



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GLALBER CAMILO DOS SANTOS JUNIOR

**ESTUDO SOBRE CATALISADOR HETEROGÊNEO ÁCIDO PRODUZIDO A  
PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL E APLICADO NA SÍNTESE DE  
BIOLUBRIFICANTES**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

Brasília – DF

1º/2023



UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA  
INSTITUTO DE QUÍMICA

GLALBER CAMILO DOS SANTOS JUNIOR

**ESTUDO SOBRE CATALISADOR HETEROGÊNEO ÁCIDO PRODUZIDO A  
PARTIR DE BIOMASSA RESIDUAL E APLICADO NA SÍNTESE DE  
BIOLUBRIFICANTES**

Trabalho de Conclusão de Curso em Química  
apresentado ao Instituto de Química da  
Universidade de Brasília, como requisito para a  
obtenção do título de Bacharel em Química.

Orientador(a): Prof. Dr. Grace Ferreira Ghesti

Coorientador(a): Me. Romulo Coriolano Dutra

2023

## RESUMO

A preocupação com a destinação de resíduos, para processos mais sustentáveis e de valor agregado impulsiona o desenvolvimento de novas tecnologias, como a transformação de biomassa, tendo como por exemplo o bagaço da produção de cerveja. A biomassa é uma matéria prima importante para diversas aplicações, destacada a produção de biomateriais de valor agregado, que podem substituir materiais de maior impacto ambiental. Os óleos lubrificantes têm como base de sua formulação derivados de petróleo, suscitando então a necessidade do desenvolvimento de alternativas mais sustentáveis, os biolubrificantes. Este trabalho teve como objetivo principal estudar um catalisador produzido a partir de bagaço do malte, através do processo térmico de pirólise, seguida da acidificação por meio de sulfonação, aplicado em reação de esterificação para a produção de uma base biolubrificante. Inicialmente foram feitas as pirólises com o bagaço do malte para a produção do carvão, que foi então funcionalizado a partir do processo adsorção química, com ácido sulfúrico, para a produção de um carvão ácido. A sulfonação foi confirmada através de análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, termogravimetria e absorção no infravermelho. Foram feitas então reações de esterificação do ácido oleico com isopropanol, as reações foram conduzidas sob as mesmas condições, variando apenas a proporção de ácido graxo e álcool, com a catálise ácida homogênea, catalisador heterogêneo estudado e sem catalisador. O método de quantificação, para determinar a conversão das reações foi a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. A taxa de conversão para o catalisador homogêneo chegou a até 95 %, o catalisador produzido alcançou 10 % de conversão e a reação sem catalisador demonstrou 2 %. Apesar de não ser possível determinar uma atividade considerável do carvão acidificado para a reação nas condições testadas, tendo em perspectiva a proposta de uma economia circular para o setor cervejeiro, recomenda-se ampliar o escopo do estudo variando os parâmetros tradicionais para melhorar a atividade do catalisador estudado.

**Palavras-chave:** Biomassa, Biomateriais, Catálise Heterogênea, Esterificação, Biolubrificante, Pirólise.

## ABSTRACT

The concern with the disposal of waste, for more sustainable and value-added processes, drives the development of new technologies, such as the transformation of biomass, such as bagasse from beer production. Biomass is an important raw material for several applications, highlighting the production of value-added biomaterials, which can replace materials with greater environmental impact. Lubricating oils are based on petroleum derivatives, thus raising the need to develop more sustainable alternatives, biolubricants. The main objective of this work was to study a catalyst produced from malt bagasse, through the thermal process of pyrolysis, followed by acidification through sulfonation, applied in an esterification reaction to produce a biolubricant base. Initially, pyrolysis was carried out with malt bagasse to produce charcoal, which was then functionalized using the chemical adsorption process, with sulfuric acid, to produce an acidic charcoal. Sulfonation was confirmed by carbon, hydrogen, nitrogen elemental analysis, thermogravimetry and infrared absorption. Oleic acid esterification reactions with isopropanol were then carried out, the reactions were conducted under the same conditions, varying only the proportion of fatty acid and alcohol, with homogeneous acid catalysis, heterogeneous catalyst studied and without catalyst. The quantification method to determine the conversion of the reactions was proton magnetic resonance spectroscopy. The conversion rate for the homogeneous catalyst reached up to 95%, the produced catalyst reached 10% conversion and the reaction without catalyst showed 2%. Although it is not possible to determine a considerable activity of acidified coal for the reaction under the tested conditions, in perspective of a circular economy for the brewing sector, it is recommended to broaden the scope of the study by varying the traditional parameters to improve the activity of the catalyst studied.

**Keywords:** Biomass, Biomaterials, Heterogeneous Catalysis, Esterification, Biolubricant, Pyrolysis

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1. Fontes de biomassa. (VIEIRA, 2014) .....	11
Figura 2. Reação de esterificação de ácidos graxos livres e glicerol. Adaptado (VENDRUSCULO, 2011).....	13
Figura 3. Distribuição de óleos básicos no Brasil. Adaptado (MATOS; ANP, 2022).....	14
Figura 4. Estrutura do ácido oleico. (Elaboração própria) .....	16
Figura 5. Estrutura do isopropanol. (Elaboração própria).....	16
Figura 6. Estrutura do oleato de isopropila. (Elaboração própria) .....	16
Figura 7. Mecanismo geral de Esterificação de Fischer. Adaptado (CALVALCANTE, 2015) .....	17
Figura 8. Mecanismo básico da reação de transesterificação. (GHESTI, 2006).....	18
Figura 9. Mecanismo ácido da reação de transesterificação. Adaptado (GHESTI, 2006).....	18
Figura 10. Modelo proposto para CSBC derivado de biomassa; (KANG; CHANG, 2013)...	20
Figura 11. Ilustração da separação da fase orgânica com catalisador heterogêneo. (Elaboração Própria).....	24
Figura 12. Fluxograma das reações realizadas. (Elaboração Própria).....	24
Figura 13. Curva termogravimétrica (TG) do carvão derivado de bagaço da produção de cerveja (CBC) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC. ....	26
Figura 14. Curva termogravimétrica do carvão ácido derivado do bambu. Adaptado (ZHOU, 2016).....	27
Figura 15. Espectro de infravermelho para o carvão puro (a) e carvão após processo de sulfonação (b). (EVARISTO, 2016).....	28
Figura 16. Espectro de absorção no infravermelho do carvão derivados do bagaço da produção de cerveja (CBC) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC.....	29
Figura 17. Espectro padrão do ácido oleico. ....	30
Figura 18. Representação dos hidrogênios do ácido oleico. (Elaboração própria) .....	30
Figura 19. Espectro de RMN-H da amostra 1:12. ....	31
Figura 21. Esquema de representação da proposta de economia circular. ....	34

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Dados de composição dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte

de cevada + milho e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).....	12
Tabela 2. Valores da análise elementar por CHN. ....	27
Tabela 3. Valores da conversão das reações.....	31

## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO .....	8
2. OBJETIVOS .....	10
2.1 Objetivos gerais .....	10
2.2 Objetivos específicos .....	10
3. REVISÃO TEÓRICA .....	11
3.1 Biomassa.....	11
3.2 Economia circular.....	12
3.3 Bagaço do malte .....	12
3.4 Transformação da biomassa .....	13
3.4.1 Pirólise da biomassa .....	13
3.5 Lubrificantes.....	14
3.6 Biolubrificantes .....	15
3.6.1 Produção de alquil éster de ácido graxo .....	15
3.6.2 Catálise em esterificações e transesterificações .....	16
3.6.3 Catálise ácida e heterogênea.....	19
3.7 Carvões ácidos.....	19
3.7.1 Carvões ácidos aplicados a esterificação.....	20
4. MATERIAIS E MÉTODOS .....	22
4.1 Materiais .....	22
4.2 Pirólise.....	22
4.3 Preparação do catalisador .....	22
4.4 Caracterização do catalisador .....	22
4.4.1 Termogravimetria (TG/DTG).....	22
4.4.2 Análise elementar por CHN .....	23
4.4.3 Espectro de Absorção no Infravermelho .....	23
4.5 Reações de esterificação .....	23
4.6 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de H (RMN-H) .....	25
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES .....	26

5.1 Caracterização do catalisador .....	26
5.2 Justificativa para o uso de Isopropanol.....	29
5.3 Método de quantificação .....	29
5.4 Proposta de economia circular.....	33
6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS .....	35
6.1 Conclusões.....	35
6.2 Perspectivas para trabalhos futuros .....	36
7. REFERÊNCIAS.....	37
8. APÊNDICE .....	40

## 1. INTRODUÇÃO

O crescimento populacional desenfreado e a expansão da industrialização têm feito com que a demanda energética cresça ano após ano. (ZUBAIRU, 2022) Se faz necessário o desenvolvimento de tecnologias sustentáveis a fim de maximizar a eficiência energética de processos industriais ou domésticos. Estender a vida útil de equipamentos é uma forma de diminuir a produção de resíduos.

Processos industriais ou domésticos que envolvem gasto de energia de modo mecânico tem o atrito como força a ser superada. O atrito em alguns casos, como por exemplo a operações de motores ou dispositivos que possuem rolamentos e engrenagens, provoca desgaste, calor que não é aproveitado e pode causar defeitos prematuros. A energia associada ao atrito é dissipada na forma de calor, que além de provocar o desgaste, não é aproveitada. O uso de materiais que reduzem o atrito de superfícies é denominado lubrificação. (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2012)

Nesse contexto, lubrificantes se tornam produtos de grande interesse comercial, pelo ganho energético associado e a possibilidade de prolongar a vida útil dos equipamentos. Apresentando significativa importância na aplicação em diversos sistemas, presentes em veículos automotores, maquinários industriais e equipamentos variados. (APROMAC, 2007) O mercado de lubrificantes tem crescido no Brasil, segundo o Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes no ano de 2016 foram comercializados 939,330.10 m<sup>3</sup> de lubrificantes, já em 2021 o volume distribuído foi de 1,541,330.41 m<sup>3</sup>. Os dados mostram um crescimento de cerca de 61 % da demanda por lubrificantes em 5 anos no Brasil. (ANP, 2022)

Os lubrificantes mais comuns são os óleos básicos de origem mineral que são obtidos através do refino de petróleo. (PETROBRÁS, 2021) Fez-se necessário então buscar superar as dependências dos derivados de petróleo, dado a sua natureza não renovável, sua iminente escassez, associada ao aumento dos preços. Atualmente o petróleo e seus derivados são a principal matriz energética mundial, cerca de 29,5 %. (EPE, 2021) O impacto ambiental também é relevante, visto que estas fontes energéticas são responsáveis por uma parte considerável da emissão de gases do efeito estufa.

Biolubrificantes são uma alternativa mais sustentável, caracterizados pela sua origem vegetal, biodegradabilidade e a baixa eco toxicidade. A composição de óleos vegetais e seus derivados podem variar de acordo funcionalidade do produto. Motivado pela consciência social e normas ambientais observa-se um aumento da demanda desse tipo de material. (MATOS; ANP, 2022) Nesta conjuntura, a biomassa se torna uma importante matéria prima para bases

biolubrificantes por meio de óleos vegetais e seus derivados químicos.

Outra fonte energética que recupera destaque é a biomassa, que já representou em meados do século XIX cerca de 85 % da energia usada no mundo. Mais recentemente espera-se um alto crescimento da parcela de 10 % para 20 % da energia consumida mundialmente até o final do século XXI. (GOLDEMBERG, 2009) Neste cenário o Brasil se destaca então pela extensiva exportação de *commodities* agrícolas, que possui um grande potencial de produção e agregação de valor à biomassa. Se sobressaem duas importantes cadeias produtivas ambientadas na agroenergia: a produção de etanol advindo da cana de açúcar e biodiesel majoritariamente da soja. (VAZ JÚNIOR, 2011)

Fazendo uso desses materiais de forma integrada é possível propor alternativas energéticas e soluções tecnológicas em consonância com as demandas mundiais de preservação das condições climáticas e sustentabilidade no uso de recursos naturais. Tendo como perspectivas pesquisas já desenvolvidas como a síntese e aplicação de catalisador produzido a partir de biomassa residual aplicado a produção de biodiesel (EVARISTO, 2018) e a síntese de bases lubrificantes a partir do ácido oleico fazendo uso de catalisador heterogêneo (MARQUES, 2015). Este trabalho tem como objetivo avaliar a aplicação de catalisador obtido através de pirólise da biomassa na forma de bagaço do malte, resíduo produzido na produção de cervejas, em reações de esterificação de ácido graxo para a formação de bases lubrificantes.

## 2. OBJETIVOS

### 2.1 Objetivos gerais

Esse trabalho tem como objetivo a verificação da eficácia de um catalisador ácido heterogêneo obtido através de pirólise de biomassa, aplicado a produção de bases lubrificantes por meio de esterificação, para a obtenção de materiais biolubrificantes, além de propor processos mais sustentáveis na perspectiva de uma economia circular.

### 2.2 Objetivos específicos

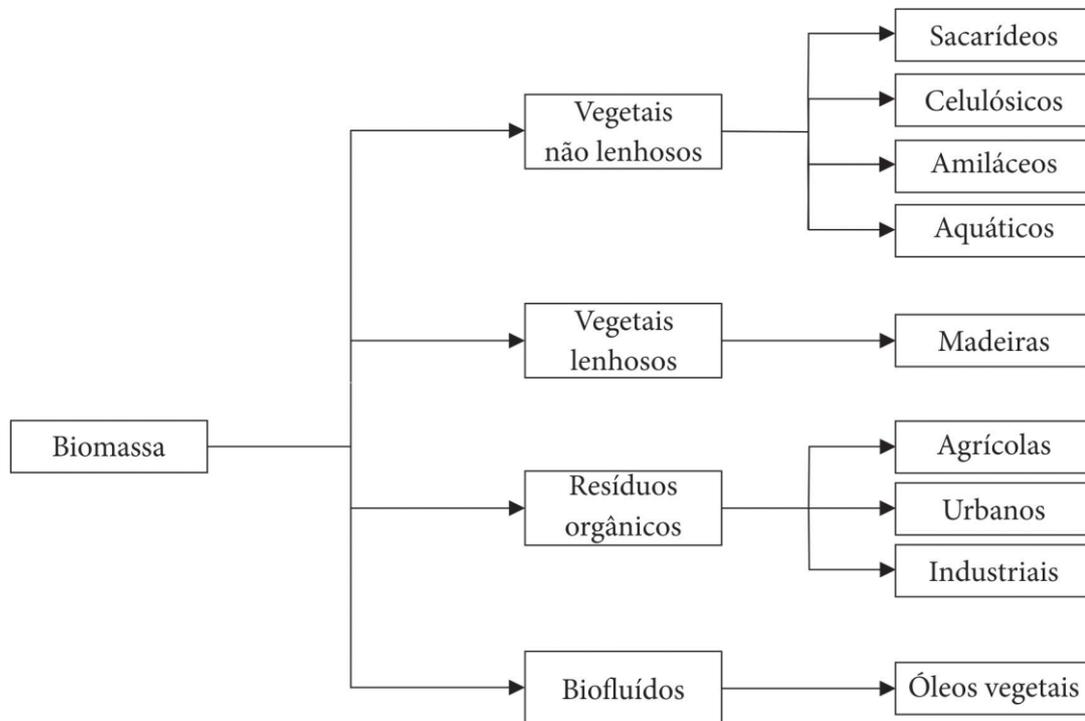
- Produção de material carbonáceo derivado de biomassa, através de pirólise;
- Acidificação do carvão obtido, por meio de sulfonação;
- Aplicação do catalisador em reação de esterificação de ácido graxo (ácido oleico) com álcool (isopropanol);
- Avaliação do efeito da proporção álcool/ácido graxo.

### 3. REVISÃO TEÓRICA

#### 3.1 Biomassa

Biomassa é todo material orgânico derivado vegetal, animal ou de microrganismos com potencial de ser convertido em energia, também chamada de bioenergia. A bioenergia por sua vez é uma alternativa às fontes de energia não renováveis, em especial as derivadas de petróleo que são um motivo de preocupação mundial por seus impactos ambientais. (VIEIRA, 2014)

Quanto à composição elementar da biomassa, observa-se majoritariamente carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, enquanto enxofre pode ser encontrado em menores frações. A proporção da composição varia de acordo com as diferentes fontes e uma forma de classificá-las está representada na Figura 1. (VIEIRA, 2014)



**Figura 1.** Fontes de biomassa. (VIEIRA, 2014)

O Brasil apresenta um grande potencial bioenergético, em função da sua grande extensão de terras cultiváveis, condições climáticas oportunas e abundância de recursos hídricos, parâmetros que estimulam e possibilitam a intensa produção agrícola e de seus derivados. Como consequência, um grande volume de biomassa é produzido na forma de mercadoria ou resíduo. (MARAFON, 2016)

São resíduos agroindustriais materiais como o bagaço, palha e pele de produtos vegetais, como cana de açúcar, milho, trigo, arroz, limão, laranja etc. Esse tipo de biomassa é

constituído principalmente por material lignocelulósico, sendo este composto sobretudo por lignina, celulose e hemicelulose, de forma bastante estável através de uma estrutura cristalina vegetal. (RODRIGUES, 2016)

### 3.2 Economia circular

Em contrapartida ao sistema de produção dominante, que se apresenta de forma linear, considerando todo o processo que vai desde a extração de matéria prima, produção do bem de consumo e seu descarte, a economia circular propõe a reinserção de materiais considerados resíduos no ciclo de produção daquele mesmo produto. (LEITÃO, 2016)

### 3.3 Bagaço do malte

A indústria cervejeira tem como resíduo o bagaço do malte que representa aproximadamente 85 % dos subprodutos produzidos nos processos de fabricação da cerveja. Estima-se que 100 L de cerveja tenham associado à sua produção 20 kg de bagaço. O bagaço possui diversas aplicações, dada a sua composição de proteínas e fibras que de modo geral correspondem a 20 % e 70 % do material, respectivamente. O bagaço comumente é destinado a nutrição de bovinos e suínos, entretanto por se tratar de uma biomassa de constituição lignocelulósica, o bagaço possui potencial energético, outro possível fim para este substrato residual. (EVARISTO, 2018)

A composição do bagaço pode variar de acordo com o material usado para a produção de cerveja. Quando analisados diversos bagaços da produção de cerveja foram determinadas as composições de celulose, hemicelulose e lignina insolúvel e solúvel, disponíveis na Tabela 1. (EVARISTO, 2018)

**Tabela 1 – Dados de composição dos bagaços da produção de cerveja estudados (BC – Bagaço 100% malte de cevada, BM – Bagaço malte de cevada + milho, BMt – Bagaço malte de cevada + milheto e BS – Bagaço malte de cevada + trigo sarraceno).**

<b>Composição (%m/m)</b>	<b>BC</b>	<b>BM</b>	<b>BMt</b>	<b>BS</b>
Celulose	11,6	8,8	8,2	17,5
Hemicelulose	32,5	30,1	32,1	42,3
Lignina insolúvel	22,7	20,1	22,5	30,4
Lignina solúvel	11,3	8,2	8,5	8,7

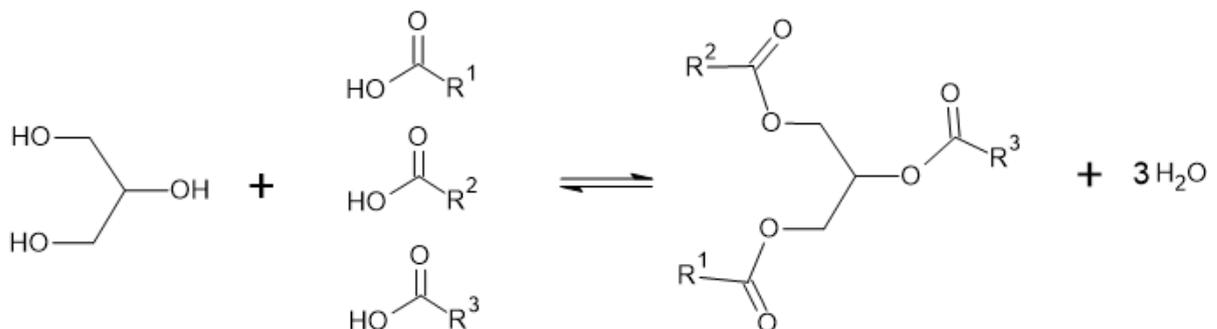
Fonte: EVARISTO, 2018

### 3.4 Transformação da biomassa

A conversão da biomassa para aproveitamento energético tem motivado o desenvolvimento de diversas tecnologias, envolvendo variados processos de diferentes naturezas. Combustão direta, a mais comum, onde a energia química do material é transformada em calor; cogeração, que combina a produção de energia térmica e mecânica; processos termoquímicos tais como gaseificação, hidrólise, pirólise, craqueamento, liquefação e transesterificação; processos biológicos tendo como exemplos digestão anaeróbica e fermentação. (MARAFON, 2016)

Além da produção energética direta esses processos geram produtos de diversas aplicações. Destacando-se alguns derivados de biomassa como o bio-óleo, o biogás e o biocarvão, obtidos majoritariamente através de processos termoquímicos. A degradação térmica da biomassa gera vapor que pode ser condensado para obtenção de bio-óleo. Já alguns gases não condensáveis podem ser utilizados como biogás e o produto restante pode ser um carvão fino, o biocarvão. (PEDROSA, 2011)

Os óleos vegetais são constituídos substancialmente por triglicerídeos, que correspondem ao produto da esterificação completa de ácidos graxos com glicerol, reação ilustrada na Figura 2. A composição de triglicerídeos em óleo bruto costuma variar de 95-97 % e quando refinado pode atingir 99%. (GIOIELLI, 1996)



**Figura 2.** Reação de esterificação de ácidos graxos livres e glicerol. Adaptado (VENDRUSCULO, 2011)

#### 3.4.1 Pirólise da biomassa

A pirólise consiste no processo termoquímico de degradação da massa orgânica onde o agente oxidante se encontra parcialmente ou completamente ausente, habitualmente realizada em sistema de rampa de aquecimento até a faixa dos 400 °C. (VIEIRA, 2014) No caso em que a biomassa é a matéria prima, são sugeridos alguns caminhos reacionais prováveis. Primariamente ocorre a geração de água por meio de desidratação, seguida da subtração de grupos acetila, que produz ácido acético um importante produto da decomposição térmica de

biomassas. Em seguida a formação de furfural, a partir da desidratação da xilose, além da geração de ácido fórmico oriundo de grupos carboxílicos do ácido urônico e de metanol. (GUEDEZ, 2010)

### 3.5 Lubrificantes

Lubrificantes são formados por uma base lubrificante em associação com aditivos, na proporção de 70-99 % de base, enquanto os aditivos são usados para conferir propriedades desejadas à formulação. Existem diversas bases lubrificantes, sendo os óleos minerais, derivado do petróleo, a base mais comumente utilizada. O problema de tais materiais está no caráter não renovável da sua fonte e a poluição do meio ambiente, uma vez que estes materiais são nocivos para bactérias, peixes e mamíferos. Estima-se que 50 % dos lubrificantes utilizados no mundo terminam de alguma forma na natureza. (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2012)

O material para fins lubrificantes pode ser constituído de diversas substâncias e grupos químicos, entretanto é necessário que ele possua determinados atributos físico-químicos, em uma faixa de valor específica a depender da aplicação: a viscosidade cinemática, índice de viscosidade, estabilidade térmica e oxidativa, índice de acidez, ponto de fluidez, volatilidade entre outros. (MATOS, 2011)

Dada a sua relevância para a durabilidade de diversos maquinários e aplicação em diversos processos mecânicos, lubrificantes possuem um mercado expressivo mundialmente. No Brasil, a maior parte dos óleos básicos usados, além de serem derivados de petróleo, são majoritariamente importados, como mostrado na Figura 3. Levando em conta que boa parte do que é refinado em território nacional possui origem árabe, torna-se então relevante o desenvolvimento de bases lubrificantes alternativas que possam ser produzidas nacionalmente a fim de superar a dependência do petróleo estrangeiro. (MATOS; ANP, 2022)



**Figura 3.** Distribuição de óleos básicos no Brasil. Adaptado (MATOS; ANP, 2022)

### 3.6 Biolubrificantes

Em contrapartida aos derivados de petróleo, os biolubrificantes surgem como eminente alternativa para solucionar os reveses. Os produtos baseados em petróleo têm associados a eles iminente escassez, fontes limitadas e vulnerabilidade às questões geopolíticas. Por outro lado, os lubrificantes baseados em biomassa, possuem fontes de maior disponibilidade e diversidade, e por conseguinte, superam intempéries das relações internacionais. (BART; GUCCIARDI; CAVALLARO, 2012)

O Comitê Europeu de Normalização caracteriza um material lubrificante como biolubrificante, se: apresentar decomposição superior a 60 % no período de 28 dias, em congruência com a norma OECD 301 (*Organization for Economic Co-operation and Development*), possuir na composição uma quantidade acima de 50 % de matérias consideradas renováveis, não apresentar bioacumulação ou toxicidade para biota local. (MATOS; ANP, 2022)

Uma base lubrificante de origem vegetal relevante, são os ésteres. Através do uso de ácidos graxos livres, ou triglicerídeos, em reação com álcoois de cadeia longa, pode se produzir ésteres de cadeia longa, que possuem diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética e alimentar. Além de bases lubrificantes de características particulares, apresentam reduzida oscilação da viscosidade num intervalo abrangente de temperatura. (MORAES, 2010)

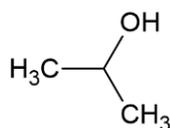
#### 3.6.1 Produção de alquil éster de ácido graxo

Os ésteres podem ser obtidos através de diferentes caminhos de reação, a depender dos reagentes. A partir de um ácido graxo livre, a reação de esterificação é a rota reacional, já tendo um triglicerídeo como reagente de partida, a transesterificação é o método de reação. As reações de esterificação e transesterificação são reversíveis e, portanto, o uso do álcool em excesso favorece a reação deslocando o equilíbrio na direção dos produtos. São catalíticas e possuem diferentes mecanismos reacionais de acordo com o catalisador utilizado.

A reação modelo escolhida neste trabalho foi a esterificação do AO (ácido oleico) com isopropanol. O ácido oleico ( $C_{18}H_{34}O_2$ ), representado na Figura 4, é um ácido carboxílico de cadeia longa contendo 18 carbonos e uma ligação dupla na geometria cis, localizada entre os carbonos 9 e 10. Suas propriedades físico-químicas básicas são: massa molar de aproximadamente  $282,46 \text{ g mol}^{-1}$ ; densidade de  $0,895 \text{ g mL}^{-1}$ ; temperatura de fusão de 13 a 14 °C e ebulição a 360 °C. (MARQUES, 2015) O isopropanol ( $C_3H_8O$ ), ilustrado pela figura 5, por sua vez é um álcool secundário de 3 carbonos, massa molar de  $60,10 \text{ g mol}^{-1}$ , densidade de  $0,786 \text{ g mL}^{-1}$ , temperatura de fusão à  $-87,9 \text{ °C}$  e ebulição a  $82,3 \text{ °C}$ .

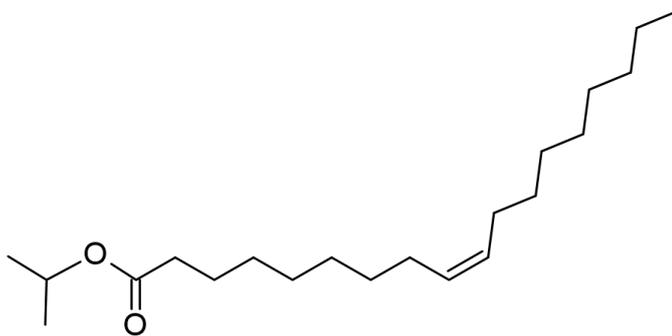


**Figura 4.** Estrutura do ácido oleico. (Elaboração própria)



**Figura 5.** Estrutura do isopropanol. (Elaboração própria)

O oleato de isopropila ( $C_{21}H_{40}O_2$ ) é o produto da esterificação do ácido oleico com isopropanol, expresso na Figura 6. Seu peso molecular é de  $324,5 \text{ gmol}^{-1}$ , ponto de fusão  $-33 \text{ }^\circ\text{C}$ , sua viscosidade vai de aproximadamente  $17 \text{ cP}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $\sim 2,5 \text{ cP}$  ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), comparando esse parâmetro com os derivados de outros álcoois: o oleato derivado do metanol apresenta valores de viscosidade que vão de  $\sim 12,30 \text{ cP}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $\sim 2,21 \text{ cP}$  ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ), do etanol  $\sim 13,60 \text{ cP}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $\sim 2,62 \text{ cP}$  ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e o de octanol  $\sim 27 \text{ cP}$  ( $0 \text{ }^\circ\text{C}$ ) até  $\sim 3,7 \text{ cP}$  ( $70 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Segundo Yao e colaboradores o éster graxo derivado do isopropanol deve possuir estabilidade suficiente para seu uso como lubrificante. (YAO, L)

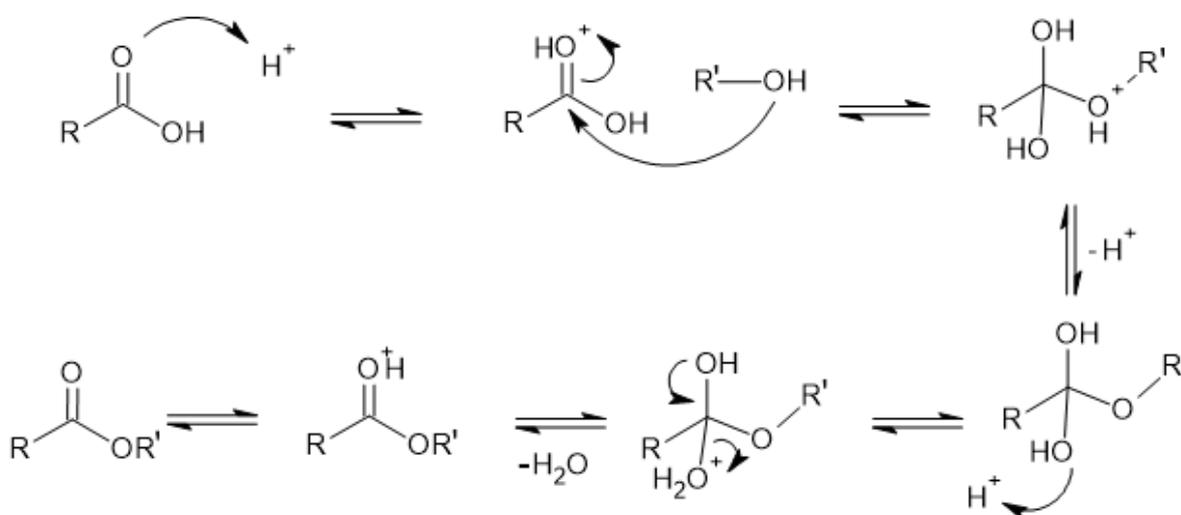


**Figura 6.** Estrutura do oleato de isopropila. (Elaboração própria)

### 3.6.2 Catálise em esterificações e transesterificações

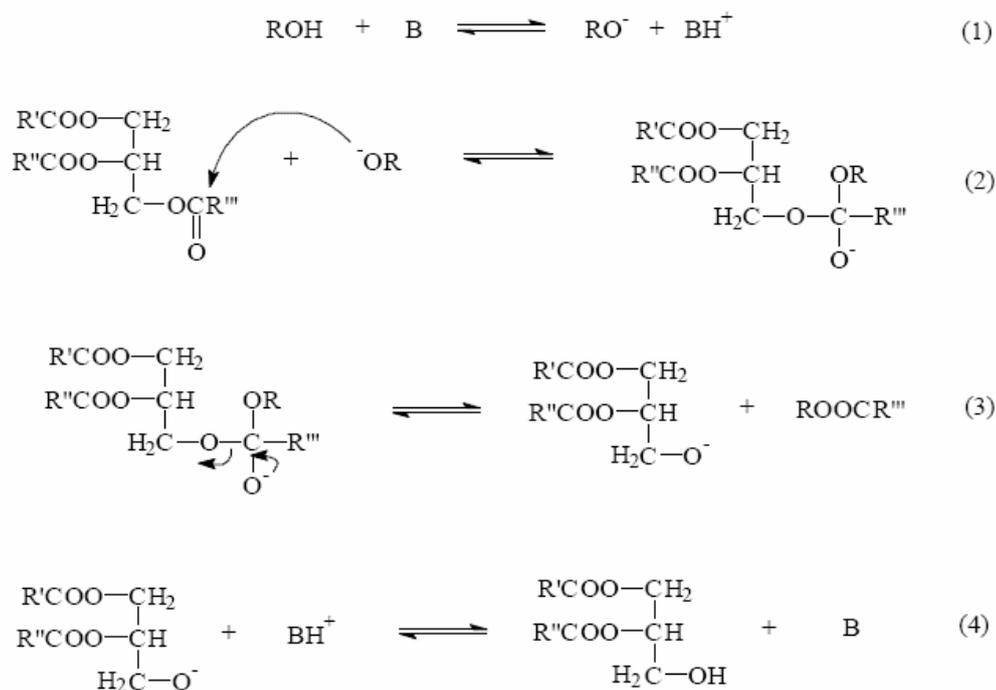
A catálise na esterificação pode ser homogênea ou heterogênea, realizada por ácidos ou bases, de Brønsted ou de Lewis, além da catálise enzimática. Um dos mecanismos clássicos

descritos para a reação é o mecanismo de Fischer, representado na Figura 7, onde ocorre numa primeira etapa a protonação da carbonila, que incrementa sua eletrofilicidade favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons não ligante da hidroxila do álcool. Produzindo o intermediário tetraédrico, o oxigênio do álcool protonado perde então seu próton que é atacado pelo par de elétrons de uma das hidroxilas formando água que é eliminada em seguida recuperando a dupla da carbonila que elimina o próton recuperando o catalisador. Obtendo-se como produtos o éster correlato aos reagentes e água.



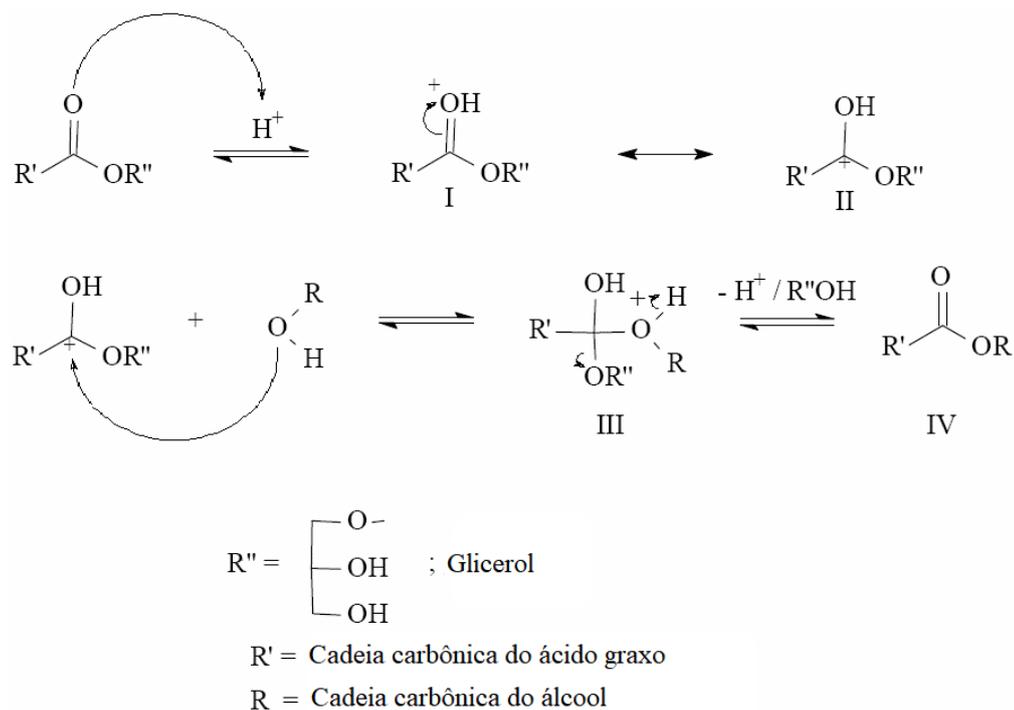
**Figura 7.** Mecanismo geral de Esterificação de Fischer. Adaptado (CALVALCANTE, 2015)

A transesterificação pode ser catalisada por substâncias de forma homogênea ou heterogênea, através de mecanismos diferentes em função de seu caráter básico ou ácido. O mecanismo para a catálise básica, segundo a Figura 8, possui as seguintes etapas: (1) Reação da base com o álcool para a formação do alcóxido correspondente e protonação da base; (2) Ataque nucleofílico do alcóxido no carbono da carbonila, formando o intermediário tetraédrico; (3) Geração do éster e o alcóxido associado do diglicerídeo restante; (4) Desprotonação da base para a formação de hidroxila alcoólica, a base é regenerada podendo reagir com uma nova molécula de álcool para continuar a reação seguindo da formação do monoglicerídeo até a formação de ésteres e glicerol através do mesmo mecanismo. (GHESTI, 2006)



**Figura 8.** Mecanismo básico da reação de transesterificação. (GHESTI, 2006)

O mecanismo para a catálise ácida representado na Figura 9, ocorre através da protonação da carbonila (I), seguida da formação do carbocátion (II), que sofre um ataque nucleofílico dos pares de elétrons não ligantes do álcool utilizado, gerando um intermediário tetraédrico (III), eliminando o grupo glicerol, um subproduto que apresenta diversas aplicações, produzindo o éster desejado (IV) e a recuperação do catalisador. (GHESTI, 2006)



**Figura 9.** Mecanismo ácido da reação de transesterificação. Adaptado (GHESTI, 2006)

### 3.6.3 Catálise ácida e heterogênea

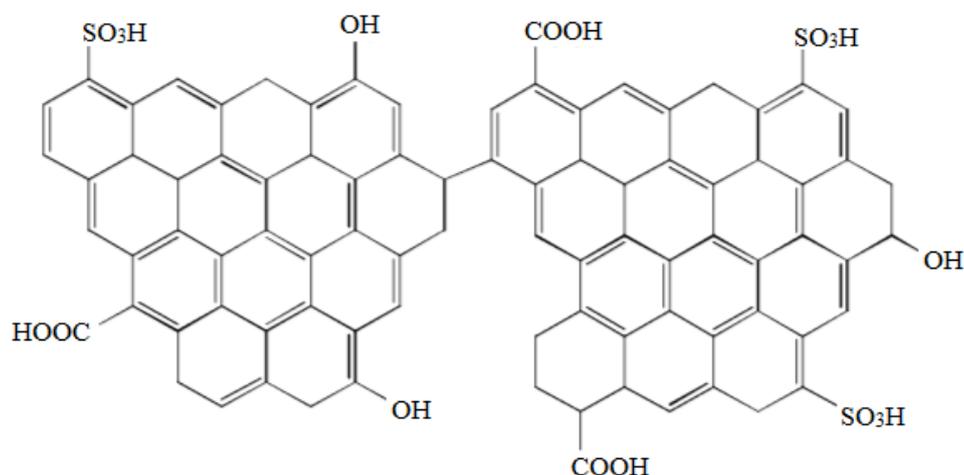
A catálise básica homogênea é mais comum para transesterificações, fazendo uso de bases como NaOH, KOH e NaOCH<sub>3</sub>. Apesar de sua eficiência comprovada, apresenta alguns desafios como o teor de AGL's (ácidos graxos livres) e água presentes no óleo de partida, que leva a produtos indesejados através de processos como a saponificação e o custo de etapas de separação e neutralização do catalisador. (EVARISTO, 2016)

Fazendo uso de catalisadores ácidos, apesar do processo ser mais lento, os ácidos graxos livres podem ser esterificados numa etapa anterior, evitando reações indesejadas. Fazendo a catálise ácida ideal para transesterificação de óleos vegetais que comumente possuem uma concentração considerável de AGL's. A catálise heterogênea, caracterizada pela presença de catalisador numa fase distinta ao meio reacional, se destaca pela possibilidade de reuso e fácil separação, que pode ser feita através de filtração simples. (EVARISTO, 2016)

### 3.7 Carvões ácidos

Carvões ativados são materiais ricos em carbono de estrutura bastante porosa, com elevado potencial de adsorção e grande área superficial, funcionalizada. Podem ser obtidos através da desidratação de insumos, acompanhada da carbonização e por fim ativação do carvão. Evidenciada a possibilidade de usar como matéria prima para a produção de carvões, resíduos agrícolas como caule, folhas e biomassa, possibilitando a reciclagem e agregação de valor aos detritos. (WERLANG, 2013)

Materiais carbonáceos podem ser acidificados ao reagir com ácido sulfúrico, com fins catalíticos, para produzir um catalisador heterogêneo de fácil separação. Essas estruturas ricas em carbono podem ser derivadas de biomassa e possuem uma estrutura aromática e amorfa, que confere ao material estabilidade térmica. Os grupos fenólicos Aril-OH e os sítios ácidos de Brønsted (-SO<sub>3</sub>H e -COOH) são adsorvidos quimicamente por substituições aromáticas e conferem acidez ao CSBC (*Carbon-Based Sulfonated Catalyst*), como representado na Figura 10. (KANG; CHANG, 2013)



**Figura 10.** Modelo proposto para CSBC derivado de biomassa; (KANG; CHANG, 2013).

### 3.7.1 Carvões ácidos aplicados a esterificação

Existem vários estudos sobre o uso de carvão sulfonado aplicado as reações de esterificação do ácido graxos com álcoois variados sob diferentes condições. Um dos estudos levantados foi realizado por Chin e colaboradores, fazendo uso do bagaço da cana de açúcar seco a 100 °C, a biomassa foi pirolisada a 450 °C por 5 h, o carvão obtido foi sulfonado com ácido sulfúrico concentrado a 150 °C por 5 h, lavado até neutralização do pH e seco em estufa. O catalisador foi então aplicado a esterificação do destilado de ácido graxo de palma, no inglês PFAD (Palm Fatty Acid Distillate), com metanol. As condições de reação analisadas foram: temperatura de 100 a 200 °C, razão molar de metanol para PFAD de 1:20 a 1:4, proporção de catalisador de 1 a 15 % em relação a massa de PFAD, tempo de reação de 30 a 300 min. As melhores condições observadas foram: 170 °C, 30 min de reação, catalisador a 11,5 % e proporção de óleo:álcool de 1:20, a conversão observada foi de 80 %.(CHIN, 2012)

Zhou e colaboradores, estudaram a atividade catalítica de um carvão sulfonado produzido a partir de bambu, que foi moído e seco a 105 °C, em seguida foi pirolisado a 300-500 °C, entre 0,5 e 4 h, depois foi tratado com ácido sulfúrico concentrado sob agitação por 1-5 h, por fim o material é lavado com água destilada quente (>80 °C) e seco a 105 °C. Carvão ácido produzido a partir de bambu foi então aplicado a esterificação de ácido oleico com etanol, sob sistema de refluxo e agitador mecânico, aquecimento em banho de água. Os parâmetros variados foram a proporção de catalisador, a fração molar de AO a temperatura de reação e o tempo. A melhor condição observada, foi a pirólise realizada a 350 °C por 2 h, sulfonação a 105 °C de 2 h, esterificação com catalisador a 6 %, proporção 1:7 de AO e etanol, 90 °C e 2 h de duração, com taxa de conversão de 98,4 %. (ZHOU, 2016)

Outro estudo levantado foi o de Yusuff, que produziu um biocarvão derivado da casca da árvore de eucalipto, a casca foi lavada e seca a 80 °C por 5 h, macerada e peneirada a 0,3 mm. A biomassa obtida foi então pirolisada a 500 °C por 1,5 h. O carvão obtido foi ativado com uma solução 3 M de ZnCl<sub>2</sub>, depois de lavado, filtrado e seco, 10 g do produto foram então sulfonadas com ácido p-toluenossulfônico, em diferentes quantidades: 2, 4, e 8 g, por 5 h a 60 °C, sob agitação. Depois de seco o catalisador sulfonado foi aplicado na reação de esterificação de AO com metanol em sistema de refluxo, na proporção 1:8 com catalisador aplicado de 1 a 5 % em relação a massa do ácido graxo onde foi avaliado o efeito da temperatura e do tempo de reação. Foram testadas temperaturas de 55, 65 e 80 °C, quanto ao tempo foram avaliadas as reações com diferentes tempos de duração de 1 a 5 h. A melhor conversão observada foi 96,28 % com 6 g do ácido sulfônico, 4 % de catalisador e 5 h de reação a 80 °C. (YUSUFF, 2022)

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Materiais

- Ácido Sulfúrico P. A. (95 - 99 %) - Vetec
- Ácido Oleico – Dinâmica
- Álcool Isopropílico P.A. – Dos. Min 99,5 % - Cromoline
- Álcool Octílico Normal - Dos. Min 97 % - Vetec
- Bagaço do malte
- Bicarbonato de Sódio P.A.– Teor (Base Seca) 99,7 – 100,3 % - Vetec
- Nitrogênio
- Sulfato de Magnésio

### 4.2 Pirólise

A biomassa escolhida foi o bagaço do malte, do qual foram pesados cerca de 4 g. Em seguida fazendo uso de um cadinho que foi posicionado em um forno tubular ajustou-se o fluxo de gás nitrogênio para atmosfera inerte. Por fim foi ligada a rampa de aquecimento até 400 °C por 1 h.

### 4.3 Preparação do catalisador

O carvão obtido na pirólise foi macerado com almofariz e pistilo, cerca de 2 g do material foi sulfonado com 10 mL H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> em um reator de aço inox com recipiente de teflon a 80 °C por 1 h. O carvão acidificado foi então filtrado a vácuo e lavado com água destilada até a neutralização do pH.

### 4.4 Caracterização do catalisador

O material carbonáceo foi caracterizado por análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio, termogravimetria e espectro de absorção no infravermelho antes e depois do processo de sulfonação.

#### 4.4.1 Termogravimetria (TG/DTG)

O equipamento utilizado para se obter as curvas de TG-DTG foi o analisador termogravimétrico Shimadzu, modelo DTG-60H, fazendo uso de ar sintético (99,999 %) e nitrogênio (99,999 %) como gases de purga (30 mL min<sup>-1</sup>). Os ensaios foram realizados a partir da temperatura ambiente de aproximadamente 26 °C até 800 °C, com taxa de aquecimento de 20 °C min<sup>-1</sup>.

#### 4.4.2 Análise elementar por CHN

A análise elementar de Carbono, Hidrogênio e Nitrogênio (CHN) foi conduzida em um analisador elementar Perkin Elmer 2400 Series II CHN/S. Para elaboração dos dados foi considerado a porcentagem de oxigênio e hidrogênio relativa à quantidade de água a partir das análises de TG.

#### 4.4.3 Espectro de Absorção no Infravermelho

Para obtenção dos espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), as amostras foram preparadas em forma de pastilhas de KBr, foi usado o espectrofotômetro VARIAN 640-IR e leituras foram feitas de número de onda entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

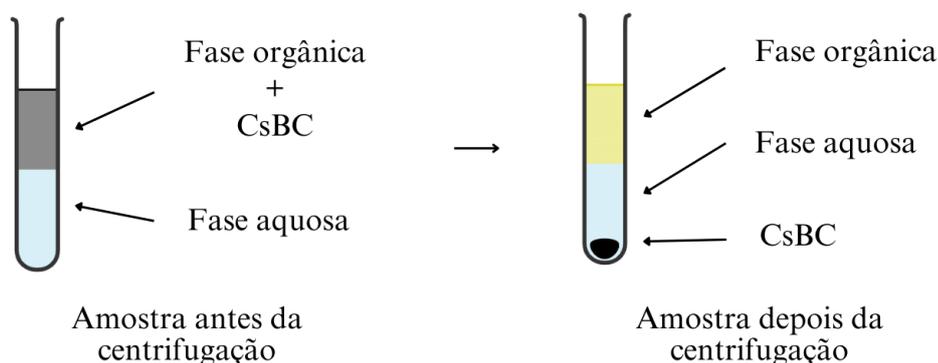
#### 4.5 Reações de esterificação

Foram feitas reações de esterificação de ácido oleico com isopropanol, nas seguintes frações de ácido para álcool: 1:4, 1:8 e 1:12. As reações foram feitas com catálise ácida homogênea, fazendo uso de ácido sulfúrico, na proporção de 9 % em relação à massa de ácido oleico. Foram utilizados de reatores de pressão autógena, ou seja, gerada pelo próprio sistema, durante 1 h, sob agitação e aquecimento em banho de óleo a 120 °C.

O produto da reação foi lavado com cerca de 15 mL de uma solução saturada de bicarbonato de sódio, até cessar o borbulhamento. A fase orgânica foi separada então fazendo uso de um funil de separação, o produto obtido foi seco com uma pequena quantidade de sulfato de magnésio. O líquido final foi transferido para uma ampola âmbar, armazenado para análise, as amostras foram identificadas como 1:4, 1:8 e 1:12.

O carvão sulfonado foi ativado, sob aquecimento em mufla a 200 °C por 1 h, o catalisador foi testado na esterificação de ácido oleico e isopropanol na proporção de 10 % em relação a massa do ácido graxo, sob as mesmas condições de sistema de reação, agitação, tempo e temperatura. Variando a fração molar de ácido oleico e isopropanol nas mesmas proporções.

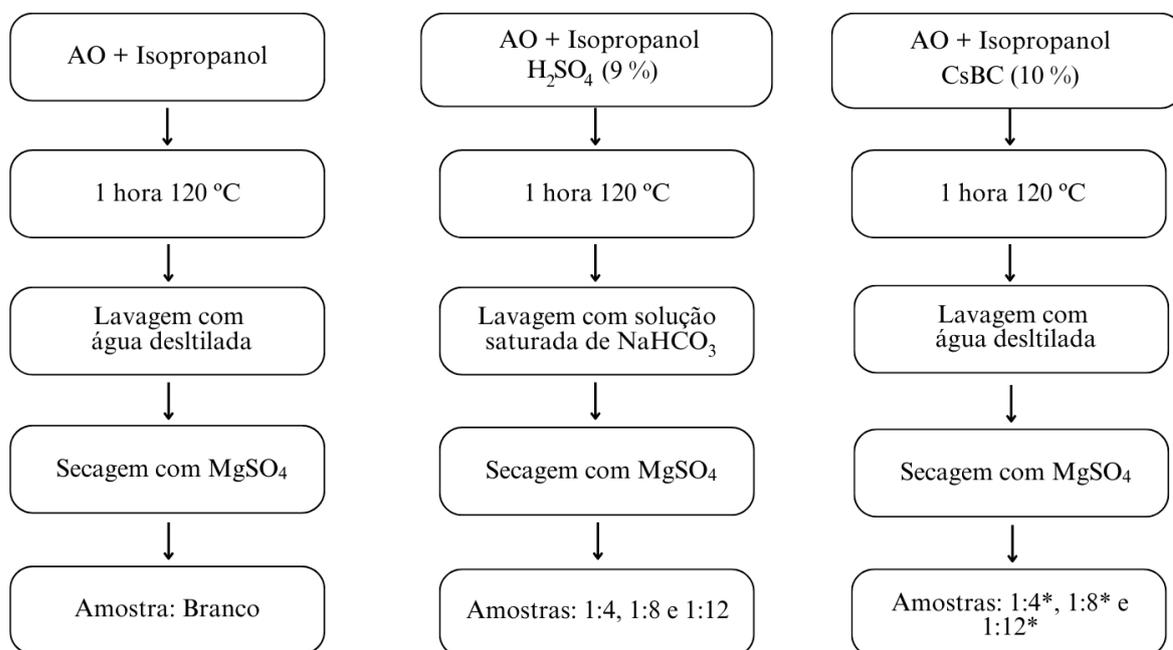
A solução obtida da reação foi lavada com água destilada, a fase orgânica com o catalisador foi transferida para um tubo de ensaio. O material foi então separado com o auxílio de uma centrífuga Centribio, modelo 80-2B – analógica, como ilustrado na Figura 11, a fase orgânica foi então cuidadosamente coletada com uma pipeta de vidro. A alíquota retirada foi tratada com Sulfato de magnésio para garantir a ausência de água, transferida para ampolas de vidro âmbar, armazenados e identificada de acordo com a fração molar como: 1:4\*, 1:8\* e 1:12\*.



**Figura 11.** Ilustração da separação da fase orgânica com catalisador heterogêneo. (Elaboração Própria)

Por fim foi feita também uma reação de ácido oleico com isopropanol, na proporção de 1:12, no mesmo sistema, por 1 h, sob agitação e aquecimento a 120 °C, na ausência de um catalisador. O material foi separado de forma semelhante à do catalisador homogêneo, entretanto a solução usada foi de água destilada, armazenado e identificado como Branco para análise.

As reações de esterificação com ácido oleico e isopropanol executadas foram reunidas e representadas através do fluxograma da Figura 12.



**Figura 12.** Fluxograma das reações realizadas. (Elaboração Própria)

#### 4.6 Análise por Ressonância Magnética Nuclear de H (RMN-H)

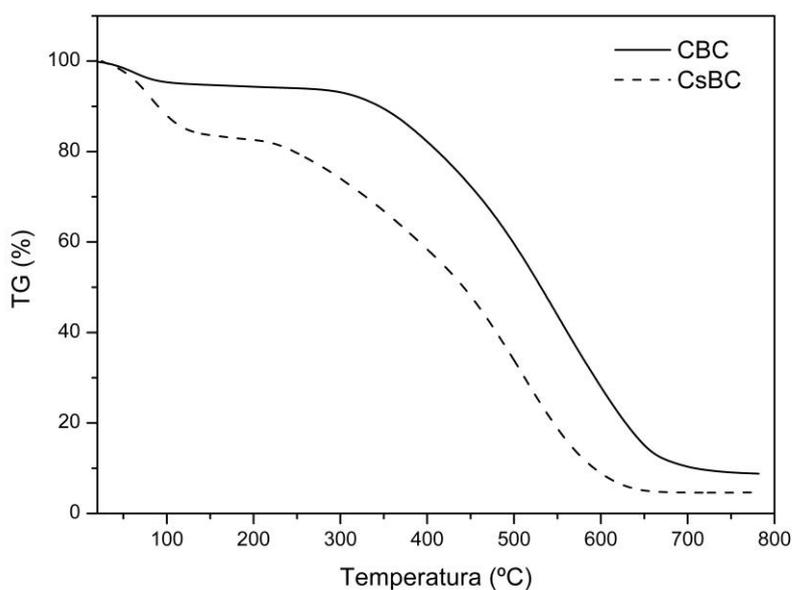
As análises foram conduzidas na Central Analítica do Instituto de Química (CAIQ) da UnB, foi utilizado espectrômetro Bruker, modelo Magneto Ascend 600 – Console III HD, 600 MHz, o solvente utilizado foi clorofórmio deuterado. Os dados foram então processados no programa MestReNova.

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização do catalisador

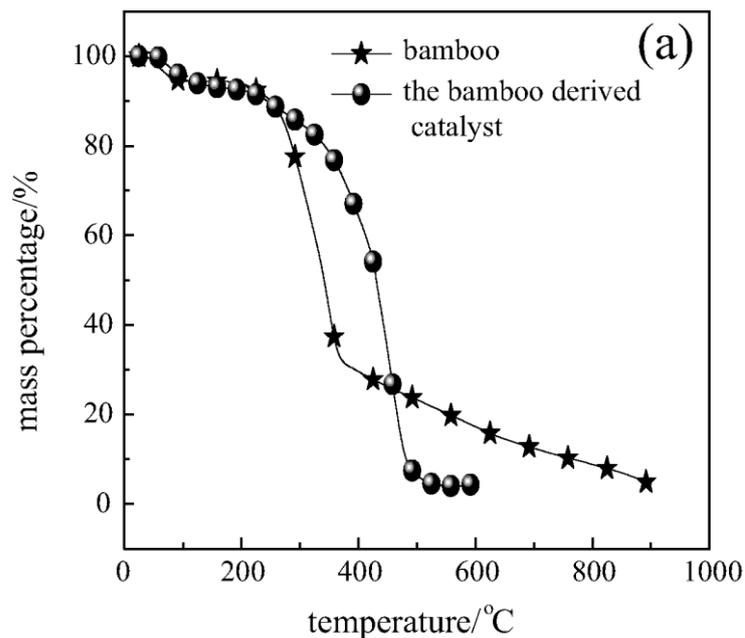
Para caracterização do carvão obtido pode se observar as curvas termogravimétricas de CBC e CsBC, na Figura 13. O perfil de degradação dos materiais é semelhante, entretanto a temperatura correspondente ao final da decomposição se difere, sendo a do carvão antes da sulfonação maior. Pode se inferir então uma mudança morfológica do material e como esperado a presença de espécies diferentes que alteram levemente o perfil de degradação térmica.

Quando comparadas as curvas, destaca-se a perda relativamente mais abrupta de massa, representada pela curva acentuada até 150 °C da curva do material sulfonado, no carvão puro a curva é sutil. A perda pode ser associada a presença de água que é adsorvida na superfície, em função a polaridade dos grupos ácidos que foram adicionados ao material, uma quantidade maior de água é adsorvida no carvão sulfonado.



**Figura 13.** Curva termogravimétrica (TG) do carvão derivado de bagaço da produção de cerveja (CBC) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC.

O perfil de degradação é semelhante ao de carvões sulfonados encontrados na literatura, a exemplo da curva observada na Figura 14. A curva com pontos representados por estrelas correspondente ao perfil de degradação do bambu e a curva com bolas associada ao perfil do carvão sulfonado derivado do bambu. (ZHOU, 2016)



**Figura 14.** Curva termogravimétrica do carvão ácido derivado do bambu. Adaptado (ZHOU, 2016)

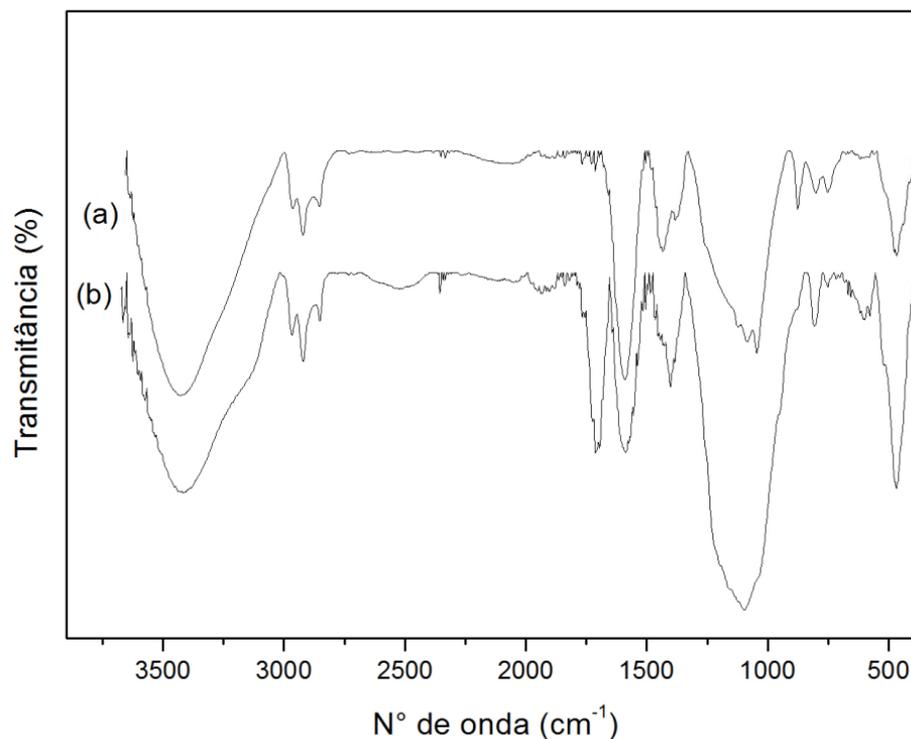
A partir da análise elementar por CHN apresentada na Tabela 2, observa-se o aumento considerável da fração molar de enxofre e oxigênio, de 0,19 para 11,18 % e 9,64 para 17,18% respectivamente. Corroborando a eficiência da adsorção dos grupos sulfônicos que conferem o caráter ácido ao material carbonáceo.

**Tabela 2. Valores da análise elementar por CHN.**

Elementos (% m/m)	CBC	CsBC
C	72,22	61,45
H	3,65	2,89
N	5,15	4,73
O	9,64	17,18
S	0,19	11,18
Outros	9,15	2,57

Fonte: Elaboração própria.

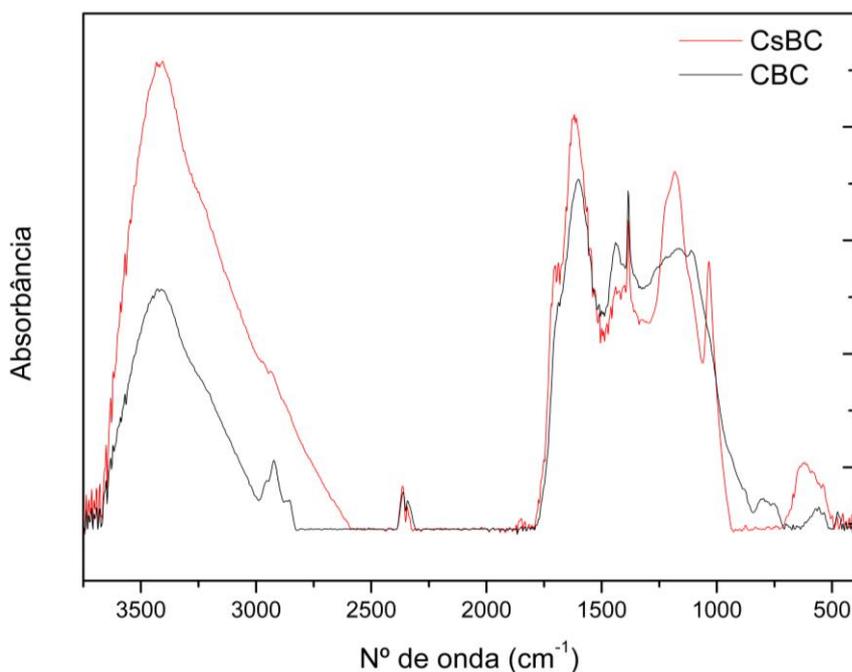
Para análise do espectro de absorção no infravermelho obtido, foi usado como referência o espectro da Figura 15 que faz uma comparação dos espectros de infravermelho do carvão obtido da pirólise do bagaço do malte antes e após a sulfonação.



**Figura 15.** Espectro de infravermelho para o carvão puro (a) e carvão após processo de sulfonação (b).  
(EVARISTO, 2016)

Analisando o espectro da Figura 16 pode se observar o aumento das bandas entre 3500 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser associado estiramento de O-H com ligação de hidrogênio, que comumente se apresenta com uma banda larga entre 3400-3300  $\text{cm}^{-1}$ , o sinal se sobrepõe ao sinal dos estiramentos C-H 3000  $\text{cm}^{-1}$ . O surgimento de picos entre 1250-1000  $\text{cm}^{-1}$  pode ser relacionado ao estiramento S=O. (PAVIA, 2016)

Tendo como referência o espectro da Figura 15 e os sinais identificados por Evaristo, pode se observar o surgimento de uma banda entre 1000-1100  $\text{cm}^{-1}$  correspondente ao estiramento simétrico de  $-\text{SO}_2$  e banda mais acentuada entre 1100-1250 do estiramento assimétrico de  $-\text{SO}_2$ . A presença de bandas entre 1600-1400  $\text{cm}^{-1}$  relativas ao estiramento C=C confirmam a carbonização do processo de pirólise, esses mesmos sinais sofrem alterações que podem ser correlacionadas as mudanças morfológicas do material após a sulfonação. (EVARTISTO, 2016)



**Figura 16.** Espectro de absorção no infravermelho do carvão derivados do bagaço da produção de cerveja (CBC) antes e depois da sulfonação: CBC-CsBC.

## 5.2 Justificativa para o uso de Isopropanol

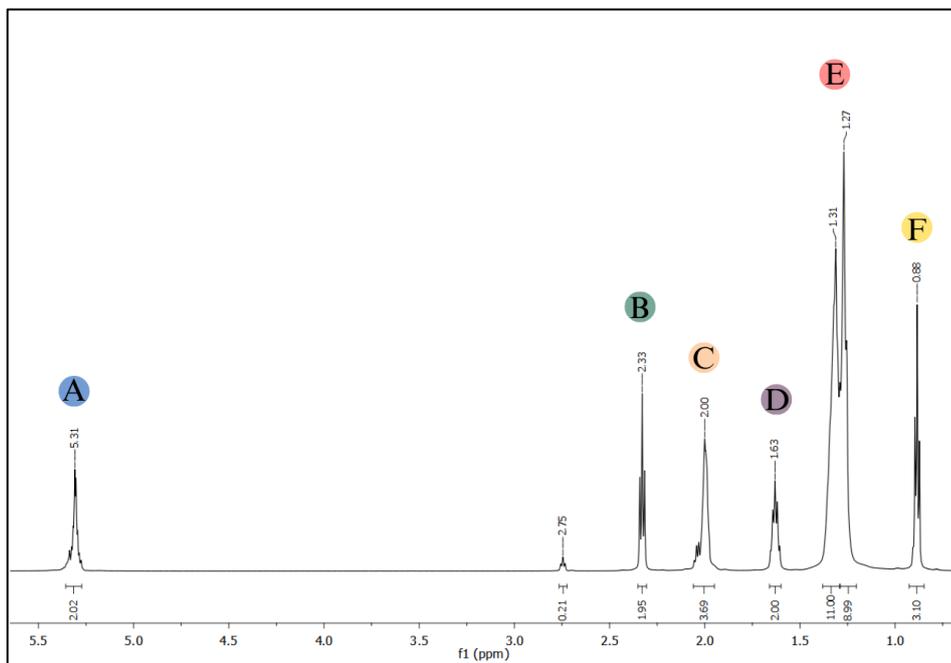
Segundo a literatura, álcoois de cadeia longa seriam mais adequados para o estudo da síntese de biolubrificantes considerando as propriedades físico-químicas do éster obtido. Foram feitas reações tendo octanol ( $C_8H_{18}O$ ) como reagente de partida, o método de separação adotado foi a destilação a vácuo a  $140^\circ C$ , seguindo metodologia de Marques. (MARQUES, 2015)

Durante a tentativa de destilação a vácuo observou-se ebulição em temperaturas baixas, indicando a presença de água. A água congelou no tubo interno do trap, impedindo a saída do octanol. Com o passar do tempo não houve diminuição considerável no volume das amostras e foi observada mudança de cor, atestando a degradação do material. Por consequência do tempo limitado, optou-se pela substituição do reagente, na busca por um álcool de menor ponto de ebulição, o isopropanol foi escolhido considerando a sua disponibilidade em laboratório, solubilidade em água e o número maior de carbonos, quando comparado ao metanol e etanol, propriedade que confere uma maior a viscosidade ao produto da esterificação.

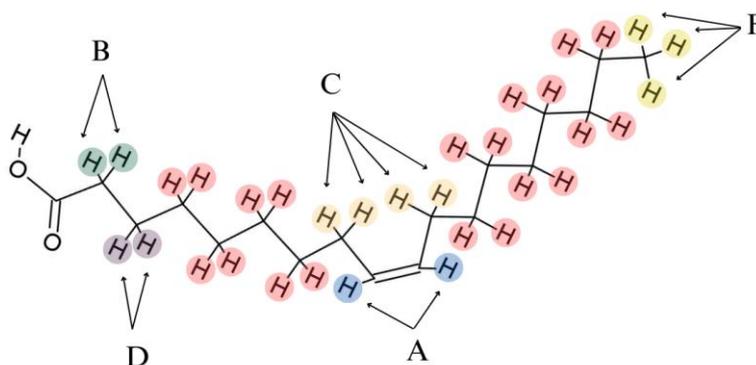
## 5.3 Método de quantificação

Para quantificação dos produtos da reação de esterificação foi aplicada metodologia similar a utilizada por Marques, fazendo uso das áreas das integrais dos picos de interesse, estes foram normalizados a partir do espectro de ácido oleico padrão, representado na Figura 17, os

picos foram normalizados a partir do pico D (1,63 ppm), associado aos prótons beta à ligação C=O do grupo ácido, os hidrogênios da estrutura foram identificados na figura 18 e listados em seguida.



**Figura 17.** Espectro padrão do ácido oleico.



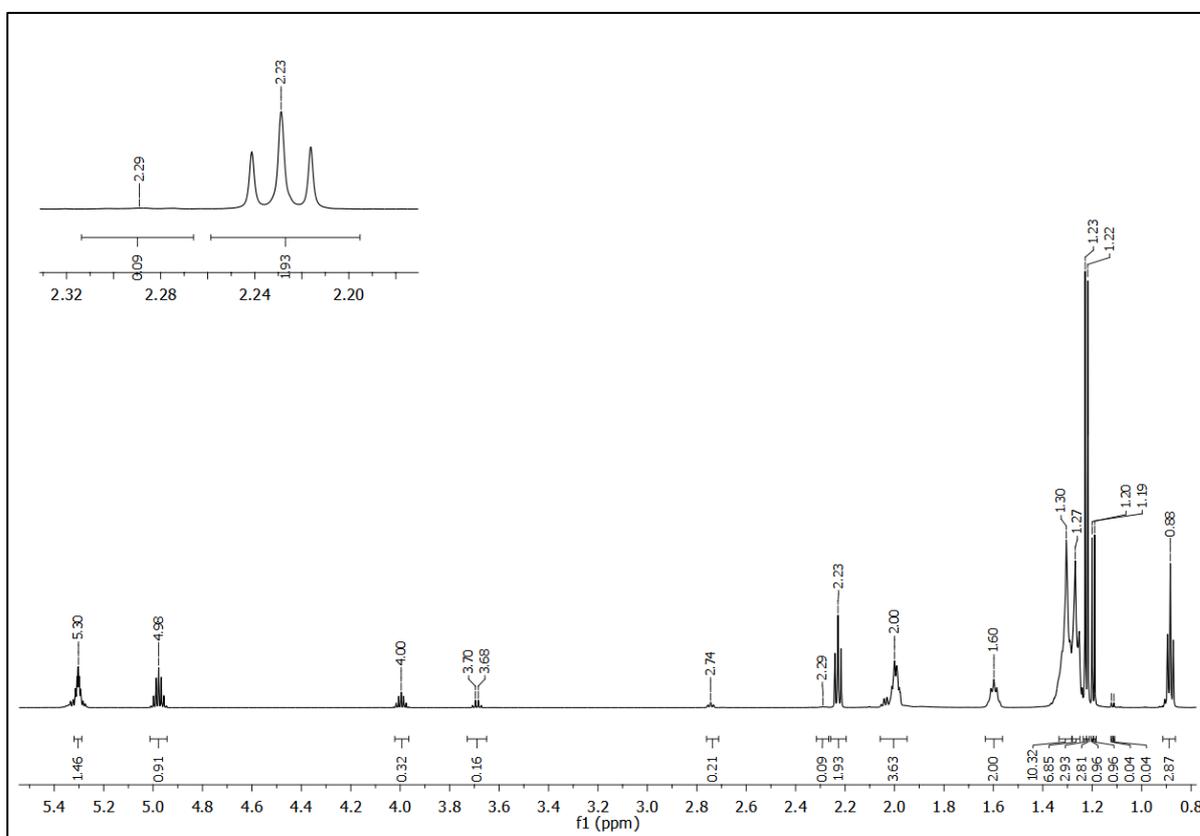
**Figura 18.** Representação dos hidrogênios do ácido oleico. (Elaboração própria)

- A – prótons alílicos;
- B – prótons alfa à ligação C=O do grupo ácido;
- C – prótons alfa à insaturação;
- D – prótons beta à ligação C=O do grupo ácido;
- E – metilênicos de cadeia alifática;
- F – prótons da metila terminal.

As conversões das reações foram determinadas a partir da equação 1, relacionando a área da integral inicial do pico B do ácido oleico ( $A_i$ ) com a área da integral final do mesmo pico na amostra analisada ( $A_f$ ).

$$\text{Conversão (\%)} = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (1)$$

Os espectros obtidos através da análise de RMN-H das amostras: Branco, 1:4, 1:8, 1:12, 1:4\*, 1:8\* e 1:12\*, estão presentes no apêndice, as Figuras A1, A2, A3, A4, A5, A6 e A7 respectivamente. Todos os espectros foram normalizados tendo o pico em  $\sim 1,60$  ppm como referência. O espectro da amostra 1:12 foi destacado na Figura 19. Os picos em 2,23 e 2,29 ppm foram destacados no canto superior esquerdo da figura. O sinal em 2,29 ppm foi associado ao pico B do ácido oleico, a área da integral do pico foi usada para o cálculo de taxa de conversão. O pico em 2,23 ppm pode ser associado ao deslocamento do sinal dos prótons alfa a ligação C=O após a reação, considerando a mudança do ambiente químico desses hidrogênios. Os cálculos de conversão foram feitos usando a área da integral de picos similares em todos os espectros, os dados foram então reunidos na Tabela 3.



**Figura 19.** Espectro de RMN-H da amostra 1:12.

**Tabela 3. Valores da conversão das reações.**

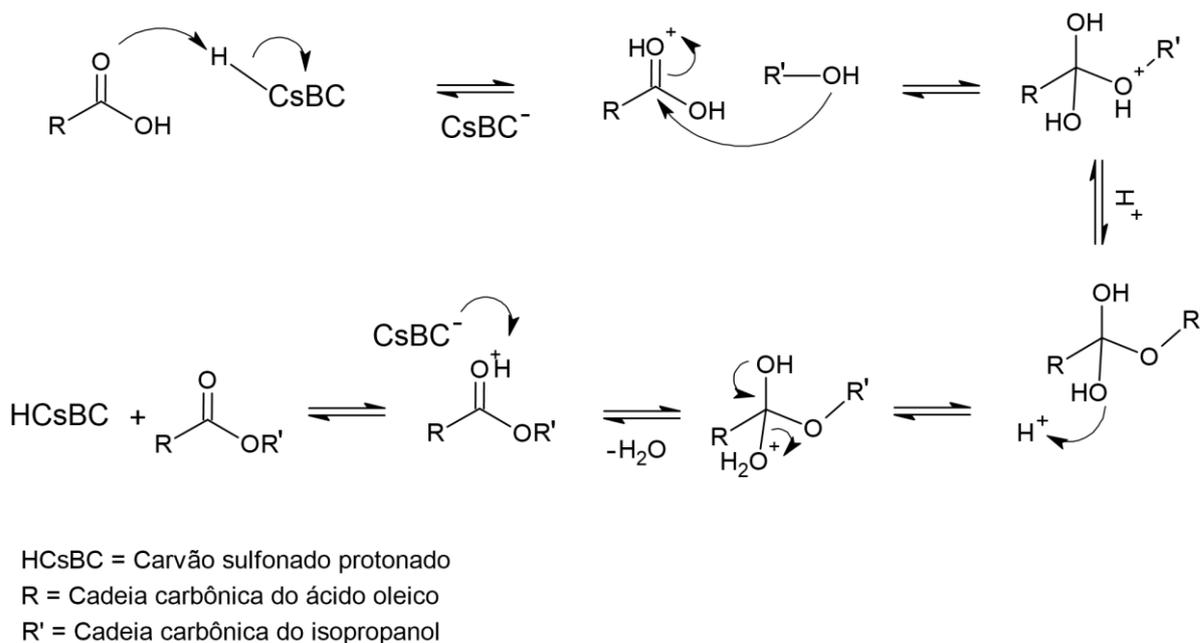
Amostra	Conversão (%)
Branco	02
1:4	88
1:8	89
1:12	95
1:4*	04
1:8*	10
1:12*	08

Quando comparadas as conversões de 1:4 e 1:8, a alta conversão de 1:4 pode ser atribuída a não neutralização completa do ácido sulfúrico, representado na reação 1. Uma quantidade residual do catalisador pode ter feito com que a reação continuasse mesmo depois do tratamento da amostra. Tendo em vista que o método de separação com solução aquosa saturada de bicarbonato de sódio, aplicado às reações sob catálise homogênea, apresentou complicações. Algumas amostras foram perdidas, visto que após a agitação do funil de separação, a divisão das fases não ocorria de forma efetiva, a alíquota coletada se apresentava turva, indicando a presença de quantidade considerável de água. Consequentemente houve uma perda de massa, que resultou num volume final reduzido que após a tentativa de secagem com sulfato de magnésio, não foi possível pipetar uma quantidade suficiente para armazenamento.



Reação de neutralização

Comparando as conversões obtidas com o catalisador heterogêneo, a de proporção 1:8 apresentou uma conversão ligeiramente maior, seguida de 1:12 e 1:4. A reação de esterificação em meio ácido, como visto na Figura 20 é uma substituição nucleofílica de segunda ordem ( $\text{S}_{\text{N}2}$ ), onde a velocidade da reação depende da concentração do substrato (ácido oleico) e do nucleofílico (isopropanol) com o aumento da concentração do álcool, no caso o isopropanol, o equilíbrio deveria se deslocar na direção dos produtos. (CLAYDEN, 2001) Informação ratificada pelos dados de conversão das reações com catalisador homogêneo, onde a reação de maior conversão foi a 1:12. A baixa precisão do método de quantificação não permite a diferenciação das taxas de conversão de 1:8\* e 1:12\*, sendo necessário a realização de mais ensaios para investigar o efeito da variação da proporção molar, já que este fenômeno pode estar associado ao caráter heterogêneo do catalisador considerando o mecanismo de reação, que passa pela ativação da carbonila.



**Figura 20.** Mecanismo da reação catalisada pelo carvão sulfonado. Adaptado (CAVALCANTE, 2015)

A melhor taxa de conversão observada do catalisador heterogêneo estudado, com reação de 1 h, a 120 °C, 10 % de catalisador em relação a massa de AO, proporção de óleo:álcool de 1:8, foi de 10 %. Quando comparada com as referências levantadas, que apresentam conversões entre 80 e 99 %, o valor é consideravelmente mais baixo. As reações foram testadas apenas com 1 h de duração, que é relativamente menor à algumas das referências, onde as reações eram testadas até 5 ou 6 h, este pode ser um fator determinante para se obter conversões mais altas.

#### 5.4 Proposta de economia circular

Considerando a aplicação do catalisador estudado na síntese de biolubrificantes, é proposto então o fechamento do ciclo de economia circular, expresso na Figura 20. O bagaço produzido pela indústria cervejeira é transformado através da pirólise e da sulfonação em um carvão ácido, que pode ser empregado por meio de catálise heterogênea ácida na reação de esterificação ou transesterificação presente na síntese de bio-óleos, produto de maior valor agregado que pode abastecer a indústria de produção de cerveja.



**Figura 21.** Esquema de representação da proposta de economia circular.

## 6. CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 6.1 Conclusões

As caracterizações dos carvões ratificam a eficiência dos processos de pirólise e adsorção dos grupos sulfônicos. Onde foi observado o acréscimo na proporção molar de enxofre de 0,19 para 11,18 % e de oxigênio de 9,64 para 17,18 %.

Nos espectros de infravermelho puderam ser observados os sinais correspondentes ao estiramento de O-H e S=O, que são congruentes com a adsorção de grupos -HSO<sub>3</sub> e os demais grupos ácidos presentes nos materiais de referência representados na Figura 10.

No perfil de degradação térmica observada através da análise de TD/DTG, pode ser observada e quantificada a quantidade de água presente no material sulfonado, que confirma o caráter polar da superfície do carvão, a diminuição da temperatura final de degradação é concordante com a adição dos grupos ácidos que se degradam em temperaturas mais baixas quando comparados com a cadeia carbônica aromática dos carvões.

As reações de esterificação foram feitas sob as mesmas condições, variando a fração de AO e isopropanol, a conversão das reações foram quantificadas por meio da análise da área dos picos dos sinais associados ao ácido oleico. Os ensaios de referência com catalise homogênea com ácido sulfúrico (9 %) demonstraram uma alta taxa de conversão, entre 87 e 95%. Já os testes catalíticos foram insuficientes para determinar a eficiência do catalisador, levando em consideração que as taxas de conversão estavam entre 3 e 10 % e a reação sem catalise apresentou 2 % de taxa de conversão. Vale ressaltar que foram realizadas apenas três reações usando o carvão ácido, em função da ausência de tempo hábil nenhuma reação pode ser repetida após tratamento dos dados de conversão.

Quanto a análise do efeito da proporção de ácido graxo, o esperado era de que as conversões observadas apresentassem a seguinte proporção 1:4<1:8<1:12, que foi obtida nas reações com ácido sulfúrico e o obtido nas reações com o catalisador estudado foram: 1:4<1:12<1:8.

Os dados obtidos relativos à conversão do ácido oleico em oleato de isopropanol, e conseqüentemente da atividade do catalisador nas condições testadas podem não ser satisfatórios para a proposta de economia circular, que justifica todo o processo. Se faz necessário então a realização de mais testes ampliando a variação dos parâmetros, para avaliar a performance do catalisador em condições possivelmente mais favoráveis.

O éster derivado do isopropanol obtido apesar de menos viscoso, quando comparado com ésteres derivados de álcoois de cadeias longas, pode apresentar parâmetros físico-químicos desejados para alguma aplicação na formulação de lubrificantes.

## 6.2 Perspectivas para trabalhos futuros

- Realizar ensaios que possam determinar a acidez ou quantificar os sítios ácidos no carvão obtido, parâmetros que estão diretamente relacionados a atividade do catalisador.
- Fazer reações com álcoois de maior cadeia carbônica, adaptando o método de separação de acordo com as propriedades físico-químicas do álcool escolhido.
- Avaliar o efeito da variação de parâmetros não explorados no trabalho como o tempo de reação, temperatura e proporção do catalisador.
- Separar o catalisador ao final da reação, refazer alguma das análises de caracterização do catalisador como a FTIR para mensurar a estabilidade dos grupos adsorvidos. Avaliar também o reuso do material aplicando-o novamente em reação.
- Isolar o éster obtido da reação e analisar os parâmetros de viscosidade cinemática, índice de viscosidade, estabilidade térmica e oxidativa, índice de acidez, ponto de fluidez e volatilidade.

## 7. REFERÊNCIAS

AGÊNCIA NACIONAL DO PETRÓLEO, GÁS NATURAL E BIOCOMBUSTÍVEIS (ANP). **Painel Dinâmico do Mercado Brasileiro de Lubrificantes**. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/centrais-de-conteudo/paineis-dinamicos-da-anp/paineis-dinamicos-do-abastecimento/painel-dinamico-do-mercado-brasileiro-de-lubrificantes>>.

Acesso em: 24 ago. 2022.

ASSOCIAÇÃO DE PROTEÇÃO AO MEIO AMBIENTE DE CIANORTE. **Guia Básico: gerenciamento de óleos lubrificantes usados ou contaminados**. Portaria MMA n. 31, de 23 de fevereiro de 2007.

BART, J. CJ; GUCCIARDI, E.; CAVALLARO, S. **Biolubricants: Science and technology**. Elsevier, 2012.

CALVALCANTE, P. M. M. et al. **Proposta de preparação e caracterização de ésteres: um experimento de análise orgânica na graduação**. Educación Química, v. 26, n. 4, p. 319-329, 2015.

CHIN, L. H.; ABDULLAH, A. Z.; HAMEED, B. H. **Sugar cane bagasse as solid catalyst for synthesis of methyl esters from palm fatty acid distillate**. Chemical Engineering Journal 2012, 183, 104.

CLAYDEN, J; GREEVES, N; WARREN, S. **Organic Chemistry**. Oxford: Oxford University Press, 2001.

EMPRESA DE PESQUISA ENERGÉTICA (EPE). **Matriz Energética e Elétrica**. EPE, 2021. Disponível em: <<https://www.epe.gov.br/pt/abcdenergia/matriz-energetica-e-eletrica>>

EVARISTO, R. B. W. **Preparação, caracterização e aplicação de catalisador produzido a partir de resíduo da gaseificação de biomassa**. Universidade de Brasília, 2016.

EVARISTO, R. B. W. **Síntese de Catalisadores a partir de Biomassas Residuais e sua Aplicação na Produção de Biocombustíveis**. Universidade de Brasília, 2018.

GHESTI, G. F. **Estudo de catalisadores para obtenção de biodiesel por transesterificação e determinação do rendimento por espectroscopia Raman**. Universidade de Brasília, 2006.

GIOIELLI, L. A. **Óleos e gorduras vegetais: composição e tecnologia**. Revista Brasileira de Farmacognosia. 1996, v. 5, n. 2, p. 211-232. Disponível em: <<https://doi.org/10.1590/S0102-695X1996000200008>>.

GOLDEMBERG, J. **Biomassa e energia**. Quím. Nova, São Paulo, v. 32, n. 3, p. 582-587, 2009. Disponível em: <[http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci\\_arttext&pid=S0100-40422009000300004&lng=en&nrm=iso](http://old.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422009000300004&lng=en&nrm=iso)>.

GUEDES, C. L. B. et al. **Avaliação de biocombustível derivado do bio-óleo obtido por pirólise rápida de biomassa lignocelulósica como aditivo para gasolina**. Química Nova. 2010, v. 33, n. 4 pp. 781-786.

KANG, S.; YE, J.; CHANG, J. **Recent advances in carbon-based sulfonated catalyst: preparation and application**. Int Rev Chem Eng, 2013, n 5.2 p. 133-144.

LEITÃO, A. **Economia circular: uma nova filosofia de gestão para o séc. XXI.** *Portuguese Journal of Finance, Management and Accounting*, 2015, n 1.2 p. 149-171.

LIMA, T. C.; ARAÚJO, I. O.; ANTUNES, J. G.; MATOS, C J.G.; PEREIRA, C.S. S. **Estudo da produção de bioetanol a partir do bagaço do malte.** p. 595-600. São Paulo: Blucher, 2014.

MARAFON, A. C.; SANTIAGO, A. D.; AMARAL, A. F. C.; BIERHALS, A. N.; PAIVA, H. L.; GUIMARAES, V. dos S. **Uso da Biomassa para a geração de energia.** EMBRAPA, folhetos, 2016.

MARQUES, J. P. C. **Síntese, caracterização e avaliação de potenciais bases biolubrificantes a partir do ácido oleico.** Dissertação (Mestrado) - Curso de Química, Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2015.

MATOS, P. R. R. **Biolubrificantes.** ANP, 2022. Disponível em: <<https://www.gov.br/anp/pt-br/assuntos/qualidade-de-produtos/rp/biolubrificantes.pdf/view>>.

MATOS, P. R. R. **Utilização de óleos vegetais como bases lubrificantes.** Universidade de Brasília, 2011. Disponível em: <<https://repositorio.unb.br/handle/10482/8755>>

MORAES, D. S., FILHO, G. N. R. e ZAMIAN, J. R. **Síntese de éster de cadeia longa via catálise básica heterogênea.** *Eclética Química.*, v. 34, n. 2, pp. 49-57, 2009.

MOTA, F. A. S.; VIEGAS, R. A.; LIMA, A. A. S.; SANTOS, F. F. P.; CASELLI, F. T. **Pirólise Da Biomassa Lignocelulósica: Uma Revisão Pyrolysis Of Lignocellulose Biomass: uma revisão.** *Revista Gestão, Inovação e tecnologias*, v.5, n. 4, p.2511-2525, 2015.

PAVIA, Donald L. **Introdução à espectroscopia.** São Paulo: Cengage Learning, c2016. xviii, 733 p. ISBN 9788522123384.

PEDROSA, M. M. **Bio-óleo e biogás da degradação termoquímica de lodo de esgoto doméstico em cilindro rotativo.** Universidade Federal do Rio Grande do Norte, 2011. Disponível em <<https://repositorio.ufrn.br/jspui/handle/123456789/15915>>.

PETROBRÁS. **Óleos básicos lubrificantes. Informações Técnicas.** Dezembro de 2021 Disponível em: <<https://petrobras.com.br/pt/assistencia-tecnica/#oleos-basicos-lubrificantes>>.

PUBCHEM. **1-Octanol.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/1-Octanol>>.

PUBCHEM. **Oleic acid.** Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Oleic-acid>>.

PUBCHEM. **Isopropyl Alcohol** .Disponível em: <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Isopropyl-Alcohol>>.

RICARTE, M. B. **Síntese e caracterização de catalisador heterogêneo a base de carbono sulfonado aplicado na reação de esterificação.** Universidade Federal do Ceará. 2017

RODRIGUES, C. et al. **Materiais lignocelulósicos como matéria-prima para a obtenção de biomoléculas de valor comercial.** *In: RESENDE, Rodrigo R.; SOCCOL, Carlos R. Biotecnologia aplicada à agro&indústria: fundamentos e aplicações.* Editora Blucher, 2016. E-

book. 9788521211150. Disponível em: <<https://integrada.minhabiblioteca.com.br/#/books/9788521211150/>>.

VAZ JÚNIOR, S. **Biorrefinarias: cenários e perspectivas**. Brasília: Athalaia, 2011. Disponível em: <<http://www.bibliotecaflorestal.ufv.br/handle/123456789/10778>>.

VENDRUSCULO, V. **Obtenção e avaliação da estabilidade à oxidação de biodieseis de blendas de óleo de soja e gorduras animais**. Universidade Luterana do Brasil – Ulbra, 2011

VIEIRA, G. E. G.; NUNES, A. P.; TEIXEIRA, L. F.; COLEN, A. G. N. **Biomassa: uma visão dos processos de pirólise**. Revista Liberato, [S. l.], v. 15, n. 24, p. 167–178, 2014. Disponível em: <<http://www.revista.liberato.com.br/index.php/revista/article/view/319>>.

VIEIRA, J. S. C. et al. Esterificação e transesterificação homogênea de óleos vegetais contendo alto teor de ácidos graxos livres. Química Nova. 2018, v. 41, n. 1, pp. 10-16. Disponível em: <<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20170148>>.

WERLANG, E. B.; DE SOUZA SCHNEIDER, R. DE C.; LAWISCH RODRIGUEZ, A.; NIEDERSBERG, C. **Produção de carvão ativado a partir de resíduo vegetais**. Revista Jovens Pesquisadores, v. 3, n. 1, 16 jul. 2013.

YAO, L., HAMMOND, E. and WANG, T. **Melting Points and Viscosities of Fatty Acid Esters that are Potential Targets for Engineered Oilseed**. J Am Oil Chem Soc, 85: 77-82. 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11746-007-1159-9>>.

YUSUFF, A. S. **Kinetic and thermodynamic study on the esterification of oleic acid over SO<sub>3</sub>H-functionalized eucalyptus tree bark biochar catalyst**. Scientific reports, 12(1), 8653. 2022. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-022-12539-0>>.

ZHOU, Y. NIU, S. LI, J. **Activity of the carbon-based heterogeneous acid catalyst derived from bamboo in esterification of oleic acid with ethanol**. Energy Conversion and Management, v. 114, p 188-196, 15 Abr. 2016. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.enconman.2016.02.027>>.

ZONG, M, -H. et al. **Preparation of a sugar catalyst and its use for highly efficient production of biodiesel**. Green Chemistry, v. 9, n. 5, p. 434, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1039/B615447F>>.

ZUBAIRU, I. et al. **A global overview of renewable energy strategies**. AIMS Energy, 2022.

## 8. APÊNDICE

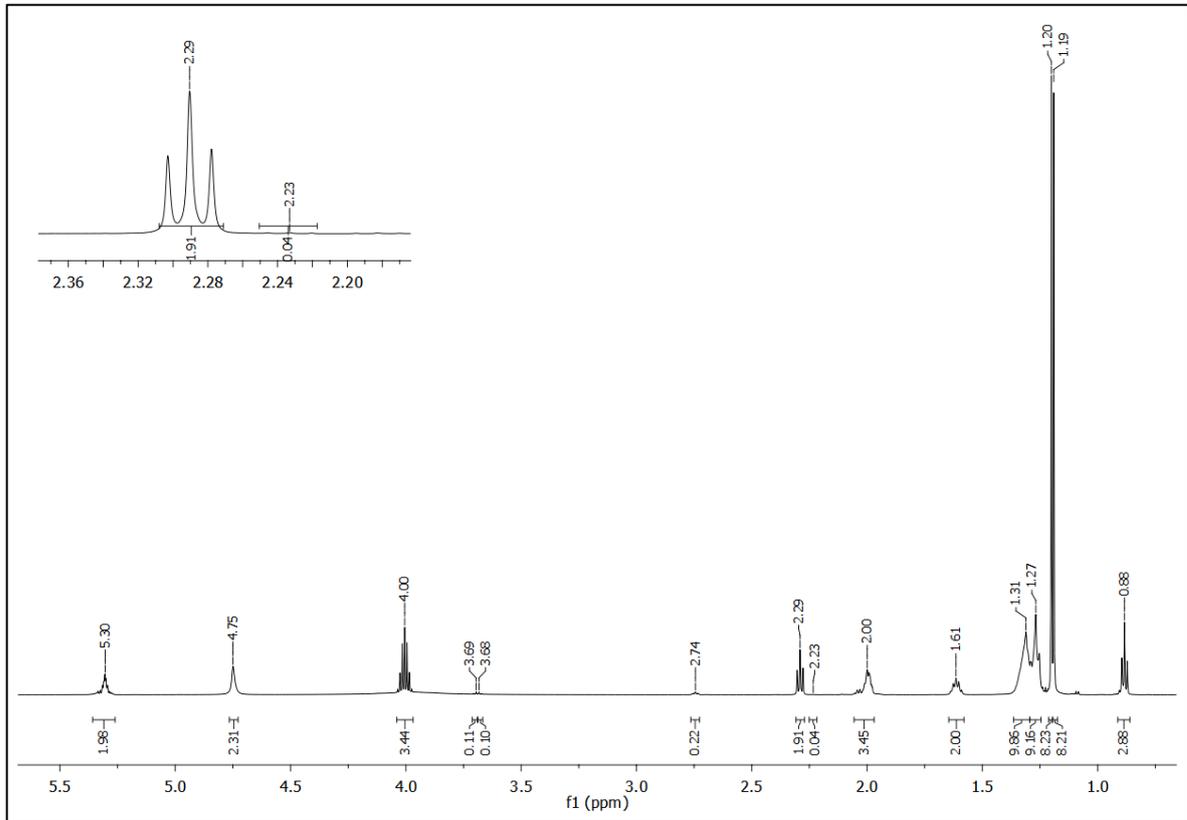


Figura A1. Espectro de RMN-H da amostra Branco.

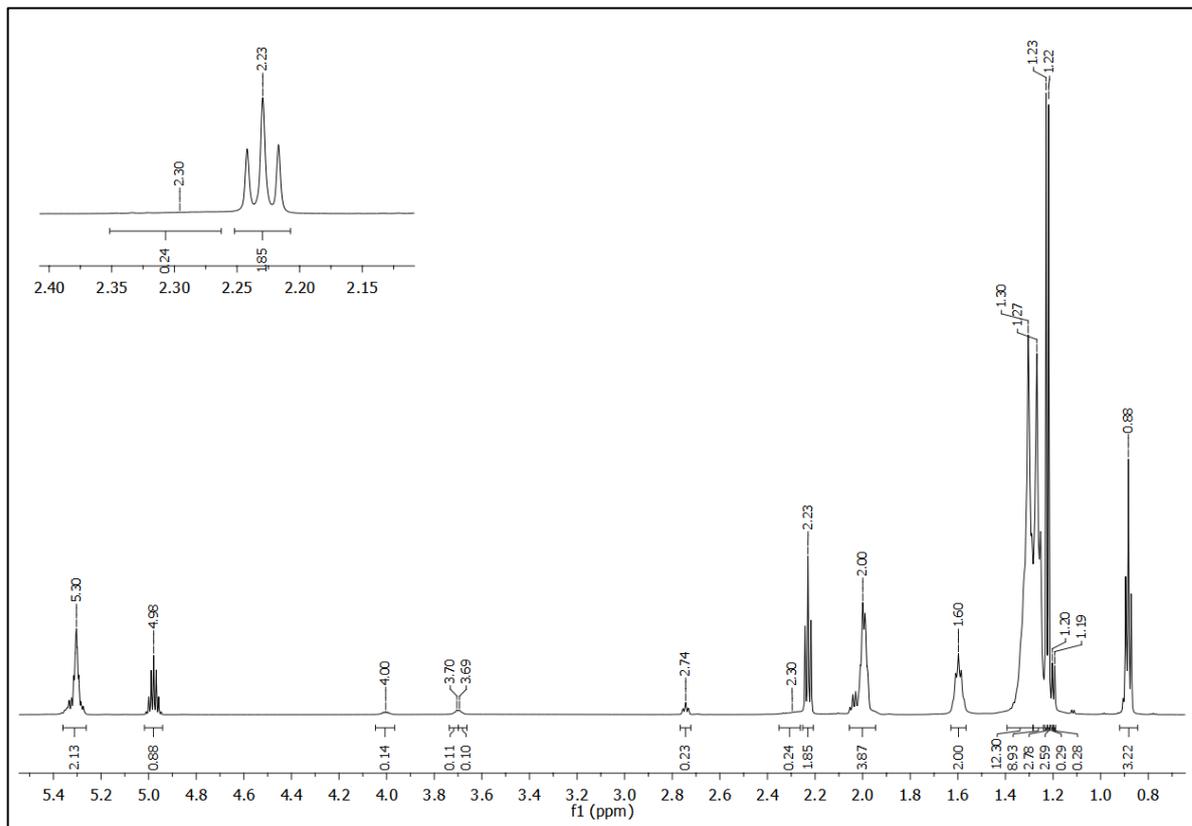


Figura A2. Espectro de RMN-H da amostra 1:4.

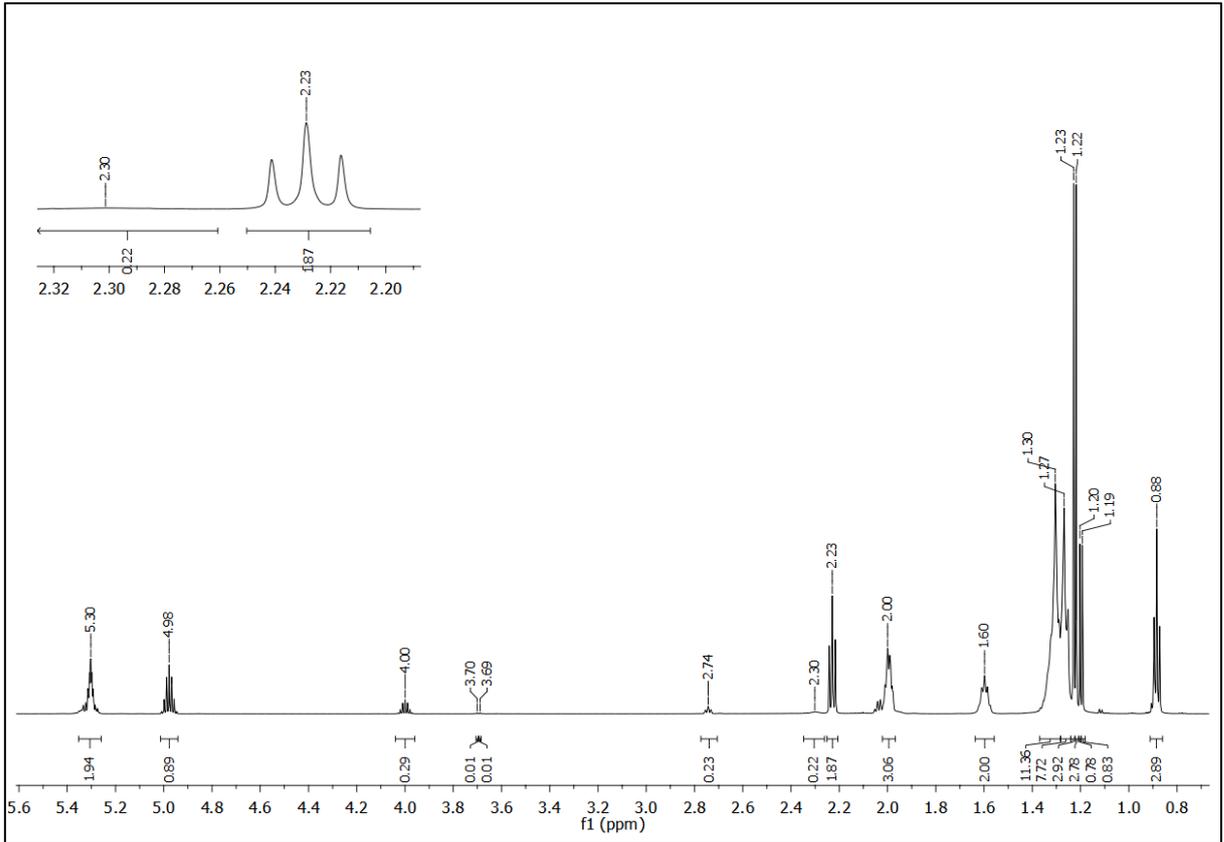


Figura A3. Espectro de RMN-H da amostra 1:8.

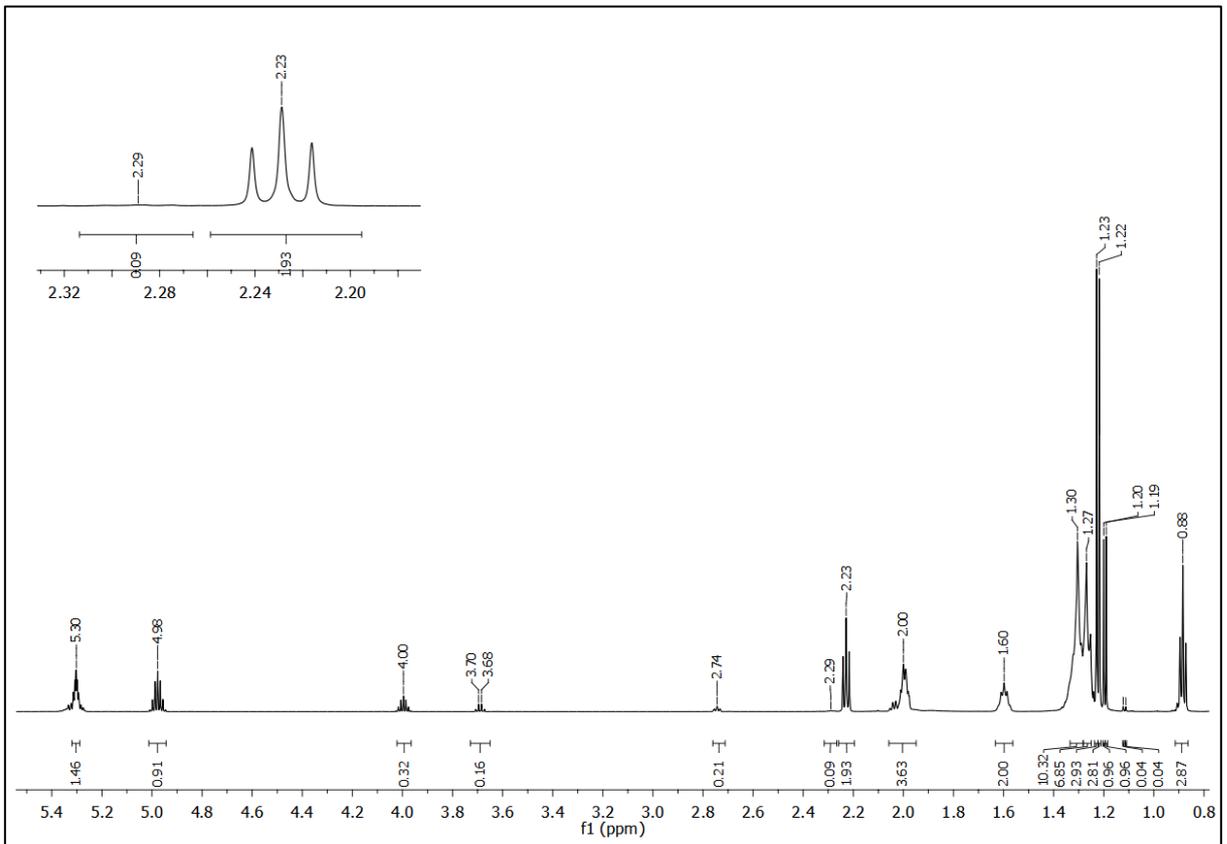


Figura A4. Espectro de RMN-H da amostra 1:12.

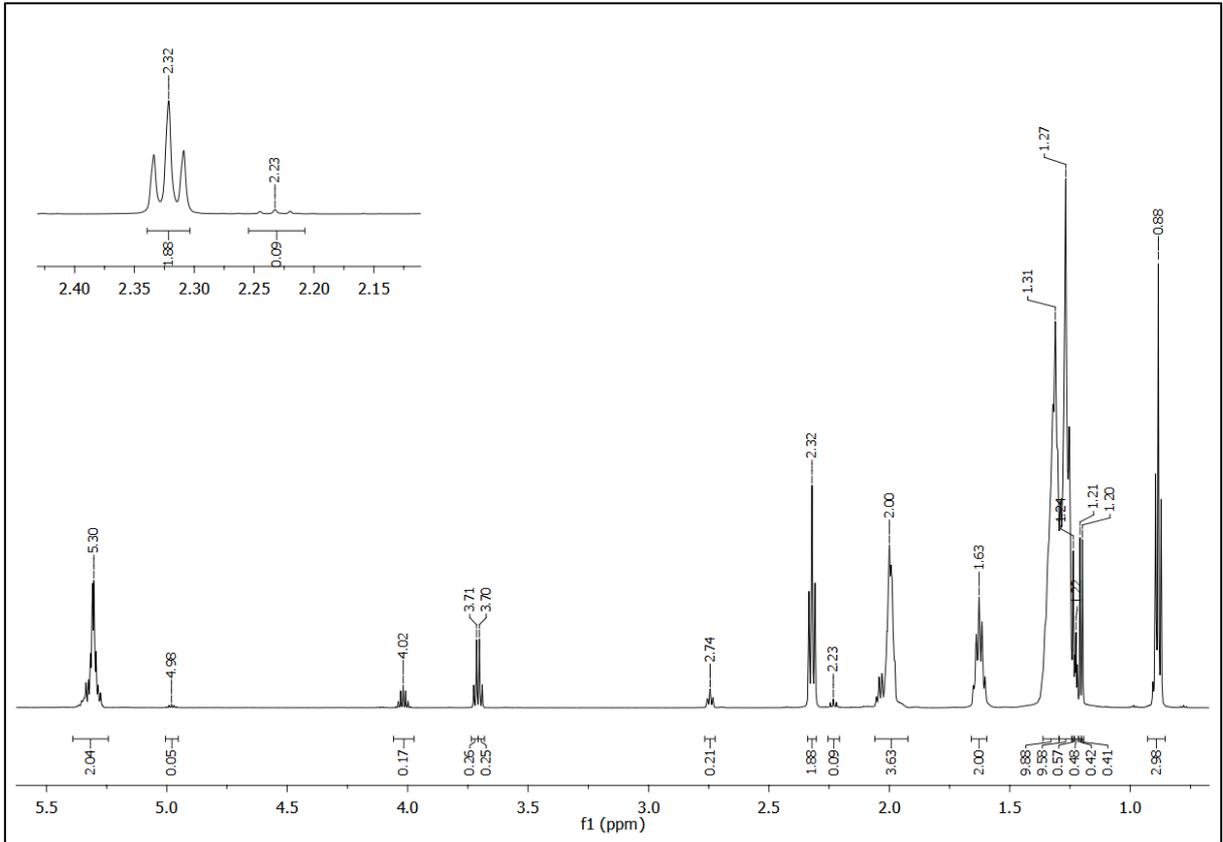


Figura A5. Espectro de RMN-H da amostra 1:4\*.

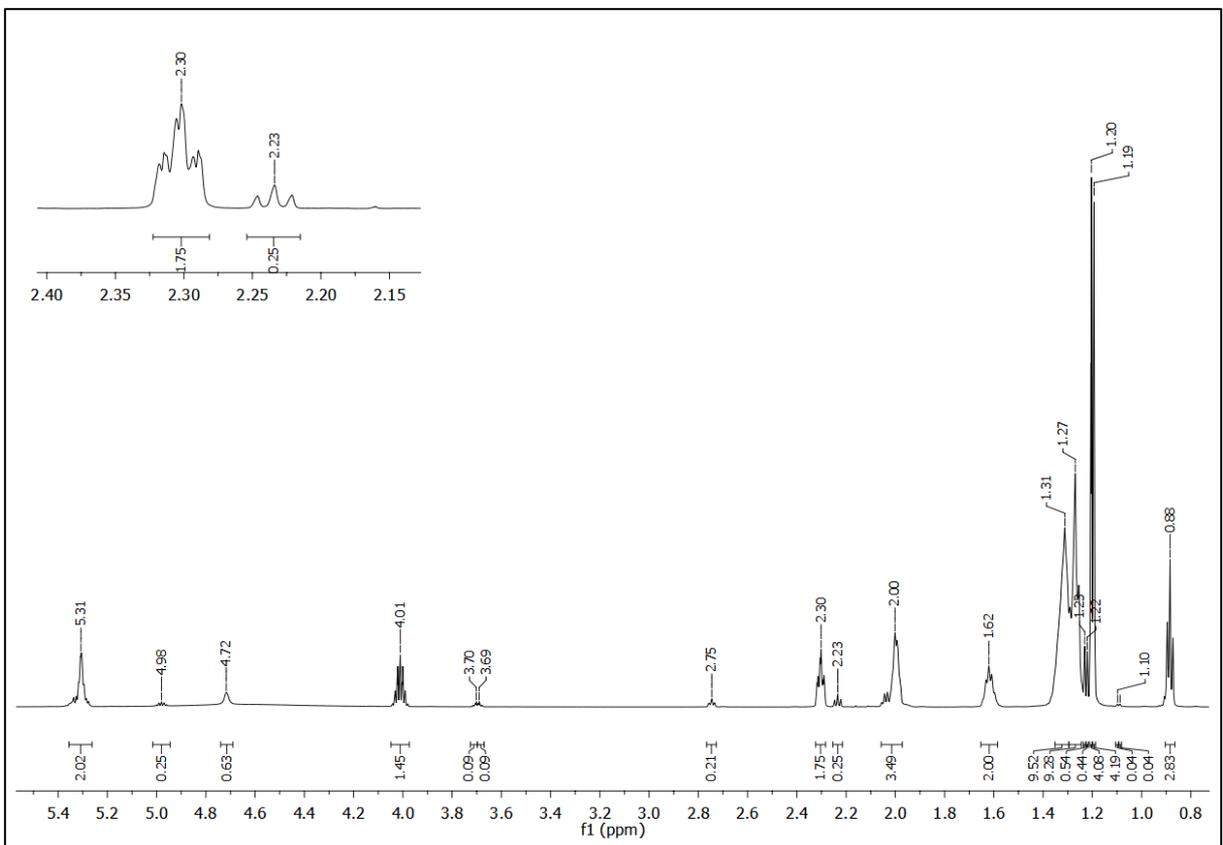


Figura A6. Espectro de RMN-H da amostra 1:8\*.

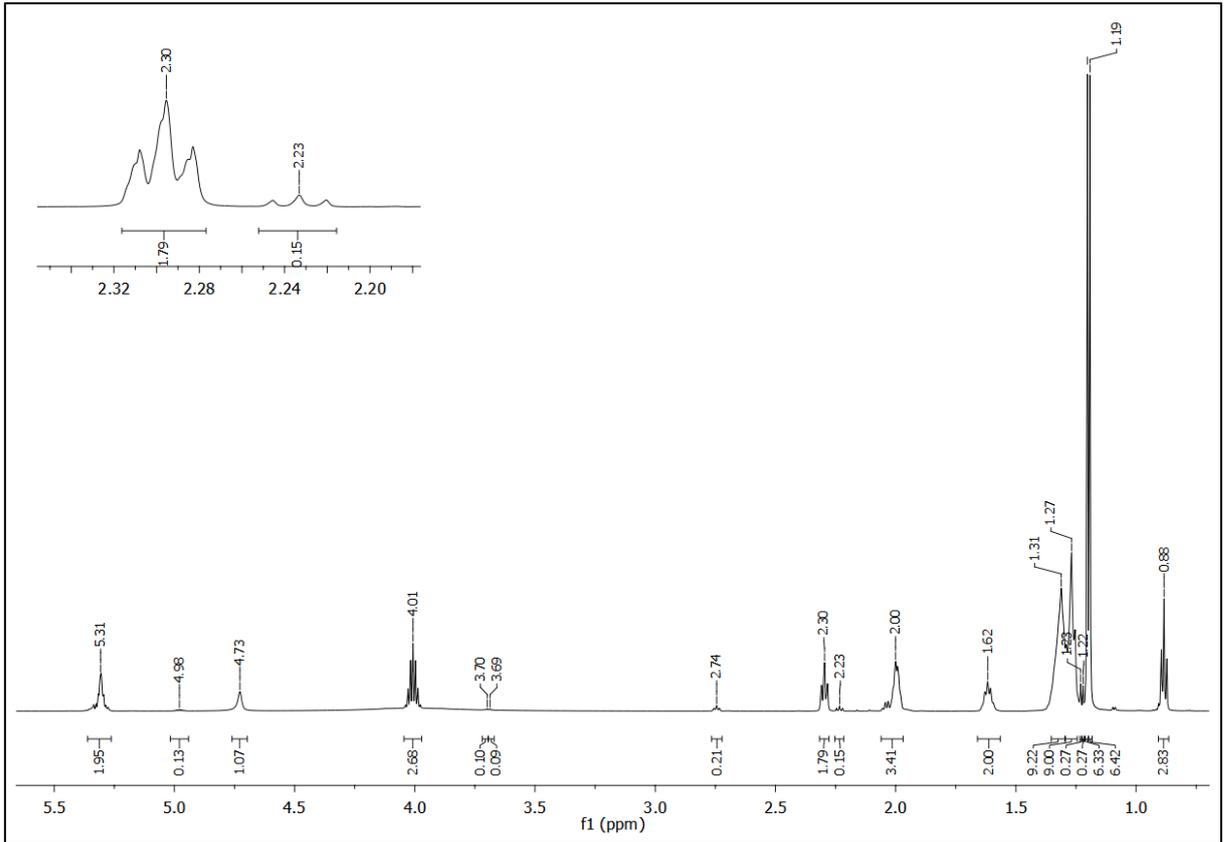


Figura A7. Espectro de RMN-H da amostra 1:12\*.