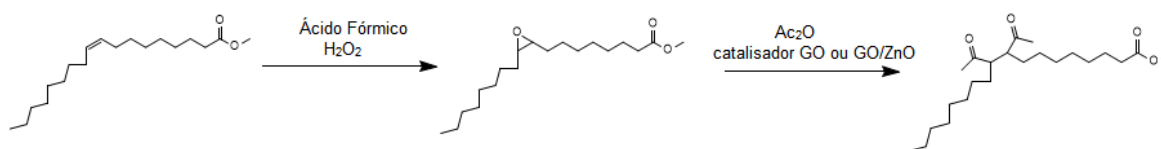
$$\text{Conversão (\%)} = \frac{(Y \text{ inicial}) - (Y \text{ final})}{(Y \text{ inicial})} \times 100\% \quad [\text{Eq. 3}]$$

O cálculo da seletividade para formação de epóxido partindo do biodiesel de soja foi feito conforme a equação 4, visto que os hidrogênios que são adjacentes as insaturações e os hidrogênios adjacentes ao epóxido possuem proporção 1:1 para um rendimento ideal de 100%, ou seja, para cada 2 hidrogênio Y, formam-se 2 hidrogênios X. Obteve-se um resultado de 83% de seletividade.

$$\text{Seletividade (\%)} = \frac{X}{Y} \times 100\% \quad [\text{Eq. 4}]$$

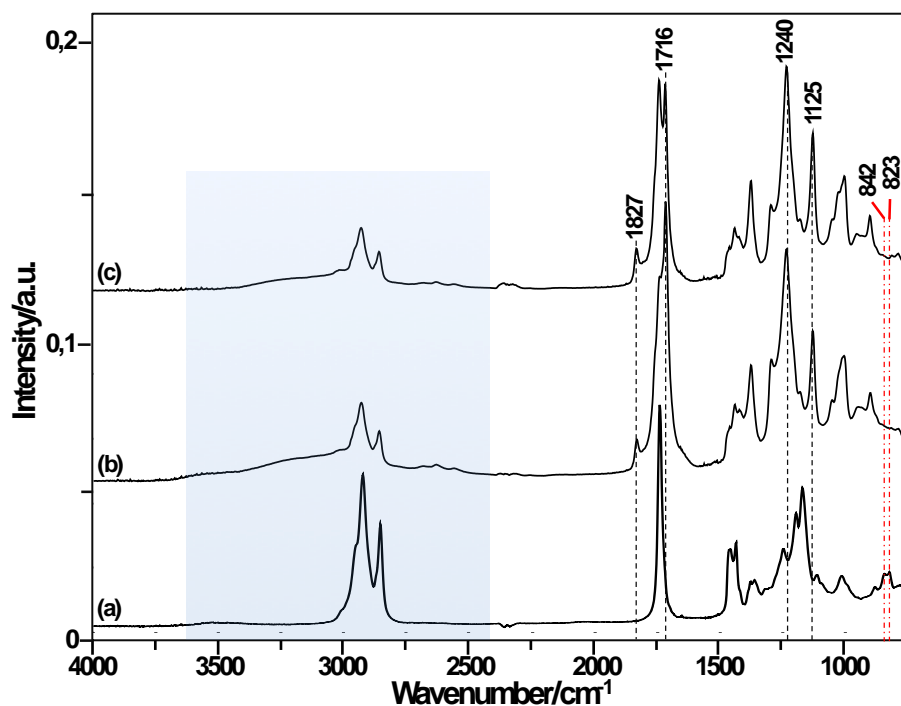
### 4.3 Abertura de anel de epóxido via reação em batelada.

Após a reação intermediária de epoxidação do biodiesel e a síntese e caracterização de materiais baseados em óxido de grafeno (GO e GO/ZnO), estes foram utilizados como catalisadores heterogêneos na reação de abertura de epóxido de biodiesel utilizando anidrido acético conforme mostrado no esquema 2, tendo como resultado o biodiesel modificado, com novos grupos funcionais substituindo as insaturações.



**Esquema 2.** Etapas da reação de acetilação com anidrido acético.

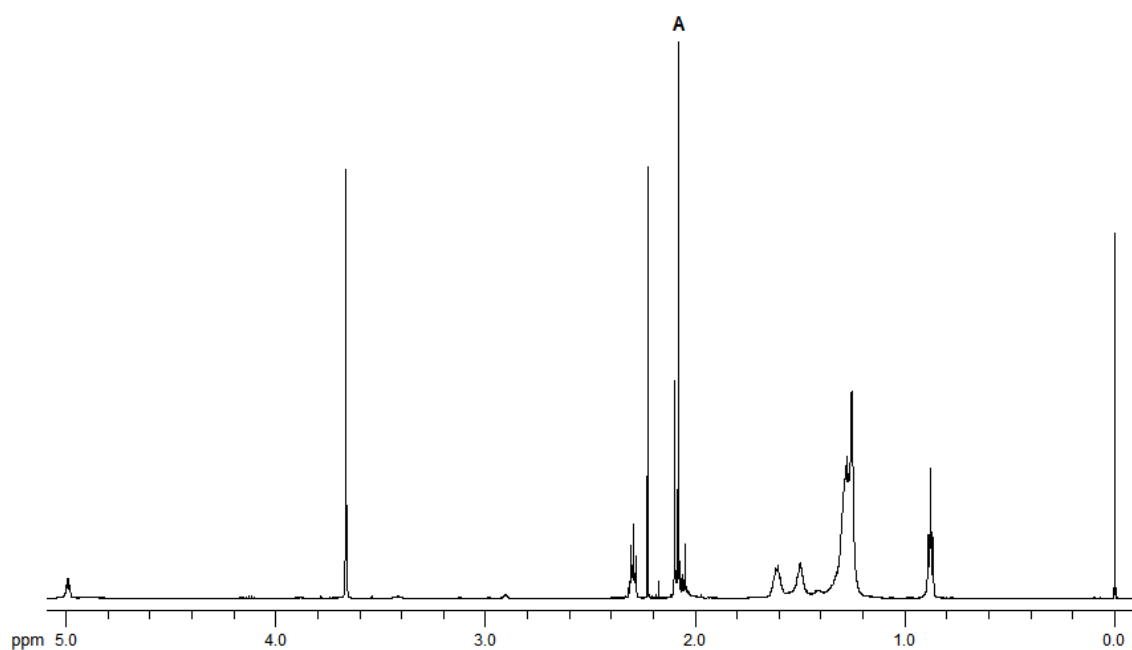
A reação de abertura do anel oxirânico presente no biodiesel de soja epoxidado, realizada utilizando anidrido acético na presença de catalisadores do tipo GO e GO/ZnO via reação em batelada de 24h a 120°C, foi investigada por análises de FTIR (figura 13) os resultados indicam a abertura do anel oxirânico, principalmente, pelo desaparecimento dos modos vibracionais que caracterizam o grupo epóxi situado em 823 e 842 cm<sup>-1</sup>, presentes apenas no espectro da Figura 13(a), e a presença da banda de absorção em 1240 cm<sup>-1</sup>, sugerindo a incorporação do anidrido acético à estrutura do biodiesel de soja.<sup>51,52</sup> Outro forte indicativo da adição do anidrido acético à molécula de biodiesel é a formação do ácido acético caracterizado pela presença dos modos vibracionais em 1716 cm<sup>-1</sup> e 2700 a 3500 cm<sup>-1</sup> referentes aos grupos C=O e O-H, respectivamente.<sup>53</sup> As bandas de absorção em 1125 cm<sup>-1</sup> (C-O) e 1827 cm<sup>-1</sup> *v*<sub>as</sub>(C=O) apontam a presença de anidrido acético livre no meio.<sup>55</sup>



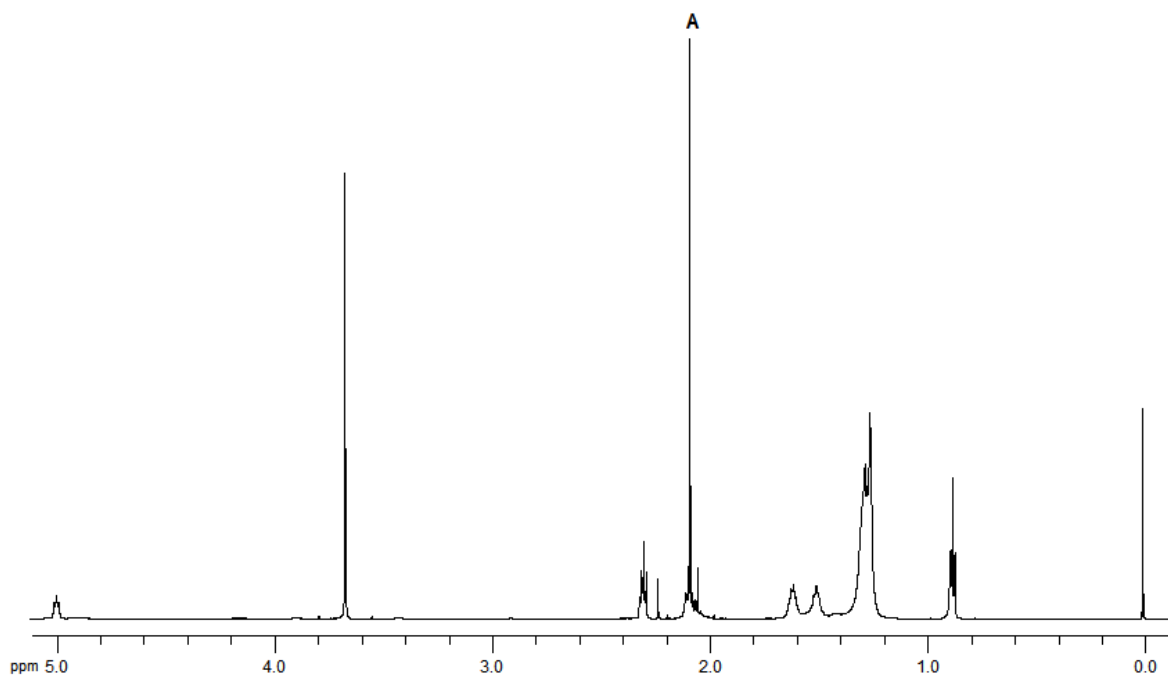
**Figura 13.** Espectros de FTIR-ATR de (a) Biodiesel de Soja Epoxidado e (b) BSE na presença de anidrido acético catalisado por GO e (c) BSE na presença de anidrido acético catalisado por GO/Zn. A área destacada mostra a banda larga de OH decorrente da formação do ácido acético.

Espectros de RMN<sup>1</sup>H foram registrados com o objetivo de confirmar os resultados obtidos por FTIR e determinar a conversão da abertura do anel oxirânico, bem como a seletividade para o produto final.

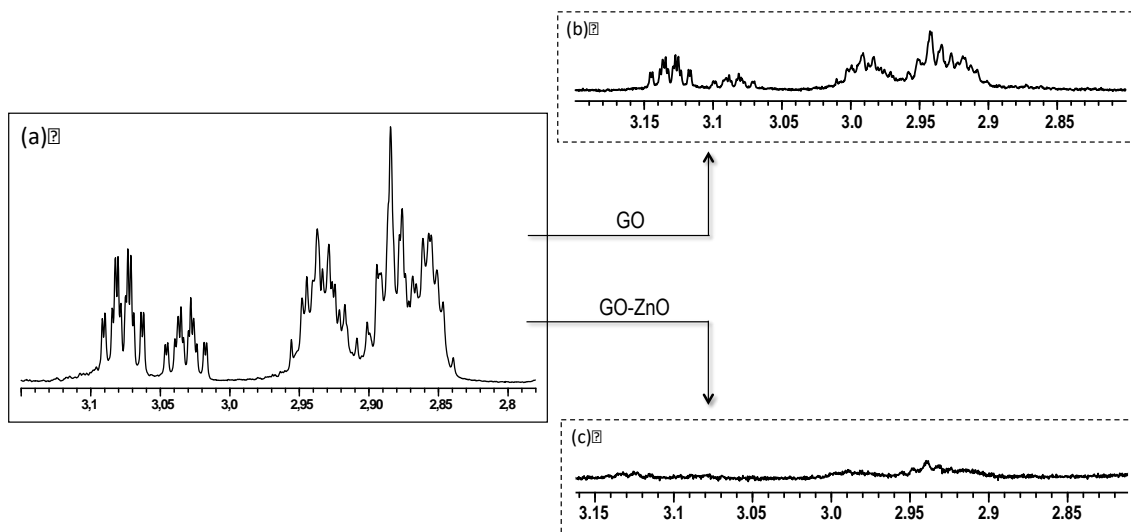




**Figura 14.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H após abertura de epóxido de biodiesel de soja na presença de anidrido acético catalisado por GO via reação em batelada de 24h a 120°C.



**Figura 15.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H após abertura de epóxido de biodiesel de soja na presença de anidrido acético catalisado por GO/ZnO via reação em batelada 24h a 120°C.



**Figura 16.** Ampliação da região 2.8 – 3.2 ppm dos espectros de RMN<sup>1</sup>H de (a) Biodiesel de Soja Epoxidado e (b) BSE na presença de anidrido acético catalisado por GO e (c) BSE na presença de anidrido acético catalisado por GO/ZnO.

A abertura do anel oxirânico foi acompanhada pelo consumo dos picos característicos aos prótons adjacentes ao anel oxirânico que ocorrem na região entre 2.8 a 3.2 ppm<sup>54</sup> como representado nos espectros da Figura 16(b) e 16(c). É possível observar que ao final dos experimentos empregando os catalisadores do tipo GO e GO/ZnO, o catalisador contendo óxido de zinco apresentou atividade superior na abertura do anel oxirânico, em razão do completo desaparecimento do pico relativo aos hidrogênios presentes no grupo epóxi. De acordo com trabalhos publicados na literatura,<sup>55</sup> é possível identificar a conversão da abertura do anel oxirânico mediante uso do método de integração das áreas relativas nos espectros de RMN<sup>1</sup>H (equação 5) utilizando novamente o pico em 3,6 ppm (referente ao deslocamento dos hidrogênios do grupo metila da função éster) como padrão interno.

$$x (\%) = \frac{(\text{Área inicial dos picos em } 2,9\text{--}3,2 \text{ ppm}) - (\text{Área final dos picos em } 2,9\text{--}3,2 \text{ ppm})}{(\text{Área inicial dos picos em } 2,9\text{--}3,2 \text{ ppm})} \times 100\%$$

[Eq. 5]

Para calcular a seletividade do produto esperado foi feita a proporção de metilas que seriam obtidas a partir da quantidade de hidrogênios de epóxi que foi

consumido, ou seja, espera-se que haja três H metílicos na nova ramificação, para cada H de epóxido reagido ( pico x, figura 12). Portanto o rendimento pode ser obtido pela integração dos picos de RMN<sup>1</sup>H conforme equação 4:

$$Seletividade (\%) = \frac{A}{3X} \times 100\% \text{ [Eq. 4]}$$

Sendo A a integral da área do pico em torno de 2,0 ppm (figura 14 e 15) e X a integral da área 2.8 ppm – 3,2 ppm (figura 12b).

Os resultados foram apresentados na tabela 2:

**Tabela 2:** resultado da reação de abertura de epóxido de biodiesel via batelada 24h a 120°C, utilizando 1% de catalisador.

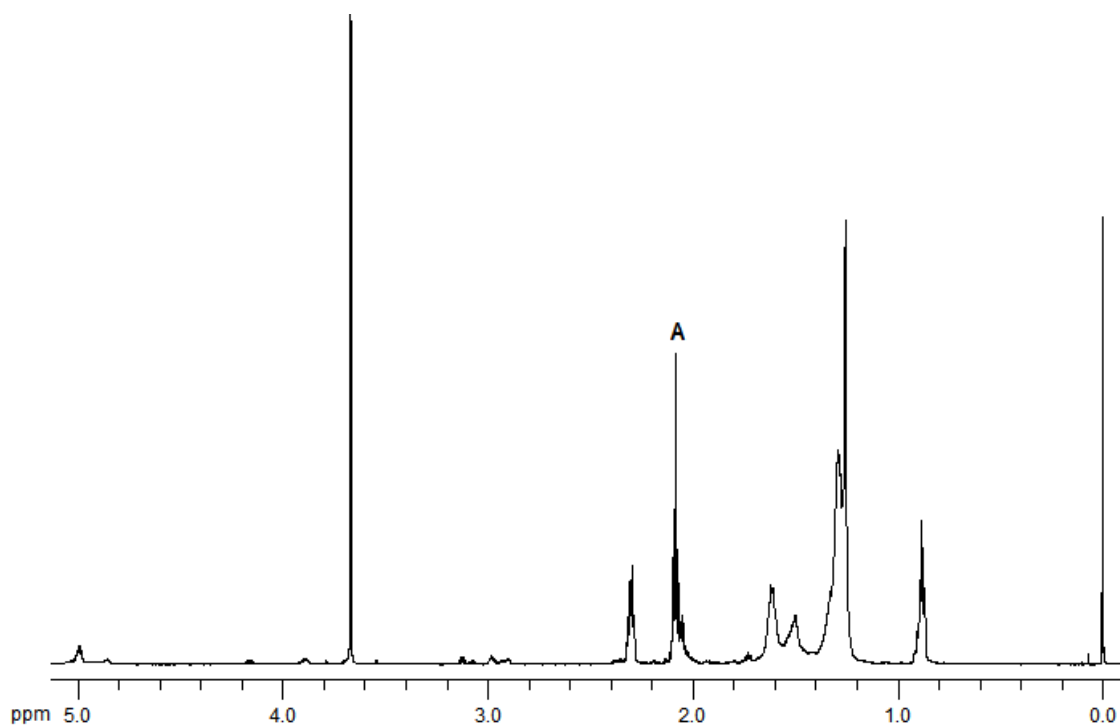
Catalisador	GO	GO/ZnO	Sem catalisador
<b>Conversão (%)</b>	81 %	99 %	11%
<b>Seletividade (%)</b>	61 %	66 %	22%

Com o objetivo de otimizar a quantidade de catalisador utilizada na reação, foram realizados testes utilizando 10% (100 mg) dos catalisadores GO e GO/ZnO, os resultados foram apresentados na tabela 3:

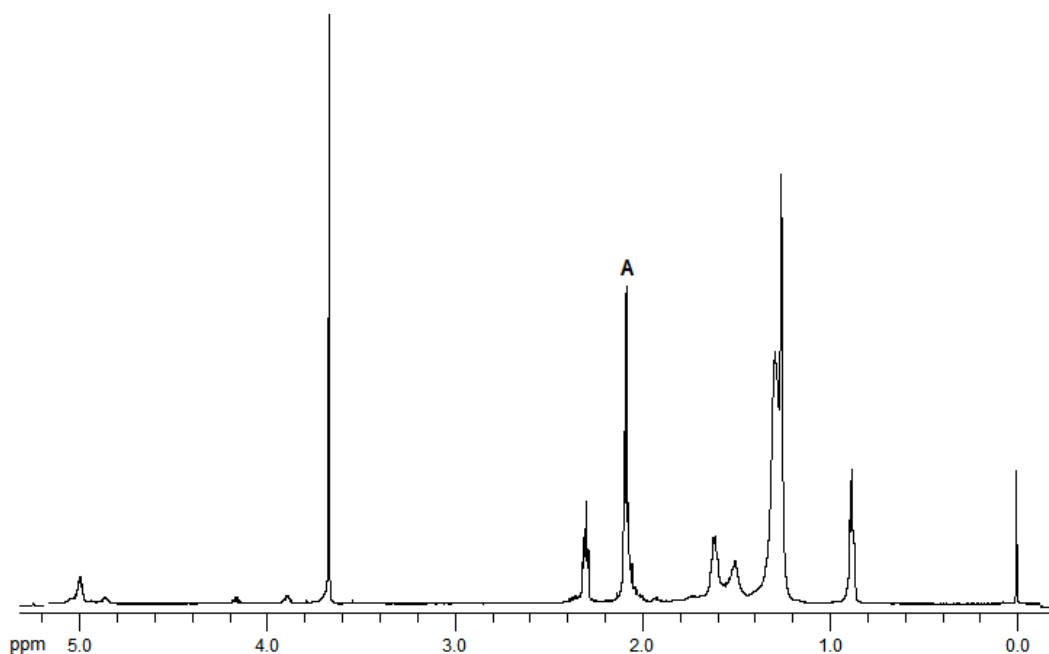
**Tabela 3:** resultado da reação de abertura de epóxido de biodiesel via batelada 24h a 120°C, utilizando 10% de catalisador.

Catalisador	GO	GO/ZnO
<b>Conversão (%)</b>	83 %	99 %
<b>Seletividade (%)</b>	75 %	90 %

O mesmo procedimento foi realizado para otimizando o tempo de reação em batelada para 12h, foram registrados os seus espectros de RMN<sup>1</sup>H e a partir da equação 4 e equação 5 foi possível calcular sua seletividade e conversão respectivamente.



**Figura 17.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H após abertura de epóxido de biodiesel de soja na presença de anidrido acético catalisado por GO via reação em batelada de 12h a 120°C.



**Figura 18.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H após abertura de epóxido de biodiesel de soja na presença de anidrido acético catalisado por GO/ZnO via reação em batelada 12h a 120°C.

Os resultados obtidos foram apresentados na tabela 4:

**Tabela 4:** Resultado da reação de abertura de epóxido de biodiesel via batelada 12h a 120°C, utilizando 1% de catalisador

<b>Catalisador</b>	<b>GO</b>	<b>GO/ZnO</b>	<b>Sem catalisador</b>
<b>Conversão (%)</b>	75 %	96 %	11%
<b>Seletividade (%)</b>	50 %	66 %	18%

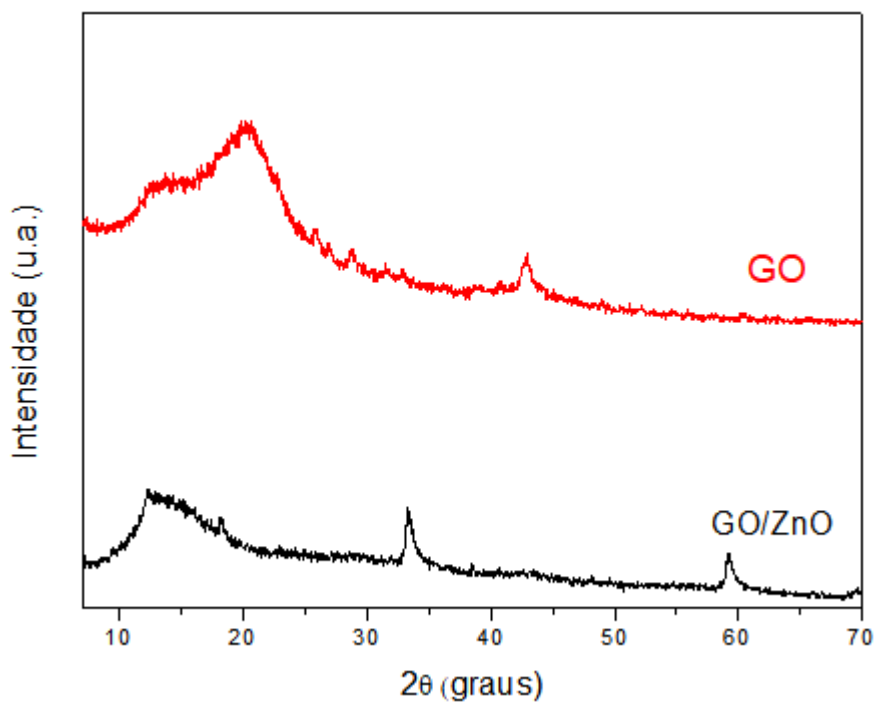
Foram obtidos ótimos resultados de conversão para abertura no anel de epóxido de biodiesel de soja, visto que dados da literatura <sup>18</sup> mostram que essa reação de abertura utilizando anidrido acético catalisado com ZnO puro obteve resultado parecidos utilizando 15% de catalisador, enquanto neste trabalho foi utilizado apenas 1% e 10% de catalisador onde a maior quantidade desse catalisador é óxido de grafeno que trata-se de um material barato e que não gera resíduos, sendo quimicamente verde. A seletividade para o produto esperado, diacetóxido de biodiesel de soja (esquema 2), não foi de 100 %, observou-se a formação de outros produtos que serão analisados, caracterizados e posteriormente separados para estudos de novas aplicações.

Quanto ao tempo de reação, com o uso do GO como catalisador a reação de 24h apresentou um resultado significativamente melhor, porem o composto GO/ZnO apresentou bons resultados nas duas condições de 24h e 12h. Em relação a seletividade para o produto, diacetóxido de biodiesel de soja, a reação de 24h a 120 °C utilizando 10% do catalisador GO/ZnO, se mostrou mais eficiente.

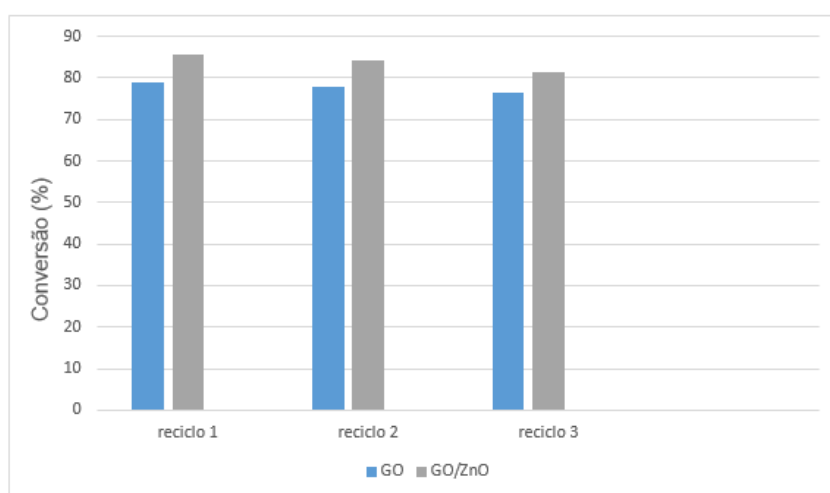
#### **4.4 Reciclo do catalisador**

Após a reação, o catalisador foi recuperado por centrifugação e lavado diversas vezes para testar o seu potencial de reuso. Durante os ciclos notou-se que o ZnO estava sendo lixiviado, o que foi confirmado por análise de DRX (figura 19) o que comprometeu o seu potencial de reuso, é possível perceber que a porcentagem de conversão da abertura do epóxido de biodiesel diminuiu significativamente utilizando

o GO/ZnO como catalisador, enquanto o GO se manteve praticamente estável (figura 20).



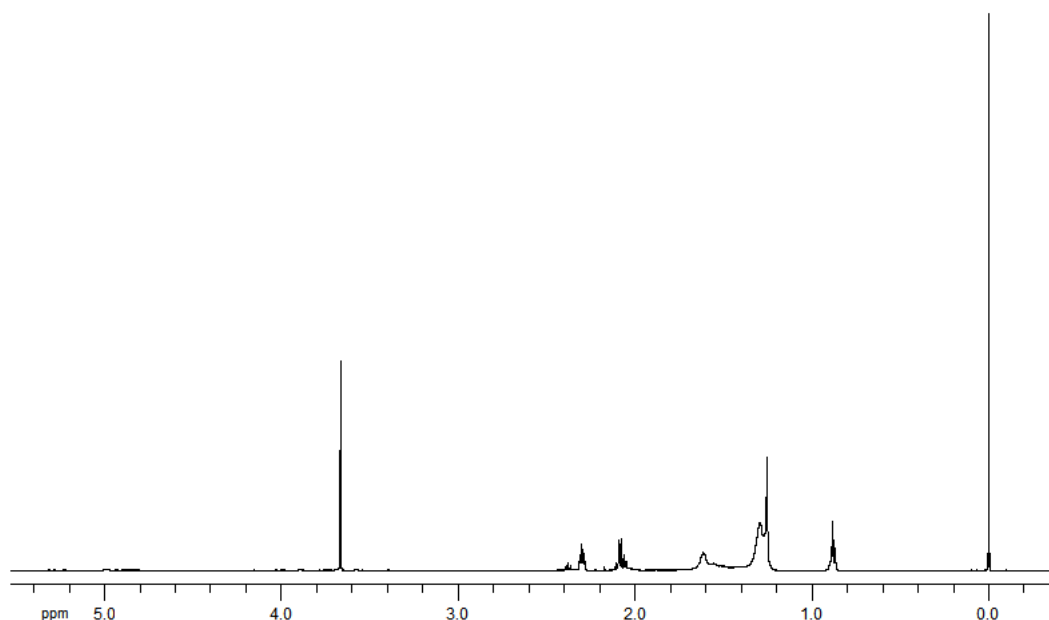
**Figura 19.** DRX dos catalisadores após reciclo



**Figura 20.** Reciclo dos catalisadores

#### 4.5 Reação em fluxo contínuo

A reação de abertura do anel oxirânico de biodiesel de soja realizada sob regime de fluxo contínuo a 120°C com tempo de reação de 38 minutos foi realizada, mas não teve sucesso com o uso do catalisador GO/ZnO visto que ele lixiviava durante a reação sendo impossível concluí-la. Utilizando o catalisador GO foi possível obter resultados que foram analisados por RMN<sup>1</sup>H e calculado sua conversão de acordo com a equação 5, obtendo o valor de 86% de conversão, um resultado muito bom ao comparar com a batelada de 24h e 12h, obtemos um resultado próximo em apenas 38 minutos, e tendo diversas outras vantagens como menor gasto de energia, maior facilidade de escalonamento para uma aplicação industrial e maior facilidade de recuperação do catalisador. No entanto, essa reação precisa ser aprimorada pois não se mostrou tão eficaz ao longo do tempo, estudos mais aprofundados são necessários. Quanto ao rendimento da reação não obteve o produto esperado (diacetóxido de biodiesel de soja), não foi possível analisar o produto formado pelo método de RMN<sup>1</sup>H, portanto este produto será caracterizado posteriormente e estudos serão feitos para novas aplicações.



**Figura 21.** Espectro de RMN<sup>1</sup>H após abertura de epóxido de biodiesel de soja na presença de anidrido acético catalisado por GO via reação em fluxo contínuo.

## 5. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A partir deste trabalho demonstrou-se que o óxido de grafeno sintetizado pelo método de Hummers e compósitos de grafeno com óxido de zinco são catalisadores ácidos eficientes para abertura de anel de epóxido de biodiesel de soja. A reação de acetoxilação catalisada por 1% de GO teve uma conversão de 81% em 24h e 75% em 12h e com 10% de GO obteve conversão de 83 % em 24h. Utilizando GO/ZnO obteve uma conversão de 99% em 24h e 96% em 12h e a reação em fluxo contínuo utilizando GO teve uma conversão de 86% em apenas 38 minutos. Dado o fato de que esta reação pode ser ampliada industrialmente pode abrir uma nova maneira de aplicar GO e GO/ZnO na conversão catalítica de epóxidos e abrir uma nova rota na indústria verde e sustentável.

Os resultados obtidos durante este estudo sobre o uso do GO/ZnO nas reações em fluxo e o seu reciclo em batelada apesar de não demonstrarem o resultado esperado, ainda não devem ser descartados ou encarados como conclusivos, sendo necessário um estudo mais aprofundado na rota sintética deste compósito a fim de obter interações mais fortes entre o GO e o ZnO para evitar a lixiviação.

Outra perspectiva para otimizar as reações é o estudo e aprimoramento do tempo, temperatura e proporção mássica das reações para melhorar o seu custo benefício, diminuindo o gasto energético, quantidade de reagente utilizado e tempo de reação.



## 6. REFERÊNCIAS

- 1- Goldemberg, J.; Lucon, O. *Estudos Avançados* **2007**, 21, 7.
- 2- Krishnamoorthy, K.; Mohan, R.; Kim, S. *Appl Phys Lett* **2011**, 98, 244101.
- 3- Souza, R. O. M. A.; Miranda, L. S. M. *Rev. Virtual Quim.* **2014**, 6, 34.
- 4- BRASIL. Agencia Nacional de Energia Elétrica. Atlas de energia elétrica do Brasil. 2. Ed. Brasília.
- 5- Sonai, G. G. et al. *Química Nova* **2015**, 38, 1357.
- 6- ANP. Biodiesel. Disponível em:  
<<http://www.anp.gov.br/wwwanp/biocombustiveis/biodiesel>>.
- 7- Pousa, G. P. A. G.; Santos, A. L. F.; Suarez, P. A. Z. *Energy Policy* **2007**, 35, 5393.
- 8- Ramos, L.P., Kucek, K., Domingos, A.K., Wilhem, H.M. *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento* **2003**, 31, 28.
- 9- Lotero, E.; Liu, Y., Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce D. A. *Industrial & Engineering Chemistry Research* **2005**, 44, 5353.
- 10-Ramalho, H. F.; 2010. 65 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, UnB.
- 11- Garcés, R.; Martínez-Force, E.; Salas, J. J. *Grasas Aceites* **2011**, 62, 21.
- 12- Nagendramma, P.; Kaul, S. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, 16, 764.
- 13- Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E.; *European Journal of Lipid Science and Technology* **2010**, 112, 519.
- 14- Soni, S.; Agarwal. M.; *Green Chemistry Letters and Reviews* **2014**, 7, 359.
- 15-Costa, A. P. O.; 2001. 107 f. Dissertação de Mestrado em Química – Instituto de Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- 16-Pedrozo, T. H.; 2010. 99 f. Dissertação de Mestrado em Química – Departamento de Química, Setor de Ciências Exatas da Universidade Federal do Paraná.
- 17-McNutt, J; He, Q. *Journal of industrial and Engineering Chemistry* **2016**, 36, 1.

- 18-Oliveira, R.S.; Machado P.M.A.; Ramalho, H.F.; Rangel, E.T.; Suarez, P.A.Z. *Industrial Crops & products* **2017**, 104, 201.
- 19-Erhan, S. Z.; Sharma, B. K.; Liu, Z.; Adhvaryu, A.; *J. Agric. Food Chem* **2008**, 56, 8919.
- 20- Li W.; Wang. X. ; *Journal of Oleo Science* 2015, 64, 367.
- 21- Salih N. ; Salimon, J. ; *Industrial Crops & Products* **2011**, 34, 1089 .
- 22- Guo, A.; Cho, Y. J.; Petrovic, Z. S. *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2000**, 38, 3900.
- 23-Lozada, Z.; Suppes, G. J.; Tu, Y. C.; Hsieh, F. H.; *Journal of Applied Polymer Science* **2009**, 113, 2552.
- 24-Hwang, H.; Erhan, S. Z. *Industrial Crops & Products* **2006**, 23, 311.
- 25- Kulkarni, R. D.; Deshpande, P. S.; Mahajan, S. U.; Mahulikar, P. P. *Industrial Crops & Products* **2013**, 49,586.
- 26-Salimon, J.; Salih, N.; Yousif, E. *Journal of Oleo Science* **2011**, 60, 613.
- 27- Cordeiro, C. S. et al. *Quimica Nova* **2011**, 34, 477.
- 28- Somidi, A. K. R.; Sharma, R. V.; Dalai, A. K. *Ind Eng Chem Res* **2014**, 53, 18668.
- 29-Su, D. S.; Zhang, J.; Frank, B.; Thomas, A. X.; Wang, C.; Paraknowitsch, J.; Schlogl, R. *ChemSusChem*, **2010**, 3, 169.
- 30- Huang, C.; Li, C.; Shi, G. *Energy & Environmental Science* **2012**, 5, 8848.
- 31-Dhakshinamoorthy, A.; Alvaro, M.; Concepcion, P.; Fornes, V.; Garcia, H. *Chem. Commun.* **2012**, 48, 5443.
- 32-Hummers, W. S.; Offeman, R. E. *Journal of the American Chemical Society* **1958**, 80, 1339.
- 33- WANG, Hongliang et al. *Green Chemistry* **2013**, 15, 2379.
- 34-Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Todd, A. D.; Geng, J.; Bielawski, C. W. *Organic & Biomolecular Chemistry* **2011**, 9, 7292.
- 35-Jia, H.-P.; Dreyer, D. R.; Bielawski, C. W. *Tetrahedron* **2011**, 67, 4431.
- 36- Dreyer, D. R.; Jia, H.-P.; Bielawski, C. W. *Angewandte Chemie International Edition* **2010**, 49, 6813.
- 37-Gao, Y.; Ma, D.; Wang, C.; Guan, J.; Bao, X. *Chemical Communications*, **2011**, 47, 2432.

- 38-Zu, Y.; Tang, J.; Zhu, W.; Zhang, M.; Liu, G.; Liu, Y.; Zhang, W.; Jia, M. *Bioresource Technology* **2011**, 102, 8939.
- 39- Jiang, G.; Lin, Z.; Chen, C.; Zhu, L.; Chang, Q.; Wang, N.; Wei, W.; Tang, H. *Carbon* **2011**,49, 2693.
- 40- Jiang, Z.; Wang, J.; Meng, L.; Huang, Y.; Liu, L. *Chemical Communications* **2011**, 47, 6350.
- 41- Li, B.; Liu, T.; Wang, Y.; Wang, Z. *Journal of Colloid and Interface Science* **2012**, 377, 114.
- 42-Ley, S. V.; Fitzpatrick, D. E.; Ingham, R. J.; Myers, R. M. *Angew. Chemie - Int.* **2015**, 54, 3449.
- 43- Wegner, J.; Ceylan, S.; Kirschning, A. *Chem. Commun. (Camb)* **2011**, 47, 4583.
- 44- Calabrese, G.; Pissavini, S. *Am. Inst. Chem. Eng.* **2011**, 57, 828.
- 45- Bian, J.; Xiao, M.; Wang, S.; Wang, X.; Lu, Y.; Meng, Y. *Chemical Engineering Journal* 2009, 147, 287.
- 46- Yang, Y.; Liu, T. *Applied Surface Science* **2011**, 257, 8950.
- 47- Moharram, A. H.; Mansour, S. A.; Hussein M. A.; Rashad. M.; *Journal of Nanomaterials* **2014**, 2014,1.
- 48- Araújo, J. V. D. S.; Ferreira, R. V.; Yoshida M. I.; Pasa, V. M. D. *Solid State Sciences* **2009**, 11, 1673.
- 49- Anthrop, D.F.; Searcy, A. W. *The Journal Of Physical Chemistry*, **1964**, 68,2335.
- 50- Jacintho, G.V.M. ; Brolo, A.G. ; Corio, P. ; Suarez, P.A.Z. ; Rubim, J.C. *J. Phys. Chem. C*, **2009**, 113, 7684.
- 51- Azeh, Y.; Ademola, G.; Olatunji, G.A.; Mohammed, C.; Mamza, P.A., *Int. J. Carbohyd. Chem.* **2013**, 2013, 1.
- 52- Wang, J. ; Li, H.; Zhang, R.; Shi, X.; Yi, J.; Wang, J.; Huang, Q.; Yang, W., *Polymers*, **2016**, 8, 64.
- 53-Silverstein, R.M.; Webster, F.X.; *Identificação Espectrométrica de Compostos Orgânicos.*, 6a ed., Livros Técnicos e Científicos Editora, **2000**
- 54- La Scala, J.; Wool, R.P., *J. Am. Oil Chem. Soc.* **2002**,79, 59.
- 55- Aerts, H.A.J.; Jacobs, P.A., *J Amer Oil Chem Soc* **2004**, 81, 841.