

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ

MARIELE SALES MOREIRA

**ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM BUTANOL UTILIZANDO
DIFERENTES CATALISADORES ÁCIDOS**

CURITIBA

2021

MARIELE SALES MOREIRA

**ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM BUTANOL UTILIZANDO
DIFERENTES CATALISADORES ÁCIDOS**

Oleic Acid esterification with Butanol using different acid catalysts

Trabalho de conclusão de curso de graduação apresentado como requisito para obtenção do grau de Bacharel em Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Orientador: Prof. Dr. Paulo Roberto de Oliveira (UTFPR).

CURITIBA

2021



Esta licença permite remixe, adaptação e criação a partir do trabalho, para fins não comerciais, desde que sejam atribuídos créditos ao(s) autor(es) e que licenciem as novas criações sob termos idênticos. Conteúdos elaborados por terceiros, citados e referenciados nesta obra não são cobertos pela licença.

MARIELE SALES MOREIRA

**ESTERIFICAÇÃO DO ÁCIDO OLEICO COM BUTANOL UTILIZANDO
DIFERENTES CATALISADORES ÁCIDOS**

Trabalho de conclusão de curso de graduação
apresentado como requisito para obtenção do grau
de Bacharel em Química da Universidade
Tecnológica Federal do Paraná (UTFPR).

Data de aprovação: 02 / dezembro / 2021

Professora Doutora Roberta Carolina Pelissari Rizzo Domingues
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Professor Doutor Palimecio Gimenes Guerrero Junior
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

Professor Doutor Paulo Roberto de Oliveira (orientador)
Universidade Tecnológica Federal do Paraná

CURITIBA

2021

À Deus, pela saúde e pelas oportunidades da vida.
À Rosana Sales (*in memoriam*), minha amada tia.
À minha família, pelo apoio e incentivo. A mim
mesma, pela determinação.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente à Deus, pois é e, sempre foi o meu refúgio e fortaleza em todos os momentos de angústia que pensei em desistir.

Agradeço à minha tia, Rosana Sales (*in memoriam*), pelo carinho e cuidado que sempre teve comigo, desde os meus primeiros dias de vida até os seus últimos dias. Sempre te amarei.

Agradeço à minha família, meus pais, Rino e Marlene, meus irmãos, Milene e Junior, que sempre me apoiaram, me incentivaram e que acreditam no meu potencial. Eu amo vocês!

Agradeço ao Rafael, meu namorado e companheiro de vida, que esteve comigo durante todos esses anos de curso, ouvindo meus desabafos, presenciando minhas noites e madrugadas de estudo, que me suportou durante minhas mudanças de humor, que me consolou e que tanto me apoia. Eu amo você e espero conseguir retribuir tudo que fez e faz por mim.

Agradeço aos meus sogros, Jorge e Solange, por me darem tanto apoio todos esses anos em que cuidaram de mim como uma filha, agradeço a Deus pela vida de vocês!

Agradeço também aos meus amigos de curso, em especial ao Douglas, Cleidiane, Eiji, Myllena, Wagner, Matheus, Mikaela e Emanuely, vocês foram essenciais nessa jornada.

Agradeço a todos os meus professores, em especial ao meu orientador Paulo, que teve muita paciência comigo e que me deu liberdade para trabalhar em seu laboratório, e também aos professores, Palimécio e Roberta, que participaram da banca avaliadora do meu TCC.

Agradeço também a UTFPR, pela oportunidade de crescimento, pessoal e profissional.

A todos esses aqui citados e aos muitos outros que fizeram parte desse processo, a minha gratidão.

RESUMO

MOREIRA, Mariele Sales. **Esterificação do Ácido Oleico com Butanol utilizando diferentes catalisadores ácidos**. 2021, 38 f. Trabalho de Conclusão de Curso - Bacharelado em Química. Departamento Acadêmico de Química e Biologia, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2021.

Em uma época de aumento dos preços do petróleo, aquecimento global e outros problemas ambientais, a mudança de matéria-prima fóssil para recursos renováveis pode contribuir consideravelmente para um desenvolvimento sustentável no futuro. Estudos estão sendo feitos para encontrar alternativas que substituam de forma eficaz as fontes de energia não renováveis. Especialmente óleos derivados de plantas, têm grande potencial de substituição dos petroquímicos. O biolubrificante, tem se mostrado um bom substituto do lubrificante mineral, um derivado do petróleo, por apresentar baixa emissão de poluentes, menor toxicidade, por ser de origem renovável e por ser biodegradável causando menor impacto ambiental. Um bom lubrificante apresenta: redução da perda de energia mecânica, redução do desgaste dos componentes sujeitos à fricção, proteção a corrosão dos componentes dos equipamentos e diminuição da temperatura de funcionamento das máquinas, entre outras características. As reações de esterificação de ácidos graxos livres (AGLs) estão sendo amplamente estudadas pela necessidade de se melhorar as características físicas e químicas de biocombustíveis e biolubrificantes. Este trabalho buscou converter o ácido oleico em oleato de butila através da reação de esterificação do AGL com butanol, utilizando dois catalisadores ácidos e comparando a eficácia de cada um juntamente com a determinação das melhores, e mais viáveis, condições reacionais empregadas para a obtenção de uma base lubrificante. Através da técnica de titulometria alcalina foi possível obter o valor de conversão de cada esterificação, e assim determinar a reação que apresentou melhor rendimento, bem como avaliar a influência da temperatura, do tempo e da quantidade de catalisador utilizado para essa reação. As reações mostraram ser dependentes do tempo e da temperatura, onde mesmo usando a razão molar 9:1 as % de conversão foram baixas a temperaturas de 80 °C em tempos de 8 horas. O melhor valor de conversão foi de 97,1%, obtido numa razão molar de 9:1 de butanol e ácido oleico, respectivamente, em 8 h de reação, com 2 % APTS à 80 °C.

Palavras chaves: biolubrificantes; esterificação; ácido Oleico; butanol; catalisadores ácidos.

ABSTRACT

MOREIRA, Mariele Sales. **Oleic Acid esterification with Butanol using different acid catalysts**. 2021, 38 f. Undergraduate final work - Bachelor's Degree in Chemistry. Academic Department of Chemistry and Biology, Technological University Federal of Paraná. Curitiba, 2021.

With the increase of the oil prices and the many environmental problems like Global Warming, the shift from fossil raw materials to renewable resources is crucial to a sustainable future. Researches are underway to find alternatives that effectively replace non-renewable energy sources. Plant-derived oils have a strong potential for replacing petrochemicals. Biolubricant has been shown to be a good substitute for mineral lubricant, a petroleum derivative, as it has low pollutant emissions, less toxicity, because it is of renewable origin and because it is biodegradable, causing less environmental impact. A good lubricant features: reduced loss of mechanical energy, reduced wear of components subject to friction, corrosion protection of equipment components, and reduced operating temperature of machines, among other characteristics. The esterification reactions of free fatty acids (FFAs) are being widely studied due to the need to improve the physical and chemical characteristics of biofuels and biolubricants. This work sought to convert oleic acid into butyl oleate through the esterification reaction of FFA with butanol, using two acid catalysts and comparing the effectiveness of each along with the determination of the best, and most viable, reaction conditions used to obtain a lubricating base. Through the alkaline titration technique, it was possible to obtain the conversion value of each esterification, and thus determine the reaction that presented the best yield, as well as evaluates the influence of temperature, time and amount of catalyst used for this reaction. The reactions were shown to be time and temperature-dependent, where even using the 9:1 molar ratio the % conversion was low at temperatures of 80 °C in times of 8 hours. The best conversion value was 97.1%, obtained in a 9:1 molar ratio of butanol and oleic acid, respectively, in 8 h of reaction, with 2% APTS at 80 °C.

Keywords: biolubricants; esterification; Oleic acid; butanol; acid catalysts.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fotografia 1 - Aparato para conduzir a reação	28
Figura 1 - Hidrólise básica de um triglicerol.....	17
Figura 2 – Molécula de ácido oleico	18
Figura 3 - Reação de esterificação dos ácidos graxos livres	19
Figura 4 - Mecanismo geral da esterificação de Fisher	20
Figura 5 - Fluxograma da sequência reacional	26
Gráfico 1 - % das Conversões das reações de esterificação do ácido oleico em oleato de butila na razão molar de 6:1 butanol:ácido oleico	32
Gráfico 2 - % das conversões nas reações de esterificação do ácido oleico, na razão molar 9:1 de butanol: ácido graxo	34

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Quantidade de ácido oleico em alguns alimentos	18
Tabela 2 – Índice de Acidez (IA) e conversão do ácido oleico em oleato de butila, utilizando a relação molar 6:1 de butanol: ácido oleico, em diferentes temperaturas (T) e tempos reacionais (t).....	30
Tabela 3 - Conversão do ácido oleico em oleato de butila, utilizando a relação molar 9:1 de butanol: ácido oleico em diferentes temperaturas (T) e tempos reacionais (t)	32

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	10
2	JUSTIFICATIVA	12
3	OBJETIVOS	14
3.1	Objetivo Geral	14
3.2	Objetivos Específicos	14
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	15
4.1	Lubrificantes e Biolubrificantes	15
4.2	Ácidos Graxos	16
4.2.1	Ácido Oleico	18
4.3	Esterificação de ácidos graxos livres	19
4.4	Esterificação via catálise homogênea	21
4.5	Esterificação via catálise heterogênea	22
5	MATERIAIS E MÉTODOS	23
5.1	Materiais	23
5.2	Análises físico-químicas do ácido oleico	23
5.2.1	Índice de Iodo.....	23
5.2.2	Índice de Acidez (IA) do ácido oleico	24
5.3	Esterificação do ácido oleico	25
5.4	Determinação da acidez do éster	28
5.4.1	Índice de acidez (IA) do éster	28
5.5	Determinação das conversões	29
6	RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	35
	REFERÊNCIAS	36

1 INTRODUÇÃO

A energia é um dos alicerces para o desenvolvimento sustentável da humanidade, e um problema global quando se trata de sua escassez. A crise energética vem se agravando a cada ano, sendo o esgotamento das reservas naturais, não renováveis, um dos motivos que mais preocupa assim como o efeito negativo sobre o meio ambiente, já que se utiliza da queima de combustíveis fósseis como principal fonte energética para diversos fins. O petróleo é um recurso natural que vem sendo muito explorado desde o século passado, está presente como matéria-prima na produção da parafina, produtos asfálticos, querosene, polímeros plásticos, solventes, óleos lubrificantes, e claro, na base de combustíveis para automóveis e aviões como a gasolina e o óleo diesel (Huang, D.; *et al.* 2013, p. 1874).

A busca por fontes de energia renovável e de menor impacto no meio ambiente tem se tornado crescente, sendo um assunto recorrente nas últimas décadas. Uma das alternativas é o biodiesel, que vem atraindo atenção de pesquisadores em todo o mundo por ser produzido a partir de fontes renováveis como o óleo vegetal e a gordura animal (Li, Y.; *et al.* 2014, p. 396).

Assim como o biodiesel pode ser empregado como substituto do derivado de petróleo em motores à combustão, os óleos lubrificantes de base vegetal também são uma alternativa como substituto do óleo lubrificante de base mineral, outro derivado do petróleo. O óleo vegetal, por sua vez, é rico em ácidos graxos, que na presença de álcool, catalisador adequado e condições favoráveis como temperatura e tempo reacional, sofrem transformações através das reações de esterificação ou transesterificação, resultando em ésteres e água ou ésteres e glicerina, respectivamente (Rade, L. L.; *et al.* 2018, p. 208).

Os óleos lubrificantes de base vegetal, bem como o biodiesel, são renováveis, biodegradáveis e de menor toxicidade, além de baixa volatilidade e elevado ponto de fulgor. Esses biolubrificantes tendem a apresentar baixa estabilidade oxidativa, podendo causar alterações na qualidade do produto durante seu armazenamento levando a altos índices de viscosidade ou acidez, o que pode interferir nas suas funções (Delgado, S.; *et al.* 2021). Um bom lubrificante apresenta: redução da perda de energia mecânica, redução do desgaste dos componentes sujeitos à fricção,

proteção a corrosão dos componentes dos equipamentos e diminuição da temperatura de funcionamento das máquinas, entre outras características (Salimon, J.; *et al.* 2010).

As reações de esterificação de ácidos graxos livres (AGL) estão sendo amplamente estudadas pela necessidade de se melhorar as características físicas e químicas de biocombustíveis e biolubrificantes. Este trabalho buscou converter o ácido oleico em oleato de butila através da reação de esterificação do AGL com butanol, utilizando diferentes catalisadores ácidos e comparando a eficácia de cada um juntamente com a determinação das melhores, e mais viáveis, condições reacionais empregadas para a obtenção de uma base lubrificante. Através da técnica titulométrica de neutralização foi possível obter o valor de conversão de cada esterificação.

2 JUSTIFICATIVA

Não há dúvidas sobre o aumento da dependência energética da humanidade, e que sem energia o mundo entraria num colapso. Energia essa, que em sua maioria, é provida pela queima de combustíveis fósseis, obtidos através de reservas naturais não renováveis, como o petróleo. O uso de combustíveis fósseis além de poluir o meio ambiente tem sua disponibilidade ameaçada pelo esgotamento das reservas energéticas naturais.

Em todo o mundo tem se buscado por alternativas viáveis, tanto do ponto de vista econômico quanto do ponto de vista ambiental, para suprir essa necessidade energética estudos estão sendo feitos com base na viabilização da energia limpa, com ênfase na matéria prima renovável.

Este trabalho buscou compreender e comparar a eficácia de catalisadores ácidos na esterificação do ácido oleico com butanol para obter o oleato de butila, um éster com potencial lubrificante, podendo ser utilizado como óleo base (matéria prima) na produção de biolubrificantes, sendo assim, tem-se um substituto, menos tóxico, de maior biodegradabilidade e de origem renovável, para o óleo lubrificante convencional, derivado do petróleo.

Previamente, em nosso grupo de pesquisa, diferentes catalisadores ácidos e condições reacionais foram utilizadas. No trabalho do aluno Patrick Rodrigues Batista, para a conversão dos ácidos graxos livres (AGLs) do óleo de girassol semi refinado em biodiesel através de reações de esterificação utilizando metanol. Dentre os catalisadores utilizados, o ácido p-toluenossulfônico (APTS) mostrou uma melhor eficácia na conversão dos AGL em biodiesel, com 96,2% de rendimento (Batista, P. R.; *et al.* 2019). No trabalho realizado pelo aluno Thiago Maniero da Costa, foi possível estudar a esterificação do ácido oleico com o óleo fúsel (alto teor de álcool isoamílico), empregando diferentes variáveis, tais como: tempo, razão molar, tipo e quantidade de catalisador, sendo que a melhor condição reacional se deu com: razão molar 1:3 ácido graxo/óleo fúsel, 3% de catalisador $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ em relação à massa do ácido oleico, a 100°C e tempo de 2 horas de reação (COSTA, T. M. 2016).

A metodologia deste trabalho consistiu em replicar as melhores condições reacionais estudadas nestes dois projetos substituindo o uso de uma mistura de ácidos graxos livres do projeto do aluno Patrick para o uso apenas do ácido oleico

comercial e do uso do óleo fúsel, que é uma mistura de álcoois de cadeia longa, do projeto do Thiago, pelo uso do butanol comercial. Estas mudanças permitiriam avaliar de forma mais clara a eficiência de cada reação e facilitar a obtenção de uma melhor conversão do ácido oleico em oleato de butila.

3 OBJETIVOS

3.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho foi definir condições reacionais apropriadas e potenciais catalisadores ácidos para a esterificação do ácido oleico com o butanol.

3.2 Objetivos Específicos

- Avaliar as diferentes condições reacionais, tais como: relação molar, porcentagem de catalisador, temperatura e tempo reacional nas reações de esterificação do ácido oleico com butanol;
- Realizar a purificação e determinar o rendimento dos produtos obtidos em cada reação;
- Realizar a titulação de neutralização para obter o índice de acidez de cada produto reacional;
- Avaliar a eficiência dos catalisadores ácidos APTS (heterogêneo) e sulfato férrico (homogêneo);
- Comparar os valores de conversão obtidos na esterificação com butanol com trabalhos que estão presentes na literatura.

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

4.1 Lubrificantes e Biolubrificantes

O lubrificante, é um líquido viscoso com propriedades que facilitam o deslizamento quando utilizado entre duas superfícies, formando uma camada que evita ou minimiza o contato entre elas. Composto por um óleo base e aditivos químicos que melhoram suas características lubrificantes, suas principais funções são: controle do atrito, controle do desgaste (reduzindo o contato entre superfícies), controle da temperatura (absorve o calor gerado pelo contato das superfícies), controle da corrosão, controle da oxidação, amortecimento de choques, entre outras (CAMPANELLA, A.; *et al.* 2010).

Existem amplas gamas de óleos base lubrificantes em uso atual, incluindo óleos minerais, óleos sintéticos, óleos refinados e óleos vegetais. Entre estes, os óleos minerais são o mais comumente usados. Eles consistem predominantemente em hidrocarbonetos, mas também contêm traços de compostos de enxofre, nitrogênio e de metais, componentes responsáveis pelo agravamento da poluição ambiental. A substituição do óleo base lubrificante convencional, derivado do petróleo, pelo óleo base lubrificante vegetal, de origem renovável, tem sido alvo de muitas pesquisas. Nesses estudos, processos químicos estão sendo explorados e desenvolvidos com o intuito de se melhorar as características físicas do óleo base vegetal, dentre eles se destacam o processo de hidrogenação (SOUZA, B. S.; *et al.* 2012), síntese de estolides (ASLAN, A.; *et al.* 2020), transesterificação, esterificação e epoxidação.

A aplicabilidade dos óleos vegetais puros na lubrificação é parcialmente limitada, pois esses óleos tendem a apresentar baixa estabilidade oxidativa, devido aos seus ácidos graxos insaturados (suscetíveis a ataques de radicais livres, formação de peróxido e a produção de produtos de oxidação) resultando em polimerização e num aumento da viscosidade. Entretanto, a alta saturação aumenta o ponto de fusão do óleo (HAMBLIM, P. 1999). Para aplicações industriais específicas, esses problemas podem ser resolvidos com algumas modificações químicas, como a esterificação (MEIER, M. A. R.; *et al.* 2007), seguida da epoxidação que trata da conversão das duplas ligações entre carbonos em anéis de oxirano (COSTA, T. M. 2016), a alcoxi-hidroxilação e di-hidroxilação que são reações responsáveis pela

protonação do oxigênio do anel oxirano por meio de catalisadores ácidos ou água permitindo a abertura do anel para a formação de hidroxilas e o aumento da estabilidade oxidativa (ADHVARYU, A.; *et al.* 2006), a acetilação que através do anidrido acético na presença de catalisador substitui as hidroxilas da molécula por grupos acetilas aumentando o tamanho da molécula e influenciando de forma positiva nas propriedades físicas do biolubrificante (SALIMON, J.; *et al.* 2010).

Após a obtenção do óleo base tem-se a adição de outros produtos que funcionam como melhoradores de desempenho, são chamados de aditivos por conferirem características químicas como: antidesgaste, anticorrosão, antioxidante, dispersantes, entre outros; após a modificação química, feita de forma adequada, o produto estará apto para fins industriais (KUMAR, A.; SHARMA, S. 2008).

Os óleos vegetais apresentam maior biodegradabilidade, principalmente quando comparados aos minerais. A biodegradação é o processo pelo qual as substâncias orgânicas são decompostas pelas enzimas produzidas por organismos vivos (PERIN, G.; *et al.* 2008). Novas tecnologias vêm sendo estudadas e melhoradas com o intuito de se incorporar óleos vegetais como biocombustíveis e lubrificantes industriais, para servir como alternativa aos convencionais lubrificantes provenientes do petróleo (METZGER, J. O. 2009).

4.2 Ácidos Graxos

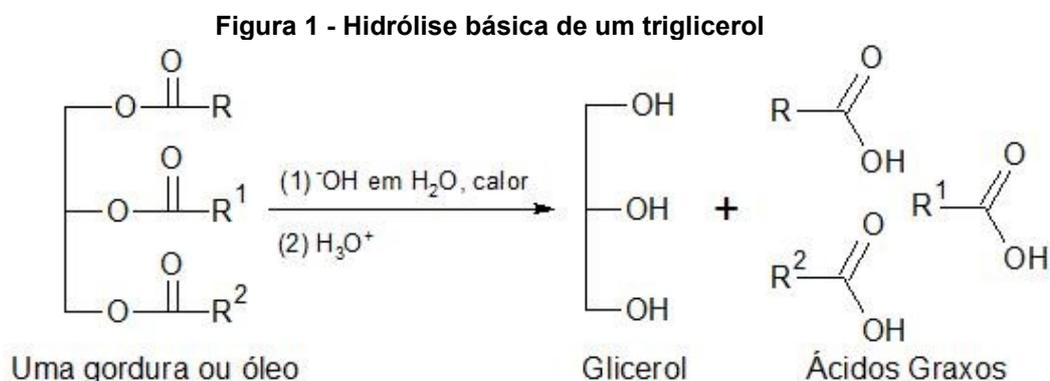
Nos estudos sobre matérias-primas renováveis para a produção de biocombustíveis e biolubrificantes, é notável o interesse sobre a manipulação de ácidos graxos, onde a natureza química estrutural destes, é a responsável por determinar as suas utilidades (BIERMANN, U.; METZGER, J. O. 2008), ou seja, as propriedades físicas desses ácidos estão atreladas ao tamanho da cadeia carbônica, ao seu grau de insaturação e em sua organização espacial, características essas que determinam a estabilidade, a reatividade e a interação do composto com o meio.

Os ácidos graxos são ácidos carboxílicos de cadeia longa, classificados pela quantidade de carbonos em sua estrutura, podendo ser saturada, insaturada e poli-insaturada, a depender da quantidade de duplas ligações entre os carbonos. Havendo insaturação na cadeia carbônica do ácido graxo, ele pode ser classificado segundo a isomeria de suas duplas ligações como *cis*, quando os átomos de hidrogênio dos

carbonos da mesma insaturação se encontram do mesmo lado, ou *trans*, quando esses átomos de hidrogênio se encontram em lados opostos. Dessa forma, os ácidos insaturados apresentam pontos de fusão mais baixos do que os ácidos graxos saturados, pois a configuração da dupla ligação dos ácidos graxos insaturados interfere na organização do meio, aumentando o efeito estérico entre elas. Os ácidos graxos saturados apresentam pontos de fusão mais elevados, por conta de suas cadeias carbônicas estendidas, de maior organização facilitando assim a interação entre elas e, portanto, sendo atraídas mais fortemente umas pelas outras (ADHVARYU, A.; *et al.* 2006).

A maior parte desses ácidos são encontrados na forma de ésteres de glicerol (trigliceróis), principal componente dos óleos vegetais (óleo de uva, o óleo de coco, o óleo de girassol, óleo de soja, etc.) e das gorduras de origem animal, como por exemplo, a manteiga e o sebo, mas também podem ser encontrados em sua forma livre, comumente conhecidos como Ácidos Graxos Livres (ALUYOR, E. O.; *et al.* 2009).

Através da hidrólise dos óleos vegetais ou das gorduras animais é possível obter uma mistura de ácidos graxos livres de cadeia longa. Essa hidrólise pode ser enzimática, ácida ou básica, sendo a última, a menos recomendada a fim de se evitar a formação de alcóxidos que necessitam de um tratamento ácido (segunda etapa da reação) para a formação do produto desejável (ALEXANDRE, E. C. F.; *et al.* 2015) como mostra a Figura 1, em que a letra R representa as cadeias carbônicas longas dos ácidos graxos, e os subscritos 1 e 2 sinalizam que essas cadeias carbônicas são diferentes.

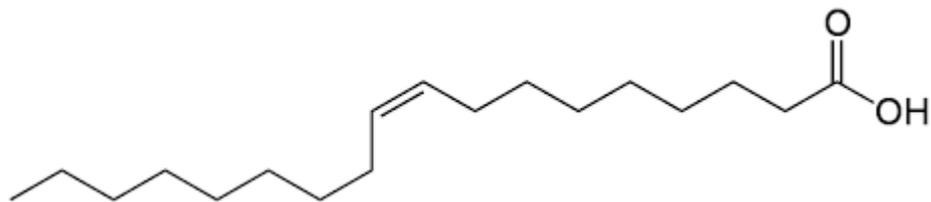


Fonte: Autoria própria (2021)

4.2.1 Ácido Oleico

O ácido *cis*-9-octadecenoico, mais conhecido como Ácido Oleico, é um ácido graxo líquido, com ponto de fusão em torno de 4 °C. A dupla ligação presente no carbono nove deste ácido é a responsável pelo seu baixo ponto de fusão e consequentemente pelo seu estado físico à temperatura ambiente. A estrutura química do ácido oleico está representada na figura 2.

Figura 2 – Molécula de ácido oleico



Fonte: Autoria própria (2021)

Esse ácido se destaca por estar distribuído de forma ampla na natureza e por apresentar concentração elevada nos lipídios das plantas e animais. O ácido Oleico está presente em altas concentrações no azeite de oliva (>70%), no óleo de amendoim, no azeite de dendê, no sebo bovino, na castanha de caju, no óleo de milho, no óleo de soja, etc. A Tabela 1 apresenta a proporção de ácido oleico em alguns alimentos (VIANNI, R. e BRAZ-FILHO, R. 1996).

Tabela 1 - Quantidade de ácido oleico em alguns alimentos

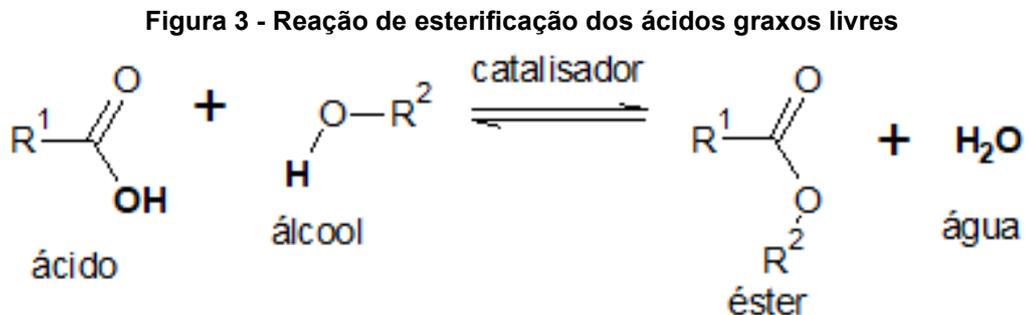
Alimento	Quantidade de ácido oleico (g/100g)
Azeite de oliva	72
Óleo de amendoim	46
Banha	41
Óleo de farelo de arroz	39
Azeite de dendê	38
Gordura de cacau	38
Sebo bovino	36
Castanha de caju	26
Óleo de milho	25
Óleo de soja	23
Manteiga	20
Ovo de galinha	6
Leite humano	1
Leite de vaca	0,9

Fonte: VIANNI, R. e BRAZ-FILHO, R. (1996)

4.3 Esterificação de ácidos graxos livres

Quando o objetivo é a produção de biodiesel ou de óleos lubrificantes a reação de transesterificação alcalina de triglicerídeos (ésteres do glicerol) é a mais comum, porém, ela é inviável quando o teor de ácidos graxos livres é muito alto, pois ocasiona a formação de sabões, reduzindo o rendimento da reação e dificultando o processo de extração do éster (LUCEMA, I. L.; *et al.* 2011).

Já a esterificação, é um processo de formação de ésteres a partir de ácidos graxos e álcool. A reação de esterificação ocorre na presença de um catalisador e calor, o íon hidroxil (-OH) do ácido carboxílico é removido e, após isso, o hidrogênio do álcool é removido. A hidroxila e o hidrogênio se combinam para formar água como subproduto da reação e éster como produto principal. Essa reação apresenta um equilíbrio químico, que dependendo das condições reacionais empregadas, pode favorecer a reação de esterificação entre o ácido graxo livre e o álcool, ou o sentido inverso da reação em que se tem a hidrólise do éster. A Figura 3 ilustra essa equação química (RADE, L. L.; *et al.* 2018).

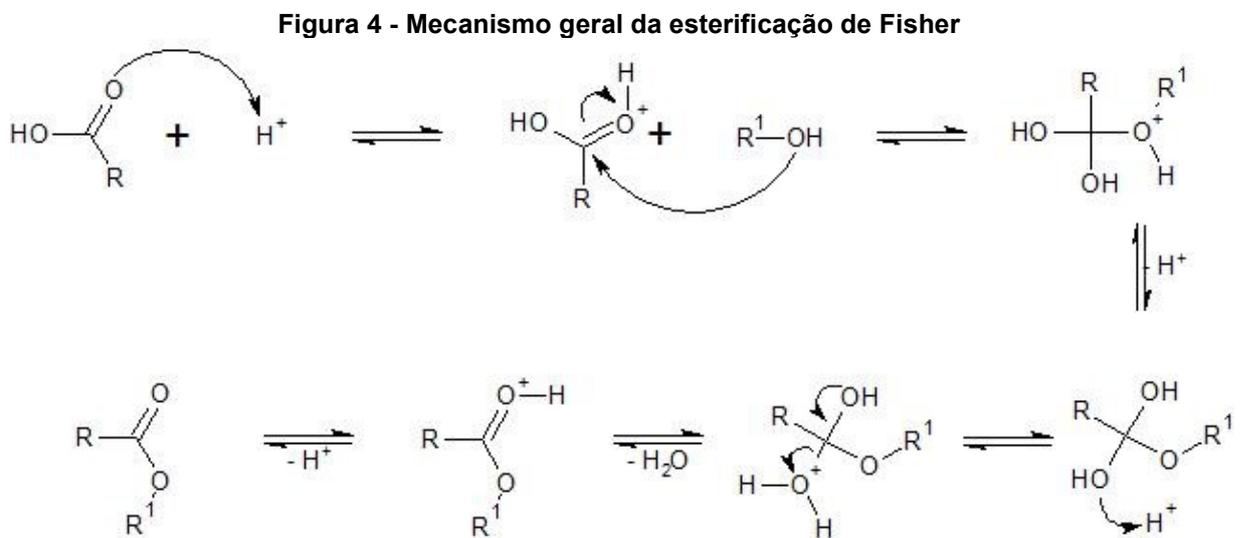


Fonte: Autoria própria (2021)

Uma alternativa na produção de ésteres, quando há um alto teor de ácidos graxos livres na matéria-prima, se dá através da reação de esterificação dos ácidos graxos usando catalisadores ácidos homogêneos ou heterogêneos, resultando num rendimento maior e sem a ocorrência de saponificação. É comum a utilização de ácido sulfúrico para catalisar a reação de esterificação. O ácido sulfúrico é usado porque sua força de ácido é responsável por liberar mais espécies de H⁺ para protonar a porção carboxílica do ácido graxo (ARANDA, D. A. G.; *et al.* 2008).

Essa reação, é reversível, ou seja, num sentido temos a obtenção do éster através da esterificação do ácido graxo livre, e no outro sentido temos a hidrólise do éster, pela água, para a formação do ácido graxo livre. Portanto, se o objetivo é esterificar um ácido graxo livre, aumenta-se a quantidade de álcool, deixando-o como reagente em excesso e, retira-se a água que se forma (PRASERTPONG, P.; *et al.* 2020).

Um mecanismo para a esterificação catalisada por ácido é mostrado na Figura 4.



Marchetti e Errazu (2008) estudaram o efeito da presença de água na esterificação do ácido oleico, compararam os resultados utilizando o etanol anidro e o etanol 96° e, a conclusão foi que a presença da água tem dois pontos negativos, o primeiro é a desativação do catalisador e o segundo é que a reação inversa pode ser favorecida, já que se trata de uma reação em equilíbrio. Neste mesmo trabalho, eles ainda estudaram diferentes catalisadores, como resinas sólidas, zeólitas e enzimas, além de diferentes álcoois que foram testados para a reação de esterificação direta de ácido oleico puro, com o intuito de se avaliar a influência de outras variáveis, como o comprimento da cadeia de carbono do álcool, em que se comparou as conversões utilizando butanol e propanol, sendo que a melhor conversão se deu com o uso do butanol. Dentre os catalisadores estudados, o enzimático, Lipozyme CALB, revelou-se o melhor, alcançando uma conversão final de 98%, após três dias de reação.

O rendimento de ésteres etílicos pode ser aumentado se a água que se forma na reação for continuamente removida. A remoção da água pode ser feita usando adsorventes seletivos, como o zeólito, usado no estudo dirigido por Lucema (2008), ou então com o auxílio de equipamentos como o Dean Stark, usado na pesquisa de Encinar, J. M. e Nogale-Delgado, S. (2020), a fim de se evitar que a reação inversa fosse favorecida. A pesquisadora Lucena investigou a produção de ésteres metílicos usando adsorventes seletivos na reação e descobriu que esse novo sistema de reação aumentou a conversão de ácido oleico em ésteres metílicos em 13%.

A utilização de catalisadores homogêneos e heterogêneos nas reações de esterificação é muito estudada, pois visa a aceleração do processo de produção. Variáveis como o tipo, a eficácia, a quantidade e o preço do catalisador utilizado são determinantes, não somente na redução do tempo de reação, mas também no valor do produto final, classificado como viável ou inviável, economicamente (FAROBIE, O.; *et al.* 2017).

4.4 Esterificação via catálise homogênea

A esterificação homogênea catalisada por bases, como o hidróxido de potássio ou metóxidos (MARCHETTI, J. M.; *et al.*, 2007), assim como a transesterificação, tem alto rendimento e é muito empregada na produção do biodiesel de óleos vegetais, em condições mais brandas quando comparadas às outras catálises básicas, porém, há a ocorrência de outra reação paralela a essa, a saponificação, desencadeada pela presença de excesso de ácidos graxos livres em meio alcalino (CORDEIRO, C. S.; *et al.* 2011).

A esterificação homogênea catalisada por ácidos é uma alternativa frente as problemáticas da catálise básica. O ácido sulfúrico é muito empregado quando se trata de catálise ácida homogênea e segundo Raspe, *et al.* (2015), o aumento do percentual desse catalisador em seu experimento influenciou significativamente no aumento da conversão da reação de esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de Macaúba. Esta técnica, além de não produzir sabão, aumenta o rendimento da esterificação.

Na catálise homogênea, o catalisador e os reagentes encontram-se misturados em uma mesma fase, caracterizando um sistema monofásico. Uma má

execução na etapa de purificação (extração do éster), pode alterar o índice de acidez do produto da esterificação catalisada pelo ácido homogêneo, isso porque traços desse catalisador podem ficar solubilizados na fase orgânica por não terem sido completamente retirado com as lavagens, resultando numa reação paralela com o titulante alcalino KOH na neutralização. Pensando nisso, Raspe, Mello, Silva e Silva (2014) implementaram uma análise de pH na água de lavagem, uma forma de análise quantitativa para controlar a retirada do catalisador ácido. Sendo assim o uso desse procedimento pode trazer problemas na purificação do produto final como a dificuldade de recuperação do catalisador usado e a geração de grandes quantidades de águas residuais que dificultam a produção industrial em grande escala (DAI, Y.; *et al.* 2015).

4.5 Esterificação via catálise heterogênea

Na catálise heterogênea, o catalisador e os reagentes ficam em fases separadas, caracterizando um sistema bifásico. O processo de purificação dessa reação é relativamente fácil, já que o catalisador é um sólido não solúvel no meio reacional, portanto, essa é a grande vantagem do uso de catalisadores heterogêneos (MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. 2008).

Quando comparada à catálise básica homogênea, a catálise básica heterogênea apresenta as mesmas vantagens. Os catalisadores ácidos heterogêneos e sólidos estão ganhando mais importância nas indústrias químicas porque os ácidos líquidos são altamente perigosos, corrosivos, poluentes e não reutilizáveis (CLARK, J. H.; *et al.* 2002). A desvantagem do uso deste processo está na possibilidade de envenenamento do catalisador quando exposto ao ar pela possível desativação dos sítios ativos, podendo contaminar o produto e reduzir a atividade catalítica do catalisador (TAKAGAKI, A.; *et al.* 2010).

Neste trabalho foi comparada a eficácia de dois catalisadores ácidos, sendo o ácido p-toluenosulfônico utilizado como catalisador ácido heterogêneo, e o sulfato férrico como o catalisador homogêneo.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 Materiais

As vidrarias e os reagentes utilizados foram disponibilizados pelo Laboratório de Análise Conformacional e Recursos Renováveis (LACORR) da UTFPR – Sede Ecoville.

5.1.1 Equipamentos

- a) Agitador Magnético com Aquecimento FISATOM -752A;
- b) Balança analítica Quimis® modelo Q500J210C;
- c) Bomba a vácuo TECNAL-TE 058;
- d) Capela ENGELAB;

5.2 Análises físico-química do ácido oleico

A análise do ácido oleico foi feita através do índice de acidez e do índice de iodo, seguindo as normas da American Oil Chemist's Society (AOCS).

5.2.1 Índice de iodo

O índice de iodo serviu para avaliar o grau de insaturações dos óleos ou gorduras, expresso em centigramas de iodo absorvido por um grama de amostra.

Para a análise do índice de iodo foi preparada uma solução de tiosulfato de sódio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{CO}_3$) 0,1 N, padronizada, e uma solução de amido (AOCS, Official Method Cd 1-25).

Uma amostra de 0,25 g do ácido oleico e 15 mL de clorofórmio foram adicionados em um erlenmeyer de 500 mL. A mistura foi mantida sob agitação até a completa dissolução da amostra. Posteriormente 25 mL de solução de Wijs (iodo cloro), foram adicionados à solução. O Erlenmeyer foi guardado em local escuro, numa temperatura de aproximadamente 21 °C, por 30 min.

Decorridos os 30 min de reação no escuro, foram adicionados 20 mL de solução de KI 5% e 100 mL de água destilada. A mistura foi titulada com solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{CO}_3$ 0,1 N até o desaparecimento da cor amarela na solução. Posteriormente foram adicionados de 1 a 2 mL de solução de amido e continuou-se a titulação até que a cor azul desaparecesse. A análise foi feita em duplicata e comparada com um branco analítico.

O índice de iodo foi calculado utilizando a equação 1:

$$I = \frac{(B-S) \cdot N \cdot 12,69}{m} \quad (1)$$

Em que B é o volume da titulação do branco analítico (em mL), S é o volume da titulação da amostra (em mL), N é a normalidade da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{CO}_3$ e m é a massa de amostra (em g).

5.2.2 Índice de Acidez (IA) do ácido oleico

É definido como o número de miligramas de KOH necessários para neutralizar os ácidos graxos livres em um grama de amostra. Os testes foram realizados em duplicatas.

Uma amostra de 1 g de ácido oleico comercial foi adicionada em um erlenmeyer de 125 mL, posteriormente foram adicionados 20 mL de uma solução 1:1 de tolueno e isopropanol e três gotas de indicador fenolftaleína. A mistura foi agitada para total dissolução dos componentes, posteriormente foi titulada com solução de KOH 0,1 M padronizada (AOCS, Official Method Cd 3d-63).

O IA foi calculada utilizando a equação (2).

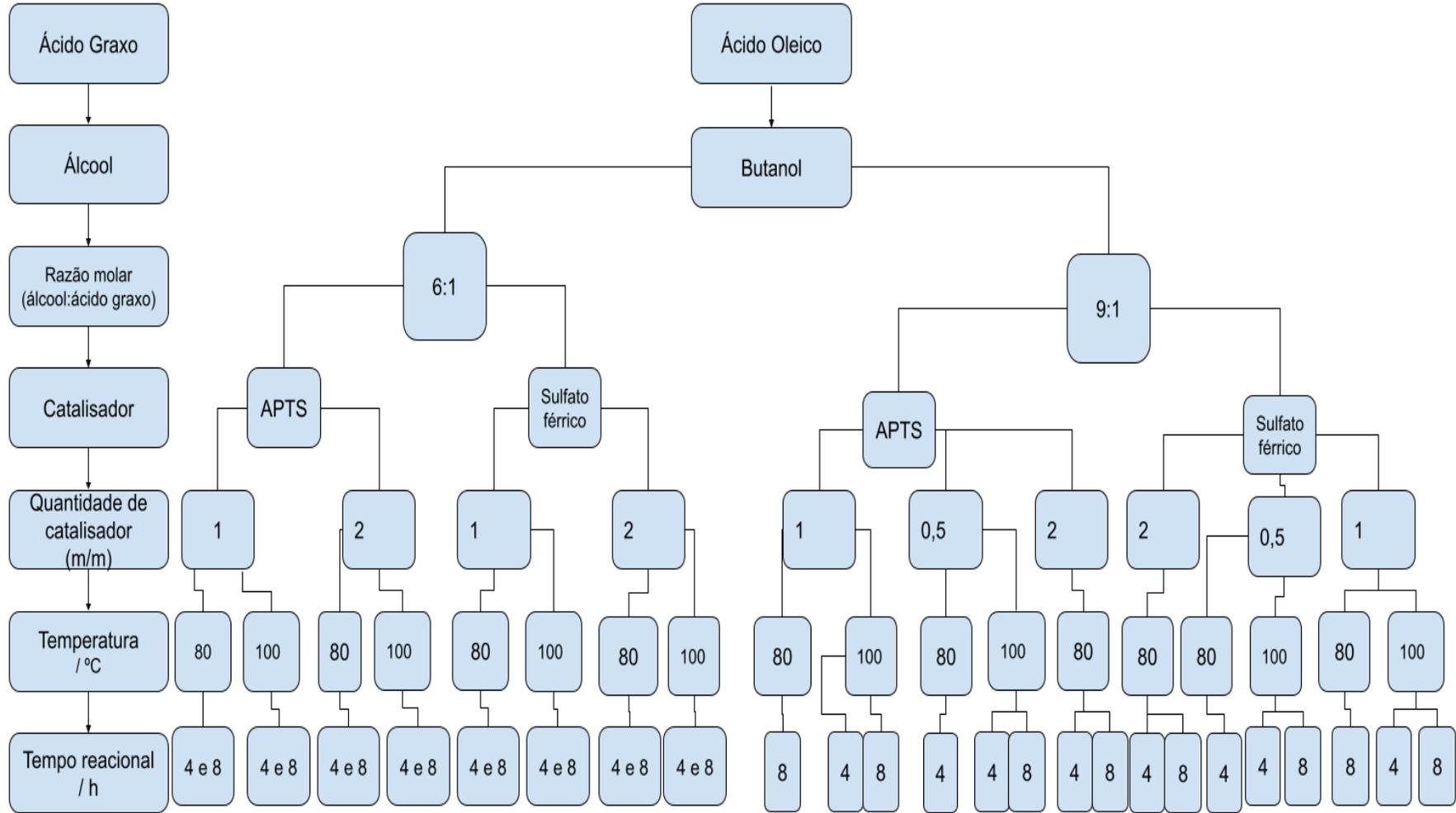
$$IA_{\acute{a}c} = \frac{(V \cdot M \cdot C)}{m_{\acute{a}c}} \quad (2)$$

Em que $IA_{\acute{a}c}$ é o índice de acidez da amostra de ácido oleico, V é o volume de KOH gasto na titulação (mL), M é a massa molar do KOH (g/mol), C é a concentração da solução de KOH (mol/L) e m é a massa da amostra de ácido oleico (g).

5.3 Esterificação do ácido oleico

A Figura 5 apresenta um fluxograma onde pode-se observar todas as variáveis estudadas durante o processo de esterificação do ácido oleico. Foram estudadas cinco variáveis: relação molar álcool/ácido oleico, tipo de catalisador, quantidade de catalisador, tempo reacional e temperatura.

Figura 5 - Fluxograma da sequência reacional



Fonte: Autoria própria (2021)

A primeira variável foi utilizada para avaliar a influência da relação molar butanol/ácido oleico 6:1 e 9:1. A segunda variável avaliou-se o efeito dos catalisadores APTS e Sulfato Férrico. A terceira variável serviu para verificar a influência da quantidade de catalisador. Duas relações m/m (massa do catalisador/massa do ácido oleico) foram utilizadas, de 1 e 2%, sendo que uma terceira, de 0,5 %, foi empregada nas reações utilizando a relação molar de 9:1 de butanol e ácido oleico. A quarta e a quinta variável foram utilizadas para avaliar o efeito da temperatura e do tempo reacional.

5.3.1 Procedimento experimental para a reação de esterificação

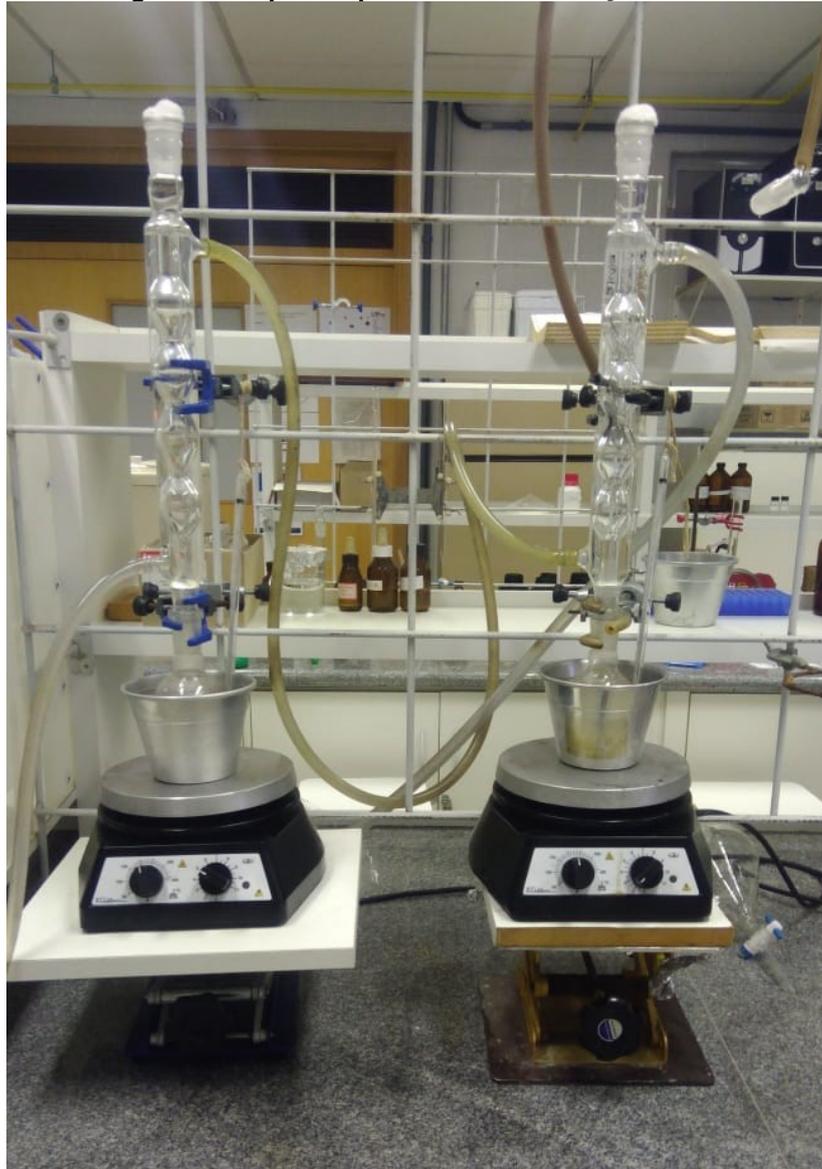
Em um balão de fundo redondo de 100 mL, contendo uma barra magnética, 10 g do ácido oleico comercial foram adicionados juntamente com diferentes relações molares de álcool/ácido oleico e com as respectivas porcentagens dos catalisadores ácidos. O balão foi conectado a um condensador de bolas. A mistura reacional foi mantida sob aquecimento em banho de silicone e agitação constante por um tempo predeterminado.

Após o término do tempo reacional, o sistema foi desligado. Com o resfriamento do sistema até a temperatura ambiente, a mistura reacional foi transferida para um funil de separação a fim de realizar a extração do éster, utilizando a técnica de extração líquido-líquido baseada na diferença de densidade de líquidos imiscíveis.

O éster obtido foi purificado fazendo-se três lavagens com 25 mL de água destilada e posteriormente com cinco lavagem utilizando 25 mL de uma solução saturada de NaCl. A solução de NaCl saturada, foi necessária para o aumento da polaridade da água, diminuindo a solubilidade da fase orgânica (éster) na fase aquosa, facilitando a separação e a remoção da mesma. Feito isto, o produto foi colocado na presença do agente secante ($MgSO_4$) durante 30 minutos. Posteriormente o produto passou por um processo de filtração em funil de *buchner* com papel filtro faixa preta sob vácuo, para retirar o agente secante e ser armazenado.

A Figura 6 apresenta o aparato para condução da reação de esterificação no LACORR.

Fotografia 1 - Aparato para conduzir a reação



Fonte: Autoria própria (2021)

5.4 Determinação da acidez do éster

5.4.1 Índice de acidez (IA) do éster

O IA dos produtos de esterificação foi determinado da mesma forma que o IA do ácido oleico, sendo que nessa etapa, o titulado foi 1 g de amostra do produto da esterificação. A acidez foi determinada utilizando a equação (3).

$$IA_{\text{éster}} = \frac{(V \cdot M \cdot C)}{m_{\text{éster}}} \quad (3)$$

Em que $IA_{éster}$ é o índice de acidez da amostra do éster, V é o volume de KOH gasto na titulação (mL), M é a massa molar do KOH (g/mol), C é a concentração da solução de KOH (mol/L) e m é a massa da amostra do éster (g).

O índice de acidez neste caso foi empregado para quantificar a concentração de ácido graxo livre na amostra, ou seja, a quantidade de ácidos graxos livres que não foram esterificados. O índice de acidez e o teor de conversão são inversamente proporcionais.

5.5 Determinação das conversões

As conversões foram verificadas relacionando-se o índice de acidez do ácido oleico comercial com o índice de acidez do éster obtido após cada reação de esterificação, através da equação (4):

$$\% \text{conversão} = \frac{(IA_{ác} - IA_{éster})}{IA_{ác}} \cdot 100 \quad (4)$$

Em que $IA_{ác}$ é o índice de acidez do ácido oleico comercial e $IA_{éster}$ é o índice de acidez da amostra de éster gerada após a reação de esterificação.

6 RESULTADOS E DISCUSSÕES

As análises de índice de iodo e índice de acidez do ácido oleico comercial apresentaram os valores de $109,64 \pm 0,41$ cg de iodeto/g de ácido oleico e $186,99 \pm 0,35$ mg de KOH/g de ácido oleico, respectivamente. O índice de iodo indica se há insaturação na molécula do composto analisado, através da quantificação de I^2 que reagiu com a dupla ligação da cadeia carbônica, mas não permite caracterizar a molécula determinando a localização da insaturação. O valor obtido de índice de acidez do ácido oleico comercial foi usado para efeito de comparação com o índice de acidez do produto da esterificação, empregando-o no cálculo de rendimento da reação. As reações de esterificação do ácido oleico com butanol foram realizadas utilizando diferentes quantidades de butanol e de catalisadores ácidos, além de diferentes temperaturas e tempos reacionais. Na Tabela 2 estão apresentados os resultados obtidos através das reações de esterificação utilizando a relação molar de 6:1 (álcool/ácido oleico).

Tabela 2 – Índice de Acidez (IA) e conversão do ácido oleico em oleato de butila, utilizando a relação molar 6:1 de butanol: ácido oleico, em diferentes temperaturas (T) e tempos reacionais (t)

T(°C)	t (h)	Catalisador (%)	IA médio ^a	% Conversão ^a	IA médio ^b	% Conversão ^b
80	4	2	$36,43 \pm 0,34$	80,5	$7,96 \pm 0,23$	95,7
100	4	2	$7,48 \pm 0,24$	96,0	$8,28 \pm 0,23$	95,6
80	4	1	$36,34 \pm 0,12$	80,5	$8,73 \pm 0,06$	95,3
100	4	1	$7,56 \pm 0,12$	95,9	$7,26 \pm 0,13$	96,1
80	8	2	$8,28 \pm 0,45$	95,6	$7,58 \pm 0,55$	95,9
100	8	2	$7,84 \pm 0,28$	95,8	$6,70 \pm 0,18$	96,4
80	8	1	$11,74 \pm 0,22$	93,7	$8,93 \pm 0,21$	95,2
100	8	1	$7,05 \pm 0,17$	96,2	$7,10 \pm 0,10$	96,2

Nota: ^a Com Sulfato férrico; ^b Com APTS.

Fonte: Autoria própria (2021)

Analisando os resultados da Tabela 2 pode-se observar que as melhores conversões de ácido oleico em oleato de butila foram obtidas através das reações que se procederam a 100 °C, com tempo reacional de 8 h.

O melhor resultado com o uso do catalisador sulfato férrico (catalisador ácido homogêneo) foi na temperatura de 100 °C em um tempo de 8 horas usando 1% de catalisador. A % de conversão foi de 96,2%. Foi possível observar também uma baixa % de conversão e um alto valor de IA para a reação que se procedeu à 80 °C, com 4 h de duração e com 1 e 2% desse catalisador homogêneo. Estes resultados mostram que a reação utilizando o catalisador sulfato férrico é muito dependente da

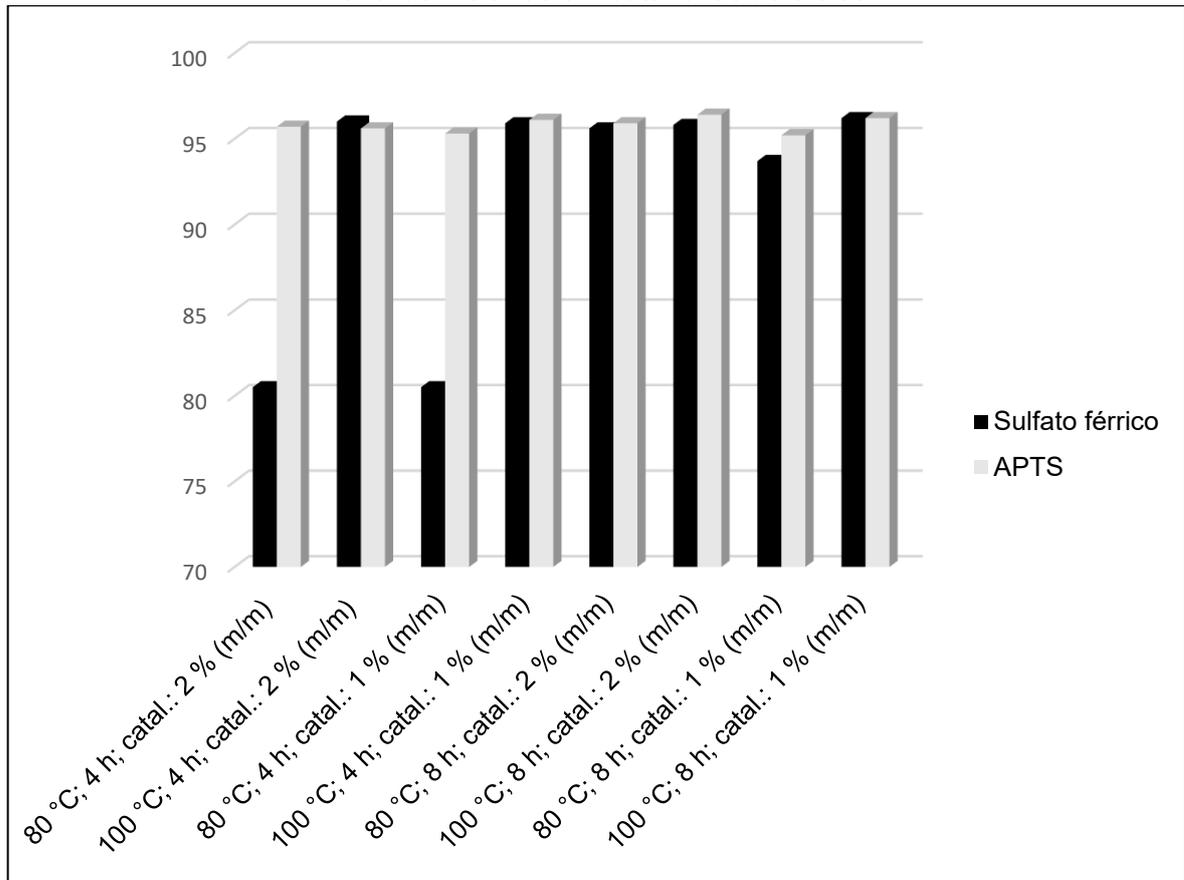
temperatura, indicando que estas reações devam ser realizadas com uma temperatura de pelo menos 100 °C. Não se observou mudanças significativas mudando a porcentagem deste catalisador de 1 para 2%.

O aumento do tempo reacional de 4 para 8 horas na temperatura de 80 °C demonstrou que é possível aumentar a conversão de 80,5% para 95,6% quando se usa 1% do catalisador sulfato férrico. Estes resultados mostram que tanto a temperatura, numa comparação geral, quanto o tempo, em uma reação a 80 °C, apresentam influência na % de conversão destas reações.

Para o catalisador APTS (catalisador ácido heterogêneo), o melhor resultado foi na temperatura de 100° C em um tempo de 8 horas usando 2% de catalisador. A % de conversão foi de 96,4%. Este resultado mostra que o APTS é um pouco mais eficiente que o sulfato férrico. Pode-se observar também que os resultados utilizando APTS como catalisador são ligeiramente melhores em tempos reacionais maiores, ou seja, de 8 horas.

A análise do Gráfico 1 mostra claramente que os resultados de conversão das reações de esterificação do ácido oleico, na razão molar de 6:1 são bem próximos, sendo que o catalisador heterogêneo, se mostrou mais eficaz quando comparado ao catalisador homogêneo, nas condições reacionais empregadas.

Gráfico 1 - % das Conversões das reações de esterificação do ácido oleico em oleato de butila na razão molar de 6:1 butanol:ácido oleico



Fonte: Autoria própria (2021)

Uma outra relação molar entre o butanol e o ácido oleico comercial foi estudada, a de 9:1. Outras porcentagens de catalisador foram utilizadas também, já que as quantidades utilizadas na relação molar 6:1 já estavam apresentando resultados satisfatórios.

A Tabela 3 apresenta os resultados obtidos através das reações de esterificação utilizando a relação molar de 9:1 (álcool/ácido oleico), juntamente com as condições reacionais utilizadas.

Tabela 3 - Conversão do ácido oleico em oleato de butila, utilizando a relação molar 9:1 de butanol: ácido oleico em diferentes temperaturas (T) e tempos reacionais (t)

T(°C)	t (h)	Catalisador(%)	IA médio ^a	% Conversão ^a	IA médio ^b	% Conversão ^b
80	4	0,5	56,05 ± 0,55	70,0	12,60 ± 0,25	93,3
100	4	0,5	17,97 ± 0,08	90,4	6,06 ± 0,13	96,8
80	4	2	35,86 ± 0,14	80,8	6,25 ± 0,23	96,7
100	4	1	7,37 ± 0,29	96,1	7,80 ± 0,23	95,8
80	8	2	8,75 ± 0,13	95,3	5,35 ± 0,13	97,1
100	8	0,5	10,61 ± 0,25	94,3	6,79 ± 0,37	96,4
80	8	1	26,49 ± 0,06	85,8	6,29 ± 0,20	96,6
100	8	1	5,94 ± 0,12	96,8	5,59 ± 0,13	97,0

Nota: ^a Com Sulfato férrico; ^b Com APTS.

Fonte: Autoria própria (2021)

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a maior % de conversão (96,8%) utilizando o sulfato férrico foi a uma temperatura de 100° C por 8 horas usando 1% de catalisador. Este resultado também é superior aos resultados obtidos usando a relação molar 6:1 nas mesmas condições reacionais de temperatura, tempo e quantidade de catalisador (Tabela 2). Este resultado indica que a reação de esterificação do ácido oleico a oleato de butila também é dependente da quantidade de butanol utilizado.

Novamente se observa que esta reação é dependente do tempo e da temperatura, onde mesmo usando a razão molar 9:1 as % de conversão foram baixas a temperaturas de 80 °C em tempos de 4 horas. Foram ainda mais baixas (70%) quando foi usado 0,5% de catalisador.

O melhor resultado no tempo de 4 horas foi em uma temperatura de 100 °C e 1% de catalisador. Este resultado mostra que o aumento de catalisador de 0,5% para 1,0% provoca uma melhora significativa na % de conversão de 90,4 para 96,1%, indicando que em 4 horas a quantidade de 0,5% de catalisador é insuficiente.

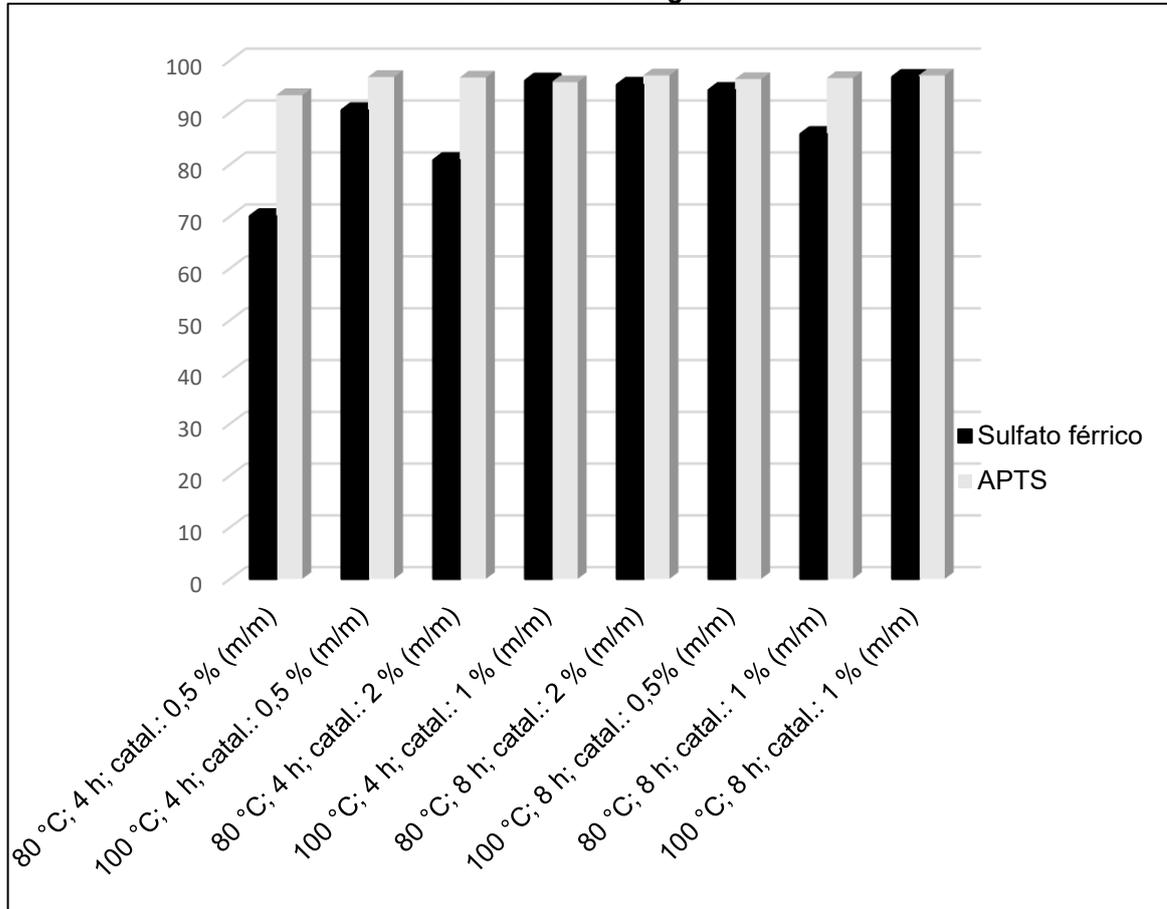
Nos tempos reacionais de 8 horas pode-se observar claramente a dependência da temperatura, onde a % de conversão aumenta de 85,8 para 96,8% somente mudando a temperatura de 80 para 100 °C usando 1% de catalisador. A dependência da quantidade de catalisador também é observada onde a % de conversão aumenta de 94,3 para 96,8% passando de 0,5 para 1% de catalisador.

Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram que a maior % de conversão (97,1%) utilizando o APTS foi a uma temperatura de 80° C por 8 horas usando 2,0% de catalisador. Este resultado também é superior aos resultados obtidos usando a relação molar 6:1 nas mesmas condições reacionais de temperatura, tempo e quantidade de catalisador (Tabela 2). Este resultado reforça a dependência entre a reação de esterificação do ácido oleico a oleato de butila e a quantidade de butanol utilizado.

Outros bons resultados de % de conversão foram obtidos em tempos de 4 horas ou utilizando 0,5 % de catalisador. Estes resultados mostram que usando o catalisador APTS, as % de conversão são bem mais altas em média que usando sulfato férrico como catalisador.

O gráfico 2 permite uma melhor visualização e comparação dos resultados de conversão da esterificação do ácido oleico com butanol na razão molar de 9:1 (álcool/ácido).

Gráfico 2 - % das conversões nas reações de esterificação do ácido oleico, na razão molar 9:1 de butanol: ácido graxo



Fonte: Autoria própria (2021)

Duas reações, na relação molar de 3:1 (álcool/ácido), sendo uma para cada catalisador ácido, foram feitas com o intuito de se analisar o efeito da quantidade de álcool como reagente na reação de esterificação. Ambas as reações foram realizadas a 80 °C, durante 4 h e com 0,5 % (m/m) de catalisador. Para a reação realizada com o catalisador sulfato férrico o rendimento obtido foi de 70,6 %, e para o catalisador APTS foi de 90,7 %.

De forma geral, as conversões observadas foram melhores com o aumento das relações molares álcool/ácido. Sendo que o melhor valor de conversão foi de 97,1%, obtido numa razão molar de 9:1 de butanol e ácido oleico, respectivamente, em 8 h de reação, com 2,0 % (m/m) APTS à 80 °C.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Este trabalho teve como objetivo a esterificação do ácido oleico, por este estar presente na composição química de diversos óleos vegetais e gorduras, em altas concentrações. Com base nos resultados obtidos nesse trabalho, foi possível avaliar e comparar a eficácia dos catalisadores empregados, bem como, o efeito da temperatura, do tempo reacional, da relação molar entre álcool e ácido graxo e da quantidade de catalisador empregados para a esterificação do ácido oleico. Estes resultados mostraram que a reação utilizando o catalisador sulfato férrico é muito dependente da temperatura, indicando que estas reações devem ser realizadas com uma temperatura de pelo menos 100 °C. Os resultados utilizando APTS como catalisador são ligeiramente melhores em tempos reacionais maiores, ou seja, de 8 horas. As reações mostraram ser dependentes do tempo e da temperatura, onde mesmo usando a relação molar 9:1 as % de conversão foram baixas a temperaturas de 80 °C em tempos de 8 horas. De modo geral, os resultados obtidos foram melhores com o aumento das condições reacionais, dessa forma a melhor conversão foi de 97,1% que se deu com: razão molar 9:1 butanol/ácido oleico, 2% de catalisador APTS em relação à massa do ácido oleico, a 80 °C em 8 horas de reação.

Os resultados obtidos neste trabalho podem servir como ponto de partida, ao empregar as melhores condições reacionais estudadas, aliadas as modificações químicas necessárias, na esterificação de óleos vegetais ou até mesmo do óleo de fritura, por apresentar alto teor de ácidos graxos em sua composição, diminuindo os custos da produção de lubrificantes de origem renovável, viabilizando economicamente essa rota alternativa no processo industrial.

REFERÊNCIAS

- ADHVARYU, A.; SHARMA, B. K.; HWANG, H. S.; ERHAN, S. Z. **Development of biobased synthetic fluids: Application of molecular modeling to structure-physical property relation-ship.** *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 45, p. 928–933. 2006.
- ALEXANDRE, E. F.; SILVEIRA, E. V.; CASTRO, C. F.; SALES, J. F.; OLIVEIRA, L. S.; VIANA, L. H.; BARBOSA, L. A. **Synthesis, characterization and study of the thermal behavior of methyl and ethyl biodiesel produced from tucuma.** *Astrocaryumhuaimi Mart seed oil Fuel*, vol 161. 2015.
- ALUYOR, E. O.; OBAHIAGBON, K. O.; ORI-JESU, M. **Biodegradation of vegetable oils.** A review. *Sci. Res. Essay*, vol. 4, p. 543–548. 2009.
- AOCS. **Acid Value.** Official Method Cd 3d-63.
- AOCS. **Iodine Value of Fats and Oils Wijs Method.** Official Method Cd 1-25.
- ARANDA, D. A. G.; SANTOS, R. T. P.; TAPANES, N. C. O.; RAMOS, A. L. D.; ANTUNES, O. A. C. **Acidcatalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids.** *Catal Lett*, vol. 122, p. 20–5. 2008.
- ASLAN, A.; Rancke-Madsen, A.; BRASK, J. **Enzymatic Synthesis of Estolides from Castor Oil.** *Catalysts*, 10, 835. 2020.
- BATISTA, P. R.; OLIVEIRA, P. R. de; JÚNIOR, P. G. G.; VIEIRA, M. E. L. **Conversão dos ácidos graxos livres de óleo de girassol em biodiesel utilizando catalisadores ácidos.** Atena Editora, Ponta Grossa. Fontes de biomassa e potenciais de uso, p. 1-11. 2019.
- BIERMANN, U.; METZGER, J. O. **Synthesis of alkyl-branched fatty acids.** A review. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, vol. 110, p. 805–811. 2008.
- CAMPANELLA, A.; RUSTOY, E.; BALDESSARI, A.; BALTANÁS, M. A. **Lubricants from Chemically Vegetable Oils.** *Bioresource Technol.* 101, 1: 245-254. 2010.
- CLARK, J. H. **Solid acids for green chemistry.** *Acc. Chem. Res.*, vol. 35, p. 791-797. 2002.
- CORDEIRO, C. S.; SILVA, F. R.; WYPICH, F.; RAMOS, L. P. **Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel).** *Química Nova*, v. 71, n. 3, p. 477-486, 2011.
- COSTA, T. M. da. **Esterificação do Óleo Fúsel com Ácido Oleico para a produção de diferentes ésteres com potencial aplicação como biolubrificantes.** 92 f. Dissertação de Mestrado – Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Curitiba, 2016.

DAI, Y.; WU, J.; CHEN, C.; CHEN, K. **Evaluating the optimum operating parameters on transesterification reaction for biodiesel production over a LiAlO₂ catalyst.** Chem. Eng. J. 280, 370. 2015.

ENCINAR, J. M.; NOGALES-DELGADO, S.; SANCHEZ, N.; GONZÁLEZ, J. F. **Biolubricants from Rapeseed and Castor Oil Transesterification by Using Titanium Isopropoxide as a Catalyst: Production and Characterization.** Catalysts, 10, 366. 2020.

FAROBIE, O.; LEOW, Z.; SAMANMULYA, T.; MATSUMURA, Y. **In-depth study of continuous production of biodiesel using supercritical 1-butanol.** Energy Convers. Manag. 132, 410. 2017.

HAMBLIN, P. **Oxidative stabilisation of synthetic fluids and vegetable oils.** J Synth Lubr, 16:157–181. 1999.

HUANG, D.; ZHOU, H.; LIN, L. **Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel.** Elsevier. Energy Procedia, vol. 16, p. 1874 – 1885. 2012.

KUMAR, A.; SHARMA, S. **An evaluation of multipurpose oilseed crop for industrial uses.** A review. Ind. Crops Prod., vol. 28, p. 1–10. 2008.

LI, Y.; HU, S.; CHENG, J.; LOU, W. **Acidic ionic liquid-catalyzed esterification of oleic acid for biodiesel synthesis.** Elsevier. Chinese Journal of Catalysis, Vol. 35, No. 3, p. 396-406. 2014.

LUCEMA, I. L.; SABOYA, R. M. A.; OLIVEIRA, J. F. G; *et. al.* **Oleic acid esterification with ethanol under continuous water removal conditions.** Elsevier. Fuel 90, p. 902-904. 2011.

LUCEMA, I. L.; SILVA, G. F.; FERNANDES, F. A. N. **Biodiesel production by esterification of oleic acid with methanol using a water adsorption apparatus.** Ind Eng Chem Res., vol. 47, p. 6885–9. 2008.

MARCHETTI, J. M.; ERRAZU, A. F. **Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid.** Elsevier, Fuel 87 3477–3480, 2008.

MARCHETTI, J. M.; MIGUEL, V. U.; ERRAZU, A. F. **Possible methods for biodiesel production.** Renew Sustain Energy, vol. 11, p. 1300–11, 2007.

MEIER, M. A. R.; METZGER, J. O.; SCHUBERT, U. S. **Plant oil renewable resources as green alternatives in polymer science.** Chem. Soc. Rev., vol. 36, p. 1788–1802. 2007.

METZGER, J. O. **Fats and oils as renewable feedstock for chemistry.** Eur. J. Lipid Sci. Technol., vol. 111, p. 865–876. 2009.

PERIN, G.; ALVARO, G.; WESTPHAL, E.; VIANA, L. H.; et al. **Transestrification of castor oil assisted by microwave irradiation**. *Fuel*, vol. 87, p. 2838–2841. 2008.

PRASERTPONG, P.; SHIMPALEE, S.; TIPPAYAWONG, N. **Kinetic model for esterification of oleic acid catalyzed by a green catalyst in ethanol**. *Elsevier. Energy Reports* 6, p. 66–70. 2020.

RADE, L. L.; LEMOS, C. O. T.; BARROZO, M. A. S.; RIBAS, R. M.; MONTEIRO, R. S.; HORI, C. E. **Optimization of continuous esterification of oleic acid with ethanol over niobic acid**. *Elsevier. Renewable Energy* 115, p. 208-216. 2018.

RASPE, D. T.; MELLO, B. T. F. de; SILVA, P. J.; SILVA, C. da. **Esterificação homogênea dos ácidos graxos livres do óleo da polpa de Macaúba (acrocromia Aculeata)**. *E-xacta, Belo Horizonte*, vol. 7, n. 1, p. 45-54. 2014.

SALIMON, J.; SALIH, N.; YOUSIF, E. **Biolubricants: Raw materials, Chemical modifications and environmental benefits**. *Review Article*, vol. 112, p. 519-530. 2010.

SOUZA, B. S.; PINHO, D. M. M.; LEOPOLDINO, E. C.; SUAREZ, P. A. Z. **Selective partial biodiesel hydrogenation using highly active supported palladium nanoparticles in imidazolium-based ionic liquid**. *Elsevier. Applied Catalysis A: General*, vol. 433-434, p. 109-114. 2012.

TAKAGAKI, A.; TAGUSAGAWA, C.; HAYASHI, S.; HARAD, M.; DOMEN, K. **Nanosheets as highly active solid acid catalysts for green chemical syntheses**. *Energy Environ. Sci.*, vol. 3, p. 82-93. 2010.

VIANNI, R.; BRAZ-FILHO, R. **Ácidos graxos naturais: importância e ocorrência em alimentos**. *Química Nova*, 19(4), 1996.