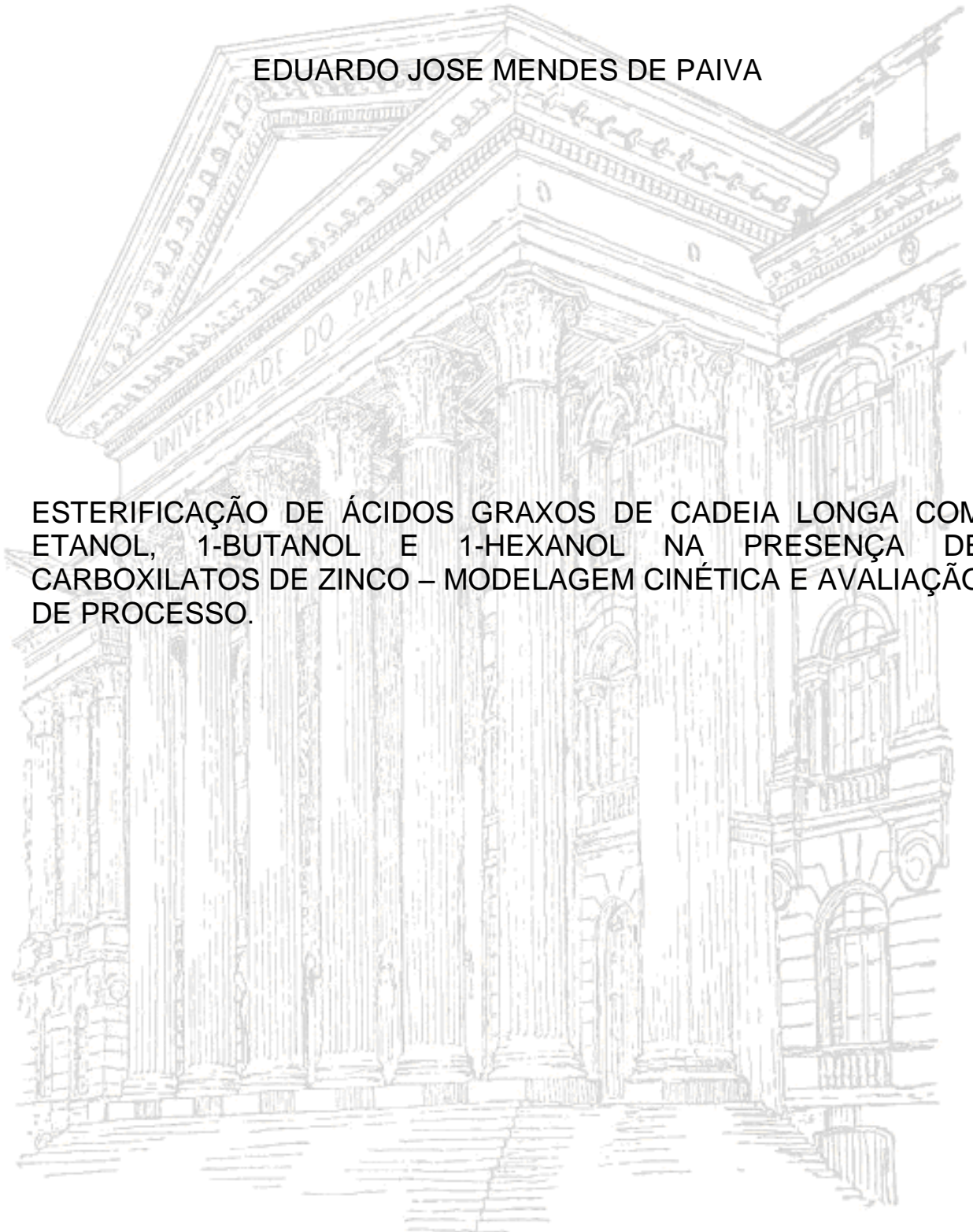


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ

EDUARDO JOSE MENDES DE PAIVA

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA COM ETANOL, 1-BUTANOL E 1-HEXANOL NA PRESENÇA DE CARBOXILATOS DE ZINCO – MODELAGEM CINÉTICA E AVALIAÇÃO DE PROCESSO.



CURITIBA

2015

EDUARDO JOSE MENDES DE PAIVA

ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS DE CADEIA LONGA COM ETANOL, 1-BUTANOL E 1-HEXANOL NA PRESENÇA DE CARBOXILATOS DE ZINCO – MODELAGEM CINÉTICA E AVALIAÇÃO DE PROCESSO.

Tese de Doutorado apresentada como requisito à obtenção do grau de Doutor em Engenharia e Ciências dos Materiais, no curso de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Setor de Ciências Exatas, da Universidade Federal do Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Fernando Wypych (UFPR)
Co-orientadores: Prof. Dr. Marcos Lúcio Corazza (UFPR) e Prof. Dr. Tapio Olavi Salmi (ÅA).

CURITIBA
2015

P149e

Paiva, Eduardo José Mendes de

Esterificação de ácidos graxos de cadeia longa com etanol, 1-butanol e 1-hexanol na presença de carboxilatos de zinco – modelagem cinética e avaliação de processo / Eduardo José Mendes de Paiva. – Curitiba, 2015
132f. : il. [algumas color.] ; 30 cm.

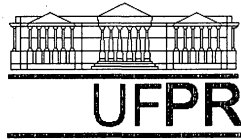
Tese (doutorado) - Universidade Federal do Paraná, Setor de Ciências Exatas, Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, 2015.

Orientador: Fernando Wypych -- Co-orientadores: Marcos Lúcio Corazza; Tapio Olavi Salmi.

Bibliografia: p.128-132.

1. Engenharia dos Materiais. 2. Esterificação (Química) 3. Catálise. I. Universidade Federal do Paraná. II. Wypych, Fernando. III. Corazza, Marcos Lúcio. IV. Salmi, Tapio Olavi. V. Título.

CDD: 547.27

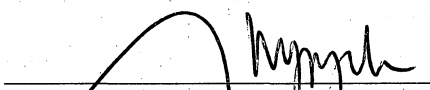


UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARANÁ
Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais
Setor de Tecnologia

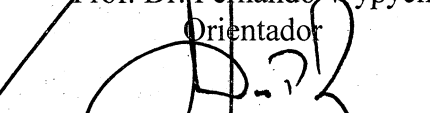
RELATÓRIO DE DEFESA DE TESE DE DOUTORADO

Aos seis dias do mês de março de 2015, no Auditório 2, Prédio da Engenharia Química - no Centro Politécnico - UFPR, foi instalada pela Prof.^a Dr.^a Ana Sofia C. M. de Oliveira, coordenadora do PIPE – Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, a Banca Examinadora para a sexagésima oitava defesa de tese de doutorado na área de concentração: Engenharia e Ciência dos Materiais. Estiveram presentes no ato, professores, alunos e visitantes. A Banca Examinadora, atendendo a determinação do colegiado do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência dos Materiais, foi constituída pelos professores doutores: Fernando Wypych (UFPR), Everton F. Zanoelo (UFPR), Luiz Pereira Ramos (UFPR), Maria Lucia Caetano Pinto da Silva (USP), Papa Matar Ndiaye (UFRJ). Às 14:00 horas, a banca iniciou os trabalhos, convidando o candidato **EDUARDO JOSÉ MENDES DE PAIVA** a fazer a apresentação da tese de doutorado intitulada **“ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GRAXOS COM ETANOL, 1-BUTANOL E 1-HEXANOL NA PRESENÇA DE CARBOXILATOS DE ZINCO - MODELAGEM CINÉTICA E AVALIAÇÃO DE PROCESSO.”** O referido trabalho teve a co-orientação do Prof. Dr. Marcos Lucio Corazza. Encerrada a apresentação, iniciou-se a fase de arguição pelos membros participantes. Tendo em vista a tese e a arguição, a banca decidiu pela APROVAÇÃO do candidato, (de acordo com a determinação dos artigos 68 e 69 da resolução 65/09 de 09.11.2009).

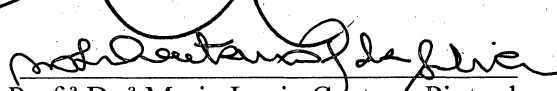
Curitiba, 06 de março de 2015.



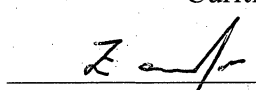
Prof. Dr. Fernando Wypych
Orientador



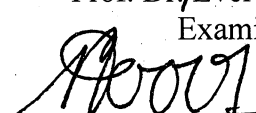
Prof. Dr. Luiz Pereira Ramos
Examinador



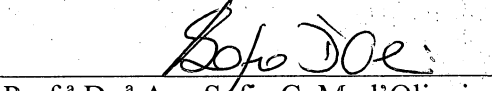
Prof.ª Dr.ª Maria Lucia Caetano Pinto da
Silva
Examinador



Prof. Dr. Everton F. Zanoelo
Examinador



Prof. Dr. Papa Matar Ndiaye
Examinador



Prof.ª Dr.ª Ana Sofia C. M. d'Oliveira
Coordenadora do PIPE

Dedico este trabalho aos meus queridos pais pelos alicerces de comportamento e ética, à minha querida Tia Maria Mendes e Romilda Mendes, e à minha prima Lidiana Marques por todo apoio e incentivo.

Para os crentes Deus está no início de tudo, para os cientistas... no final de cada reflexão... (Autor desconhecido).

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Fernando Wypych pela confiança em mim depositada, pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Marcos Corazza pela paciência e também confiança, pela orientação e amizade.

Ao Prof. Dr. Tapio Salmi pela oportunidade de participar do grupo de pesquisas da Åbo Akademy e por compartilhar um pouco do ponto de vista Finlandês da Ciência.

Ao Queridos amigos e colegas do LAQMA: Ana Cursino, Ademir Zimmermann, Roger Borges, Fábio Lisboa, Silvia Jaeger, Vicente Kupfer e Suélen Crevelim. Do LACTA: Fabiane Hamerski, Luiz Kanda, Valéria Graeser e Cinthia Araújo. Do CEPESQ: Ana Paula Pitarelo e Marcos Silveira. Foi um enorme prazer te-los por perto todos estes anos e obrigado pelos momentos de amizade, descontração e pelos conhecimentos compartilhados.

Aos amigos e colegas da Åbo Akademy: Aleksandra Torozova, Stefano Sterchele, Imane Hachemi, Vincenzo Russo, Cezar Araújo, Andrea Nebreda, Gerson Martin e Leandro Blachenchen. Obrigado pelos momentos de descontração e amizade.

Aos amigos em Curitiba e aos meus outros de longa data.

À *toda minha família* pelo suporte e paciência durante todos estes anos.

Às minhas queridas irmãs Karol e Leydiane, a amizade de vocês é um presente.

À minha linda Julia que talvez venha a seguir por este caminho um dia.

Ao Prof. Anderson Barison e Angelita Nepel pelas valiosas análises de RMN, e que não foram poucas! Meu sincero agradecimento.

Ao Prof. Marcos Grassi pelas análises realizadas com absorção atômica.

Ao Prof. Rilton de Freitas pelas análises com tensiômetro.

Ao Prof. Luiz Pereira Ramos pelos encaminhamentos no grupo de pesquisa.

À Claudia e ao Edison da secretaria do Programa.

À Universidade pela estrutura e apoio financeiro junto às instituições formais de apoio à pesquisa.

Resumo

A esterificação direta de matérias-primas de elevado teor de ácidos graxos livres pode ajudar a diversificar a matriz energética através da inserção de fontes oriundas da biomassa e assegurar fontes alternativas para a produção de produtos químicos de elevado valor agregado como intermediários químicos, aditivos, lubrificantes entre outros. Este trabalho esteve focado na cinética de esterificação de ácidos graxos com etanol, 1-butanol e 1-hexanol em presença de carboxilatos de zinco. Em torno de 60 experimentos envolvendo a cinética, com e sem catalisador, das reações foram realizados, gerando modelos cinéticos fundamentados na teoria para reações heterogêneas de Eley-Rideal e abordagens “*quasi-homogenous*”. Os modelos apresentados foram capazes ajustar corretamente os dados experimentais em diferentes condições de reação (razão molar alcoóis/ácidos graxos, quantidade de catalisador e temperatura). Os coeficientes de adsorção, a constante de equilíbrio termodinâmico e cinética foram descritos pelos parâmetros inseridos nos modelos. A proposição de uma reação de pseudo-primeira ordem com relação a cada reagente, desprezando-se difusividade intrapartículas, foi proposta e adequou-se satisfatoriamente aos dados experimentais. Estes dados mostraram que a conversão no sentido da reação direta é elevada; sendo que o teor de água presente no início da reação não afeta, de forma significativa, as conversões. Tais conversões foram relativamente maiores quando empregado o 1-butanol e o 1-hexanol. O modelo de Eley-Rideal não foi adequado na descrição dos dados experimentais da esterificação com estes dois alcoóis. Evidências experimentais, como a formação de emulsões, e as medições da energia de tensão superficial sugerem que as propriedades surfactantes são um fator chave na descrição destas reações de esterificação. A adequação de um modelo pseudo-homogêneo, quando utilizado estes alcoóis de cadeia mais longa, evidencia que a adsorção dos ácidos graxos são menores que a unidade, tornando-se desprezível ou mesmo sendo compensada por outras interações. As conversões atingiram 94% em algumas condições e os ganhos catalíticos comparados aos brancos de reação chegaram a 40% em um tempo inferior a 90 minutos de reação. A termodinâmica teórica foi utilizada como pano de fundo na comparação entre os brancos de reação e catalisadas. Este catalisador apresentou um comportamento único dentre todos os outros catalisadores disponíveis para a esterificação, atuando como um catalisador pseudo-homogêneo durante a reação e sendo recuperado como qualquer outro catalisador heterogêneo no fim da reação. Além disto, também exibiu características hidrofóbicas e oleofílicas promovendo uma maior miscibilidade entre alcóois e fase oleosa. Dentre as principais contribuições para o estado-de-arte, destaca-se o levantamento de dados cinéticos para a esterificação de ácidos graxos de cadeia longa com etanol, 1-butanol e 1-hexanol e a apresentação de modelos cinéticos capazes de prever a conversão em presença de carboxilatos de zinco. O trabalho também evidenciou o duplo papel catalítico e surfatante dos carboxilatos lamelares de zinco, abrindo novas frentes de pesquisa para outras aplicações.

Palavras-chave: esterificação, modelagem cinética, catálise homogênea, catálise heterogênea, compostos lamelares, carboxilatos de zinco, etanol, butanol, hexanol, ácido láurico, ácido oléico.

Abstract

Direct esterification of waste oil materials (high FFA contents) may help to improve the energy goals and afford alternative sources to food and chemical industry. This work was focused on kinetic esterification of fatty acids with ethanol, 1-butanol and 1-hexanol over zinc carboxylates. About 60 kinetic experiments were performed, with and without catalyst, yielding kinetic models, which were based on Eley-Rideal and quasi-homogenous approach. These models were able to predict conversions at different conditions (molar ratio alcohols/fatty acids, catalyst amount and temperature). The parameters were able to predict the adsorption, thermodynamics and rate determining coefficients. A pseudo-first order reaction with no diffusion limitations with both reactants was proposed. The experimental data showed that esters formation is high and the water content in the beginning of the esterification reactions did not play a significant role. The conversions reached 94% with some conditions and the catalytic gains compared to the blanks reached 40% in less than 90 minutes of reaction. Similar trends were observed to all fatty acids. Conversions were slight higher when employed 1-butanol and 1-hexanol. The heterogenous model wasn't able to describe conversions with such alcohols. There are evidence that surfactant properties is a key factor in the esterification kinetics. Thermodynamics of the reactions was used as a background to compare blanks and catalyzed conversions for the ethanolysis. This catalyst has shown a unic behavior, among all other catalysts available to esterification, acting likes a pseudo-homogeneous catalyst during the reaction course and being recovered like a heterogenous catalyst in the end of the process. Besides, this catalyst has shown high hydrophobic and lyophilic behavior hence promoting better interaction between phases. The state of art was enhanced with kinetic data of the esterification of long chain fatty acids with etanol, 1-butanol and 1-hexanol. Moreover, the double role of zinc carboxylates (catalytic and surfactant) was pointed out suggesting new research in this field and the first steps toward a continuous process was done in this work.

Keywords: esterification, kinetics modeling, heterogenous catalysis, homogeneous catalysis, lamellar compounds, zinc carboxylates, ethanol, butanol, hexanol, lauric acid, oleic acid.

SUMÁRIO

PARTE 1 - INTRODUÇÃO.....	17
1.2. Revisão Bibliográfica.....	20
1.3. Objetivos Gerais e Específicos.....	27
PARTE 2 – MATERIAIS E METODOS	28
2.1. Síntese dos lauratos metálicos	28
2.2. Síntese dos padrões de ésteres butílicos e hexílicos a partir dos ácidos oléico, linoléico e esteárico.	29
2.3. Procedimentos experimentais adotados com as reações de esterificação etílica do ácido láurico.....	30
2.4. Procedimentos experimentais adotados com a cinética de esterificação da mistura comercial de ácidos graxos (teor de 90% em ácido oléico).....	35
2.5. Métodos analíticos	38
2.5.1. <i>Acidez remanescente e ressonância magnética do núcleo de hidrogênio</i>	38
2.5.2. <i>Cromatografia Gasosa</i>	39
2.5.3. <i>Procedimento de dissolução dos catalisadores após reação</i>	39
2.5.4. <i>Ângulo de contato e tensão superficial do laurato de zinco</i>	40
2.5.5. Técnicas utilizadas para a caracterização do laurato de zinco	41
2.6. Estratégias numéricas e modelagem cinética	41
2.6.1. <i>Modelagem cinética da esterificação do ácido láurico</i>	41
2.6.2. <i>Modelagem Cinética da esterificação da mistura de ácido graxos.</i>	44
2.6.2.1. <i>Modelo pseudo-homogêneo</i>	45
2.6.2.2. <i>Modelo heterogêneo</i>	49
PARTE 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	55
3.1. Caracterização do laurato de zinco	55

3.2. Caracterização do estearato de zinco comercial	57
3.3. Planejamento fatorial 2^3 empregado na esterificação etílica do ácido láurico (etanol anidro)	58
3.4. Planejamento fatorial 2^3 empregado na esterificação etílica do ácido láurico em presença de LZ (etanol hidratado).	62
3.5. Cinética da esterificação etílica (etanol hidratado) do ácido láurico em presença de LZ.	65
3.6. Cinética da esterificação da mistura graxa comercial (oleic acid technical grade) em presença de LZ e EZ.....	75
3.7. Modelagem cinética da mistura comercial de ácidos graxos com etanol.....	89
3.8. Modelagem da mistura oléica com 1-butanol e 1-hexanol.....	95
3.9. Análise da tensão superficial do laurato de zinco.....	103
3.10. Recuperação do catalisador – Estudos da composição da matriz catalítica antes e após as reações.	105
PARTE 4 – ESTUDOS TERMODINÂMICOS	113
4.1. Estudo termodinâmico da reação de esterificação	113
4.2. Correções termodinâmicas aplicáveis nos casos de não idealidade de uma mistura.....	114
4.3. Conversões termodinâmicas teóricas	119
4.4. Avaliação termodinâmica do grau de avanço para o binário reacional ácido láurico/laurato de m(etila)	122
PARTE 5 – CONCLUSÃO GERAL E BIBLIOGRAFIA	125
5.1. Conclusões	125
5.2. Referências.....	128

LISTA DE SIGLAS

ANOVA – Analysis of variance

ASTM - American Society for Testing and Materials

BE – Butyl esters

DIPPR - The Design Institute for Physical Properties (AIChE)

DRX – difratometria de raios X

DSC – Differential scanning calorimetry

EE – Esteres etílicos

EZ – Estearato de zinco

FAEE – Fatty acids ethyl esters

FAME – Fatty acids methyl esters

FFA – Free fatty acids

FID – Flame ionization detector

FTIR – Fourier transform infrared spectroscopy

H¹ RMN – Ressonância magnética do núcleo de hidrogênio

HE – Hexyl esters

LZ – Laurato de zinco

MAGs – Mono-acilgliceróis

mbar – mili bars

MCM-41 - Mobil Composition of Matter No. 41 (mesoporous material with a hierarchical structure from a family of silicate and aluminosilicate solids)

p.p.% - pontos percentuais

PEG – Polietilenoglicol

PTFE – Politetrafluoretileno (comercialmente conhecido por teflon)

RM – Razão molar entre álcool e o ácido graxo

rpm – rotações por minuto

SMOPEX – A metal scavenger ion exchange resin

TGA – Termogravimetric analysis

UNIFAC - UNIQUAC Functional-group Activity Coefficients

LISTA DE FIGURAS

Figura 1. Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo de um ácido graxo (A) com etanol (B), produzindo água (W) e respectivo monoéster (E). “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo (adaptado de CORDEIRO et al., 2011; CLAYDEN, GEEVES, WARREN, 2012).....	20
Figura 2. Esquematização do procedimento de síntese utilizado com a obtenção de carboxilato de zinco.	29
Figura 3. Reator Parr utilizado nos experimentos de cinética da mistura comercial de ácidos graxos (Axélia Lab. – Åbo Akademy, Turku/Finlândia).	35
Figura 4. Mecanismo proposto e representação esquemática da estrutura dos carboxilatos de zinco.....	49
Figura 5. Difratoograma de raios X de pó obtido para o laurato de zinco.	55
Figura 6. Estrutura do octanoato de zinco, utilizado como exemplo devido a isoestruturalidade apresentada no perfil de difração entre os compostos. Fonte: Programa Mercury 1.4.2.	56
Figura 7. Espectro de FTIR para o laurato de zinco.	57
Figura 8. Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido láurico e etanol (99,7%). Erro puro de 6,75%.....	59
Figura 9. Gráfico das interações entre a temperatura e o catalisador para as reações de esterificação etílica (etanol 99,7%) com ácido láurico em presença de LZ.	61
Figura 10. Gráfico das interações entre a temperatura e a RM para as reações de esterificação etílica (etanol 99,7%) com ácido láurico em presença de LZ.	61
Figura 11. Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido láurico (93,7%). Erro puro de 0,87%.....	63
Figura 12. Gráfico das interações entre a temperatura e o catalisador para as reações de esterificação etílica (etanol 93,7%) com ácido láurico em presença de LZ.	64
Figura 13. Gráfico das interações entre a temperatura e a RM para as reações de esterificação etílica (etanol 93,7%) com ácido láurico em presença de LZ.	64
Figura 14. Comparativo entre a conversão autocatalítica vs catalisada por LZ (0% , 2% e 10% a 180 °C) RM 9:1 e 180 °C.	72
Figura 15. Comparativo dos pontos experimentais e da cinética da reação de esterificação do láurico com etanol hidratado predito pelo modelo, catalisada por LZ e em diferentes temperaturas e RM8.	73

Figura 16. Comparativo entre as condições catalíticas e não catalíticas preditas pelo modelo a diferentes condições de reação. (Δ) 150 °C, RM 6:1, branco; (\circ) 150 °C, RM 8:1, 6% LZ.; (\blacktriangle) 120 °C, RM6, branco; (\bullet) 120 °C, RM 8:1, 2% LZ (As linhas contínuas representam modelo e as figuras geométricas os dados experimentais).....	73
Figura 17. Média e desvio padrão na conversão do ácido láurico catalisado por LZ.....	75
Figura 18. Etanolise do ácido oléico a 135 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	77
Figura 19. Etanolise do ácido oléico a 135 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	78
Figura 20. Etanolise do ácido oléico a 150 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	78
Figura 21. Etanolise do ácido oléico a 150 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	79
Figura 22. Etanolise do ácido oléico a 165 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	79
Figura 23. Etanolise do ácido oléico a 165 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).....	80
Figura 24. Conversão dos principais ácidos graxos em relação ao tempo de reação (165 °C, RM 8:1, 5% LZ).....	81
Figura 25. Esterificação do ácido oléico com 5% m/m de EZ em diferentes razões molares (RM) a 150 °C (A) hexanol and (B) butanol (na legenda, Ac. abrevia ácido oléico, HE e BE são os respectivos esteres de produzidos à partir destes alcoóis).	82
Figura 26. Esterificação do ácido oléico com 5% m/m de EZ em diferentes razões molares a 165 °C (A) hexanol and (B) butanol (na legenda, Ac. abrevia ácido oléico, HE e BE são os respectivos esteres de produzidos à partir destes alcoóis).	83
Figura 27. Triplicata do ponto cinético com etanol a 150°C, RM 8:1 e 0,7% m/m de LZ.	84
Figura 28. Triplicata do ponto cinético com 1-butanol a 150 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ. ..	85
Figura 29. Comparativo entre a reação catalisada por LZ e EZ nas condições de 165°C MR 8 e 5% de catalisadores.	86
Figura 30. Comparativo entre a reação catalisada por LZ e branco catalítico nas condições de 165 °C e 5% de EZ.	86
Figura 31. Comparativo entre os brancos da reação com 1-butanol/ácido oléico e catalisada por 5% m/m de EZ (165 °C e RM 12:1).	87
Figura 32. Comparativo entre os brancos da reação com n-hexanol/ácido oléico e catalisada por 5% m/m de EZ (165 °C and RM 12:1).	88

Figura 33. Comparativo da esterificação com diferentes alcoóis: (x) n-hexanol, (*) 1-butanol and (+) etanol nas mesmas condições (165 °C, RM 12:1 e 5% de EZ).	88
Figura 34. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 150 °C, RM 3:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	90
Figura 35. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 12:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	91
Figura 36. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 135 °C, RM 3:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	92
Figura 37. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 8:1 e 5% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	93
Figura 38. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 8:1 e 5 % m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	94
Figura 39. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 150 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	96
Figura 40. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 135 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	97
Figura 41. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 165 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)	98
Figura 42. Esterificação dos ácidos graxos com n-hexanol a 165 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de hexila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de hexila; (□) Estearato de hexila.	

Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).....	99
Figura 43. Esterificação dos ácidos graxos com n-hexanol a 150 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de hexila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de hexila; (□) Estearato de hexila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).....	100
Figura 44. Gráfico de Arrhenius: Esterificação da mistura oléica commercial com etanol (RM 8:1 e 5% m/m de LZ).	103
Figura 45. Gráfico de Arrhenius: Esterificação da mistura oléica com 1-butanol (RM 12:1 e 5% m/m EZ).	103
Figura 46. Fotografia do ângulo de contato formado entre as pastilhas de laurato de zinco e os solventes (A) água e (B) etanol (Método da gota séssil).....	104
Figura 47. Representação esquemática da substituição do íon laurato pelo íon palmitato durante e reação de esterificação etílica de ácido palmítico utilizando laurato de zinco lamelar como catalisador.	106
Figura 48. Difratoograma de raios-X do estearato de zinco recuperado nas reações de esterificação com butanol e hexanol em presença de 5% de EZ (*picos característicos da presença de óxido de zinco) (Na legenda, R30: 165 °C e RM 3:1; R31: 150 °C e RM 12:1; R34: 165 °C e RM 12:1; R35: 135 °C e RM 12:1, R36: 135 °C e RM 3:1; R39: 165 °C e RM 12:1).....	108
Figura 49. Representação esquemática de uma unidade estrutural do catalisador comercial (A) e após reação de esterificação etílica do ácido láurico – Reação R13 (B).	109
Figura 50. Espectros de FTIR para os carboxilatos de zinco recuperados após 24 h de reação (Na legenda, R30: 165 °C e RM 3:1; R31: 150 °C e RM 12:1; R34: 165 °C e RM 12:1; R35: 135 °C e RM 12:1, R36: 135 °C e RM 3:1; R39: 165 °C e RM 12:1).	110
Figura 51. Avanço da reação em função da temperatura e diferentes RM metanol/ácido láurico.....	123
Figura 52. Conversão termodinâmica teórica para o sistema reacional ácido láurico - laurato de etila obtida através do modelo IDEAL e UNIFAC-LV em função de varias temperaturas e RM.	124

LISTA DE TABELAS

Tabela 1. Planejamento experimental 2 ³ , com réplica dos pontos experimentais, adotado para com as reações de esterificação etílica (etanol anidro 99,7%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).	31
---	----

Tabela 2. Correlação entre a RM, massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na esterificação etílica (etanol anidro 99,5%) do ácido láurico com LZ.	32
Tabela 3. Planejamento experimental 2 ³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol hidratado 93,7%) do ácido láurico com LZ.	32
Tabela 4. Correlação entre a RM, massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na esterificação etílica do ácido láurico (etanol 93,7%) com LZ.	33
Tabela 5. Planejamento experimental 2 ² adotado com as reações de cinética da esterificação etílica (etanol hidratado 94,5 %) do ácido láurico em presença de LZ.	33
Tabela 6. Correlação entre a massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na cinética de esterificação etílica do ácido láurico (etanol 94,5%) com LZ.	34
Tabela 7. Carregamento do reator - esterificação etílica da mistura de ácidos graxos comercial (Oleic acid technical grade 90%, etanol 99,8%) em presença de LZ.	36
Tabela 8. Carregamento do reator - esterificação etílica da mistura de ácidos graxos comercial (Oleic acid technical grade 90%, 1-butanol 99,7% e 1-hexanol 99,8%) em presença de EZ.	36
Tabela 9. Experimentos cinéticos realizados com o ácido oléico – technical grade.	37
Tabela 10. Planejamento experimental 2 ³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol anidro 99,5%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).	58
Tabela 11. Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais da reação de esterificação etílica (etanol 99,7%) do ácido láurico em presença do LZ.	62
Tabela 12. Planejamento experimental 2 ³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol hidratado 93,7%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).	63
Tabela 13. Cinética do ponto experimental C1 (9:1, 2%, 120 °C).	66
Tabela 14. Cinética do ponto experimental C2 (9:1, 10%, 120°C).	66
Tabela 15. Cinética do ponto experimental C5 (9:1, 4%, 150 °C)	67
Tabela 16. Cinética do ponto experimental C6 (9:1, 4%, 150 °C)	67
Tabela 17. Cinética do ponto experimental C3 (9:1, 2%, 180 °C)	68
Tabela 18. Cinética do ponto experimental C4 (9:1, 10%, 180 °C).	68
Tabela 19. Cinética do ponto experimental C7.	69
Tabela 20. Cinética do ponto experimental C8.	69
Tabela 21. Cinética do ponto experimental C9.	70
Tabela 22. Cinética do ponto experimental C10.	70
Tabela 23. Cinética do ponto experimental C11.	71

Tabela 24. Parâmetros cinéticos obtidos das reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisadas por LZ e auto-catalíticas (branco de reação).....	74
Tabela 25. Coeficientes de correlação obtidos segundo o método de Sychev (1998).....	76
Tabela 26. Caracterização da mistura comercial de ácidos graxos (ácido oléico technical grade 90%, Sigma-Aldrich)	76
Tabela 27. Parâmetros cinético e de equilíbrio químico estimados pelo modelo bem como o grau de explicação obtido para a esterificação do ácido oléico comercial com etanol em presença de LZ e EZ.	101
Tabela 28. Energia de superfície e ângulos de contato medidos a partir de pastilhas de LZ.	105
Tabela 29. Composição de ácidos graxos dos catalisadores LZ e EZ antes da reação e pós reação (recuperados após tempo de 24 h e determinados por CG).....	107
Tabela 30. Entalpia e Energia livre de Gibbs padrão de formação de alguns dos principais ésteres etílicos.....	120
Tabela 31. Desvio percentual relativo, tomando os dados experimentais como referência, com relação aos principais métodos preditivos para ΔG e ΔH	121
Tabela 32. Pressão de vapor (P_{vp} - Pascal) para alguns ésteres metílicos estimada pelo método de Ceriani e Meirelles (2004) e DIPPR (2000).	121

LISTA DE PUBLICAÇÕES:

I. DE PAIVA, EDUARDO JOSE MENDES; GRAESER, VALERIA; WYPYCH, FERNANDO; CORAZZA, MARCOS L., Kinetics of non-catalytic and ZnL2-catalyzed esterification of lauric acid with ethanol. **Fuels (Guilford)**, v. 117, p. 125-32, 2014.

II. ZATTA, L.; DE PAIVA, EDUARDO J.M.; CORAZZA, MARCOS L.; WYPYCH, FERNANDO. The use of acid activated montmorillonite as a solid catalyst for the production of fatty acid methyl esters. **Energy and Fuels**, 28 (9), pp. 5834–5840, 2014.

III. PAIVA, E.J.M.; STERCHELE, S.; CORAZZA, M.L.; MURZIN, D.Y.; WYPYCH, F.; SALMI, T. Esterification of fatty acids with ethanol over layered zinc laurate and zinc stearate - Kinetic modeling. **Fuel (Guilford)**, v. 153, p. 445-454, 2015.

IV. PAIVA, E.J.M, CORAZZA, M.L.; SIERAKOWSKI, M.R.; WÄRNÅ, J.; MURZIN, D.Y; WYPYCH, F.; SALMI, T. Influence of different alcohols in the esterification of fatty acids over layered zinc stearate and palmitate. **Bioresource Technology**, Submetido em abril 2015.

TRABALHO APRESENTADO EM CONGRESSO:

I. DE PAIVA, EDUARDO JOSE MENDES; WYPYCH, FERNANDO; CORAZZA, MARCOS L., Kinetics of ZnL2-catalyzed esterification of lauric acid with hidrated ethanol, **17º Congresso Brasileiro de Catálise, VII Congresso de catálise do Mercosul**, Gramado, 2013.

PARTE 1 - INTRODUÇÃO

A reação química entre um álcool e um ácido carboxílico para formação de um ester e água já foi de considerável interesse na indústria (DHANUKA, MALSHE, CHANDALIA, 1977) e ainda é, conforme será descrito na sequência. Os esteres compõem uma ampla gama de compostos que vão desde alifáticos até aromáticos com diversas substituições químicas e grupos multifuncionais (EGE, 1994; YADAV E MEHTA, 1994). Esteres orgânicos são uma importante classe de compostos químicos com aplicação em diversas áreas como a de perfumes, aromas, produtos farmacêuticos, plastificantes, solventes, intermediários de reações, etc (WEISSEMEL, ARPE, 1997; YADAV, GOEL, 2000). Além disso, compostos de alto valor agregado podem ser produzidos através da esterificação com alcoóis de cadeia longa, como por exemplo podem-se citar: os diversos usos do oleato de 1-butila como aditivo de combustíveis diesel, agente plastificante de poli(cloreto de vinila) - PVC, agente de proteção a umidade, além das diversas aplicações com fluídos hidráulicos (KOHASHI, 1990; LINKO et al., 1992; LINKO et al., 1995); Estearato de n-butila é um importante agente químico que possui características desejáveis como baixa viscosidade, lipofilicidade, além de ser geralmente utilizado como aditivo em fibras sintéticas, plásticos e borracha (CHEN et al., 2009); Oleato de hexila é utilizado como um reagente na produção de óleos epoxidados que são coadjuvantes utilizados na produção de PVC, geralmente junto de sabões metálicos para prevenir a degradação pela luz e calor (WITTCOFF, REUBEN, PLOTKI, 2004), além de outras aplicações relacionadas a lubrificação industrial e aditivação de combustíveis (SRIVASTAVA, 2000).

Nas últimas décadas, também tem sido crescente o interesse pela utilização e conversão da biomassa em ésteres para a produção de energia (ZHANG et al., 2009, SANTACESARIA et al., 2007). Considerando que o uso de combustíveis fósseis são a principal causa do aumento da concentração de gases do efeito estufa na atmosfera. Segundo a Organização das Nações Unidas (ONU, 2011), a temperatura média da Terra aumentará de 1,8 a 4 °C até o ano de 2100 e isto deverá acelerar o derretimento das geleiras, elevar o nível dos oceanos e provocar intensas alterações climáticas. O balanço hídrico do planeta também deverá ser alterado, paralelamente ao índice pluviométrico de várias regiões (ONU, 2011;

CORDEIRO et al., 2011). Ésteres de fontes alternativas oriundas da biomassa e de borras ácidas, rejeitos de processos industriais, são potenciais candidatos para ajudar na redução das emissões de carbono. Tecnologias de baixo-carbono, incluindo o biodiesel, terão papel para assegurar o futuro das fontes energéticas e reduzir os impactos ambientais (IEA, 2014).

Do ponto de vista prático, uma interessante alternativa para a produção de ésteres é a hidroesterificação direta de óleos, a qual consiste na hidrólise de triacilgliceróis, seguida da esterificação dos ácidos graxos livres gerados. A vantagem deste processo reside na possibilidade da utilização de matérias-primas de menor valor agregado, independentemente da sua acidez. Reações de esterificação podem ser realizadas sem catalisador, entretanto, a reação é consideravelmente lenta, uma vez que a taxa de conversão depende da ativação ou protólise do ácido carboxílico. Além disto, este processo demanda a utilização de temperaturas elevadas. Contudo, as reações de esterificação são aceleradas pela presença de catalisador ácido, o qual atua como um doador de prótons para o ácido carboxílico. Ambos os catalisadores homogêneos e heterogêneos são utilizados nas reações de esterificação. Catalisadores em fase homogênea típicos incluem ácidos minerais, como H_2SO_4 , HCl, HI e ácido p-tolueno sulfônico. A principal desvantagem do catalisador em fase homogênea é sua miscibilidade com o meio de reação, o qual causa problemas de separação, tanto dos produtos como do catalisador. Além disso, o emprego de ácidos fortes podem causar a corrosão dos equipamentos. O uso de catalisadores em fase heterogênea podem facilmente superar os problemas de separação mencionados e, também, possuem elevada estabilidade térmica e são fáceis de recuperar e reutilizar (DI SERIO et al., 2005; LAPUERTA et al., 2010).

Catalisadores em fase heterogênea têm sido desenvolvidos com a finalidade de evitar os problemas de separação e tratamento de resíduos do processo. Existem vários tipos de catalisador sólidos como zeólitas-T (TANAKA et al., 2001), zeólitas HY (MA et al., 1996; CHEN et al., 1989), argilominerais ativados (YADAV E KRISHNAN, 1998; ZATTA et al., 2014), óxidos sulfatados (LU, 1995), etc. Um produto final livre de catalisador pode ser facilmente obtido através de filtração utilizando-se de catalisadores sólidos (KEKRE E GOPALA, 1969). Reações de esterificação são termodinamicamente limitadas e conversões elevadas, próximas a 100%, são difíceis de serem atingidas. Vários métodos estão disponíveis para forçar a reação no sentido da produção dos ésteres. Um deles é o uso de excesso de

álcool e outro é a remoção contínua da água (co-produto da reação) (YADAV E THATHAGAR, 2002).

Neste contexto, a produção de ésteres utilizando fontes alternativas oriundas da biomassa como borras ácidas, sub-produtos da indústria de óleos vegetais, utilizando-se o etanol, um reagente ambientalmente adequado se comparado ao metanol, e que pode ser produzido de fontes renováveis e é de grande interesse para a economia brasileira. No mundo, o álcool mais utilizado na produção do biodiesel é o metanol. As razões para esta escolha se devem aos fatos do metanol ser o mais acessível financeiramente, possuir uma cadeia mais curta, maior polaridade facilitando o processo de separação entre ésteres e glicerina. Por sua vez, o metanol em sua grande parte é proveniente de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir do metano. E em quantidades menores, pode ser processado por destilação seca da madeira. No entanto, ressalta-se que o metanol tem uma toxicidade muito elevada, trazendo malefícios à saúde tais como a cegueira e o câncer (VAN GERPEN et al., 2004). No Brasil, a maior parte da produção emprega como matéria-prima o gás natural, fornecido principalmente pela Bolívia, ficando o país à mercê de eventuais instabilidades políticas e econômicas, como a que ocorreu no ano de 2006 com a nacionalização das reservas de petróleo e gás, os cortes no fornecimento e a elevação dos preços (RAMOS, 2014). Estes processos podem contribuir para a incorporação de um processo químico “verdadeiramente verde” na matriz energética através do sequestro de carbono nas fases de cultivo e crescimento da matéria-prima utilizadas na produção de óleos e etanol.

1.2. Revisão Bibliográfica

Sólidos que possuem sítios ácidos e/ou básicos de Lewis estão entre os mais testados como catalisadores para a produção de ésteres. A Figura 1 apresenta um mecanismo geralmente associado com a ação destes ácidos de Lewis em reações de esterificação. Segundo Cordeiro et al. (2011), as moléculas de ácidos graxos são adsorvidas na superfície do catalisador e, devido à interação ácido-base entre o par de elétrons do oxigênio carbonílico do ácido graxo e o metal presente na estrutura do catalisador, há um aumento na densidade de carga positiva no carbono carbonílico, favorecendo o ataque nucleofílico do par de elétrons da hidroxila alcoólica com a consequente formação de um intermediário tetraédrico. Posteriormente, este intermediário elimina uma molécula de água e o monoéster graxo formado permanece adsorvido na superfície do catalisador. Com a desorção do monoéster, a superfície do catalisador fica livre para participar dos próximos ciclos catalíticos.

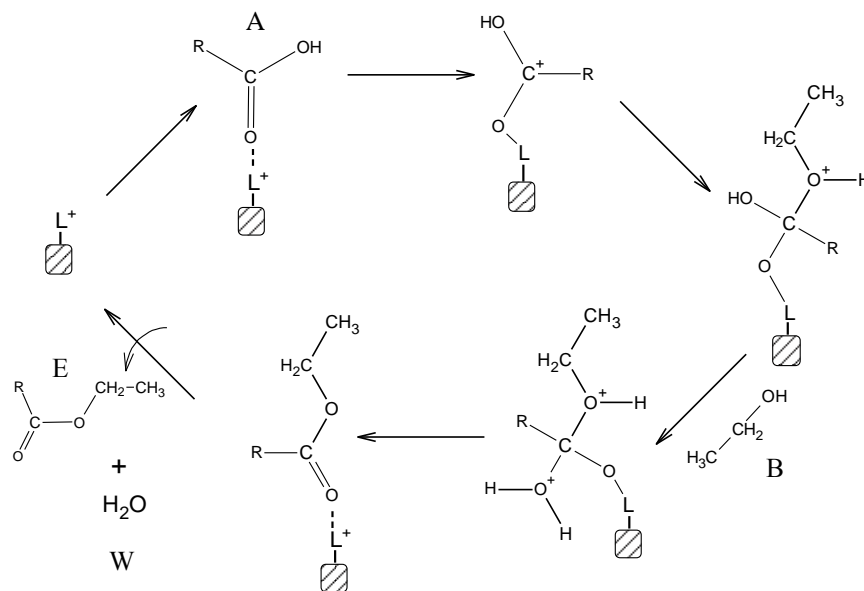


Figura 1. Mecanismo de esterificação em meio heterogêneo de um ácido graxo (A) com etanol (B), produzindo água (W) e respectivo monoéster (E). “L” representa o sítio ácido de Lewis e “R” o radical do ácido graxo (adaptado de CORDEIRO et al., 2011; CLAYDEN, GEEVES, WARREN, 2012).

Até 2004 e mesmo na atualidade a maioria dos processos de produção industrial de ésteres empregava a conversão por via ácida (SCHUCHARDT,

SERCHELI, VARGAS, 1998; VAN GERPEN et al., 2004). Vários estudos tem sido realizados com o objetivo de solucionar problemas que naturalmente surgem devido a miscibilidade dos catalisadores homogêneos ácidos com o meio de reação pois estes catalisadores formam uma fase estável com os produtos e reagentes que demandam excessivas lavagens, dentre outros problemas que podem advir com esta rota: a purificação das águas de lavagem, corrosão de equipamentos e o aumento dos custos de produção devido ao aumento das etapas de purificação. Dentre estes estudos, podem-se citar: o uso de catalisadores sólidos como óxidos inorgânicos e zeólitas, resinas de troca iônica, heteropoliácidos suportados, superácidos, resinas trocadoras de íons, líquidos iônicos, ácidos e bases inorgânicas entre outros, dentre os quais serão discutidos alguns trabalhos chave.

Aranda et al. (2009) utilizaram o óxido de nióbio como catalisador sólido na esterificação de ácidos oriundos do óleo de palma. Estes autores apresentaram conversões de 80% e 20% com metanol e etanol, respectivamente, nas seguintes condições de reação: 130 °C, 3.2% m/m de catalisador em relação a massa de ácidos graxos (307 g) em excesso de metanol (149 mL) e etanol (215 mL). Tal processo, patenteado por este grupo de pesquisas, serviu como base tecnológica para a instalação de uma unidade industrial de produção de biodiesel no Estado do Pará (CORDEIRO et al., 2011).

Bassan et al. (2013), estudaram a esterificação de ácidos graxos em presença de fosfato de nióbio. Conversões de 35, 20 e 81% foram atingidas com metanol, etanol e butanol, respectivamente, usando ácido láurico e nas seguintes condições de reação: razão molar álcool/ácido láurico de 10:1, 10% (m/m) de catalisador em relação ao ácido graxo e 4 h de reação. A temperatura foi ajustada em torno do ponto de ebulição dos álcoois. O trabalho evidenciou alguns resultados interessantes: (i) as melhores conversões foram obtidas com butanol (por exemplo 85% com ácido oléico, 97% com láurico e 94% com esteárico a 120 °C e 7 h); (ii) as conversões decaíram quando se empregou ácidos graxos insaturados, neste caso, ácido oléico. Neste caso, o decréscimo nas conversões foi atribuído a menor difusão molecular destes compostos para o interior dos poros em função da hibridização sp^2 do carbono (existência de ligação dupla) o que dificulta a mobilidade da molécula para o interior dos poros.

O uso de zeólitas em reação de esterificação de ácidos graxos de cadeia longa possui algumas desvantagens inerentes ao seu uso, uma vez que a maioria

das estruturas de zeólitas frequentemente desativam devido à formação de depósitos de carbono e também devido à inerente presença de água nas reações de esterificação que diminuem a atividade dos sítios catalíticos (SEPULVEDA, YORI, VEDA, 2005; BASSAN et al., 2013). Talvez por estes problemas tecnológicos, a maioria dos autores (SUPPES et al., 2004; RAMOS et al., 2008) tem relatado resultados somente com a transesterificação. Contudo, alguns autores realizaram pesquisas com zeólitas e a esterificação de ácidos graxos. Dentre eles, Marchetti e Errazu (2008), utilizaram dois diferentes tipos de zeólitas, uma de caráter básico, NaY, e outra de caráter ácido, VOx suportado. Os experimentos foram realizados a 55 °C, numa razão molar etanol/ácido graxo de 6:1 e quantidade em massa de catalisador com relação a massa de ácidos graxos de 2,6%. Ácido oléico e etanol anidro foram utilizados como matéria-prima e conversões da ordem de 30% foram relatadas após 50 min de reação, experimentos de reuso e dados a cerca da desativação do catalisador não foram mencionados no manuscrito. Peters et al. (2006) realizaram um estudo sistemático empregando vários catalisadores em fase heterogênea disponíveis comercialmente (SMOPEX-101; Amberlyst 15; Zircônia sulfatada; Zeolitas: H-USY-20, H-BETA-12.5, H-MOR-45 e pentóxido de nióbio). As reações de esterificação foram realizadas com ácido acético e butanol, dados cinéticos foram relatados e um modelo pseudo-homogêneo (SALMI, MIKKOLA, WÄRNÄ, 2011) foi utilizado para comparar os resultados entre os diversos catalisadores. Embora, a esterificação tenha sido conduzida com ácido acético e não ácidos carboxílicos de cadeia longa, importantes resultados experimentais bem como teóricos foram obtidos: (i) a atividade por sítio catalítico foi significativamente diferente em razão da taxa de reação depender do ambiente químico, ou seja, se tais sítios ácidos estavam sujeitos ou não à hidrofobicidade do meio; (ii) a difusão de moléculas para os sítios ativos torna-se crítica no caso de sólidos ácidos e porosos como as zeólitas; (iii) dentre os catalisadores sólidos ácidos, as resinas de troca iônicas (Smopex-101 e Amberlyst 15) foram as mais eficazes. A atividade catalítica tomada por massa dos catalisadores heterogêneos diminuiu na seguinte ordem: Smopex-101 > Amberlyst 15 > zircônia sulfatada > zeólitas > Nb₂O₅.

Brahmkhatri e Patel (2012) estudaram a esterificação do ácido láurico com butanol em presença de ácido fosfotúngstico imobilizado em MCM-41. Estes autores avaliaram a esterificação diante da variação de parâmetros como a razão molar ácido graxo/álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação para obter

máximas conversões. Valores da ordem de 95% foram obtidos em certas condições (e.g. 30% de carga PW/MCM-41, razão molar álcool/ácido graxo 2:1 e 3 h de reação a 90 °C). Além destes resultados, os autores relataram uma cinética de segunda ordem com relação a ambos os reagentes e a natureza heterogênea do catalisador foi confirmada através do teste por atividade catalítica do filtrado de reação, proposto por SHELDON et al. (1998). Por outro lado, o modelo heterogêneo apresentado pelos autores não apontou a relação entre os coeficientes de difusão e adsorção aos dados experimentais.

O uso de resinas poliméricas trocadoras de íons de forte caráter ácido foi relatado por Ni e Meunier (2007), que empregaram a resina Nafion/SAC-13, um ácido fluorsulfônico suportado em sílica fundida na esterificação do ácido palmítico em presença de óleo de girassol. Estes autores relataram conversões da ordem de 47% após 3 h durante o primeiro ciclo catalítico (60 °C sob pressão atmosférica e 10% em massa de catalisador). Um decaimento nas conversões foi relatado depois de cada ciclo de reuso, mantendo-se em torno de 40% até o quarto ciclo e somente depois de 48 h as conversões atingiram 95%. Estes autores também conduziram experimentos em reator de leito fixo contendo 2 g de resina, através do qual foi percolado um meio de reação composto por 6 mL da mistura óleo de girassol/ácido palmítico e 18 mL de metanol. O sistema foi mantido a uma vazão de 6,1 mL por 48 h e, nestas condições, a conversão de ácido palmítico em ester metílico foi de aproximadamente 97% no primeiro ciclo de reação e manteve-se em 85% após o quarto ciclo (NI, MEUNIER, 2007; CORDEIRO et al., 2011).

Zhang e colaboradores (2009) empregaram o líquido iônico, N-metil-2-pirrolidona, um ácido de Brønsted, na esterificação do ácido oléico a 70 °C durante 8 h. Estes autores relataram conversões de 95% numa razão molar metanol/ácido graxo/catalisador de 2:1:0.338. Contudo, cabe ressaltar, que estas conversões foram obtidas com metanol e num tempo inviável para estabelecimento de um processo.

Lou e colaboradores (2008), utilizaram o produto da pirólise de diferentes carboidratos para o desenvolvimento de catalisadores sulfonados que foram empregados em reações de metanólise de óleos residuais com 27,8% de acidez. Os catalisadores foram preparados pelo tratamento térmico da d-glucose, sacarose, celulose e amido seguidos por sulfonação. Quando as reações foram conduzidas com razão molar metanol/óleo de 20:1 a 80 °C, 500 rpm e 10% de catalisador, foram obtidos rendimentos da ordem de 80% em intervalos que variaram de 8 a 12 h de

reação, independentemente do tipo de catalisador empregado. Entretanto, rendimentos da ordem de 92% foram obtidos quando o catalisador derivado do amido foi utilizado em razão molar metanol/óleo de 30:1 e 10% de catalisador a 80 °C por 8 h. Nos testes de reuso com material derivado do amido foi possível a realização de 50 ciclos sem perda expressiva da atividade catalítica.

Poucos estudos têm sido realizados usando o hexanol como agente de alquilação, Lacaze-Dufaure e Mouloungui (2000) realizaram um destes estudos com um hexanol ramificado (2-etil-hexanol), que também possui diversas outras aplicações na indústria, na presença de ácido p-tolueno-sulfônico (p-TSA). Embora realizado com catalisador ácido que atua em fase homogênea, cujos problemas de miscibilidade são conhecidos, este trabalho apresentou alguns relatos e dados interessantes que podem ser utilizados como referência para os trabalhos com catalisadores em fase heterogênea. Como por exemplo o efeito da retirada contínua de água do meio de reação por afinidade com solventes. Neste estudo, os autores utilizaram um coletor de Dean Stark acoplado ao sistema de refluxo e utilizaram xileno como co-solvente. As conversões foram consideravelmente elevadas chegando a 93% a 170 °C, 1% de p-TSA com relação a massa de ácido oléico, a razão molar empregada álcool/ácido oléico foi de 1:1, estas conversões foram obtidas em 50 min de reação. Os autores atribuíram as elevadas conversões ao fato de que as moléculas dos reagentes e produtos estarem sendo continuamente agregadas em uma fase oleofílica, desta forma, os grupamentos carbonílicos dos ácidos graxos são ativados apresentando atividade auto-catalítica. Entretanto, as elevadas conversões podem ser atribuídas ao sistema de reação que continuamente remove a água em por afinidade com o xileno. Por outro lado, este estudo mostra que a energia de tensão superficial entre reagentes e produtos exercem um papel-chave na esterificação.

O uso de catalisadores de Lewis tem sido proposto por alguns autores. Macierzanka e Szelag (2004), estudaram a esterificação do glicerol em presença de carboxilatos de zinco e relataram que o catalisador teve considerável influência na conversão dos mono-acilgliceróis (MAGs) e que devido a sua presença no meio de reação, a área interfacial entre glicerol e ácidos graxos foi enriquecida com a formação de microemulsões. Di Serio et al. (2005) estudaram a influência dos estearatos metálicos e sais de acetatos nas reações de trans(esterificação). Estes autores concluíram que os cátions metálicos bivalentes são catalisadores para

ambas as reações e sua atividade catalítica está relacionada com a estrutura molecular e o tipo de ânion, os melhores resultados foram alcançados com os estearatos, fato que foi atribuído à sua maior solubilidade na fase oleica e também às características tensoativas do catalisador. Cordeiro et al. (2008) empregaram o hidroxinitrato de zinco nas reações de trans(esterificação) do ácido láurico com metanol e etanol, os melhores resultados foram alcançados com a esterificação do ácido láurico com metanol (97% FAME a 140 °C, razão molar ácido graxo/metanol de 1 para 4, e 4% em massa de catalisador). Além destes resultados, o catalisador foi reutilizado por 11 vezes sem perda da atividade catalítica e os autores constataram que o hidroxissal de zinco foi, de fato, transformado *in situ* em laurato de zinco durante o primeiro ciclo de reação. Lisboa et al. (2012) também investigaram a atividade catalítica de vários lauratos metálicos (Cu, Mn, La e Ni). Os melhores resultados foram alcançados com laurato de manganês em condições brandas (90% FAME, 70% FAME a 140 °C e razão molar entre ácido graxo/álcool de 1 para 6). Laurato de cobre e de lantânio apresentaram-se pouco ativos na conversão quando comparados com os brancos de reação.

Diante deste contexto, os carboxilatos se apresentam como uma classe especial de catalisadores cuja a capacidade de converter ácidos graxos, quer sejam saturados ou insaturados, em condições relativamente brandas (140 a 160 °C) e em tempos relativamente curtos (2 a 3 h) têm sido demonstrados em estudos anteriores com metanol (CORDEIRO et al., 2011; LISBOA et al., 2012, Da SILVA, 2013).

Do ponto de vista da engenharia, o emprego de carboxilatos metálicos se apresenta como processo alternativo atrativo, pois o catalisador pode ser facilmente recuperado após os ciclos de reação, é barato, com custos de produção inferiores a US\$ 2,00 por quilograma e possui um comportamento peculiar e desejável atuando como um catalisador em fase homogênea em determinadas condições de reação, promovendo também uma maior solubilidade da fase alcóolica e oleosa, além de ser facilmente recuperado como qualquer outro catalisador sólido. Mas para que processo seja viável para um escala industrial, o estudo cinético é primordial, a consequente estruturação de um modelo matemático capaz de prever conversões em diversas condições de temperatura, diferentes razões molares alcoóis/ácidos graxos, empregando-se também agentes alquilantes alternativos, em especial etanol hidratado que permitiria a redução de custos dos processos, e também a utilização de alcoóis de elevada massa molecular como butanol e hexanol que visam

a produção de esteres de valor agregado. É importante ressaltar que, até o presente momento, os trabalhos desenvolvidos com carboxilatos de zinco não abordaram o estudo cinético das reações e o levantamento sistemático dos parâmetros que vão subsidiar o desenvolvimento de uma escala piloto. Este trabalho tem o objetivo de explorar este contexto e fornecer a base tecnológica para o desenvolvimento de um processo de produção de ésteres na presença destes catalisadores.

1.3. Objetivos Gerais e Específicos

O objetivo principal do trabalho é desenvolver uma base tecnológica para produção de ésteres à partir de fontes alternativas utilizando um catalisador barato e ambientalmente adequado, que pode ser recuperado no final do processo e não gera resíduos após sua utilização.

O trabalho tem como objetivos específicos os seguintes tópicos:

- i) Sintetizar e caracterizar laurato de zinco;
- ii) Realizar um estudo exploratório das principais variáveis envolvidas no processo (razão molar, concentração dos reagentes e produtos, temperatura, quantidade de catalisador, pressão, agitação mecânica, entre outros);
- ii) Realizar o estudo comparativo da conversão dos ácidos graxos utilizando etanol hidratado e anidro;
- iii) Realizar um levantamento termodinâmico e propor um modelo teórico para as conversões no equilíbrio da reação de esterificação com etanol;
- iv) Estudar e propor um modelo cinético para a esterificação do ácido láurico com etanol e para a conversão de uma mistura de ácidos graxos (elevado teor de insaturados), com etanol, 1-butanol e 1-hexanol;
- v) Estudar a lixiviação e recuperação do catalisador;
- vi) Investigar as mudanças físico-químicas inerentes a utilização deste catalisador no meio de reação (estrutura e composição);
- vii) Abordar os aspectos apontados na literatura como características surfactantes e energia de tensão superficial.

PARTE 2 – MATERIAIS E METODOS

2.1. Síntese dos lauratos metálicos

O laurato metálico foi sintetizado à partir de uma reação de precipitação em duas etapas, nas quais a primeira foi a produção do sal de sódio a partir da neutralização estequiométrica do ácido láurico com hidróxido de sódio e a segunda foi a precipitação do composto desejado com a adição lenta de uma solução aquosa contendo os íons de interesse. Como material comum a todas as reações de síntese dos compostos foram utilizados os solventes metanol P.A. (ACS-99,8%), etanol P.A. (ACS-99,5%) e o hidróxido de sódio (Vetec, 98%) como agente de neutralização do ácido láurico P.A. (Vetec, 98%). Em torno de 4,33 g ($2,16 \times 10^{-2}$ mol) de ácido láurico foram aquecidos a 40 °C e solubilizados em cerca de 40 mL de metanol e neutralizados em quantidades estequiométricas ao serem reagidas com uma solução metanólica de hidróxido de sódio contendo 0,86 g ($2,16 \times 10^{-2}$ mol), previamente preparada sob aquecimento a 50 °C e agitação vigorosa.

Após a formação do sal de sódio, o precipitado formado foi solubilizado com a adição de 30 mL de água destilada à temperatura ambiente e mais 50 mL de metanol sob agitação constante (400 a 500 rpm). O pH da solução foi ajustado em torno da neutralidade e na sequência foram adicionados, gota a gota, a solução contendo os íons de cloreto de zinco em quantidade estequiométrica ajustada, ou seja, 1,08 mol de $ZnCl_2$. Durante este procedimento, a agitação foi mantida constante e em torno de 500 rpm.

Após a formação da emulsão, característica da presença de carboxilatos metálicos, procedeu-se a lavagem dos íons de sódio com água destilada (aproximadamente 100 mL) e da remoção de ácido graxo residual com acetona (aproximadamente 100 mL). O precipitado lavado foi seco em estufa à vácuo (500 mbar) até peso constante. O esquema apresentado pela Figura 2 resume o procedimento de síntese.

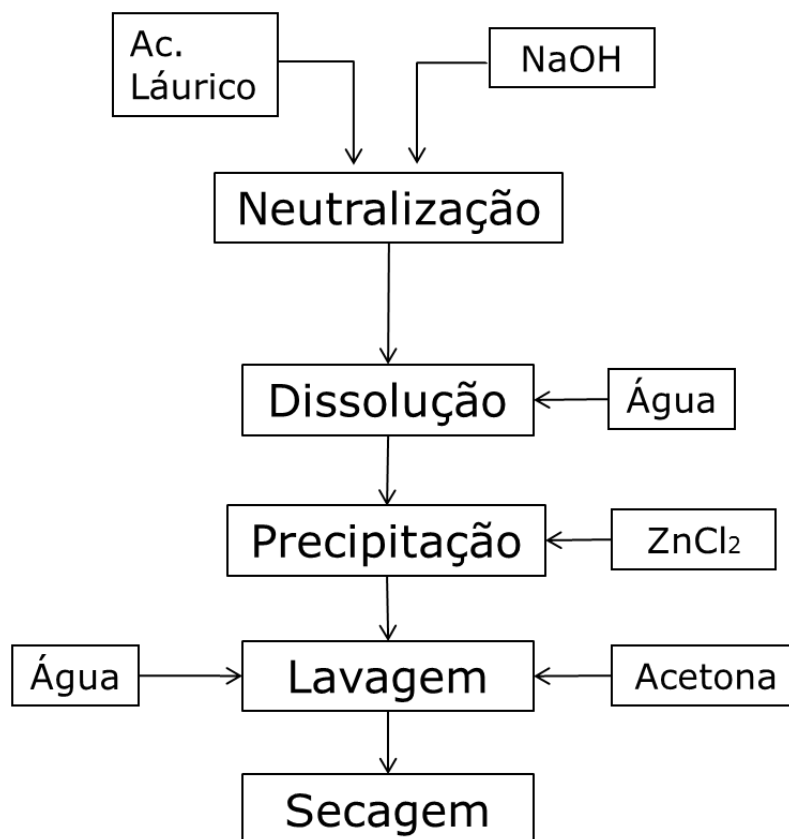


Figura 2. Esquematização do procedimento de síntese utilizado com a obtenção de carboxilato de zinco.

2.2. Síntese dos padrões de ésteres butílicos e hexílicos a partir dos ácidos oléico, linoléico e esteárico.

Os ésteres dos ácidos oléico, linoléico e esteárico foram sintetizados por reações de esterificação em meio homogêneo, utilizando-se como reagentes os padrões cromatográficos dos principais ácidos graxos. Aproximadamente 1 g dos ácidos oléico, linoléico e esteárico (Sigma-Aldrich > 98%) foram aquecidos no interior de um balão de vidro de fundo redondo (vidro especial temperado) até 150 °C com excesso de 1-butanol e 1-hexanol, separadamente. A atmosfera foi purgada com argônio e mantida sob o fluxo deste gás por 6 h, quando 1 mL (1 mol/L) de ácido clorídrico (37% m/v) foi adicionado como catalisador.

Os produtos obtidos foram lavados até o pH neutro e após filtragem em uma coluna preenchida com 2 g de resina trocadora de íons (Lewatit MP 62, resina macroporosa funcionalizada com grupamentos amina - Sigma-Aldrich), cuja

finalidade foi garantir a completa remoção de ácidos residuais e não reagidos. Os esteres obtidos foram analisados por CG, conforme o método que será descrito na seção de procedimentos analíticos, sendo que apenas um pico, relativo aos esteres formados, foi observado nos respectivos cromatogramas.

2.3. Procedimentos experimentais adotados com as reações de esterificação etílica do ácido láurico.

Os experimentos foram realizados em dois reatores Parr® do tipo batch pressurizados de 50 e 300 mL, em aço inoxidável sem aparato de refluxo. Os reatores foram carregados com o ácido láurico (Sigma 99%), etanol (Vetec, 99,7% e aprox. 94%) e o laurato de zinco (LZ) nas proporções apresentadas nas Tabelas 1 a 6. A adequação da turbulência foi baseada nos trabalhos de Nouredini e Zhu (1997), com a transesterificação do óleo de soja. Neste trabalho os autores demonstraram que para sistemas com viscosidades semelhantes, a turbulência com número de Reynolds superiores a 3000 já são suficientes para obtenção da adequada transferência de massa.

Tendo em vista este trabalho, a agitação foi mantida constante em 400 rpm (Número de Reynolds: 3022) para os reatores de 50 mL e aproximadamente 250 rpm (Número de Reynolds: 3254) para o reator de 300 mL. A potência mecânica foi transferida por um impelidor de pás curvadas de 3,2 (reator de 50 mL) e 4,2 cm de diâmetro (reator de 300 mL). Os respectivos números de Reynolds foram calculados com base nos resultados experimentais de viscosidade apresentados no trabalho de Graneiro (2012), para as misturas ácidos graxos e etanol (viscosidade cinemática de $2,26 \times 10^{-6} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ a 20 °C) e segundo a equação:

$$Re = \frac{D^2 N}{\nu}$$

onde, D é o diâmetro do impulsor (m), N representa a potência do eixo (rpm) e ν é viscosidade cinemática ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$).

Os experimentos para a avaliação dos fatores considerados foram realizados por 2 horas, Tabelas 1 a 4, e os experimentos de cinética totalizaram 6 horas de reação, Tabelas 5 e 6. O delineamento experimental foi adotado em todos os experimentos, inclusive com os de cinética. Nas duas primeiras baterias de experimentos foi avaliada a influência de fatores como a razão molar entre o ácido láurico e o etanol (RM), a temperatura (T, em °C) e a quantidade de catalisador (%m/m, em relação à massa de ácido láurico).

Na terceira bateria de experimentos foi avaliada a conversão no tempo variando-se os fatores temperatura e quantidade de catalisador, sendo que a razão molar foi mantida constante.

Tabela 1. Planejamento experimental 2^3 , com réplica dos pontos experimentais, adotado para com as reações de esterificação etílica (etanol anidro 99,7%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).

Experimento	RM Etanol/Ác. Láurico mol/mol	Catalisador %m/m	Temperatura (°C)
1	3:1	2	120
2	9:1	2	120
3	3:1	6	120
4	9:1	6	120
5	3:1	2	180
6	9:1	2	180
7	3:1	6	180
8	9:1	6	180
9	6:1	4	150
10	6:1	4	150
11	6:1	4	150

Tabela 2. Correlação entre a RM, massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na esterificação etílica (etanol anidro 99,5%) do ácido láurico com LZ.

	Nível baixo (-1) 3:1	Ponto central(0) 6:1	Nível alto(1) 9:1
Massa Ác. Láurico (g)	17,221	8,610	5,740
Qtd. de Catalisador (%)	2	4	6
Volume total aprox. (mL)	21,4	24,6	34,4
Temperatura (°C)	120	150	180

Condições/carregamento do reator: 15 mL etanol, agitação em 400 rpm, tempo de 2 h.

Tabela 3. Planejamento experimental 2³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol hidratado 93,7%) do ácido láurico com LZ.

Experimento	RM Etanol/Ác. Láurico mol/mol	Catalisador %m/m (g)	Temperatura (°C)
1	3:1 (-1)	2 (0,322)	120
2	9:1 (+1)	2 (0,107)	120
3	3:1 (-1)	10 (1,61)	120
4	9:1 (+1)	10 (0,536)	120
5	3:1 (-1)	2 (0,322)	180
6	9:1 (+1)	2 (0,107)	180
7	3:1 (-1)	10 (1,61)	180
8	9:1 (+1)	10 (0,536)	180
9	6:1 (0)	4 (0,322)	150
10	6:1 (0)	4 (0,322)	150
11	6:1 (0)	4 (0,322)	150
12	3:1 (-1)	0 (0)	180

Tabela 4. Correlação entre a RM, massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na esterificação etílica do ácido láurico (etanol 93,7%) com LZ.

	Nível baixo (-1) 3:1	Ponto central (0) 6:1	Nível alto (1) 9:1
Massa Ác. Láurico (g)	16,10	8,05	5,36
Qtd. de Catalisador (%)	2	4	10
Volume total aprox. (mL)	35	25	21
Temperatura (°C)	120	150	180

Condições/carregamento: 15 mL etanol, agitação 400 rpm, tempo 2 horas.

Tabela 5. Planejamento experimental 2² adotado com as reações de cinética da esterificação etílica (etanol hidratado 94,5 %) do ácido láurico em presença de LZ.

Experimento	Catalisador %m/m (g)	Temperatura (°C)
C1	2 (1,14)	120
C2	10 (5,70)	120
C3	2 (1,14)	180
C4	10 (5,70)	180
C5	4 (2,28)	150
C6	4 (2,28)	150
C7 ^a	0 (0)	180
C8 ^b	0 (0)	180
C9 ^c	0 (0)	180
C10	0 (0)	120
C11	0 (0)	180

^aTeste autocatalítico (branco de reação na RM de 3:1),

^bTeste autocatalítico (branco de reação na RM de 6:1),

^cTeste autocatalítico (branco de reação na RM de 9:1).

Alíquotas de aproximadamente 2 mL foram retiradas no final de cada experimento. Para as avaliações cinéticas amostragens foram realizadas nos seguintes intervalos de tempo: 0, 20, 45, 90, 120, 180, 240 e 360 minutos de reação. O tempo zero, em minutos, indica um tempo de aquecimento médio de 48 minutos, inerente ao aquecimento do sistema Parr®, ao qual, ambos os reagentes e catalisador foram submetidos.

Tabela 6. Correlação entre a massa de catalisador e os níveis experimentais adotados na cinética de esterificação etílica do ácido láurico (etanol 94,5%) com LZ.

	Nível baixo (-1)	Ponto central(0)	Nível alto (1)
Massa Ác. Láurico (g)	56,959	56,959	56,959
Qtd. de Catalisador (%)	2 (1,14g)	4 (2,28g)	10 (5,70g)
Qtd. de Catalisador (mol)	2,30E-03	5,19E-03	1,30E-02
Volume total aprox. (mL) a 25°C	196,11 (65%)	196,11 (65%)	196,11 (65%)
Temperatura (°C)	120	150	180

Carregamento: 140 mL etanol correspondente a RM de aproximadamente 1:8 agitação de aprox. 250 rpm.

Em todas as reações e testes experimentais com ácido láurico, alíquotas de aproximadamente 2 mL foram extraídas do meio reacional, resfriadas a temperatura ambiente (aprox. 20 °C). Após resfriamento foram adicionados cerca de 3 mL de diclorometano P.A. (Vetec) e 5 mL de hexano P.A. (Vetec). Na sequência as amostras foram agitadas e após precipitação do catalisador por tempo não inferior a 24 horas, procedeu-se a retirada de nova alíquota (fase superior) e rota-evaporação a 80 °C sob uma atmosfera reduzida na pressão de 400 mbar. O produto deste procedimento de purificação, mistura de ácidos graxos e respectivo ester, foram submetidos a análises de H¹ RMN e índice de acidez conforme método Ca-5a-40 proposto pela AOCS (1998).

2.4. Procedimentos experimentais adotados com a cinética de esterificação da mistura comercial de ácidos graxos (teor de 90% em ácido oléico).

Nesta etapa, os experimentos foram realizados em reator Parr® do tipo batch pressurizados de 300 mL em aço inoxidável, sem aparato de refluxo. O vaso do reator foi carregado com a mistura comercial de ácidos graxos (Sigma-Aldrich 90% technical grade). Etanol (Sigma 99,5%), 1-butanol e 1-hexanol (Sigma 99,8%) foram carregados em uma câmara de aquecimento paralela acoplada ao reator, conforme ilustra a Figura 3.



Figura 3. Reator Parr utilizado nos experimentos de cinética da mistura comercial de ácidos graxos (Axélia Lab. – Åbo Akademy, Turku/Finlândia).

Os catalisadores de laurato de zinco (LZ) ou estearato de zinco comercial (EZ) foram adicionados junto à mistura de ácido oléico comercial nas proporções apresentadas pelas Tabelas 7 e 8. Na sequência, ambas as câmaras foram aquecidas até a temperatura de reação. A agitação foi mantida constante em 500 rpm e os experimentos de cinética foram conduzidos durante 24 horas de reação. Uma vez atingida a temperatura de reação procedeu-se a mistura do alcoóis ao vaso de reação contendo, ácidos graxos e catalisadore à partir deste ponto, iniciou-se a contagem do tempo zero da cinética de reação. O meio de reação foi purgado

sucessivas vezes com argônio e pressurizado com este gás para evitar reações de oxidação das insaturações presentes nos ácidos oléico e linoléico. Os tempos de amostragem considerados foram de: 0, 20, 40, 60, 90, 120, 150, 210 para as reações com etanol e 0, 40, 60, 90, 150, 210 min com 1-butanol e 1-hexanol. Em ambos os procedimentos, amostras após 24 h de reação foram extraídas para avaliação da condição de equilíbrio termodinâmico.

Tabela 7. Carregamento do reator - esterificação etílica da mistura de ácidos graxos comercial (Oleic acid technical grade 90%, etanol 99,8%) em presença de LZ.

	RM 3:1	RM 8:1	RM 12:1
Massa Oleic acid mix (g)	88,24	51,14	40,11
Qtd. de Catalisador 5% (g)	4,41	2,56	2,01
Qtd. de Catalisador 1% (g)	0,62	0,36	0,28
Volume total (mL) a 25°C	154,5 (51%)	142,7 (48%)	145,2 (48 %)

Condições reacionais: 500 rpm e atmosfera de argônio.

Tabela 8. Carregamento do reator - esterificação etílica da mistura de ácidos graxos comercial (Oleic acid technical grade 90%, 1-butanol 99,7% e 1-hexanol 99,8%) em presença de EZ.

	RM 3:1	RM 8:1	RM 12:1
<i>1-butanol</i>			
Massa Oleic Mix (g)	61,1	38,2	25,4
Qtd. de Catalisador 5% (g)	3,1	1,9	1,3
Volume total (mL) a 25°C	128,9	143,1	128,7
<i>1-hexanol</i>			
Massa Oleic Mix (g)	37,1	-	18,6
Qtd. de Catalisador 5% (g)	1,9	-	0,9
Volume total (mL) a 25°C	91,9	-	120,9

Condições operacionais: 700 rpm e atmosfera pressurizada com argônio.

As temperaturas adotadas nos experimentos foram de 135, 150 e 165 °C para a etanolíse e butanolíse, 150 °C e 165 °C para a hexanolíse. Em todas as

reações e testes experimentais com a mistura de ácidos graxos, alíquotas de aproximadamente 1,4 mL foram extraídas do meio reacional e arrefecidas com 10 mL de acetona (Sigma). A Tabela 9 resume os experimentos realizados.

Tabela 9. Experimentos cinéticos realizados com o ácido oléico – technical grade.

Exp.	massa ácido oleico (g)	Catal. (g)	Temp. (°C)	LZ (%)	RM	Pressão (bar)
1	88,18	0,62	135	0,7	1:3	11
2	51,14	0,36	135	0,7	1:8	16
3	40,70	0,28	135	0,7	1:12	13
4	88,25	0,63	150	0,7	1:3	14
5	51,33	0,36	150	0,7	1:8	11
6	40,53	0,29	150	0,7	1:12	16
7	87,82	0,63	165	0,7	1:3	14
8	51,10	0,37	165	0,7	1:8	14
9	41,09	0,28	165	0,7	1:12	15
10	87,99	4,43	135	5	1:3	14
11	51,24	2,54	135	5	1:8	13
12	40,13	2,01	135	5	1:12	12
13	88,10	4,42	150	5	1:3	15
14	51,54	2,56	150	5	1:8	15
15	41,41	2,01	150	5	1:12	18
16	88,29	4,41	165	5	1:3	18
17	51,44	2,56	165	5	1:8	16
18	40,10	2,01	165	5	1:12	17
19	40,02	0,28	150	0,7	1:12	14
20	40,23	0,28	150	0,7	1:12	14
21	51,12	-	135	-	1:8	14
22	51,13	-	150	-	1:8	13
23	51,03	-	165	-	1:8	15
25*	88,33	2,55	165	5	1:8	16
26B	25,59	-	150	-	1:12	4
27B	61,26	-	165	-	1:12	6
28	50,98	2,56	165	5	1:8	16
29B	61,07	3,06	150	5	1:3	6
30B	61,00	3,07	165	5	1:3	9
31B	25,47	1,27	150	5	1:12	6
32B	25,47	1,27	165	5	1:12	11
33B	61,12	3,06	165	5	1:12	9
34B	61,12	3,06	165	5	1:12	9
35B	22,92	1,15	135	5	1:12	6
36B	56,03	2,80	135	5	1:3	6
37B	22,92	-	135	-	1:3	6
38H	18,57	0,93	150	5	1:12	5
39H	37,13	1,86	165	5	1:3	5
40H	18,57	-	165	-	1:12	5
41H	18,57	0,93	165	5	1:12	5
42H	37,13	1,86	150	5	1:3	5

*Reação foi realizada com EZ nas mesmas condições experimentais da reação 17. B para reações com 1-butanol e H para reações com n-hexanol.

Na sequência, as amostras foram agitadas e após precipitação do catalisador por tempo não inferior a 10 horas, procedeu-se à centrifugação a 10.000 rpm por 15 min, com retirada de nova alíquota (fase superior) e rota- evaporação a 70 °C sob uma atmosfera reduzida na pressão de 100 mbar. Os produtos deste procedimento de purificação foram filtrados em micro-filtros de PTFE 0,45 microns e em seguida submetidos a análises de cromatografia gasosa, conforme será descrito nesta seção.

2.5. Métodos analíticos

2.5.1. Acidez remanescente e ressonância magnética do núcleo de hidrogênio

As conversões do ácido láurico no respectivo éster etílico foram avaliadas pelo método Ca-5a-40 proposto pela AOCS (1998) para índice de acidez. Correlações com alguns resultados de acidez foram obtidas através de ressonância magnética do núcleo de hidrogênio (^1H RMN). Neste procedimento, foram transferidas alíquotas de aproximadamente 100 μL dos produtos das reações diretamente para tubos de RMN de 5 mm e o volume completado com cerca de 500 μL de clorofórmio deuterado (CDCl_3). Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos à temperatura ambiente (22 °C) em um espectrômetro de RMN Bruker Avance 400 operando a 9,4 Tesla, observando o núcleo de hidrogênio a 400,13 MHz, equipado com uma sonda multinuclear de observação direta de 5 mm e gradiente em z. Os espectros de RMN de ^1H foram adquiridos com 64 K pontos através de pulsos de excitação de 90°, acúmulo de 16 varreduras, janela espectral de ~ 9,5 ppm e tempo de relaxação de 2,5 s.

Os espectros de RMN de ^1H foram processados com auxílio do programa TOPSPIN, aplicando-se inicialmente uma multiplicação exponencial dos FIDs por um fator de 0,3 Hz, seguido da transformada de Fourier para construção dos espectros com 128 K pontos. Os deslocamentos químicos foram expressos em ppm (d) em relação ao sinal de tetrametilsilano (TMS), utilizado como referência interna (0,00 ppm).

2.5.2. Cromatografia Gasosa

Os ácidos graxos e os ésteres obtidos com as reações de cinética de esterificação do ácido oleico 90% (technical grade - Sigma) foram diretamente analisados, sem derivatização, em cromatógrafo de fase gasosa Shimadzu, modelo GC-2010 com detector FID equipado com coluna capilar de sílica fundida, marca Agilent DB-FFAP (poly(etileno glycol) - PEG), com 60 m de comprimento e 0,25 μm de filme líquido. As amostras foram preparadas com 200 μL de padrão interno (heptadecanoato de metila) diluído em heptano (Sigma 99%) e 1 mL de piridina. Foi injetado 1 μL de amostra com razão de *splitting* de 1:30 utilizado hélio como gás de arraste, mantendo-se o fluxo constante. As temperaturas do injetor e do detector foram ajustadas em 270 °C e 250 °C, respectivamente. O aquecimento da coluna foi programado com temperatura inicial de 180 °C por 2 min, seguida de aquecimento a 1 °C.min⁻¹ até 202 °C, permanecendo por 2 min e 2 °C.min⁻¹ até 250 °C, totalizando 51 min. de análise.

A identificação dos ácidos graxos foi realizada por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos de ésteres etílicos (laurato, palmitato, estearato, oleato e linoleato de etila) (Sigma-Aldrich > 99%) e respectivos ácidos graxos (Sigma-Aldrich > 98%), os padrões de esteres butílicos e hexílicos foram sintetizados conforme descrito no item 4.2. Após procedimento de normalização, a quantificação foi feita pelas áreas obtidas por integração dos picos obtidos nos cromatogramas, utilizando-se o padrão interno como referência. As áreas dos picos obtidos foram normalizadas e comparadas com o padrão interno segundo a metodologia descrita por Sychev (1998) e Zellmer (1998).

2.5.3. Procedimento de dissolução dos catalisadores após reação

Os catalisadores obtidos após as reações e também da amostra comercial do estearato de zinco foram submetidos a um procedimento de dissolução, cujo intuito foi identificar a composição graxa dos carboxilatos metálicos. Aproximadamente 0,5 g do material foram adicionados a um balão de fundo redondo de 50 mL com uma solução de 1 mol.L⁻¹ de HCl (37% m/v). O sistema foi mantido sob agitação constante por 4 horas sob refluxo e atmosfera de nitrogênio. Após

constatação visual da dissolução do catalisador, caracterizado pelo desaparecimento da cor branca e formação de uma fase oleosa, procedeu-se a lavagem e filtração até o pH neutro. O material foi coletado em filtro lavado com acetona para garantir a remoção de todo o conteúdo impregnado no papel de filtro e submetido a rota-evaporação. O material graxo obtido foi submetido à análise por cromatografia em fase gasosa.

2.5.4. Ângulo de contato e tensão superficial do laurato de zinco

Análises de ângulo de contato para as superfícies nativa e oxidada depositadas sobre placas de silício foram efetuadas em tensiômetro (DataPhysics OCA 15plus tensiometer, Filderstadt, Alemanha) pelo método da gota séssil com 3 líquidos: água ultrapura (MilliQ system), diiodometano (> 99,5%) (Sigma-Aldrich) e glicerol (Sigma-Aldrich). Os experimentos foram conduzidos a 25 °C com uma seringa Hamilton de 500 µL (Bonaduz, Suíça) e o cálculo do ângulo de contato foi efetuado pelo software SCA 20 DataPhysics (San Jose, CA, EUA). A energia livre de superfície (ELS) foi calculada de acordo com a aproximação ácido-base, segundo a teoria de Van Oss, Chaudhury e Good (1987), que separa a ELS total (γ_s^{Tot}) em componentes dispersivos- interações de Lifshitz-van der Waals (γ_s^{LW}) - e polares - interações ácido (γ_s^+) e base (γ_s^-) de Lewis (Eq.1).

$$(1 + \cos \theta) \gamma_L^{Tot} = 2 \left(\sqrt{\gamma_s^{LW} \gamma_L^{LW}} + \sqrt{\gamma_s^+ \gamma_L^-} + \sqrt{\gamma_s^- \gamma_L^+} \right) \quad (1)$$

onde, θ é o ângulo de contato, γ_L^{Tot} é a tensão superficial total do líquido, γ_s^{LW} e γ_L^{LW} e são os componentes de Lifshitz-van der Waals do líquido e do sólido, respectivamente. As contribuições dos componentes ácido-base de Lewis $\gamma_s^+ \gamma_L^-$ e $\gamma_s^- \gamma_L^+$ do líquido e da fase sólida estão indicadas pelos subscritos.

As pastilhas de laurato de zinco foram moldadas com aproximadamente 0,10 g de LZ e prensadas utilizando-se de em uma placa de orifício cilíndrico e cilindro de aço inox, sob pressão mecânica de 8 bar por 2 minutos.

2.5.5. Técnicas utilizadas para a caracterização do laurato de zinco

A caracterização da estrutura do laurato de zinco foi realizada através da técnica de difração de raios X de pó (DRX). Os experimentos foram conduzidos em um equipamento Shimadzu XDR-6000, utilizando-se radiação Cu-K α de $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$, corrente de 30 mA, tensão de 40 kV e velocidade de varredura de 2 $^\circ$ /min. As medidas foram realizadas a partir do posicionamento das amostras em suportes vazados de alumínio e/ou vidro.

Para verificar se a estrutura era coerente com a de carboxilatos metálicos, os tipos de ligações presentes no composto foram analisados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR). As medidas foram realizadas em pastilha de KBr com grau espectroscópico (Vetec) e coletadas em um aparelho Bio-Rad FTS 3500 GX, com resolução de 4 cm $^{-1}$ e acumulação de 32 espectros.

2.6. Estratégias numéricas e modelagem cinética

2.6.1. Modelagem cinética da esterificação do ácido láurico

Numa primeira abordagem foi proposto um modelo cinético baseado numa abordagem pseudo-homogênea para a esterificação etílica utilizando-se a equação geral descrita pela Eq. 2. Este modelo incorpora os efeitos da quantidade do catalisador nos parâmetros cinéticos avaliados, desta forma o modelo apresentado nesta seção tem um caráter matemático e descritivo, cuja finalidade foi quantificar os parâmetros cinéticos e testar a hipótese de pseudo primeira ordem para esta reação.



em que, A representa o ácido láurico, B representa o etanol anidro, C representa o éster laurato de etila e D representa a água.

Um modelo cinético reversível foi assumido para esta reação do ácido láurico puro com etanol anidro. Considerando-se uma reação química de pseudo primeira ordem, tal hipótese é razoável uma vez que foi empregado um excesso de

etanol em todas as reações, Desta forma, pode ser obtida a relação expressa pela Eq. 3,

$$\frac{dC_A}{dt} = -k_1 C_A C_B + k_2 C_C C_D \quad (3)$$

em que, C_i (mol/L) é a concentração das espécies “i”, e k_1 e k_2 são as constantes da taxa de reação na direção direta e inversa, respectivamente. Escrevendo a Eq. 3 em termos de número de mols de cada componente “i”, tem-se a Eq. 4 em que N_i (mol) representa o número de mols final de cada espécie “i”.

$$\frac{dN_A}{dt} = -k_1 N_A N_B + k_2 N_C N_D \quad (4)$$

O número de mols de cada espécie pode ser representado em termos de conversão de ácido láurico em ésteres (X_A), conforme Eq. 5,

$$N_A = N_{A0} \cdot (1 - X_A) \quad (5)$$

em que, N_{i0} (mol) representa o número de mols de cada espécie “i” no início da reação.

Diferenciando a Eq. 5 em relação à X_A , tem-se:

$$dN_A = -N_{A0} dX_A \quad (6)$$

Substituindo a Eq. 6 na Eq. 4., encontra-se a equação diferencial:

$$\frac{dX_A}{dt} = \frac{k_1 N_A N_B - k_2 N_C N_D}{N_{A0}} \quad (7)$$

Os números de mols de cada espécie “i” podem ser representados em termos do grau de avanço da reação (ξ), conforme generalizado na Eq. 8,

$$N_i = N_{i0} + \nu_i \cdot \xi \quad (8)$$

em que, ν_i é o coeficiente estequiométrico de cada espécie “i”, sendo positivo para produtos e negativo para reagentes.

Escrevendo a Eq. 8 para cada espécie da reação e considerando o número de mols inicial igual a zero para o éster laurato de etila e para a água, representados por “C” e “D”, respectivamente, têm-se as equações 9a, 9b, 9c e 9d.

$$N_A = N_{A0} + \nu_A \cdot \xi \quad (9a)$$

$$N_B = N_{B0} + \nu_B \cdot \xi \quad (9b)$$

$$N_C = 0 + \nu_C \cdot \xi \quad (9c)$$

$$N_D = 0 + \nu_D \cdot \xi \quad (9d)$$

A equação diferencial descrita pela Eq. 7 foi resolvida com o auxílio da função “ode23s” presente na biblioteca do Software MATLAB[®]. Com os dados cinéticos em cada condição de temperatura determina-se o fator pré-exponencial (k_0) e a energia de ativação (Ea) do modelo pela equação de Arrhenius, de acordo com a Eq. 10.

$$k = k_0 \cdot \exp\left(-\frac{Ea}{R \cdot T}\right) \quad (10)$$

em que, R é a constante geral dos gases e T é a temperatura de cada condição reacional. Através da Eq. 10, as constantes cinéticas das direções direta k_1 e inversa k_2 são calculadas no equilíbrio. Finalmente, calcula-se a constante de equilíbrio k_{eq} através da Eq. 11.

$$k_{eq} = \frac{k_1}{k_2} \quad (11)$$

O modelo cinético usado neste trabalho foi correlacionado aos dados experimentais obtidos através da estimação dos parâmetros k_0 e E_a , em que a minimização da função objetivo (Eq. 12) foi feita usando-se a função “*fmincon*” que utiliza um algoritmo de Levenberg-Marquard na busca do mínimo global de uma função. Esta rotina também está presente na biblioteca do programa MATLAB®,

$$FO = \sum_i^{nobs} (X_{A,i}^{Exp} - X_{A,i}^{Calc})^2 \quad (12)$$

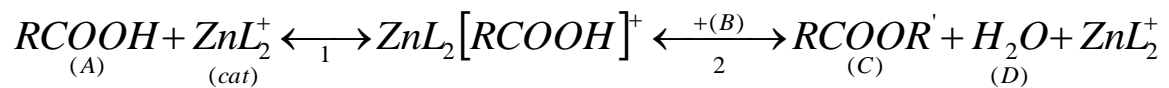
em que, $X_{A,i}^{Exp}$ e $X_{A,i}^{Calc}$ são os valores de conversão experimental e calculados em cada ponto de tempo “*i*”. *nobs* representa o número de observações experimentais.

2.6.2. Modelagem Cinética da esterificação da mistura de ácido graxos.

A modelagem da mistura de ácidos graxos apresentou um grau de complexidade maior, tendo em vista que a mistura é composta de 2 ácidos graxos principais (oléico e linoléico), 2 secundários (palmítico e esteárico) e o ácido láurico, que pode advir da matriz catalítica quando empregado laurato de zinco. Ademais, o balanço de massa deve ser capaz de prever a taxa de substituição das cadeias carboxílicas do catalisador, uma vez que a massa de catalisador é praticamente toda recuperada no final das reações e, deve ainda, ser capaz de evidenciar a contribuição direta da quantidade de catalisador para o avanço da reação. A seguir, serão descritos os modelos cinéticos utilizados na modelagem da mistura de ácidos graxos: (i) o primeiro modelo é baseado na abordagem pseudo-homogênea (ou em inglês e frequentemente usado na literatura: *quasi-homogeneous*, que incorpora a adsorção dos compostos e despreza a difusão intermolecular; (ii) o segundo modelo incorpora uma aproximação de Eley-Rideal para catalisadores heterogêneas com adsorção dos principais ácidos graxos no sítio catalítico. Na qual, também foi desprezada a difusão das moléculas para o interior do sítio catalítico.

2.6.2.1. Modelo pseudo-homogêneo

A cinética da reação pode ser simplificada pelo esquema apresentado logo abaixo, ou seja, forma-se um complexo que permanece ligado ao sítio ácido de Lewis que posteriormente sofre um ataque nucleofílico do respectivo álcool e, após a desorção das moléculas de água e de do respectivo ester, regenera-se estando disponível para um posterior ciclo catalítico. As hipóteses do *quasi-equilibrium* podem ser aplicadas em cada uma das etapas (SALMI, MIKKOLA, WÄRNÄ, 2011).



onde, $A = \text{ácido graxo}$; $B = \text{álcool}$; $C = \text{Ester}$; $D = \text{água}$.

Assumindo que o passo 2 (ataque nucleofílico do respectivo álcool) é o passo determinante da reação (*PDR*),

$$r = (k_{+2}C_A^*C_B - k_{-2}C_C C_D) \times C_{cat} \quad (13)$$

onde k é a constante cinética e C_i denota a concentração dos componentes de reação (i).

Para o passo rápido da reação (passo 1), a hipótese do *quasi-equilibrium* permite escrever:

$$K_1 = \frac{C_A^*}{C_A C_{cat}} \Rightarrow C_A^* = K_1 C_A C_{cat} \quad (14)$$

onde K_1 é a constante baseada na concentração de equilíbrio e C_{A^*} representa a concentração do intermediário de reação formado pela interação entre catalisador e

ácido graxo. A concentração de C_A^* é resolvida pela Eq.(14) e posteriormente inserida na expressão da velocidade de variação da concentração Eq. (13),

$$r = (k_{+2}K_1C_A C_B - k_{-2}C_C C_D) \times \frac{C_{cat}}{1 + K_1C_A} \quad (15)$$

onde, k_{+2} e k_{-2} representam as constantes cinéticas da reação direta e inversa do PDR. Por outro lado, considerando-se toda a reação, as relações termodinâmicas podem ser computadas nas expressões apresentadas. Após introduzir a constante de equilíbrio baseada na concentração de todos os componentes (K), a expressão cinética para o *PDR* pode ser escrita da seguinte forma:

$$r = \frac{k' C_{cat}}{1 + K_1 C_A} \left(C_A C_B - \frac{C_C C_D}{K_C} \right) \quad (16)$$

onde, $1 + K_1 C_A$ representa o termo de adsorção do AG ao sítio catalítico e $k' = k_{+2} K_1$

Uma vez que a concentração dos ácidos carboxílicos e esteres dos respectivos álcoois foram avaliados por CG e, considerando-se também, que o decréscimo no volume da reação foi adequadamente contabilizada. As seguintes relações estequiométricas podem ser inseridas no modelo:

$$\begin{aligned} C_B &= C_A - (C_{A0} - C_{B0}) \Rightarrow C_B = C_A - a_0 \\ C_c &= C_D = C_{A0} - C_A \\ a_0 &= C_{A0} - C_{B0} \end{aligned} \quad (17)$$

As equações anteriores são válida para o caso apresentado, uma vez que tanto a água quanto o ester não estão presentes no início dos experimentos.

O balanço de massa para um componente arbitrário (*i*), considerando procedimento em batelada, é dado por:

$$\frac{dn_i}{dt} = \nu_i \times r \times n_{cat} \quad (18)$$

onde ν_i é o coeficiente estequiométrico constante. A quantidade de substância é relacionada a concentração e ao volume da fase líquida através da seguinte expressão:

$$n_i = C_i \times V_{liq.}$$

A mudança no volume líquido da reação deve ser incluída no modelo, uma vez que o volume da fase líquida diminui passo a passo com o procedimento de amostragem: $V_{liq.} = V_{0,l} - sV_s$, aqui, s denota o número de amostras e V_s é o volume desta amostra.

Após introdução das relações estequiométricas, apresentadas pelas equações (14,15) e posterior substituição destas na Eq. 18 juntamente com a concentração baseada nos ácidos graxos e considerando-se ainda que a adsorção no sítio catalítico é menor que a unidade, a seguinte expressão é apresentada:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_{cat} \left[C_A (C_A - a_0) - \frac{1}{K_C} (C_{A0} - C_A)^2 \right] \times \frac{m_{cat}}{V_{liq.}} \quad (19)$$

onde $\nu_A = -1$; $\rho_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_{liq.}}$ e $V_{liq.}$ é o volume da fase líquida. Então,

$$-\frac{dC_A}{dt} = k' C_{cat} \left[C_A (C_A - a_0) - \frac{1}{K_C} (C_{A0} - C_A)^2 \right] \times \rho_{cat} \quad (20)$$

A Eq. 20 pode ser usada na determinação dos parâmetros (k' e K) por regressão não linear e resolução do problema inverso. A equação foi alimentada

com todos os dados de concentração dos ácidos graxos e esterés levantados por CG, desta forma, os parâmetros obtidos são universais. As equações diferenciais foram solucionadas numericamente com auxílio do método de busca unidimensional do mínimo de uma função, utilizando a rotina *lsqnonlin* (biblioteca do Matlab). As equações diferenciais, operando em rotina de estimativa de parâmetros, foram minimizadas de acordo com a seguinte função objetivo, que computou em cada iteração a soma residual dos quadrados:

$$Q = \sum_i (C_A(t) - \hat{C}_A(t))^2 \quad (21)$$

aqui, C_A e \hat{C}_A denotam os dados experimentais e preditos pelo modelo em cada iteração.

Esta subrotina emprega um algoritmo, o qual foi originalmente proposto por Levenberg (1944) e Marquardt (1963), no qual a busca do mínimo é uma modificação do método de Gauss-Newton com alteração da diagonal Hessiana. A qualidade de ajuste do modelo e os parâmetros gerados foram checados pelo cálculo de valores estatísticos conhecidos como o desvio padrão e o grau de confiança do modelo. O grau de confiança do modelo é definido pela seguinte expressão:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_i (C_A(t) - \hat{C}_A(t))^2}{\sum_i (C_A(t) - \bar{C}_A)^2} \quad (22)$$

onde \bar{C}_A é a media dos valores experimentais obtidos com a concentração experimental de cada ácido graxo.

2.6.2.2. Modelo heterogêneo

A Figura 4 apresenta o mecanismo heterogêneo proposto para a etanólise dos ácidos graxos.

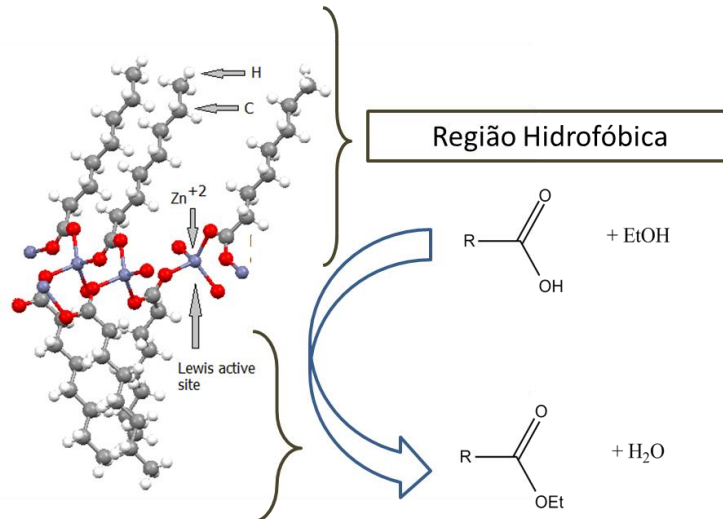
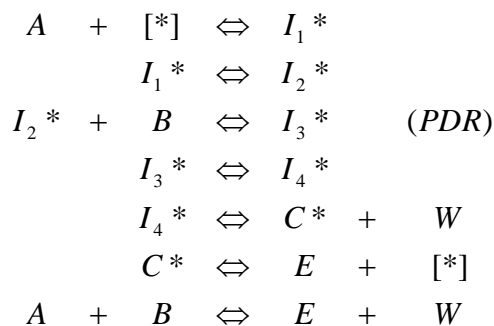


Figura 4. Mecanismo proposto e representação esquemática da estrutura dos carboxilatos de zinco.

Esquema de reação com base no mecanismo apresentado pela Figura 4:



onde, A = ácido graxo; B = álcool; E = Ester etílico; W = água e [*] representa a concentração dos intermediários de reação.

Considerando o passo (III) como sendo o passo determinante da reação (PDR), pode-se escrever:

$$r = k_{+3}[I_2^*] \times C_B - k_{-3}[I_3^*] \quad (23)$$

$$K_1 = \frac{[I_1^*]}{C_A \times [*]} \Rightarrow [I_1^*] = K_1 C_A \times [*] \quad (24)$$

$$K_2 = \frac{[I_2^*]}{[I_1^*]} \Rightarrow [I_2^*] = K_1 K_2 C_A \times [*] \quad (25)$$

$$K_3 = \frac{[I_3^*]}{[I_2^*] \times C_B} \Rightarrow [I_3^*] = K_3 K_2 K_1 C_A \times C_B \times [*] \quad (26)$$

$$K_4 = \frac{[I_4^*]}{[I_3^*]} \Rightarrow [I_4^*] = K_4 [I_3^*] \quad (27)$$

$$\therefore [I_4^*] = K_4 K_3 K_2 K_1 C_A \times C_B \times [*]$$

$$K_5 = \frac{C^* \times C_W}{[I_4^*]} = \frac{C^* \times C_W}{K_4 [I_3^*]} \quad (28)$$

$$K_6 = \frac{C_E \times [*]}{C^*} = \frac{C_E \times [*] \times C_W}{K_4 K_5 [I_3^*]} \quad (29)$$

onde, $[*]$ é o total de sítios disponíveis para a reação e C^* representa a concentração dos sítios acessíveis do catalisador.

Desta forma, considerando-se apenas o *PDR*,

$$[I_3^*] = \frac{C_E \times C^* \times C_W}{K_4 K_5 K_6} \quad (30)$$

$$r = k_{+3}C_B K_1 K_2 C_A \times [*] - k_{-3} \frac{C_E \times C_W \times [*]}{K_4 K_5 K_6}$$

$$r = k_{+3} K_1 K_2 \left(C_A \times C_B - k_{-3} \frac{C_E \times C_W}{k_{+3} K_1 K_2 K_4 K_5 K_6} \right) \times [*] \quad (31)$$

$$r = k' \left(C_A \times C_B - \frac{C_E \times C_W}{K_c} \right) \times [*]$$

onde,

$$k' = k_{+3} K_1 K_2$$

$$\frac{1}{K_c} = \frac{1}{k_{+3} K_1 K_2 K_4 K_5 K_6}$$

Considerando $\sum C^*_j = C_{cat}$, a concentração do catalisador pode ser substituída pela seguinte equação:

$$c0 = [*] + [I_1 *] + [I_2 *] + [I_3 *] + [I_4 *] + C^* \quad (32)$$

logo,

$$c0 = \left(1 + K_1 C_A + K_1 K_2 C_A + \frac{C_E \times C_W}{K_4 K_5 K_6} (1 + K_4) + \frac{1}{K_6} C_E \right) \times [*] \quad (33)$$

Parametrizando a Eq. (33),

$$c0 = (1 + \alpha C_A + \beta C_E \times C_W + \gamma C_E) \times [*] \quad (34)$$

onde,

$$\alpha = K_1 + K_1 K_2$$

$$\beta = \frac{K_1}{K_4 K_5 K_6} + \frac{1}{K_5 K_6}$$

$$\gamma = \frac{1}{K_6}$$

São os parâmetros de adsorção a serem encontrados pelo modelo. Levando em consideração a seguinte identidade matemática:

$$k'' = k' c_0$$

Pode-se escrever ainda,

$$r = \frac{k'' \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_c} \right)}{1 + \alpha C_A + \beta C_E C_W + \gamma C_E} \quad (35)$$

Uma simplificação plausível, embasada no caráter hidrofóbico do meio reacional em presença dos carboxilatos de zinco e, considerando também que no início da reação, apenas ácidos graxos são os componentes majoritários, pode ser aplicada à Eq. 35, desprezando-se o segundo e terceiro termos no denominador:

$$r = \frac{k'' \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_c} \right)}{1 + \alpha C_A} \quad (36)$$

No caso do sistema apresentar pronunciado desvio com relação aos dados experimentais, os demais termos devem ser incluídos.

Desta forma, a expressão geral poderá ser substituída por:

$$r = \frac{k'' \left(C_A C_B - \frac{C_E C_W}{K_c} \right)}{1 + \alpha C_A + \beta C_E C_W + \gamma C_E + K_B C_B + K_W C_W} \quad (37)$$

Uma vez que as concentrações dos ácidos carboxílicos serão acompanhadas por CG. A estequiometria de todos os compostos devem ser simplificadas de acordo com as seguintes equações:

$$\begin{aligned} C_B &= C_A - (C_{A0} - C_{B0}) \Rightarrow C_B = C_A - a_0 \\ C_C &= C_D = C_{A0} - C_A \\ a_0 &= C_{A0} - C_{B0} \end{aligned} \quad (38)$$

A Eq. 37 é válida no caso atual, desde que nem o ester nem água estão presentes no início da reação.

O balanço de massa de um determinado componente (*i*) no reator em batelada é dado por:

$$\frac{dn_i}{dt} = v_i \times r \times m_{cat} \quad (39)$$

Aqui, v_i é o coeficiente estequiométrico. A quantidade de substância é relacionada a concentração e o volume da fase líquida pela seguinte expressão:

$$n_i = C_i \times V_{liq.}$$

A mudança do volume de reação deve ser incluída no modelo, desde que o volume do líquido é diminuído a cada amostragem, tem-se: $V_{liq.} = V_{0,l} - sV_s$, onde s é o número de amostras e V_s é o volume da amostra.

Uma vez inseridos as relações estequiométricas e a concentração do ácido graxo A na equação do balanço de massa, pode-se escrever a seguinte expressão:

$$-\frac{dC_A}{dt} = \frac{k'' \left[C_A^2 - a_0 C_A - \frac{(C_{A0} - C_A)^2}{K_c} \right]}{1 + \alpha C_A + \beta (C_{A0} - C_A)^2 + \gamma (C_{A0} - C_A)} \times \rho_{cat} \quad (40)$$

onde, $v_A = -1$; $\rho_{cat} = \frac{m_{cat}}{V_{liq}}$ e V_{liq} é volume da fase líquida.

Os parâmetros k'' , K (constante termodinâmica), α , β e γ serão encontrados pelos métodos de regressão não-linear da função objetivo de acordo com as estratégias numéricas descritas no item anterior.

PARTE 3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterização do laurato de zinco

O perfil de difração de raios X de pó obtido para o laurato de zinco (Figura 5) mostra picos de reflexão basal referentes a planos h00 entre 3 e 18° de 2θ. A distância basal calculada a partir da lei de difração de Bragg e considerando o pico com n = 6 para esse cálculo, devido à maior confiabilidade em maiores ângulos, foi de 29,47 Å.

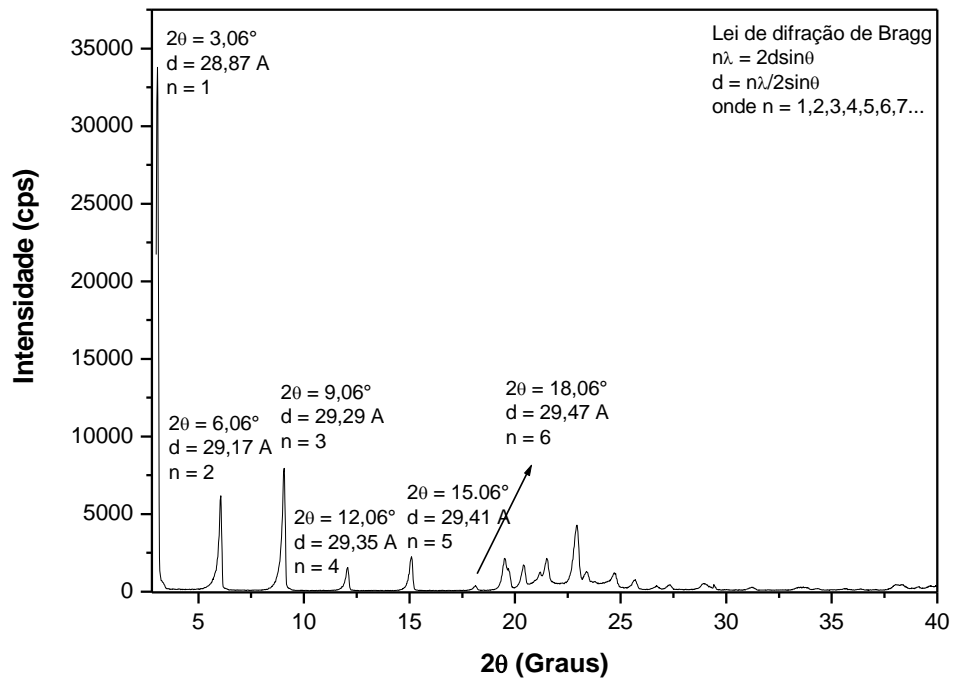


Figura 5. Difratograma de raios X de pó obtido para o laurato de zinco.

Esse valor está coerente com a presença de uma camada orgânica dupla entre os planos de átomos de zinco da lamela (Figura 6). Os demais picos a partir de 19° de 2θ são referentes a planos perpendiculares e diagonais à lamela.

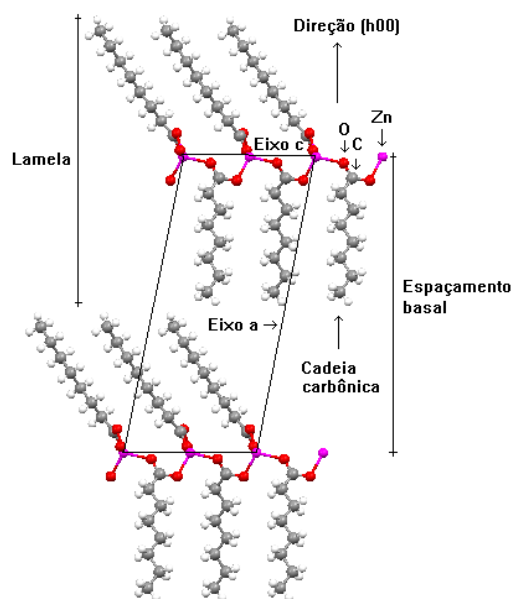


Figura 6. Estrutura do octanoato de zinco, utilizado como exemplo devido a isoestruturalidade apresentada no perfil de difração entre os compostos. Fonte: Programa Mercury 1.4.2.

A análise realizada através de espectroscopia vibracional na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) do laurato de zinco (Figura 7), apresentou modos vibracionais característicos de compostos contendo moléculas orgânicas em sua estrutura. Pode-se observar em 3442 cm^{-1} a vibração referente ao estiramento da ligação OH, advinda de moléculas de água, pois não é verificada a presença da banda gerada pelo estiramento da ligação carbono-oxigênio na carbonila (representada por -C=O) em 1700 cm^{-1} que indicariam a presença de ácido láurico não reagido. Os estiramentos assimétricos e simétricos para o grupo (-CH_3) podem ser visualizados em 2951 e 2847 cm^{-1} , respectivamente. Os modos vibracionais assimétricos, simétricos e “rocking” para os metilenos (-CH_2) podem ser verificados em 2916 , 1463 e 721 cm^{-1} , respectivamente. Para esse grupo ainda é observado um conjunto de picos entre 1390 e 1100 cm^{-1} considerados com “fingerprint” para os carboxilatos lamelares de metais, nos quais os grupos metilênicos estão em configuração all trans ou zig-zag. A coordenação do metal ao grupo carboxilato (-COO^-) pode ser vista a partir da presença do pico em 445 cm^{-1} . A interação do metal com o ânion pode ser analisada ao verificar os estiramentos assimétricos e simétricos do grupo carboxilato, que aparecem em 1538 e 1398 cm^{-1} , respectivamente. A diferença encontrada entre esses valores ($\Delta\nu$) foi de 140 cm^{-1} e

a partir desse valor se pode concluir que o carboxilato está ligado em forma de ponte bidentada entre os centros metálicos (ver Figura 6).

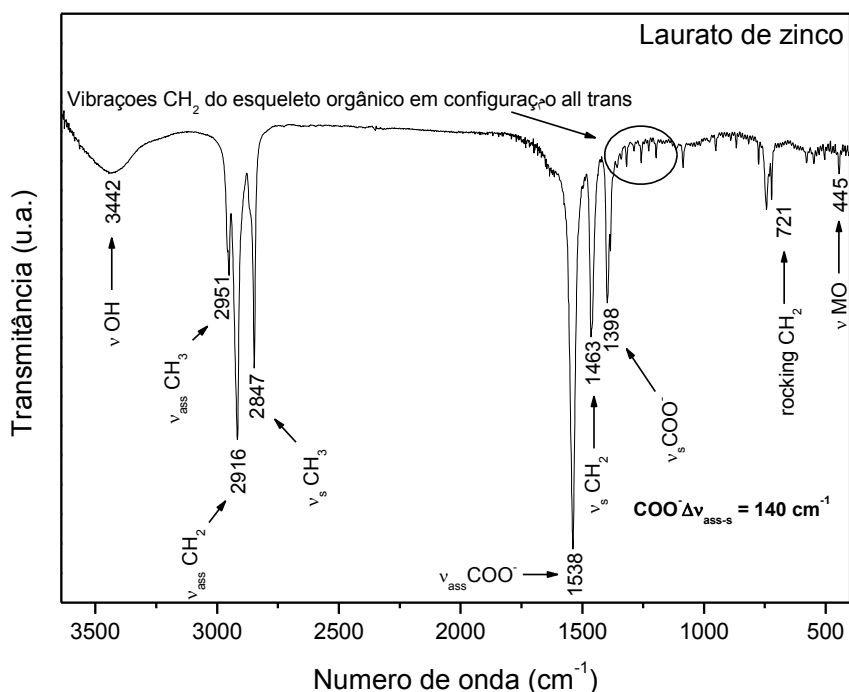


Figura 7. Espectro de FTIR para o laurato de zinco.

3.2. Caracterização do estearato de zinco comercial

A caracterização do estearato de zinco comercial foi previamente estudada Da SILVA (2013). A pureza do catalisador em termos de composição metálica é de 99,4% de zinco com um massa molar média de $595 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$. O catalisador apresenta todas as características de um carboxilato metálico estruturado em lamelas, conforme descrito pelas análises de TGA/DSC, DRX e FTIR. A solubilização e estudo da composição química do catalisador comercial também foi realizada neste trabalho os resultados serão apresentados e comparados na seção 3.10.

3.3. Planejamento fatorial 2³ empregado na esterificação etílica do ácido láurico (etanol anidro)

A Tabela 10 apresenta os resultados obtidos com o planejamento fatorial 2³ realizado com o ácido láurico e etanol anidro.

Tabela 10. Planejamento experimental 2³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol anidro 99,5%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).

Exp.	RM mol/mol	Cat. %m/m	Temp. (°C)	Média (%) AOCS	(%) H ¹ -RMN
1	3:1	2	120	30,57	-
2	9:1	2	120	23,57	-
3	3:1	6	120	35,1	34,40
4	9:1	6	120	32,69	-
5	3:1	2	180	81,59	79,40
6	9:1	2	180	91,82	-
7	3:1	6	180	86,73	-
8	9:1	6	180	93,97	-
9	6:1	4	150	66,9	-
10	6:1	4	150	70,00	73,70
11	6:1	4	150	75,50	-
12*	6:1	0%	150	70,5	-

*Teste de reação em branco. Tempo: 2 h, 250 rpm.

Um branco de reação no ponto central foi realizado para comprovar o caráter endotérmico e auto-catalítico da reação. Nesta temperatura, a contribuição do catalisador é mínima. As melhores conversões foram obtidas com a manutenção de altas temperaturas (exp. 6) e, quando esta temperatura é mantida constante em 180 °C, nota-se que a quantidade de catalisador não influencia significativamente as

conversões. Porém, quando a RM é reduzida de 9:1 para 3:1 há uma queda de aproximadamente 10 p.p.% na conversão (reações 5 e 6).

Para melhor visualização do planejamento fatorial, os dados foram submetidos a um tratamento estatístico com o auxílio do programa Statistica® v.8.0.360. A seguir será apresentada a discussão com relação a interação entre os fatores estudados e a significância do ponto de vista estatístico.

A Figura 8 apresenta o gráfico de Pareto para as principais interações e fatores avaliados neste planejamento. Dentro de um limite de confiança experimental de 95% os valores contidos em cada barra do gráfico denotam o ganho na conversão quando se varia do nível experimental adotado como baixo (-1) para o nível alto (+1). Desta forma, fica evidente que o fator que mais contribui para conversão etílica do ácido láurico no seu respectivo éster é a temperatura (44,76 p.p.%), seguida do efeito sinérgico da RM/T (5,18 p.p.%) e da ação catalítica do laurato de zinco (4,03 p.p.%).

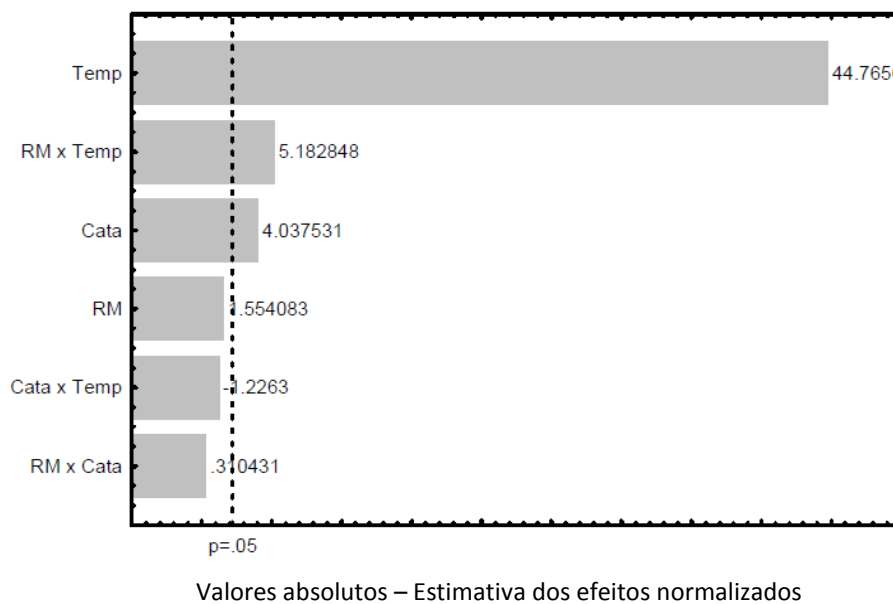


Figura 8. Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido láurico e etanol (99,7%). Erro puro de 6.75%.

Todos os fatores e interações avaliados apresentaram significância estatística dentro do limite de confiança experimental (95%), excluindo-se a RM e suas interações. Na temperatura de 180 °C, por exemplo, mudanças na RM implicam pequena variação na conversão (reações 7 e 8 na Tabela 13). Esperava-se que aumentos na RM provocassem aumentos da mesma proporção na conversão, deslocando o equilíbrio para a formação dos produtos, mas, neste caso, pode estar ocorrendo o efeito antagônico da diluição que tenderia a reduzir a conversão. Outra explicação pode estar ligada a auto-catálise do ácido graxo influenciada pelo aumento da quantidade de calor. De fato, o tempo não foi avaliado como variável experimental, desta forma a RM poderia ter uma influência significativa nos primeiros minutos da reação sendo que após 2 h de reação seu efeito pode ter se tornado ínfimo.

Para melhor visualização da influência das interações na conversão em presença do LZ e na ausência de um modelo cinético preditivo, alguns gráficos de superfície foram gerados (Figuras 9 e 10). Estes gráficos são úteis do ponto de vista empírico e, num primeiro momento, indicam a tendência da reação diante da variação dos fatores controláveis, podendo também ser utilizados para confrontar modelos teóricos e empíricos.

Para o encerramento da discussão estatística uma tabela de análise de variância – ANOVA foi gerada para os dados experimentais. A Tabela 11 apresenta os principais parâmetros estatísticos avaliados. Valores de F superiores aos apresentados na coluna F_{tab} indicam que um modelo matemático empírico (por exemplo, uma regressão pelo método dos mínimos quadrados), gerado à partir destes dados, não é capaz de prever satisfatoriamente todas as correlações entre os fatores estudados e a variável resposta, neste caso, a conversão em ésteres etílicos. Ainda, para o critério *Falta de Ajuste*, os dados experimentais mostram-se abaixo do valor tabelado. Desta forma, pode-se concluir que um modelo empírico à partir dos dados incorpora as variações e correlações existentes dentro dos níveis experimentais adotados, ou seja, da faixa de estudo experimental.

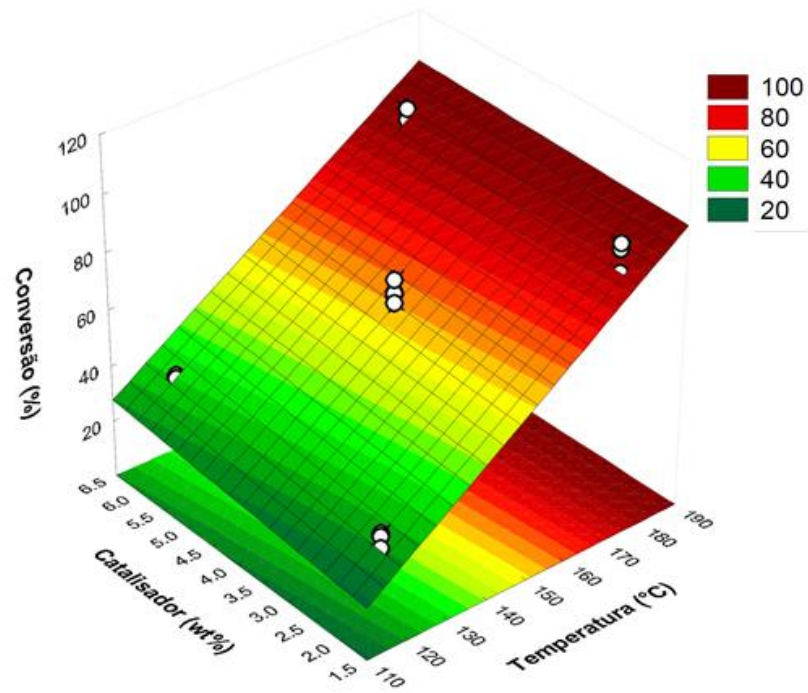


Figura 9. Gráfico das interações entre a temperatura e o catalisador para as reações de esterificação etílica (etanol 99,7%) com ácido láurico em presença de LZ.

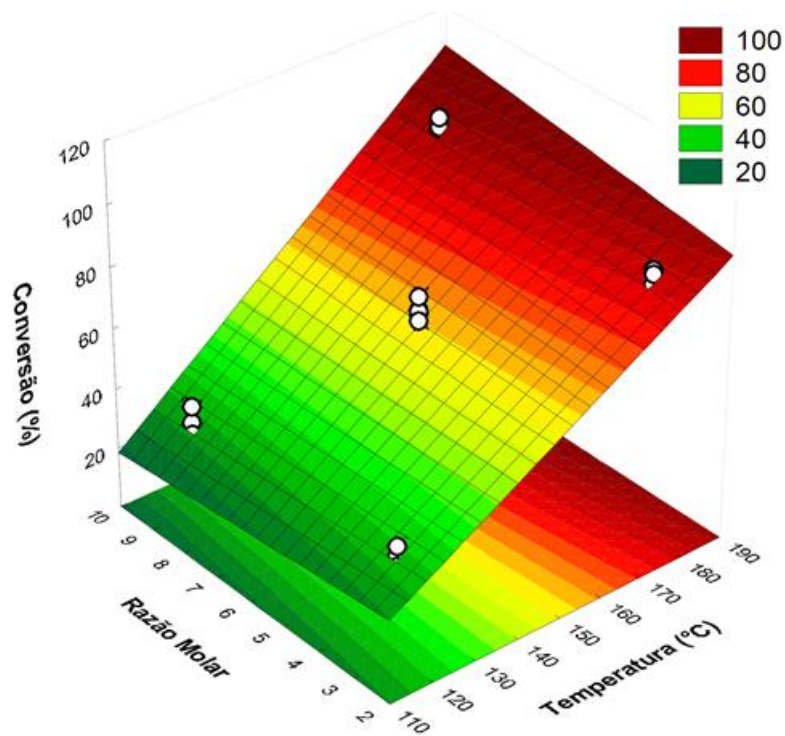


Figura 10. Gráfico das interações entre a temperatura e a RM para as reações de esterificação etílica (etanol 99,7%) com ácido láurico em presença de LZ.

Tabela 11. Análise de variância (ANOVA) para os dados experimentais da reação de esterificação etílica (etanol 99,7%) do ácido láurico em presença do LZ.

FONTE	SQ	GL	MQ	F	Ftab
Regressão	13792,98	7	1970,43	11,50	8,89
Resíduo	513,98	3	171,33		
Falta de Ajuste	73,96	1	73,97	0,34	18,51
Erro Puro	440,01	2	220,01		
Total	14306,96	10			
R ²	0,96				

*SQ (soma quadrática); GL (grau de liberdade do sistema); MQ (média quadrática); F (fator de rejeição estatístico calculado a partir da MQ e respectivo resíduo).

3.4. Planejamento fatorial 2³ empregado na esterificação etílica do ácido láurico em presença de LZ (etanol hidratado).

De forma análoga, os resultados obtidos com o planejamento fatorial 2³ realizado com o ácido láurico e etanol hidratado (93,7%) foram compilados e apresentados na Tabela 12. Um branco de reação a 180 °C na RM 3:1 foi feito para efeitos de comparação. Nesta temperatura, a contribuição do catalisador, mantendo-se fixa a RM, chegou a 14,09 p.p.% e 23,05 p.p.% quando variou-se a RM de 3:1 para 9:1. Novamente, as melhores conversões foram obtidas com altas temperaturas (exp. 7 e 8). Contudo, mantendo a temperatura constante, nota-se que a variação tanto da quantidade de catalisador quanto da RM influenciaram positivamente as conversões em ésteres etílicos.

A Figura 11 apresenta o gráfico de Pareto para as principais interações e fatores avaliados neste planejamento. Novamente, o fator que mais contribui para conversão etílica do ácido láurico no seu respectivo éster, variando-se do nível experimental baixo para nível alto, foi a temperatura (92,60 p.p.%), seguidas da ação catalítica do laurato de zinco (19,39 p.p.%) e do efeito sinérgico da RM/T (8,98 p.p.%). Com relação a interação RM/Catalisador o efeito foi negativo (-4,73 p.p.%) e este efeito, antagônico ao esperado, pode ser atribuído à diluição do catalisador.

Tabela 12. Planejamento experimental 2³ adotado com as reações de esterificação etílica (etanol hidratado 93,7%) do ácido láurico com laurato de zinco (LZ).

Exp.	RM mol/mol	Temp. (°C)	Cat. %m/m	Conv. (%) AOCS	(%) H ¹ -RMN
1	3:1	120	2	19,25	21,50
2	9:1	120	2	16,71	12,60
3	3:1	120	10	36,68	32,40
4	9:1	120	10	27,09	21,30
5	3:1	180	2	71,55	68,80
6	9:1	180	2	78,04	78,10
7	3:1	180	10	82,41	81,20
8	9:1	180	10	91,37	90,40
9	6:1	150	4	58,33	67,00
10	6:1	150	4	59,96	58,80
11	6:1	150	4	58,85	68,20
12*	3:1	180	0	68,32	67,60

*Teste de reação em branco. Tempo: 2 h, 250 rpm.

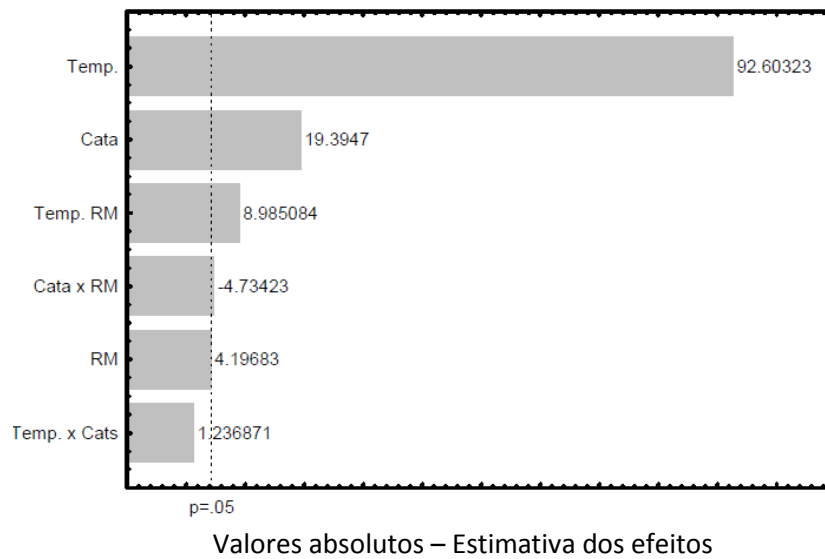


Figura 11. Gráficos de Pareto para os principais fatores e interações obtidos com as reações de esterificação do ácido láurico (93,7%). Erro puro de 0,87%.

As Figuras 12 e 13 apresentam os gráficos de superfície para este planejamento. Apontando as regiões de máxima conversão para cada binário de interação.

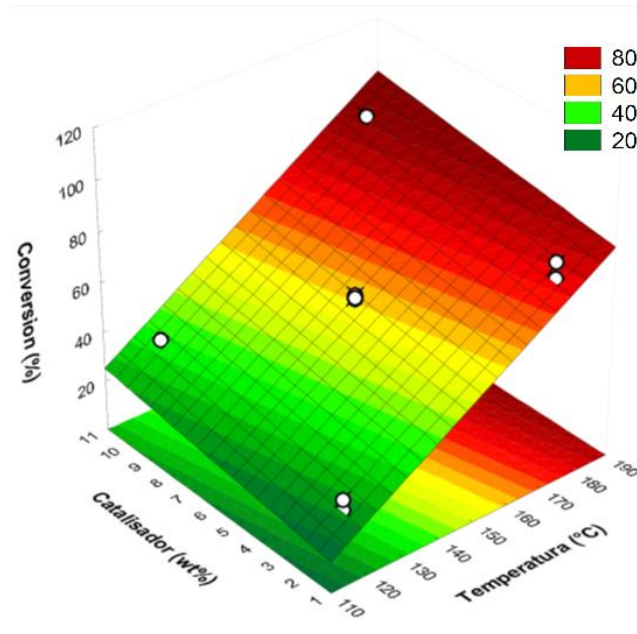


Figura 12. Gráfico das interações entre a temperatura e o catalisador para as reações de esterificação etílica (etanol 93,7%) com ácido láurico em presença de LZ.

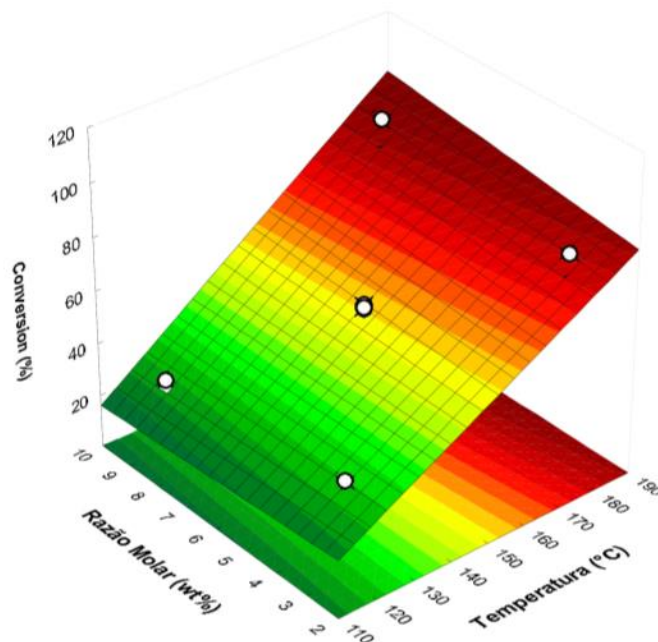


Figura 13. Gráfico das interações entre a temperatura e a RM para as reações de esterificação etílica (etanol 93,7%) com ácido láurico em presença de LZ.

Conforme esperado, as considerações são semelhantes, ou seja, a regressão com este modelo empírico é capaz de prever todas as interações entre os fatores estudados e não há evidências de que o modelo apresente falta de ajuste pela ausência de um parâmetro desconhecido.

Aparentemente, o teor de água adicionado ao início da reação não influencia, de forma significativa, as conversões obtidas com etanol hidratado e em parte porque houve uma compensação em relação à massa de catalisador (ajustada para 10%). Esse valor foi adotado porque este estudo esteve focado na otimização, tomando-se como base os resultados (Lisboa, 2010), que apontaram ganhos de 25 p.p% nas conversões com 10% m/m de carboxilatos metálicos.

De fato, a reprodutibilidade dos resultados de Lisboa (2010) foi comprovada e as conclusões obtidas com ambos os modelos experimentais foram semelhantes. Esperava-se que o aumento do teor de água reduzisse drasticamente as conversões, no entanto, isto não foi observado. Uma possível explicação para obtenção de resultados semelhantes ao do etanol anidro é que as moléculas de água no meio de reação não permanecem adsorvidas aos sítios catalíticos do laurato de zinco, dado o caráter extremamente hidrofóbico do material. Essa hipótese será discutida com mais propriedades quando da apresentação dos dados de ângulo de contato. Outra explicação bastante razoável é que a formação de fases possa estar influenciando positivamente a conversão com a retirada contínua de água da fase oleofílica.

3.5. Cinética da esterificação etílica (etanol hidratado) do ácido láurico em presença de LZ.

Finalizada a etapa de investigação dos principais parâmetros da reação de esterificação com os planejamentos fatoriais, procedeu-se a investigação cinética com etanol hidratado e razão molar fixa em 8:1 (melhor condição do ponto de vista prático) e dado a semelhança dos resultados com etanol anidro e hidratado os estudos permaneceram focados no etanol hidratado. As Tabelas 13-23 apresentam os resultados da conversão do sistema ácido laurico/laurato de etila (etanol 94,5%). Para avaliar a condição autocatalítica da reação, tendo em vista o caráter inerentemente ácido do reagente, experimentos adicionais foram realizados em

outras temperaturas (brancos de reação, Tabelas 19-23). Ressalta-se que nem todos os resultados de conversão puderam ser avaliados por RMN, desta forma, a coluna destinada aos valores está com sinal negativo (-). As análises de RMN tiveram papel comparativo, servindo de referência à técnica analítica da titrimetria.

Tabela 13. Cinética do ponto experimental C1 (9:1, 2%, 120 °C).

Exp. C1 tempo (min)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	0,00	3,8
10	0,00	4,8
20	0,00	6,0
30	0,00	6,4
45	0,00	7,6
60	0,73	9,4
90	0,00	11,6
120	2,97	13,8
180	8,08	16,6
240	10,56	21,6
360	21,77	25,1

Tabela 14. Cinética do ponto experimental C2 (9:1, 10%, 120°C).

Exp. C2 tempo (min)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	7,80	3,1
20	9,83	7,0
45	10,05	9,8
90	12,62	10,7
120	11,77	13,4
180	-	17,55
240	21,58	21,7
360	24,76	23,9

A 120°C pode-se afirmar que o LZ praticamente não tem influência catalítica para a reação, dada a proximidade dos pontos experimentais e considerando-se um erro estatístico inferior a 10%. Ainda nestas condições de reação, nota-se que a correlação do método AOCS e RMN apresentam consideráveis discrepâncias. De fato, para elevados níveis de acidez residual o método da AOCS possui limitações e portanto não é o mais adequado.

Tabela 15. Cinética do ponto experimental C5 (9:1, 4%, 150 °C)

Exp. C5 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X}) AOCS
0	10,73
20	22,90
45	33,66
90	47,33
120	53,92
180	66,09
240	73,17
360	84,30

Tabela 16. Cinética do ponto experimental C6 (9:1, 4%, 150 °C)

Exp. C6 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X}) AOCS
0	9,50
20	18,25
45	32,31
90	42,05
120	49,14
180	64,43
240	71,42
360	80,78

As baixas conversões podem ser atribuídas ao fato de que o catalisador a 120 °C encontra-se num estado físico não fundido, e os aglomerados ou “clusters”, aos quais é atribuído a concentração dos sítios catalíticos, ainda não foram completamente formados (BARMAN, VASUDEVAN, 2006). Esta maior atividade em função da fusão do catalisador no meio é suportado também pelos resultados de análise termogravimétrica do trabalho de Cordeiro (2009) (P.F. 135 °C).

Tabela 17. Cinética do ponto experimental C3 (9:1, 2%, 180 °C)

Exp. C3 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	24,53	24,30
20	41,57	40,90
45	57,09	56,20
90	76,00	74,70
120	83,63	84,10
180	87,55	87,40
240	88,62	88,10
360	93,35	89,30

Tabela 18. Cinética do ponto experimental C4 (9:1, 10%, 180 °C)

Exp. C4 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	52,95	59,90
20	78,95	81,00
45	84,07	86,60
90	90,72	89,92
120	87,40	90,4
180	88,43	90,50
240	91,24	91,70
360	-	-

Tabela 19. Cinética do ponto experimental C7
(branco de reação, 3:1, 0%, 180 °C)

Exp. C7 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X}) AOCS
0	12,33
10	16,32
20	26,90
30	29,39
40	33,06
60	42,70
90	51,19
120	57,24
150	61,67
180	62,61
240	64,68

Tabela 20. Cinética do ponto experimental C8
(branco de reação, 6:1, 0%, 180 °C, etanol 99,7%)

Exp. C8 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X}) AOCS
0	28,77
20	43,69
30	50,61
90	58,64
140	71,85
230	78,15
300	82,13
360	-

Tabela 21. Cinética do ponto experimental C9
(branco de reação, 9:1, 0%, 180°C, etanol 99,75%)

Exp. C9 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	21,78	19,70
20	33,81	33,00
45	47,93	43,60
90	60,14	56,90
150	68,21	64,30
200	73,28	70,10
240	78,04	74,40
360	83,20	79,60

Tabela 22. Cinética do ponto experimental C10
(branco de reação, 9:1, 0%, 120°C, etanol 94,5%)

Exp. C10 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X})
0	0,00
20	5,89
45	10,80
90	10,00
120	11,32
180	16,10
240	21,20
360	26,85

Tabela 23. Cinética do ponto experimental C11
(branco de reação, 9:1, 0%, 180°C, etanol 94,5%)

Exp. C11 Tempo (min.)	Conversão Média (\bar{X})	
	AOCS	RMN
0	17,20	16,70
20	30,15	27,95
45	41,09	37,70
90	53,39	50,50
120	60,17	56,70
180	66,94	63,60
240	72,59	69,60
300	74,53	73,20

A Figura 14 apresenta um gráfico comparativo da conversão do ácido láurico em laurato de etila em presença de LZ para cada temperatura em RM de 9:1 *versus* sua respectiva conversão autocatalítica. A avaliação dos resultados experimentais a 180 °C evidencia o caráter catalítico do LZ na reação, com ganhos de conversão que variam de 40 p.p.% nos 100 primeiros minutos da reação até 20 p.p.% próximo ao patamar de equilíbrio termodinâmico.

Os dados também mostram que existe uma queda na conversão quando se utiliza etanol hidratado (94,5%) ao invés de etanol anidro (99,75%), porém, a atividade catalítica do LZ permanece alta (20 p.p.% de ganho em relação à autocatálise). Com relação à massa de LZ utilizada nos experimentos, nota-se que 10% de LZ conduzem aos melhores resultados de conversão e que a velocidade da reação direta é consideravelmente maior aproximando-se do patamar de equilíbrio num tempo inferior a 100 min de reação.

A partir dos resultados contidos nas Tabelas 13-23 foi gerado um modelo semi-empírico, baseado na teoria cinética de Arrhenius, para obtenção das energias de ativação e constantes de equilíbrio para reação direta (obtenção de esteres) e inversa (hidrólise), além da geração de uma função capaz de prever a conversão de

ácido laurico em laurato de etila em diferentes RM (ácido graxo/etanol/água) e quantidades de LZ. As Figuras 15 e 16 apresentam os resultados experimentais e preditos pelo modelo para algumas condições experimentais.

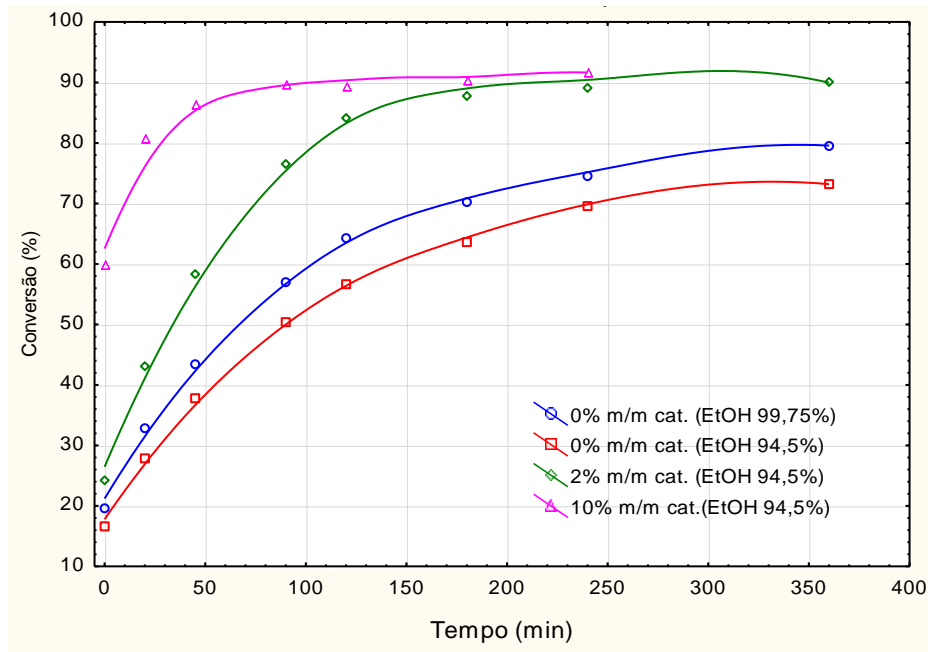


Figura 14. Comparativo entre a conversão autocatalítica vs catalisada por LZ (0% , 2% e 10% a 180 °C) RM 9:1 e 180 °C.

A partir do modelo proposto os principais parâmetros cinéticos foram estimados pela função objetivo e encontram-se resumidos na Tabela 24. A capacidade do modelo em prever os fenômenos envolvidos pode ser avaliada tanto pelos resíduos gerados entre o modelo e os dados experimentais como também pela avaliação da raiz quadrática média do desvio padrão (termo em inglês RMSD: *root mean square deviation*), que neste caso foi de 3,33% (em termos de conversão de ácidos láurico) para as reações não catalisadas e 2,73% para as reações catalisadas por LZ. À partir destes resultados, endossa-se a hipótese de que a reação segue uma cinética de primeira ordem e que a reação apresenta caráter endotérmico e auto-catalítico.

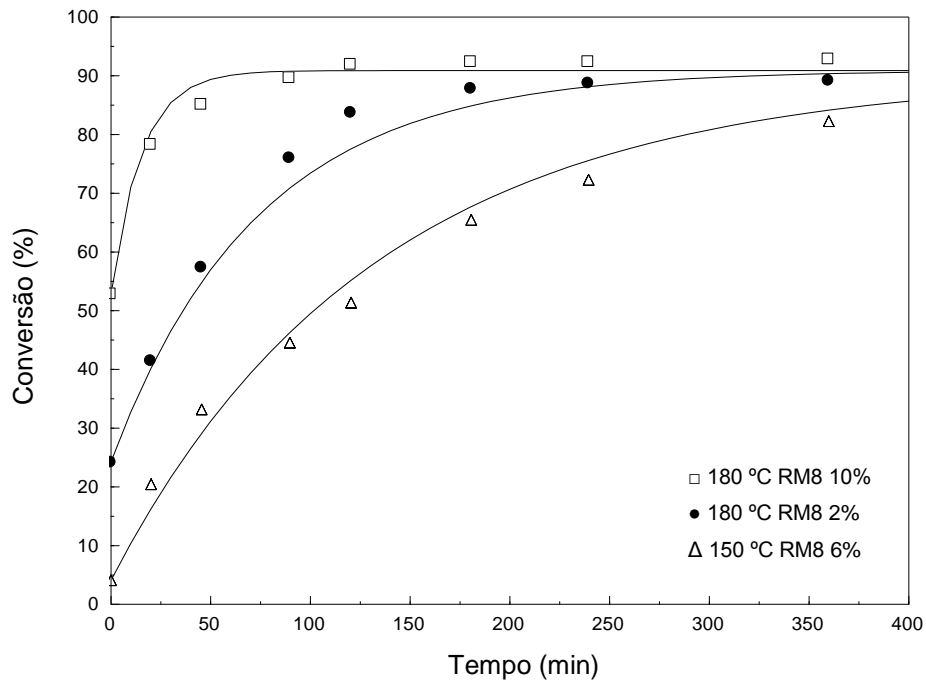


Figura 15. Comparativo dos pontos experimentais e da cinética da reação de esterificação do láurico com etanol hidratado predito pelo modelo, catalisada por LZ e em diferentes temperaturas e RM8.

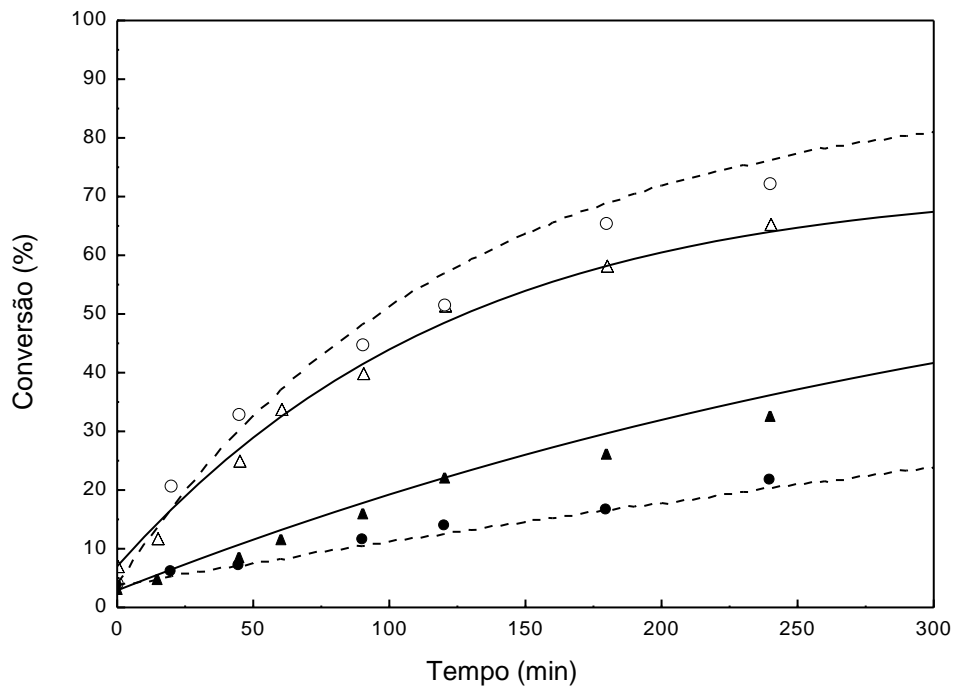
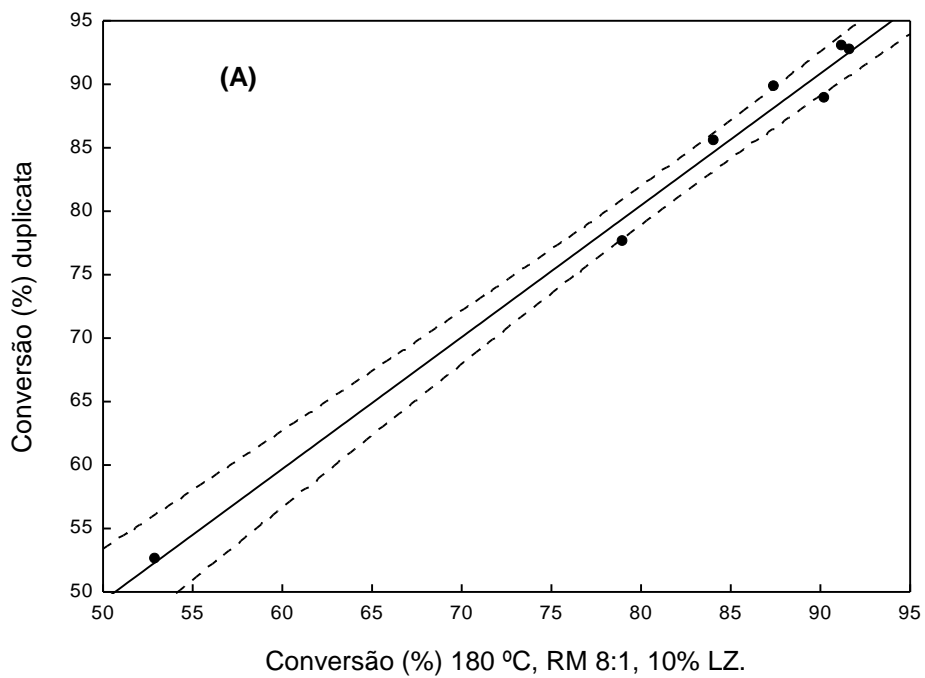


Figura 16. Comparativo entre as condições catalíticas e não catalíticas preditas pelo modelo a diferentes condições de reação. (△) 150 °C, RM 6:1, branco; (○) 150 °C, RM 8:1, 6% LZ.; (▲) 120 °C, RM6, branco; (●) 120 °C, RM 8:1, 2% LZ (As linhas contínuas representam modelo e as figuras geométricas os dados experimentais).

Tabela 24. Parâmetros cinéticos obtidos das reações de esterificação etílica do ácido láurico catalisadas por LZ e auto-catalíticas (branco de reação).

Parâmetros		
Constantes cinéticas	k_0 (mol ⁻¹ .min ⁻¹)	E_a/R (J)
Não catalítico		
k1	447,40	5567,99
k2	9,42	3562,42
Catalisado por LZ		
k1,cat	118288,11	8174,33
k2,cat	15141,89	7734,66

A reprodutibilidade dos experimentos pode ser avaliada pela Figura 17, que apresenta alguns dos experimentos realizados em duplicata.



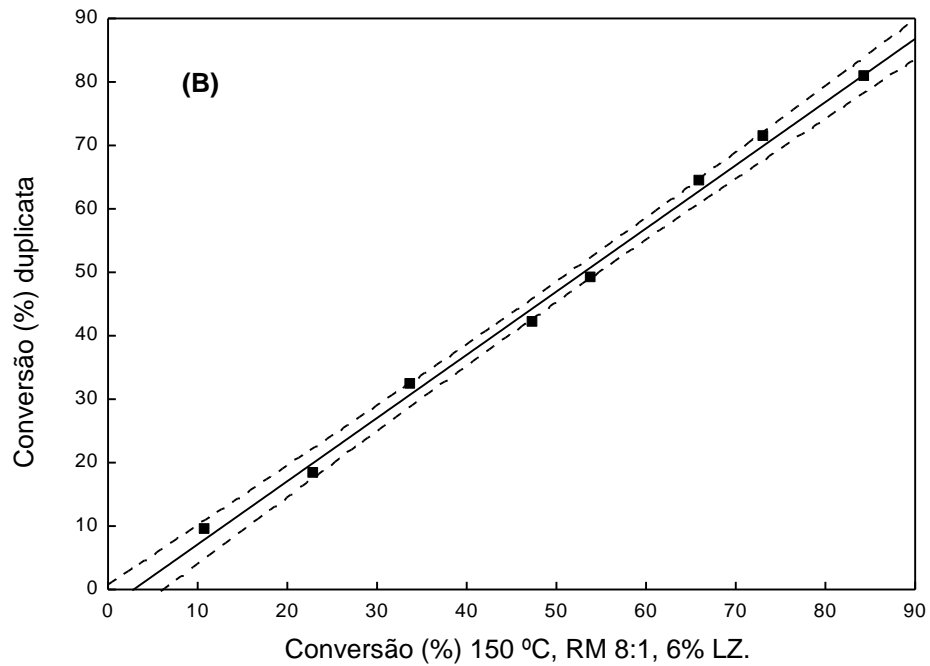


Figura 17. Média e desvio padrão na conversão do ácido láurico catalisado por LZ.

3.6. Cinética da esterificação da mistura graxa comercial (oleic acid technical grade) em presença de LZ e EZ.

O método cromatográfico empregado nas análises dos ésteres e ácidos graxos foi capaz de, satisfatoriamente, identificar os picos relativos a estes compostos. A Tabela 25 apresenta os coeficientes de correlação gerados à partir do método proposto por Sychev (1998).

Na sequência, serão apresentados os resultados gerados à partir da cinética de esterificação da mistura de ácidos graxos (*oleic acid technical grade 90%*). Previamente, procedeu-se a análise da mistura comercial de ácidos graxos por cromatografia gasosa e a sua composição é dada pela Tabela 26. Esta mistura é muito semelhante a composição graxa do “*Tall Oil*”, majoritariamente composta por ácido oléico, seguido do ácido linoléico e pequeno percentual de saturados.

Tabela 25. Coeficientes de correlação obtidos segundo o método de Sychev (1998).

Componente	massa (mg/ml)	Padrão (mg/ml)	Tempo de retenção (min)	Area S1	Area S2	Coeficiente de correlação Ki (médio)
Ácido oléico	11,8	2,5	46,7	580,9	611,2	1,11
Ácido láurico	11,3	2,5	18,9	550,9	554,9	1,14
Ácido palmítico	11,3	2,5	37,6	531,8	562,3	1,16
Ácido linoléico	12,3	2,5	48,8	571,0	576,0	1,20
Ácido esteárico	10,2	2,5	45,6	514,8	527,4	1,09
Laurato de etila	8,7	2,5	4,9	426,8	427,4	1,13
Oleato de etila	12,3	2,5	18,6	651,7	657,3	1,03
Linoleato de etila	8,4	2,5	20,6	441,3	436,1	1,04
Palmitato de etila	10,4	2,5	11,3	546,2	549,6	1,05
Estearato de etila	9,1	2,5	17,8	495,5	486,7	1,01

Tabela 26. Caracterização da mistura comercial de ácidos graxos (ácido oléico technical grade 90%, Sigma-Aldrich)

Principais componentes	Código	Area de resposta normalizada	%
Ác. Palmítico	C16:0	15,3	0,77
Ác. Esteárico	C18:0	45,8	2,30
Ác. Oléico	C18:1	1835,9	92,08
Ác. Linoléico	C18:2	86,6	4,34
Outros		10,2	0,51

A manutenção das condições livres de oxigênio *singlete*, fundamental para evitar a formação de compostos de oxidação, tais como: aldeídos, cetonas, epóxidos e alcoóis de cadeia pequena e voláteis mostrou-se necessária e eficazmente realizada com a manutenção de atmosfera inerte de argônio, uma vez que não foram identificados tais compostos nos cromatogramas avaliados, estando presentes

somente ésteres e ácidos graxos. De acordo com a Tabela 9 apresentada na seção 2.4 foram realizados 42 reações, totalizando aproximadamente 300 pontos experimentais e análises de CG. Na sequência serão apresentados alguns resultados experimentais para o principal componente, neste caso o ácido oléico, e a discussão será finalizada com a apresentação do ajuste do modelo (linhas descontínuas nos gráficos), principais parâmetros obtidos para alguns experimentos e a energia de ativação. Deve-se ressaltar que ambos os modelos apresentados foram capazes de prever as conversões de todos os componentes majoritários.

As Figuras 18-23 mostram a influência do excesso dos álcoois (MR) e quantidade de catalisador nas conversões do ácido oléico.

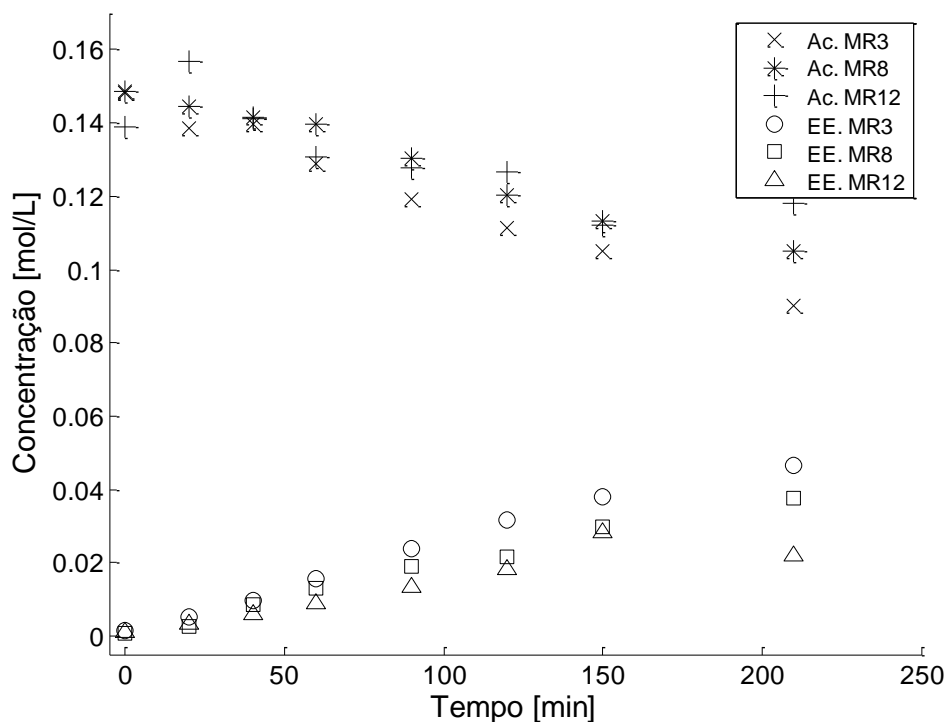


Figura 18. Etanólise do ácido oléico a 135 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= ésteres).

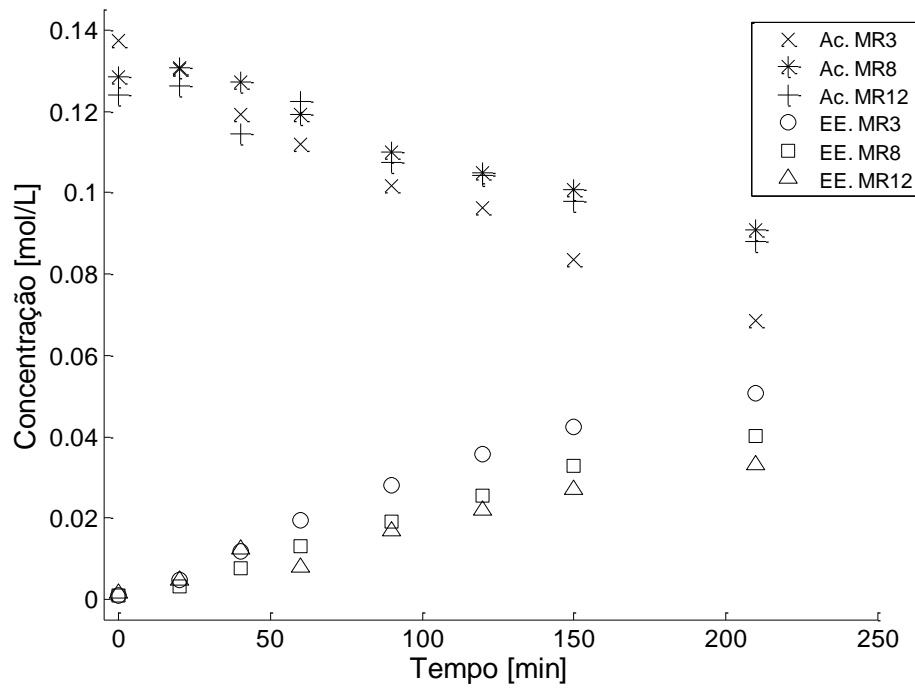


Figura 19. Etanólise do ácido oléico a 135 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).

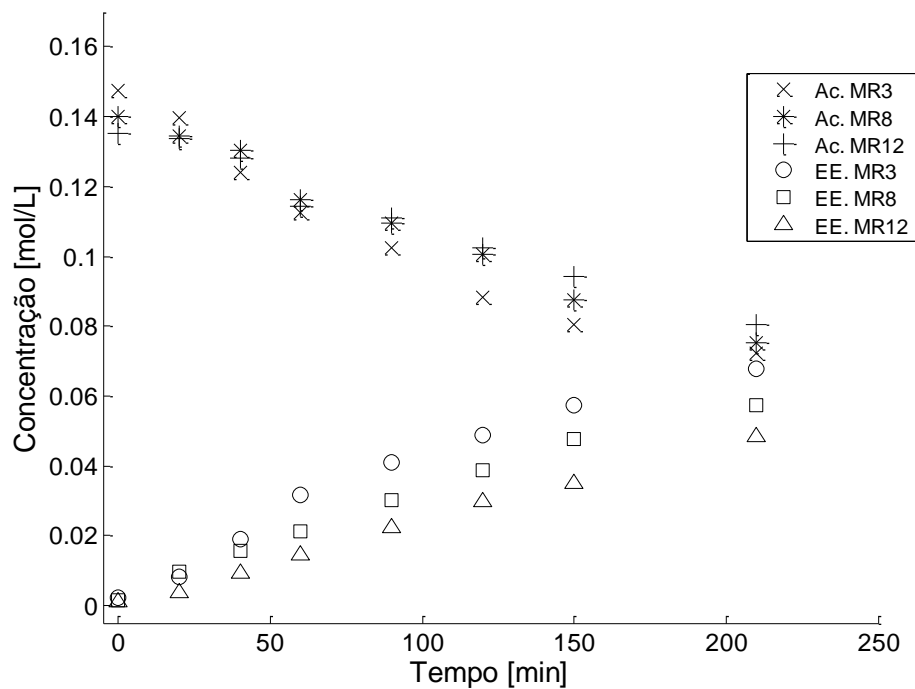


Figura 20. Etanólise do ácido oléico a 150 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esteres).

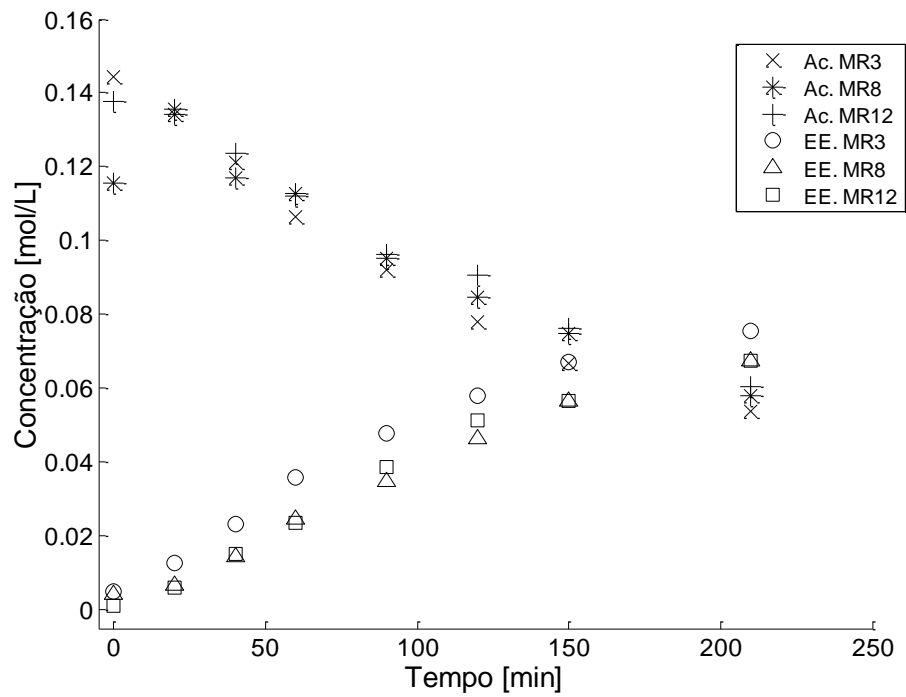


Figura 21. Etanólise do ácido oléico a 150 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esterés).

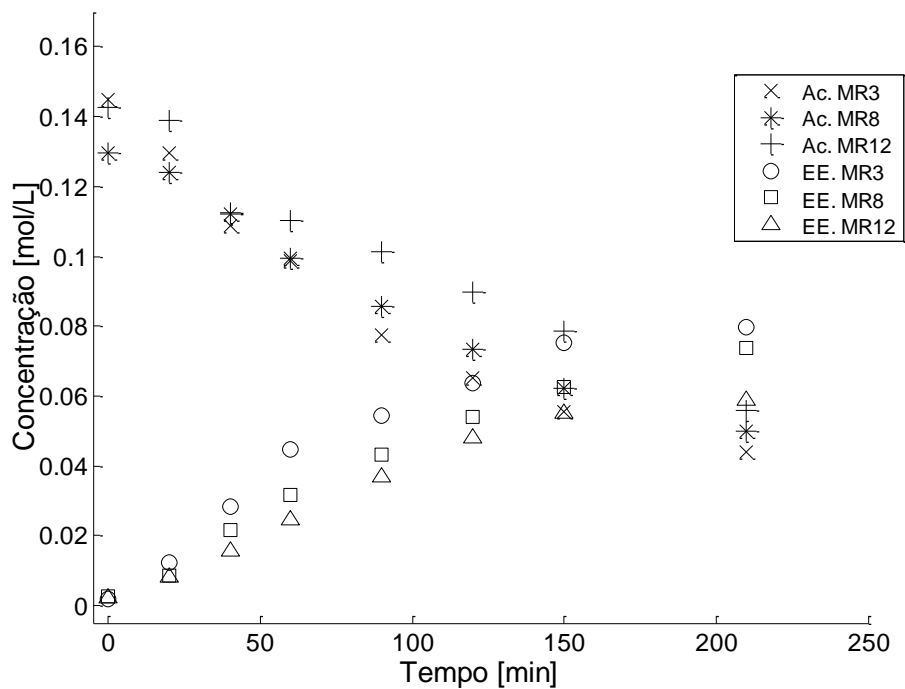


Figura 22. Etanólise do ácido oléico a 165 °C e 0,7% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esterés).

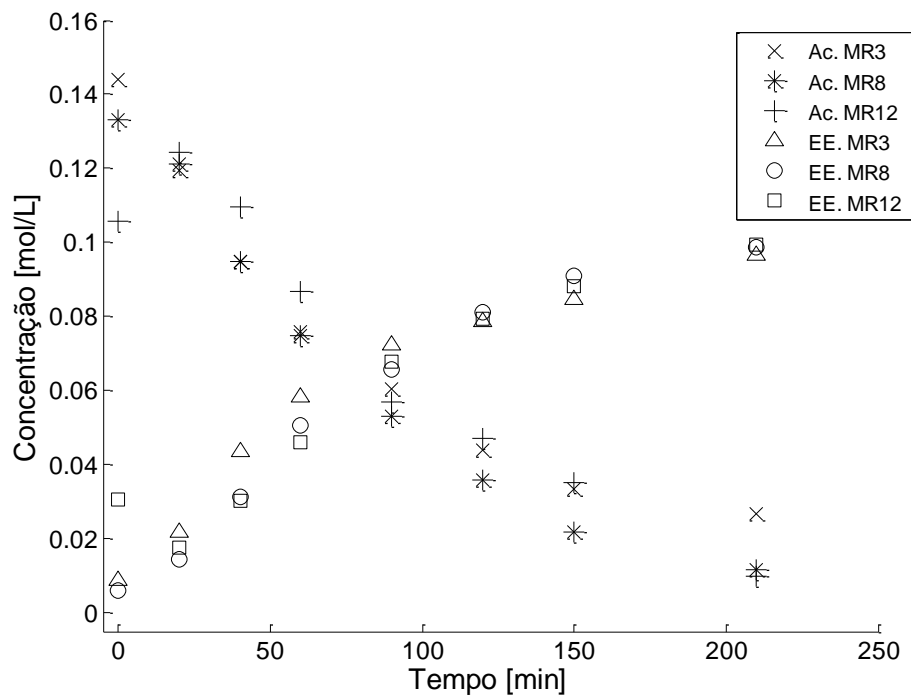


Figura 23. Etanolise do ácido oléico a 165 °C e 5% de LZ em diferentes RM (na legenda como MR, Ac. = ácido oléico, EE= esterés).

De acordo com os dados de concentração dos ácidos graxos e esterés apresentados pelas Figuras 18-23, é possível visualizar o cruzamento dos pontos experimentais à medida que a temperatura e quantidade de catalisador são elevados. Este comportamento mostra que a atividade catalítica é função direta da quantidade de catalisador e da temperatura. Os resultados de conversão são significativamente maiores com 5% de LZ. Além disso, também é possível evidenciar a existência de uma barreira de ativação catalítica. Esta barreira está relacionada com a desestruturação e fusão das cadeias lamelares e a formação de *clusters* no interior do meio de reação (BARMAN, VASUDEVAN, 2006). Os resultados também indicam que acima de 150 °C a atividade catalítica já é plena e a fusão do catalisador no meio de reação é um fator chave para explicar as elevadas conversões.

A Figura 24 apresenta os resultados de conversão experimentais, em percentuais, para o ácido oléico (majoritário insaturado) e esteárico (majoritário saturado). As conversões são muito semelhantes e, do ponto de vista da modelagem, praticamente iguais. Este comportamento indica que o fenômeno da

adsorção nos sítios catalíticos não é seletivo com relação ao tipo de ácidos graxos ou a presença de ligação dupla. Os valores de conversão são consideravelmente elevados, na ordem de 94%, e nota-se que o patamar de equilíbrio químico é atingido em menos de 200 minutos já com um tempo inferior a 2 h de reação, as conversões são da ordem de 90%.

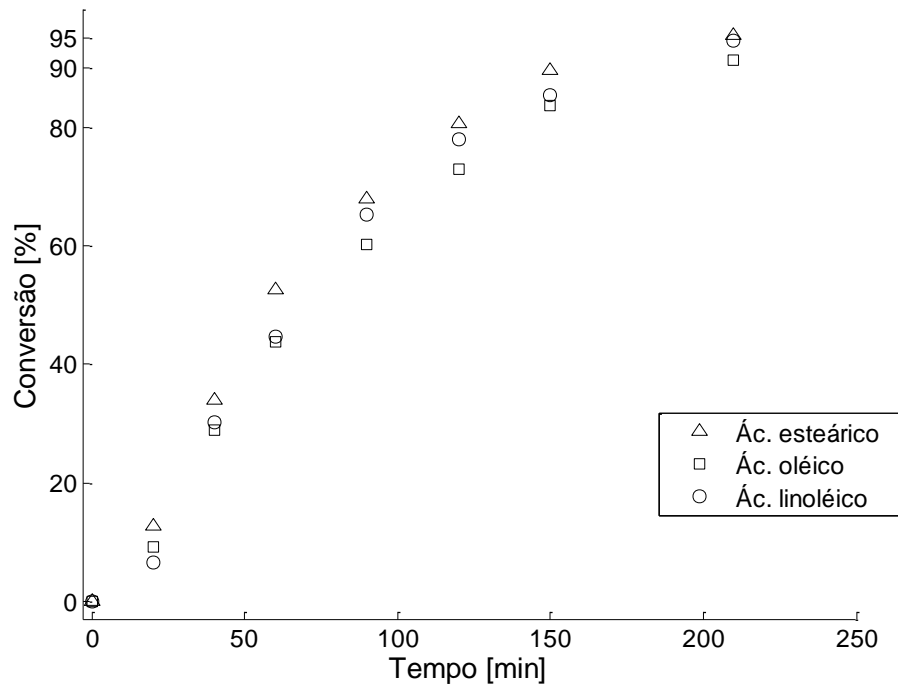


Figura 24. Conversão dos principais ácidos graxos em relação ao tempo de reação (165 °C, RM 8:1, 5% LZ).

O próximo conjunto de figuras (Figuras 25 e 26) apresentam os resultados experimentais obtidos para a hexanólise e butanólise dos ácidos graxos (parte A para 1-hexanol e parte B para o 1-butanol). Novamente, serão apresentados os resultados com o componente majoritário da mistura, considerando-se que os componentes secundários atingem os mesmos patamares de conversão e a função que relaciona o tempo e a conversão segue a mesma tendência. Estes experimentos foram realizados com a quantidade de catalisador fixada em 5% m/m, uma vez que os melhores resultados de conversão foram obtidos nesta condição. As conversões na temperatura de 135 °C para a butanólise não foram realizadas pois

os melhores resultados com etanol foram obtidos com 150 e 165 °C e para a hexanólise esta condição não foi testada em função do cronograma da tese.

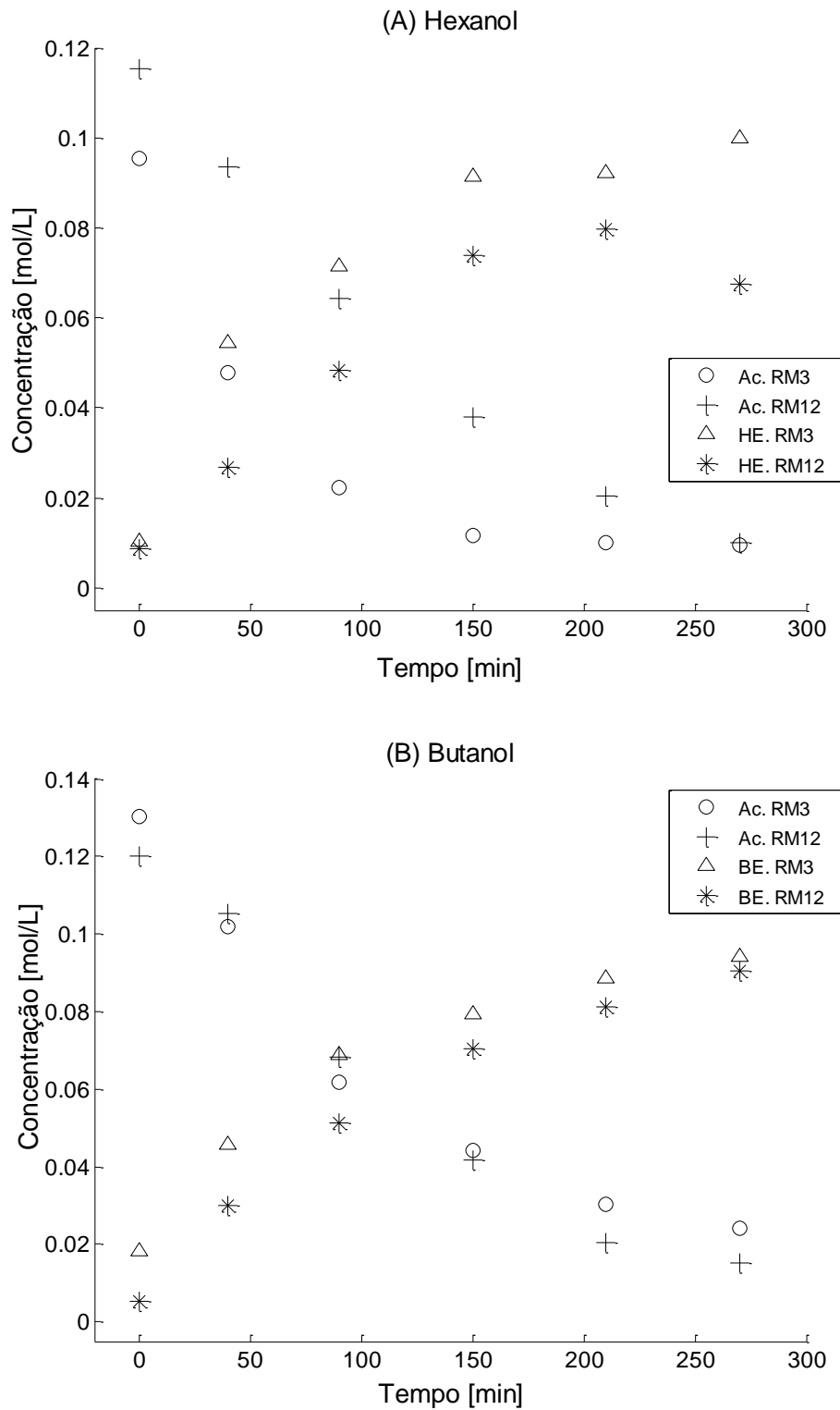


Figura 25. Esterificação do ácido oléico com 5% m/m de EZ em diferentes razões molares (RM) a 150 °C (A) hexanol and (B) butanol (na legenda, Ac. abrevia ácido oléico, HE e BE são os respectivos ésteres de produzidos à partir destes alcoóis).

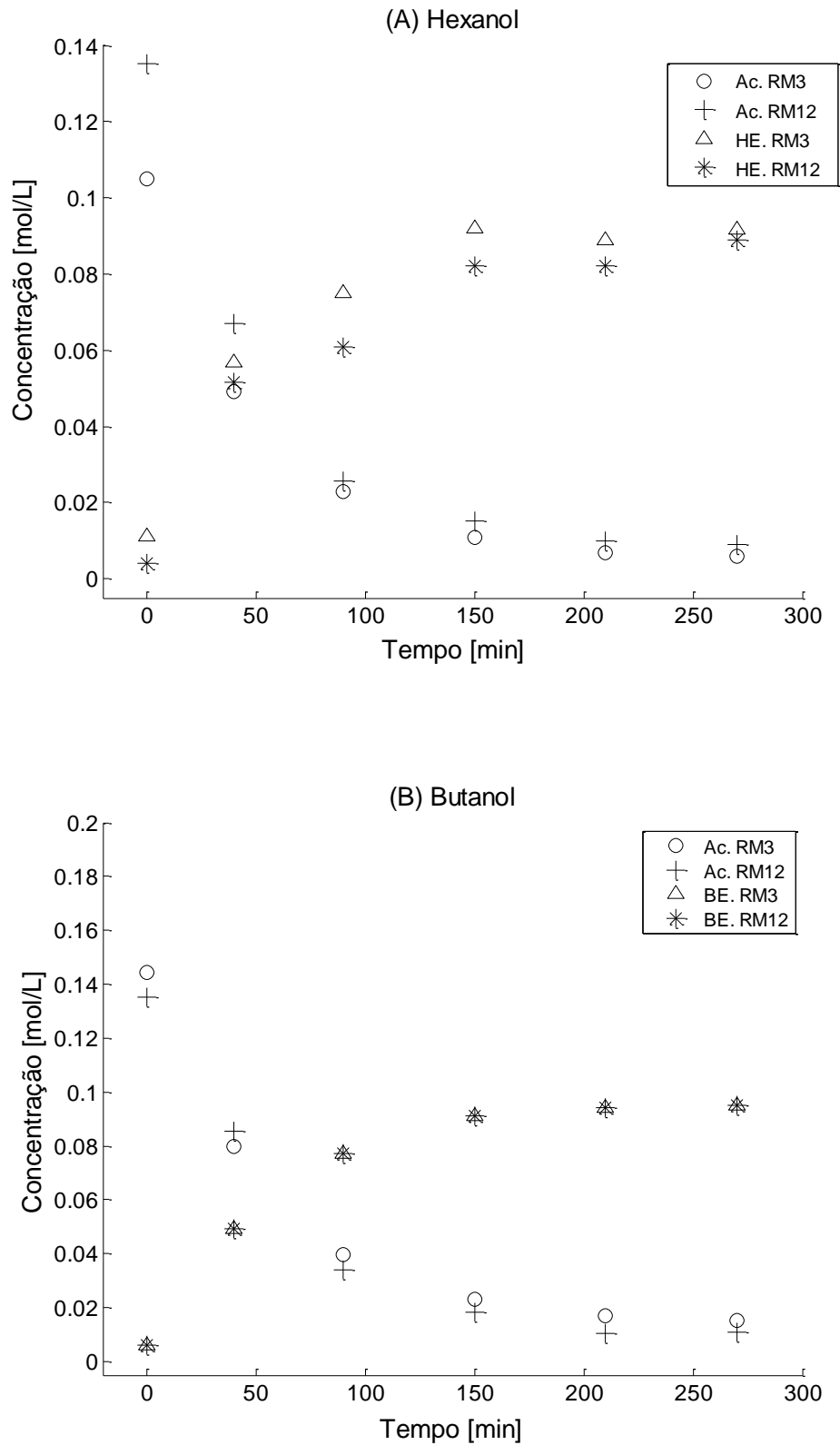


Figura 26. Esterificação do ácido oléico com 5% m/m de EZ em diferentes razões molares a 165 °C (A) hexanol and (B) butanol (na legenda, Ac. abrevia ácido oléico, HE e BE são os respectivos ésteres de produzidos à partir destes alcoóis).

Os dados nas Figuras 25 e 26 revelam que um aumento na temperatura também leva a um aumento nas conversões para ambos os alcoóis e este resultado está de acordo com o que foi relatado por diversos autores (BASSAN et al., 2013; LACAZE-DUFAURE, MOULOINGUI, 2000; PETERS et al., 2006). Para a butanolise, a razão molar, dentro da amplitude estudada, não exerce um papel significativo nas conversões. Entretanto, para a hexanolise a 150 °C as conversões são um pouco maiores com a RM 3:1. Muito provavelmente, o fenômeno observado é pontual e devido ao efeito antagônico da diluição. Além disso, o estudo de formação de fases e emulsões são necessários para elucidar os fatos.

A reprodutibilidade dos experimentos foi avaliada randomicamente em determinados pontos cinéticos. As Figuras 27 e 28 mostram os gráficos das barras de erro obtidos a partir da triplicata dos experimentos cinéticos de número 06 (etanol, 150 °C, RM 8:1 e 0,7% m/m de LZ) e número 34B (1-butanol, 150 °C, MR 3:1 e 5% m/m de EZ).

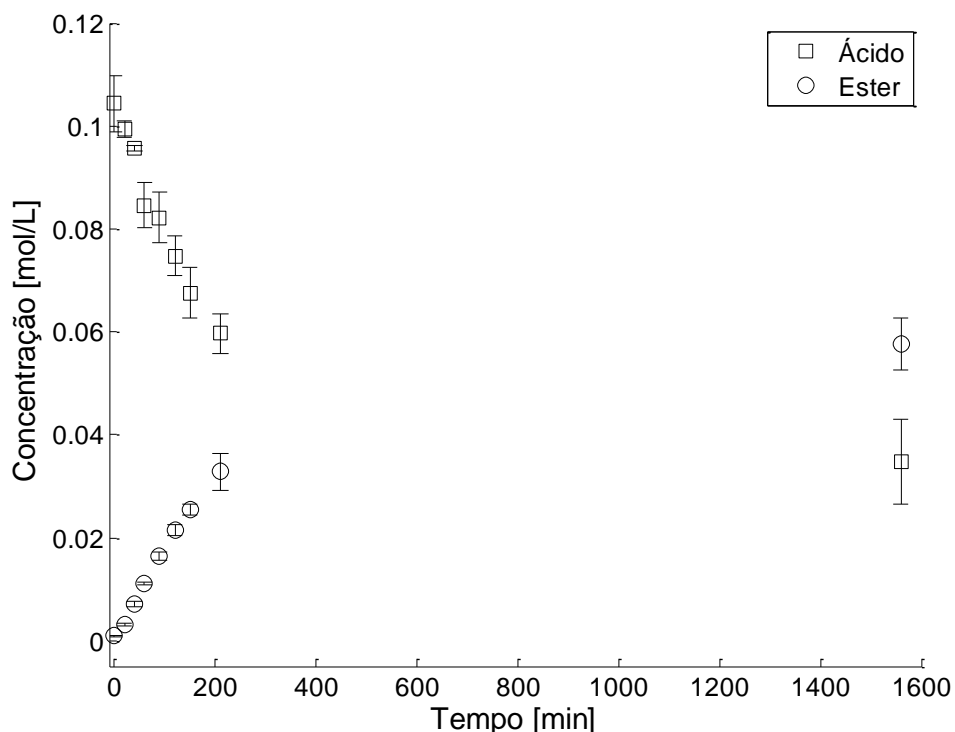


Figura 27. Triplicata do ponto cinético com etanol a 150°C, RM 8:1 e 0,7% m/m de LZ.

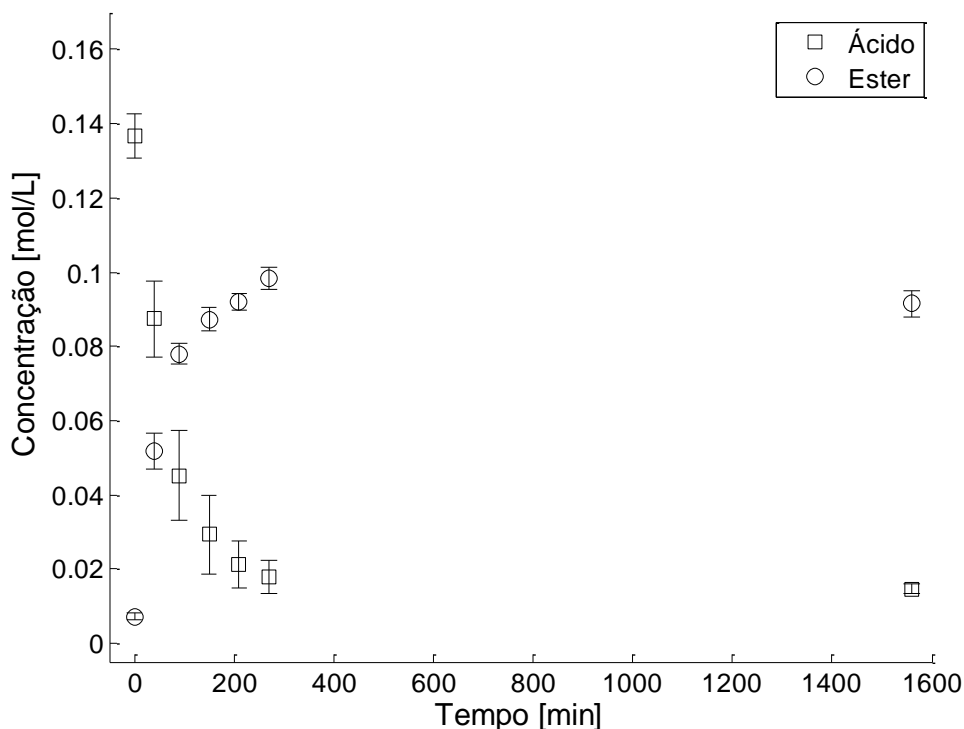


Figura 28. Triplicata do ponto cinético com 1-butanol a 150 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ.

A avaliação dos ganhos catalíticos foi feita experimentalmente comparando-se a reação catalisada e os brancos de reação nas mesmas condições para todos os alcoóis. A mesma condição cinética foi testada com LZ e EZ nos experimentos com etanol. A Figura 29 ilustra esta comparação. Através desta figura fica evidente que ambos os catalisadores possuem elevada eficiência catalítica, constatando-se que o estearato de zinco comercial teve maior influência no meio de reação. Este resultado não era esperado, uma vez que quantidades idênticas em massa de LZ possuem maior número de mols de espécies metálicas por grama e, conseqüentemente mais sítios catalíticos disponíveis quando comparados ao EZ. Contudo, a solubilidade no meio de reação figura-se como um fator chave e possivelmente a composição graxa do EZ favorece a atividade catalítica devido as propriedades surfactantes (Di SERIO et. al, 2005). Observa-se a partir da Figura 30, que compara os brancos de reação e a catalisada pelos carboxilatos, que o ganho nas conversões é considerável, em especial, se estes ganhos forem comparados na escala de tempo e não somente na de concentração.

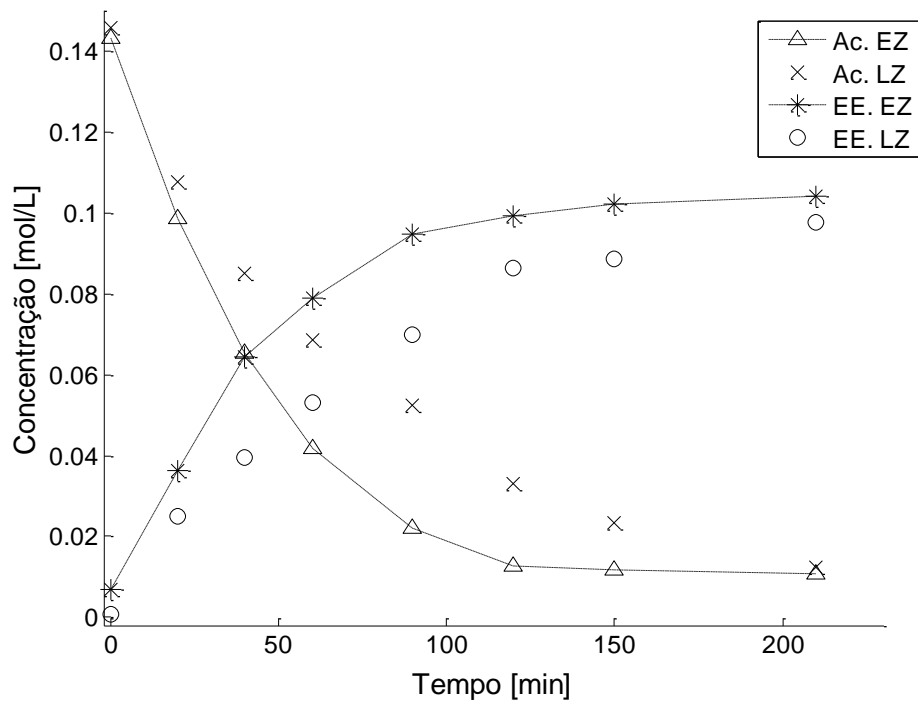


Figura 29. Comparativo entre a reação catalisada por LZ e EZ nas condições de 165°C MR 8 e 5% de catalisadores.

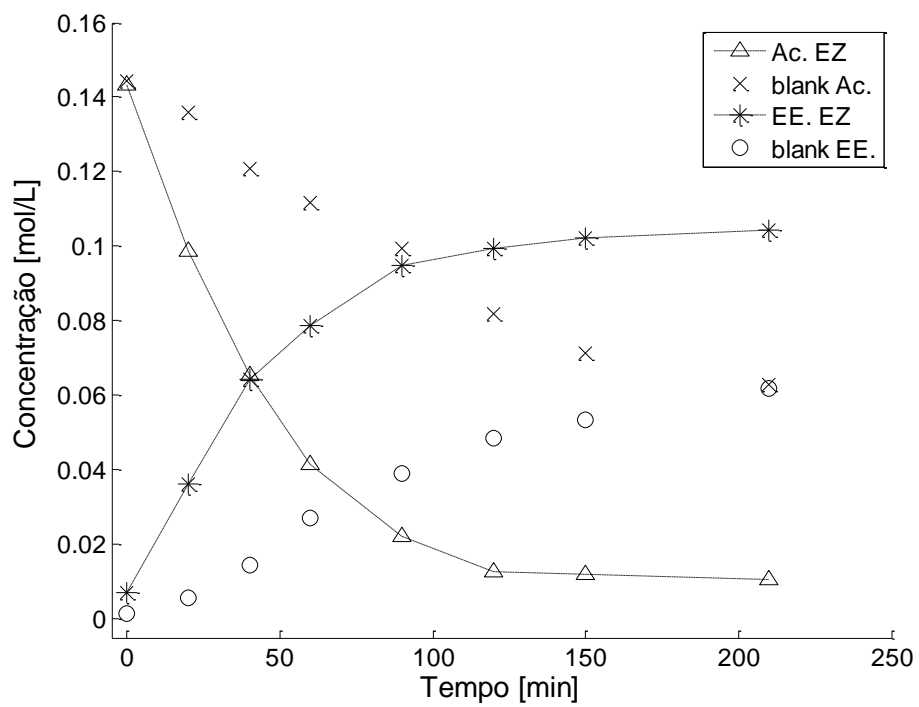


Figura 30. Comparativo entre a reação catalisada por LZ e branco catalítico nas condições de 165 °C e 5% de EZ.

Ainda que os dados apresentados sejam experimentais, nota-se uma curva característica de uma reação de primeira ordem sendo exibida pelo gráfico da Figura 30.

A esterificação com 1-butanol e n-hexanol também foram confrontadas com os brancos de reação nas mesmas condições (RM 12:1, 165 °C e 5% EZ). Os resultados experimentais são apresentados pelas Figuras 31 e 32. A influência do catalisador é notável com estes alcoóis, especialmente durante os primeiros minutos de reação, ganhos catalíticos de até 41% foram obtidos. A comparação entre os diferentes tipos de alcoóis também foi realizada e os dados são apresentados pela Figura 33. Como pode ser visto, a influência do catalisador é mais pronunciada quando utilizados os alcoóis de cadeia longa e aumentado do etanol para o hexanol. Uma explicação razoável para este fenômeno está fundamentada no caráter oleofílico do catalisador que possui longas cadeias hidrofóbicas formadas por ácidos graxos que são mais suscetíveis a moléculas não polares facilitando a difusão destas para o sítio catalítico. Além disto, o caráter tensoativo deste catalisador pode estar positivamente influenciando o meio de reação (MACIERZANKA, SZELAG, 2004; DI SERIO et. al, 2005).

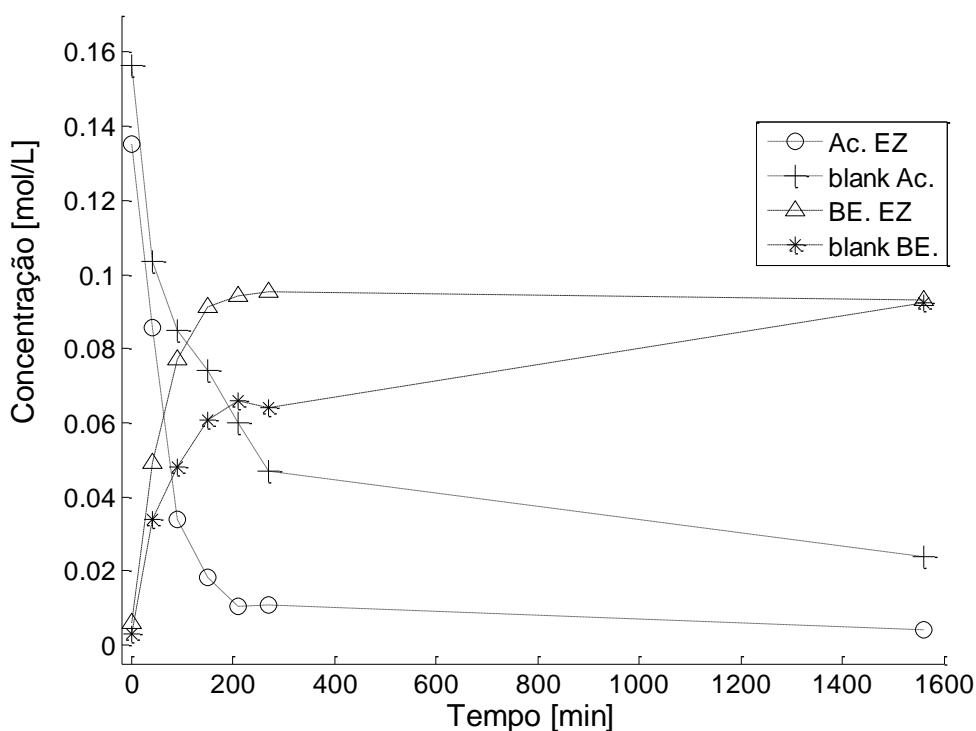


Figura 31. Comparativo entre os brancos da reação com 1-butanol/ácido oléico e catalisada por 5% m/m de EZ (165 °C e RM 12:1).

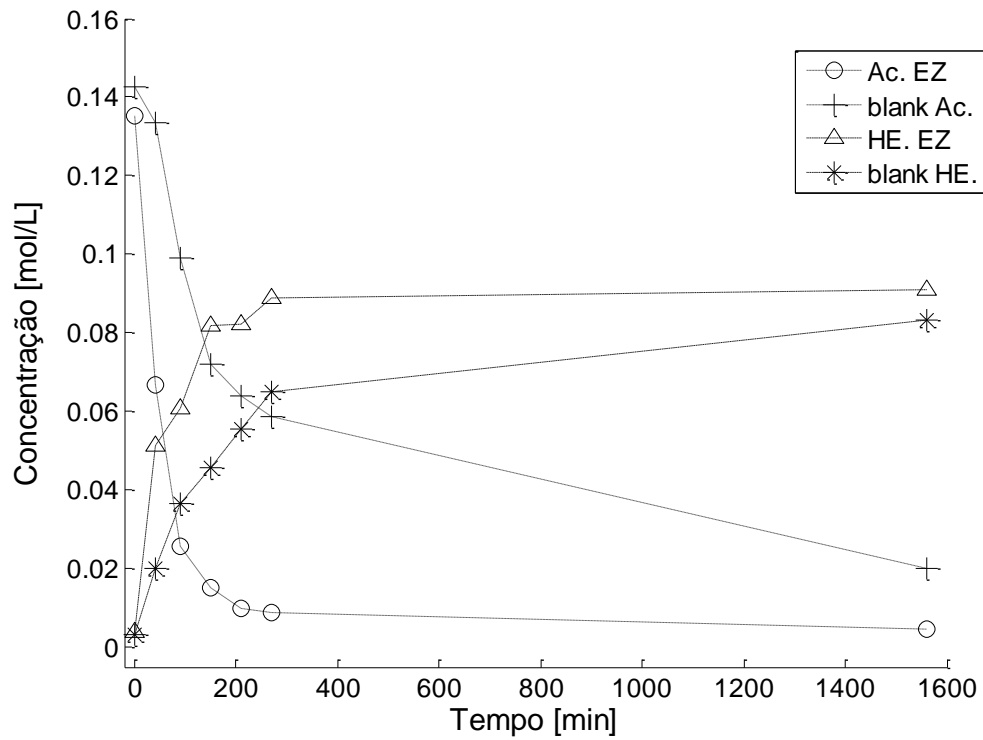


Figura 32. Comparativo entre os brancos da reação com n-hexanol/ácido oléico e catalisada por 5% m/m de EZ (165 °C and RM 12:1).

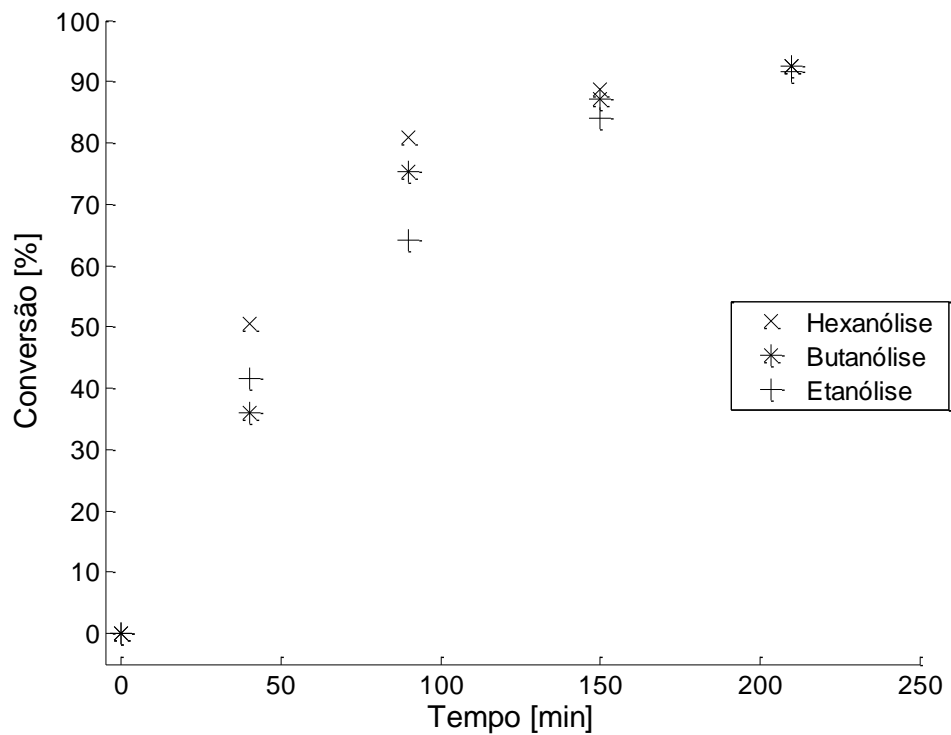


Figura 33. Comparativo da esterificação com diferentes alcoóis: (x) n-hexanol, (*) 1-butanol and (+) etanol nas mesmas condições (165 °C, RM 12:1 e 5% de EZ).

3.7. Modelagem cinética da mistura comercial de ácidos graxos com etanol

A partir da compilação dos dados obtidos por CG, com a concentração de todos os ésteres e ácidos graxos presentes na mistura oléica, alimentou-se o modelo simplificado (Eq. 40) e iniciaram-se as rotinas de busca unidimensional do mínimo da função objetivo. Alguns testes iterativos foram feitos com o modelo considerando-se a adsorção de todos os ácidos graxos, porém, os resultados estatísticos dos parâmetros não foram satisfatórios, os intervalos de confiança tornam-se muito amplos e o parâmetro passou a não ter significado químico. Desta forma, os ajustes de curva que serão apresentados nas Figuras 34-37 (parte A para binário ácido oléico/oleato de etila e parte B para os ácidos linoléico, esteárico e respectivos esterres) trazem os resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas), para os compostos primários (oleato de etila e ácido oléico) e para os demais compostos secundários exceto o binário palmitato de etila/ácido palmítico (cujas concentrações na mistura é menor que 0,8%). De uma forma abrangente, o modelo foi capaz de prever todas as conversões nas diversas condições de reação (razão molar, quantidade de catalisador e temperatura). A precisão do modelo foi notável para o composto principal e apresentou uma excelente correlação para com os compostos secundários. Os parâmetros gerados a partir do modelo possuem intervalo de confiança dentro de 95%, o que endossa que estes parâmetros são realísticos e podem representar os fenômenos físico-químicos envolvidos. O balanço de massa inserido no modelo também foi capaz de prever a taxa de substituição do ácido graxo da estrutura do catalisador. Resultados semelhantes foram relatados por Reinoso et al. (2012).

A Figura 38 apresenta os resultados para esterificação da mistura graxa quando utilizado o catalisador comercial. De acordo com este experimento, nota-se que o modelo é capaz de prever com precisão a conversão do composto majoritário e a taxa de consumo dos ácidos graxos secundários (parte B). Ainda pela Figura 40 (parte B), nota-se que o modelo não se ajusta perfeitamente aos dados experimentais de concentração dos respectivos esterres. Este fato é atribuído à composição do catalisador que possui na sua estrutura tanto os ácidos palmítico e esteárico, o que contribuiu para o aumento do grau de complexidade do sistema. Contudo, os resultados são satisfatórios e do ponto de vista da engenharia (entre

90% e 95%), pode-se afirmar que o modelo é capaz de prever todas as conversões envolvidas.

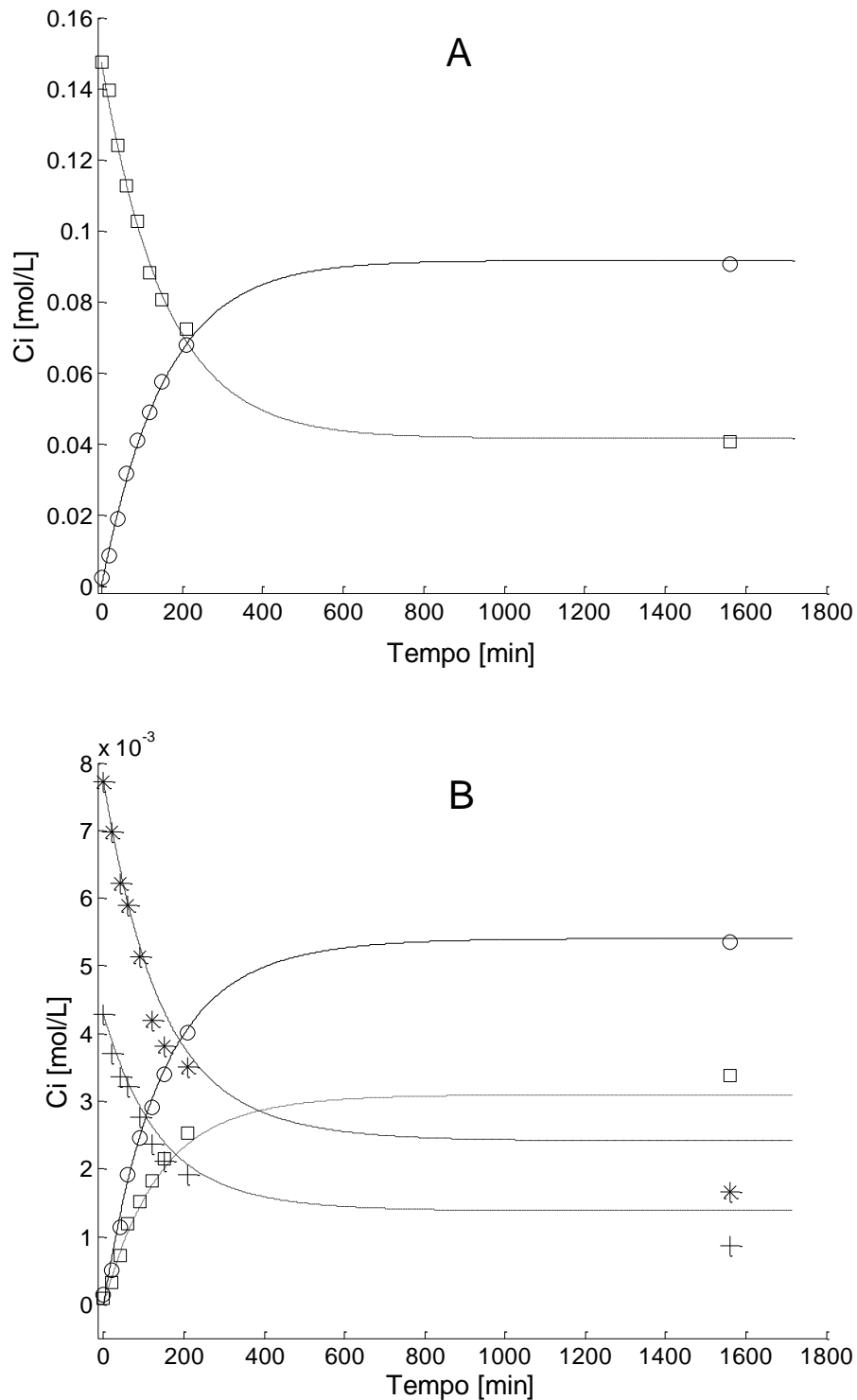


Figura 34. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 150 °C, RM 3:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontinúas)

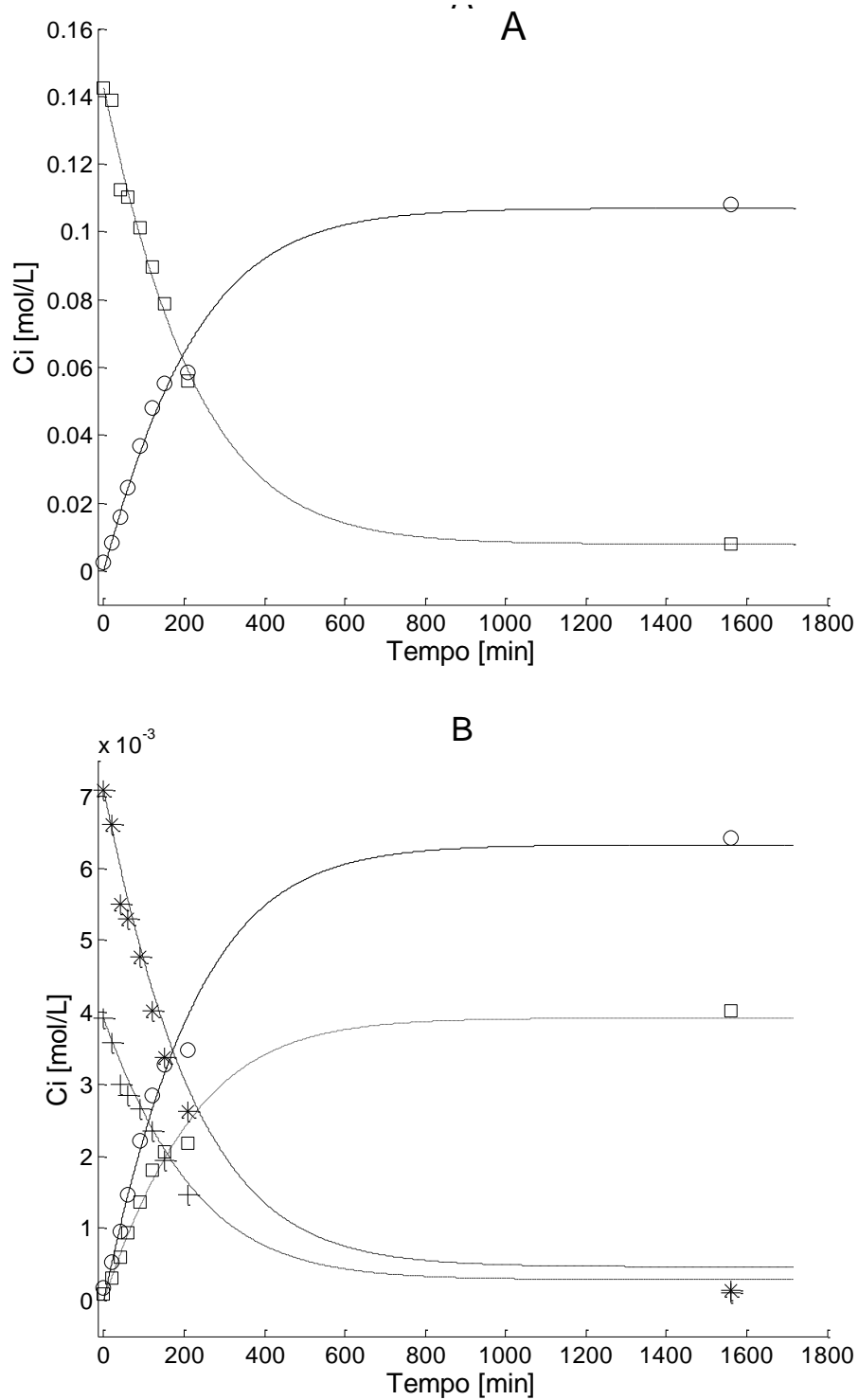


Figura 35. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 12:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas)

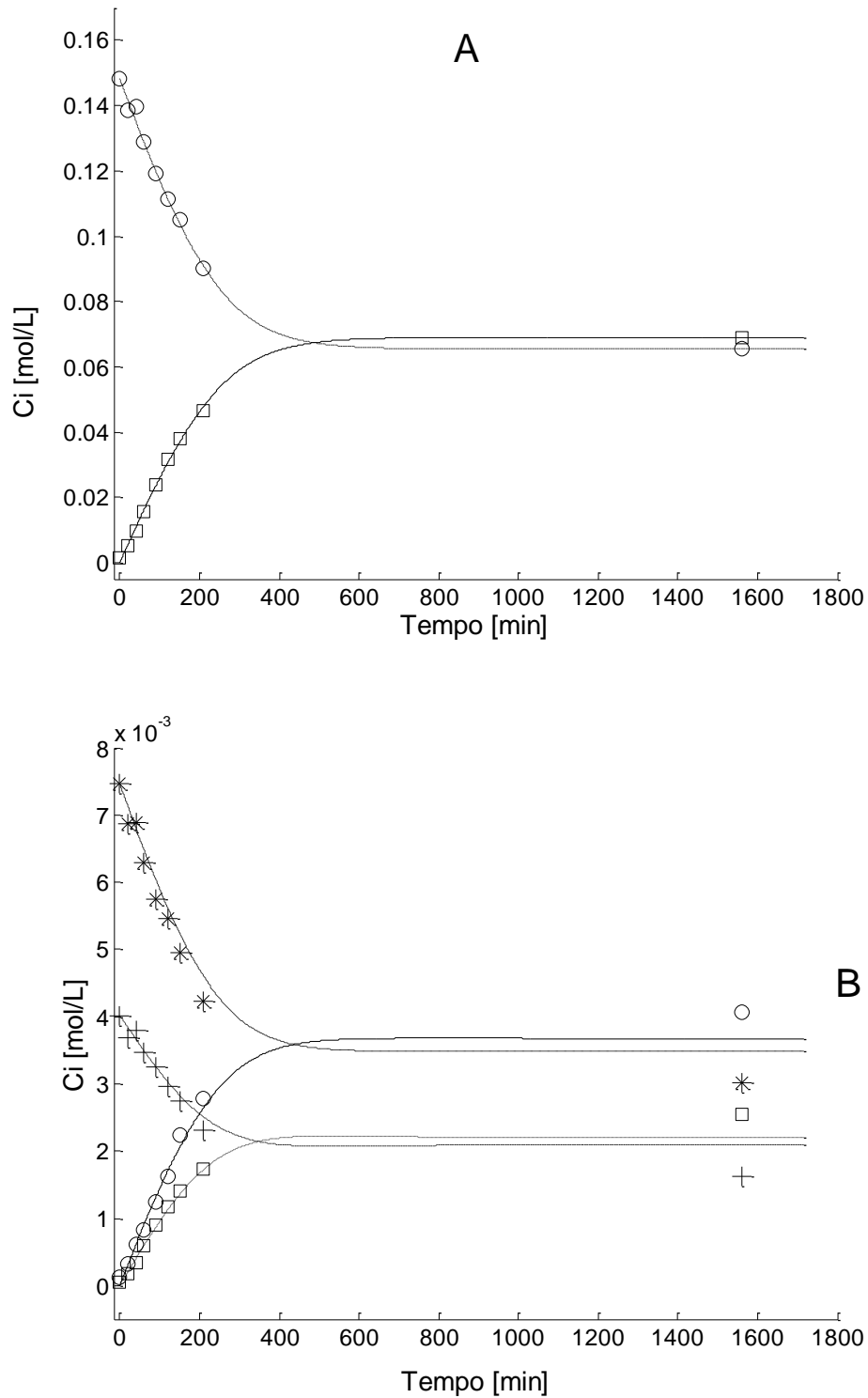


Figura 36. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 135 °C, RM 3:1 e 0,7% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

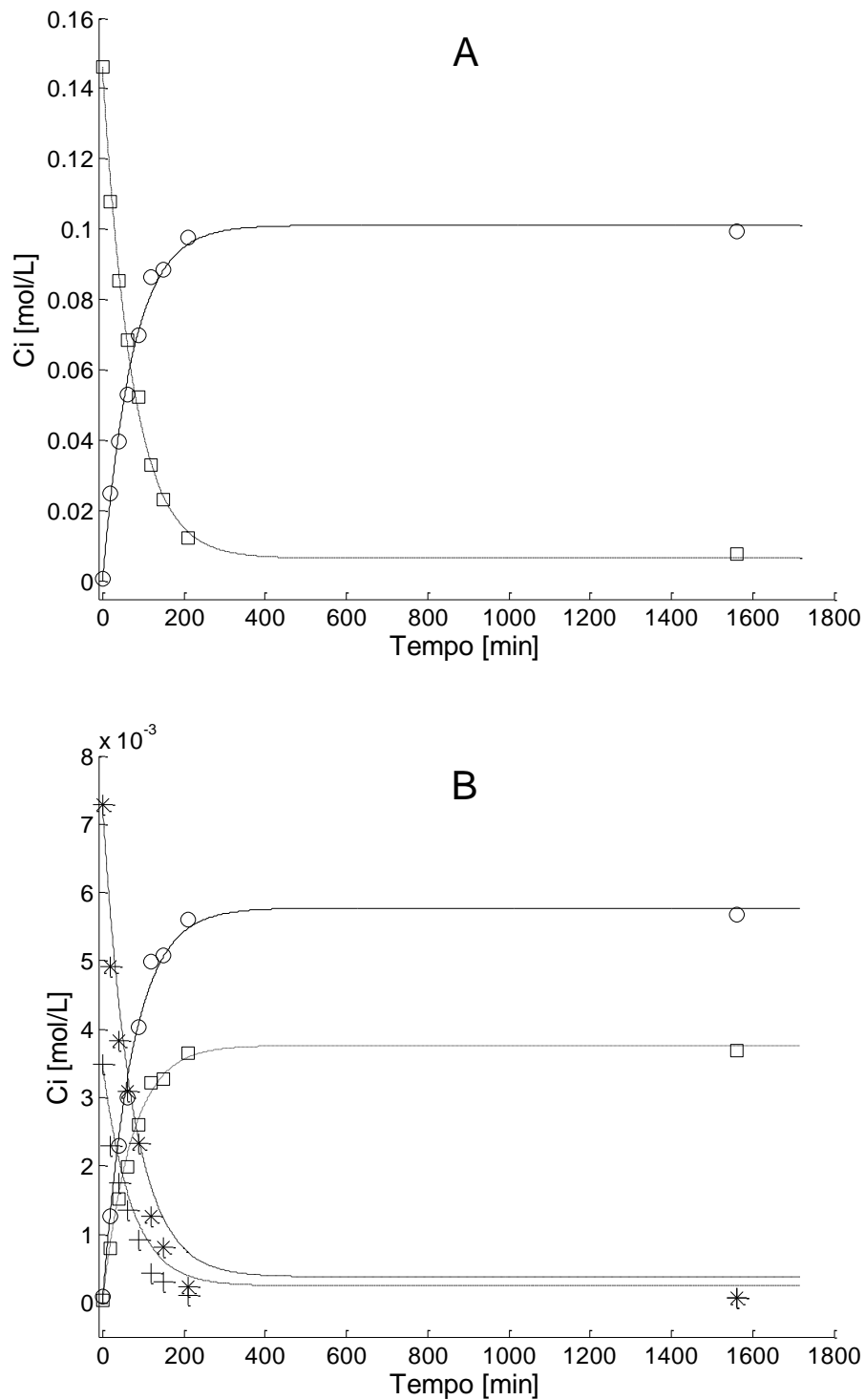


Figura 37. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 8:1 e 5% m/m de LZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

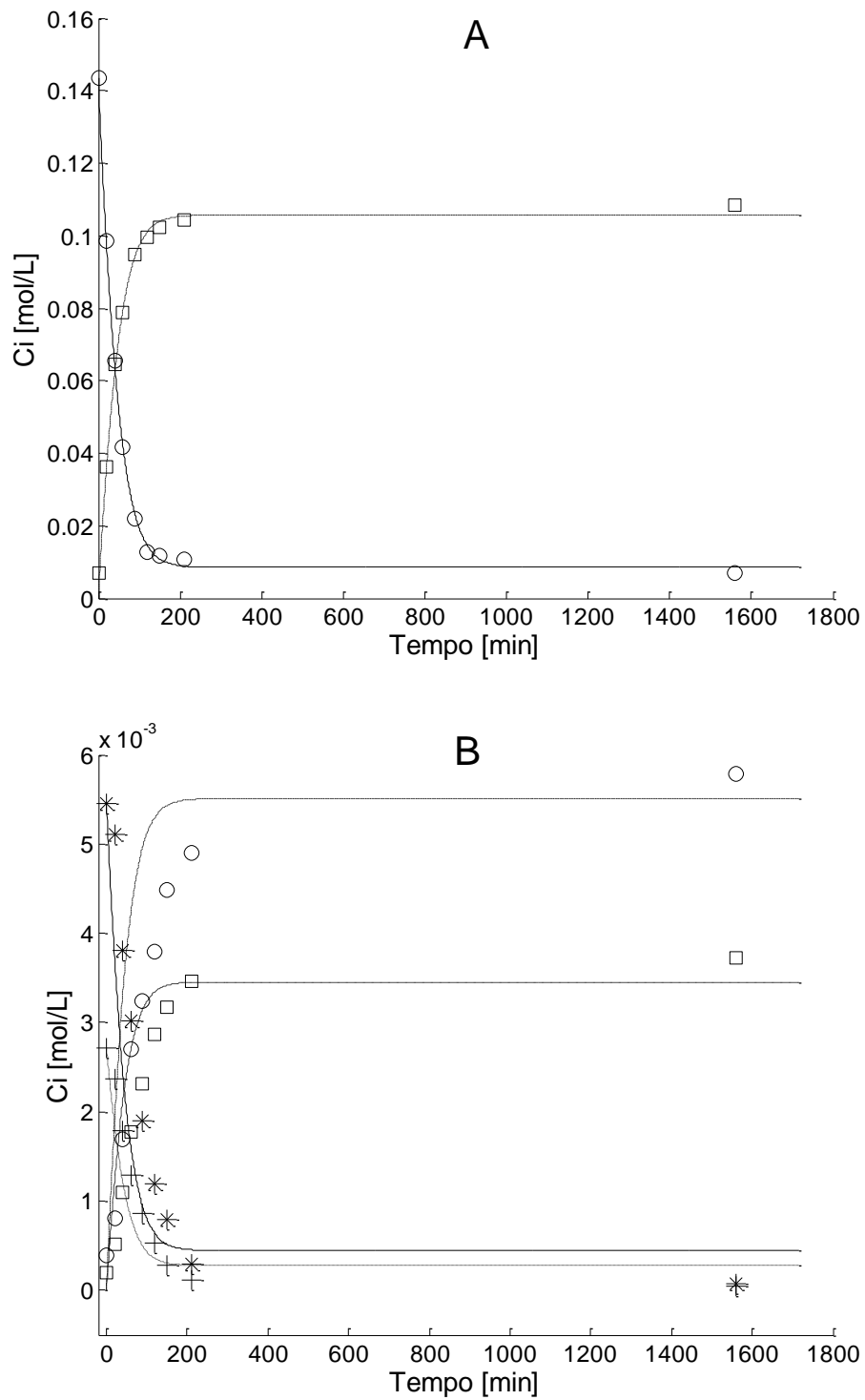


Figura 38. Esterificação dos ácidos graxos com etanol a 165 °C, RM 8:1 e 5 % m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de etila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (o) Linoleato de etila; (□) Estearato de etila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

3.8. Modelagem da mistura oléica com 1-butanol e 1-hexanol

Na sequência, serão apresentados os resultados obtidos com aplicação do modelo pseudo-homogêneo para a esterificação com 1-butanol e 1-hexanol. O modelo heterogêneo também foi testado com estes conjuntos de dados. No entanto, devido a desvios significativos dos dados experimentais e a obtenção de parâmetros cinéticos e de adsorção com valores química e estatisticamente não satisfatórios, o modelo pseudo-homogêneo foi aplicado para explicar o conjunto de dados.

As Figuras 39-41 apresentam o ajuste do modelo ao dados experimentais da butanolise e a hexanolise. Seguindo o disposto anteriormente, a parte (A) está relacionada aos compostos primários (ácido oléico, hexil e butil ésteres) e a parte (B) aos compostos minoritários (ácido linoléico e esteárico juntamente com seus respectivos ésteres).

Como pode ser observado pela Figura 39, o ajuste do modelo é excelente para os compostos primários (ácido oléico e oleato de butila), além disso, o modelo também é capaz de ajustar os compostos secundários com aceitável precisão. As Figuras 40 e 41, apresentam o ajuste do modelo nos extremos de temperatura adotados.

O próximo conjunto de figuras (Figuras 42 e 43), apresentam o ajuste do modelo pseudo-homogêneo na esterificação com 1-hexanol; as tendências apontadas anteriormente também se aplicam a este álcool de cadeia mais longa.

A Tabela 27 apresenta os parâmetros obtidos, a estatística envolvida (intervalos de confiança) e o grau de confiabilidade do modelo (R^2). Valores de R^2 próximos a 1 evidenciam que nenhum parâmetro significativo foi negligenciado na elaboração do modelo, que os resíduos gerados pela diferença entre dados experimentais e preditos são pequenos, e que o modelo proposto é o mais provável para explicar os fenômenos cinéticos envolvidos.

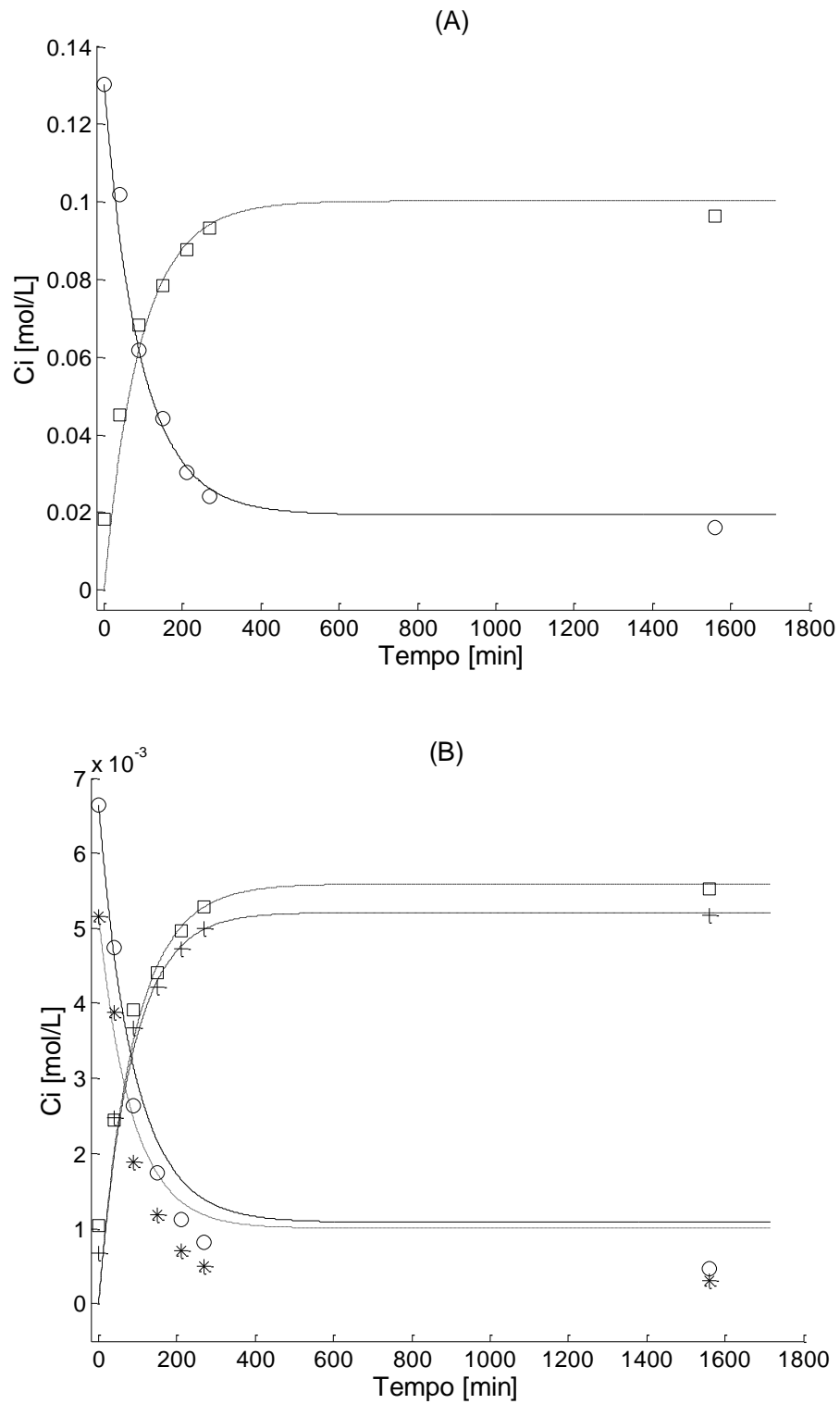


Figura 39. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 150 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

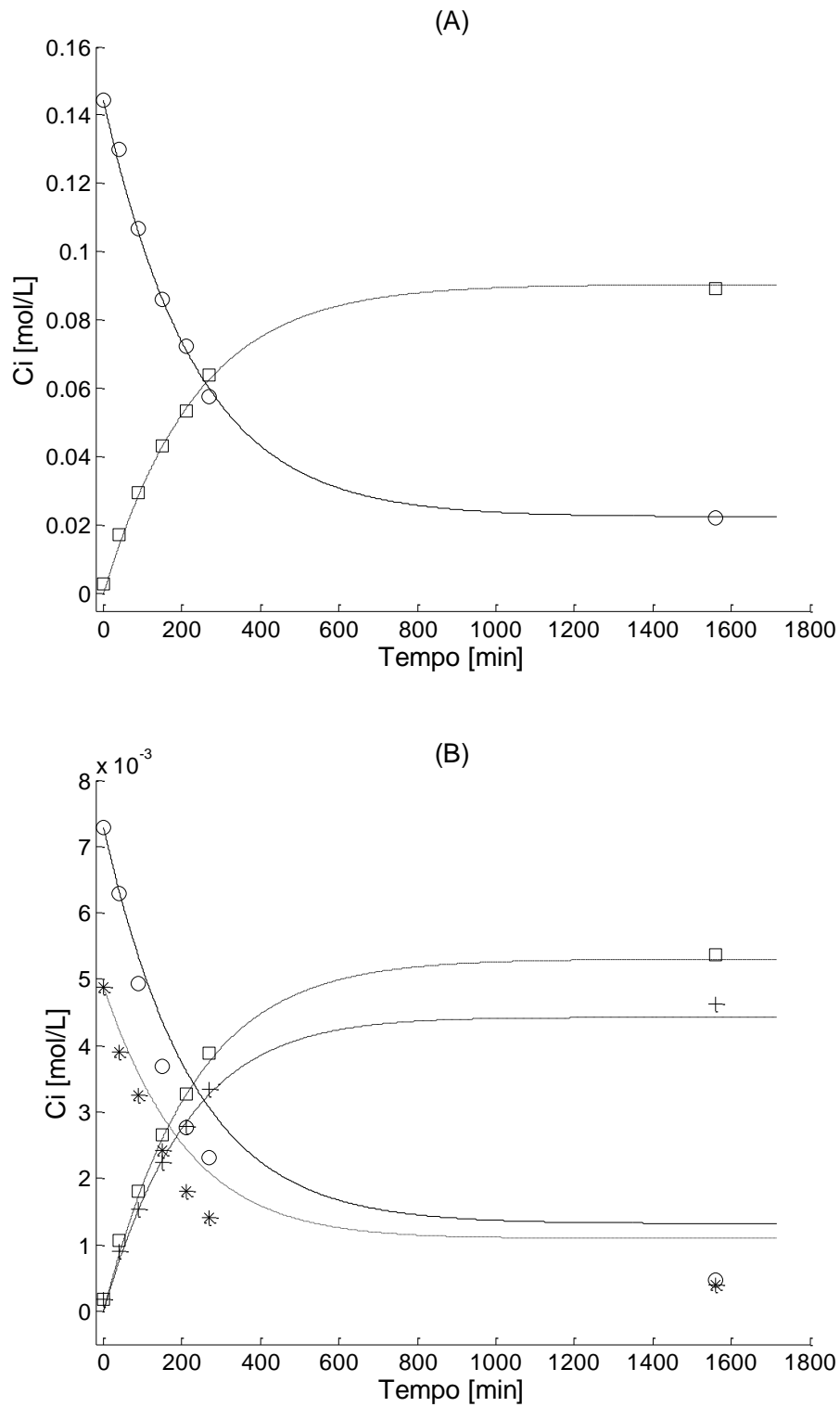


Figura 40. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 135 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

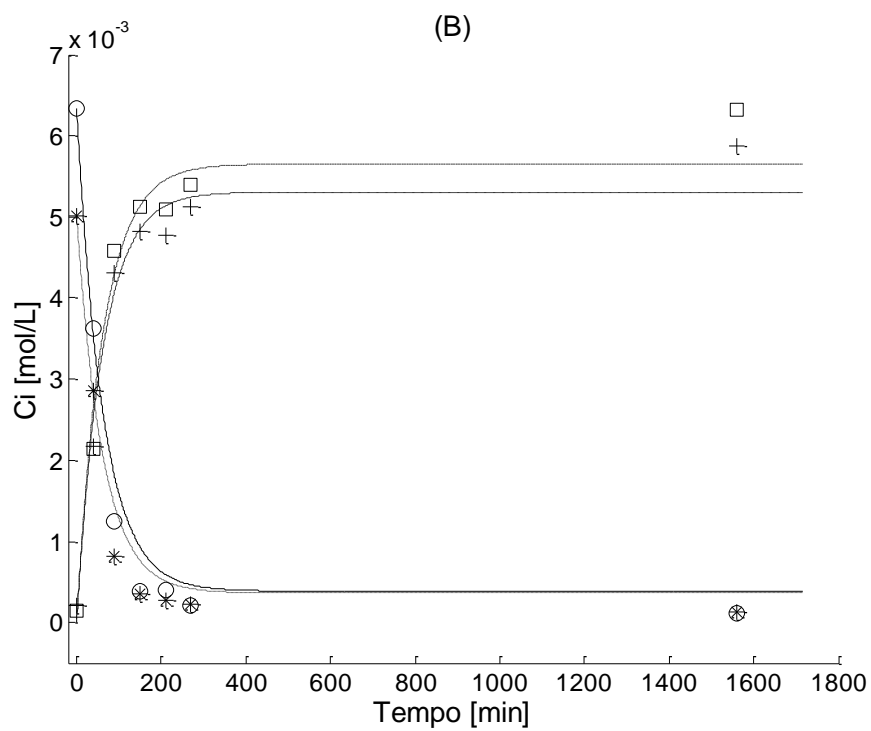
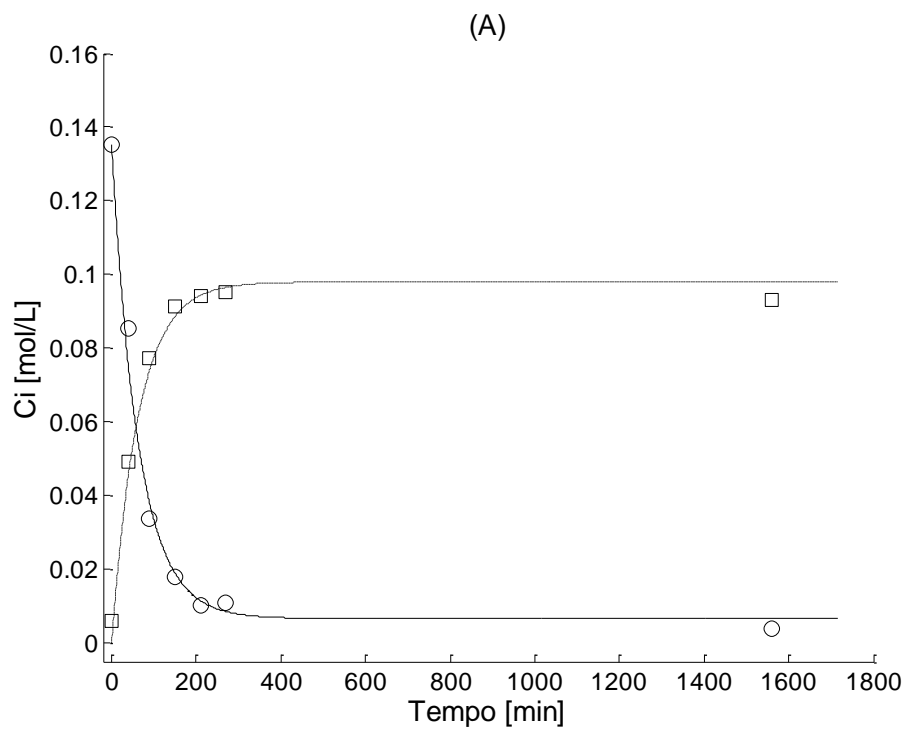


Figura 41. Esterificação dos ácidos graxos com 1-butanol a 165 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de butila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de butila; (□) Estearato de butila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontínuas).

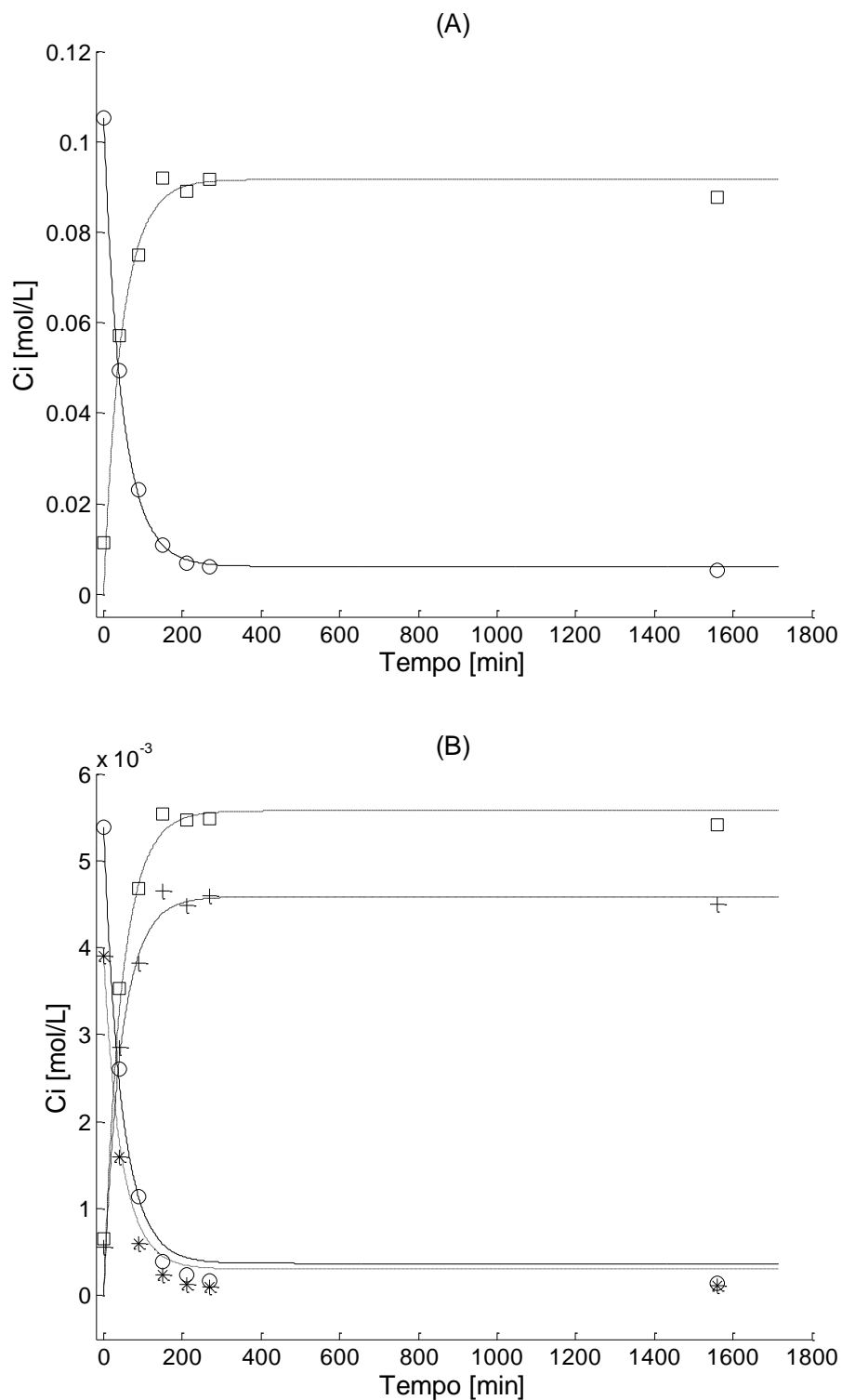


Figura 42. Esterificação dos ácidos graxos com n-hexanol a 165 °C, RM 3:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de hexila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de hexila; (□) Estearato de hexila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontinúas).

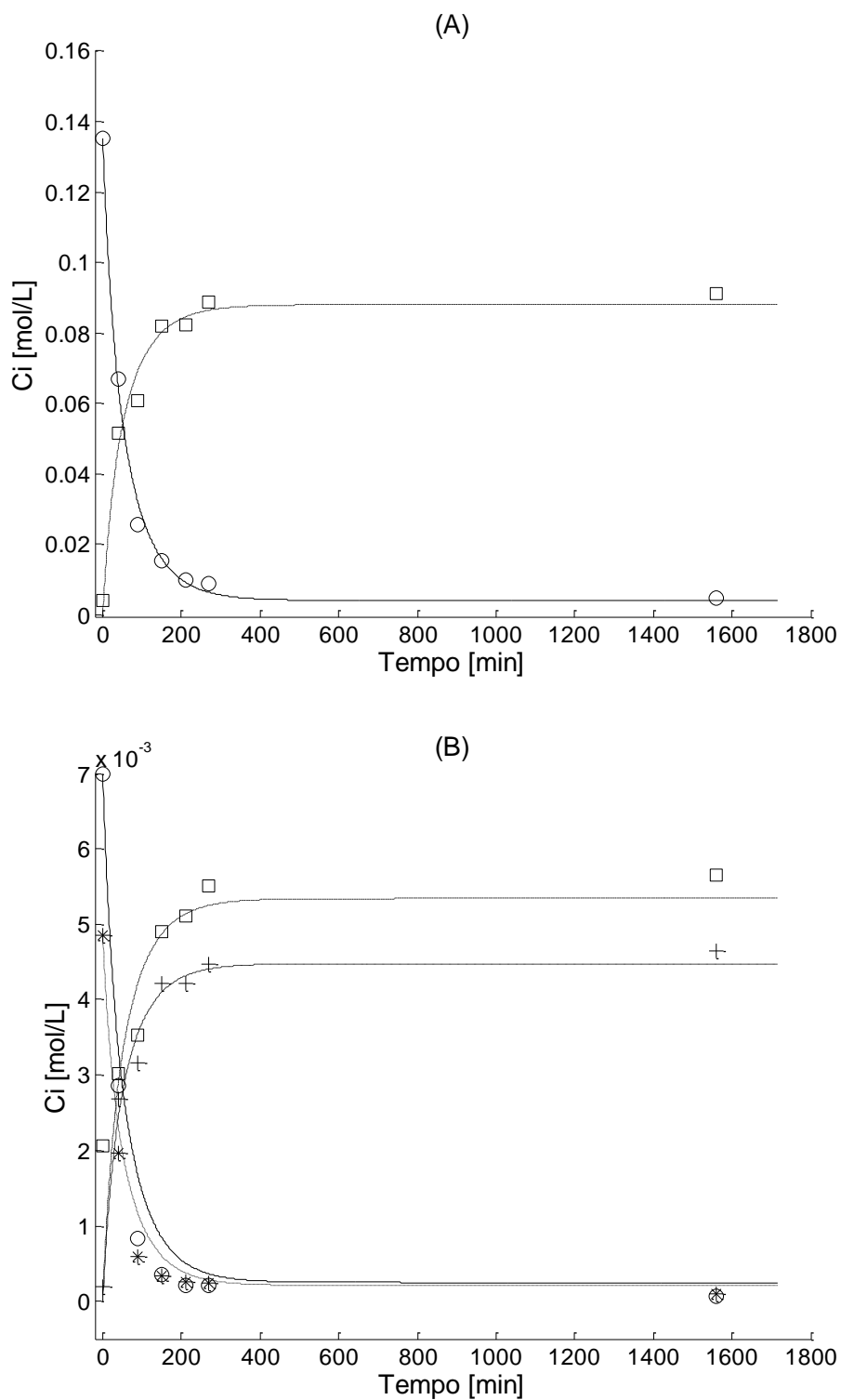


Figura 43. Esterificação dos ácidos graxos com n-hexanol a 150 °C, RM 12:1 e 5% m/m de EZ. Parte (A): (□) Ácido oléico; (○) Linoleato de hexila. Parte (B) compostos secundários: (*) Ácido linoléico; (+) Ácido esteárico; (○) Linoleato de hexila; (□) Estearato de hexila. Resultados experimentais (pontos) e preditos pelo modelo (linhas contínuas e descontinúas).

Tabela 27. Parâmetros cinético e de equilíbrio químico estimados pelo modelo bem como o grau de explicação obtido para a esterificação do ácido oléico comercial com etanol em presença de LZ e EZ.

Condições de reação	k'' $\text{mol}^{-1} \cdot \text{L}^2 \cdot (\text{min} \cdot \text{g})^{-1}$	\pm^*	K	\pm	α ($\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$)	\pm	R^2
<i>etanol</i>							
135 °C RM 3:1 0,7% LZ	7,33	25,30	0,24	0,02	90,08	338,82**	0,999
150 °C RM 3:1 0,7% LZ	1,07	0,26	0,69	0,06	0,11	2,08	0,999
165 °C RM 12:1 0,7% LZ	0,52	0,19	1,28	0,80	0,01	3,26	0,997
165 °C RM 8:1 5% LZ	0,70	0,21	2,55	1,29	22,15	10,29	0,998
165 °C RM 8:1 5% EZ	0,68	0,12	1,66	0,37	5,35	2,87	0,998
<i>1-butanol</i>							
150 °C RM 3:1 5% EZ	0,43	0,06	2,04	0,85	-	-	0,998
135 °C RM 12:1 5% EZ	0,11	0,01	0,30	0,04	-	-	0,999
165 °C RM 12:1 5% EZ	0,40	0,03	1,25	0,62	-	-	0,999
<i>n-hexanol</i>							
150 °C RM 3:1 5% EZ	1,38	0,11	6,26	2,69	-	-	0,999
165 °C RM 12:1 5% EZ	0,67	0,05	1,25	0,62	-	-	0,999

* Intervalo de confiança (95%).

**O amplo valor apresentado para este parâmetro está relacionado à temperatura de transição dos carboxilatos de zinco.

Diante dos resultados, pode-se afirmar que os modelos foram capazes de determinar com acurácia todas as conversões em ésteres à partir da mistura graxa comercial e que a adsorção do ácido graxo mostrou-se significativo somente com a etanólise (modelo heterogêneo) e o ácido graxo majoritário. Esta constatação está alinhada com a abundância deste composto na mistura que, possivelmente, permanece adsorvido nos sítios ativos na maior parte do tempo em que a reação avança. A adsorção dos demais componentes da reação, água, etanol e dos ésteres

foi desprezada na formulação inicial do modelo heterogêneo e estas simplificações mostraram-se pertinentes.

Em relação à butanólise e à hexanólise, e também de acordo com os resultados experimentais da modelagem ancorada numa abordagem pseudo-homogênea, pode-se inferir que o catalisador, composto de uma região extremamente hidrofóbica, promove uma melhor interação entre as fases, especialmente no caso dos alcoóis de cadeia longa. As propriedades surfactantes do catalisador são provavelmente um fator chave na explicação dos resultados. Além disso, os dados apontam que, à medida que a cadeia alcoólica aumenta, o tratamento dado processo se aproxima de uma catálise em fase homogênea, talvez devido a concentração de ácidos e alcoóis numa mesma fase, facilitada pela formação de microemulsões ou mesmo de micelas reversas. Esta proposição está alinhada com os relatos feitos por Lacaze-Dufaure e Mouloungui (2000). Neste trabalho os autores atribuíram o expressivo ganho catalítico do sistema a concentração da fase oleofílica e alcoólica.

Na sequência, serão apresentadas as energias de ativação obtidas através do gráfico de Arrhenius, gerado à partir dos dados cinéticos nas três temperaturas dos experimentos. A Figura 44, apresenta a reta obtida para a etanólise da mistura oléica assim como o seu coeficiente de correlação, que é bastante satisfatório. A energia de ativação aparente, obtida pelo coeficiente angular da reta para a etanólise foi de aproximadamente 80 kJ/mol. Existem poucos dados na literatura sobre a energia de ativação da etanólise com ácidos graxos de cadeia longa. Desta forma, será feita uma comparação com os resultados apresentados na seção 3.5, no qual o valor da energia de ativação para etanólise do ácido láurico foi de 68 kJ.mol⁻¹. Tendo em vista que a energia de ativação depende do sistema e do tamanho das cadeias envolvidas, estes valores podem ser considerados próximos.

A Figura 45 traz a reta obtida para a butanólise da mistura oléica e o respectivo coeficiente de correlação. A energia de ativação aparente, obtida pelo coeficiente angular da reta para a etanólise foi de aproximadamente 66 kJ/mol. O resultado apresentado é bastante próximo ao valor de 78 kJ/mol relatado por Brahmkhatri e Patel (2012) na esterificação do ácido láurico com 1-butanol e dos 47 kJ/mol na esterificação do ácido mirístico com n-propanol (De JONG et al., 2009), cujo sistema reacional avaliado é bem similar ao presente estudo.

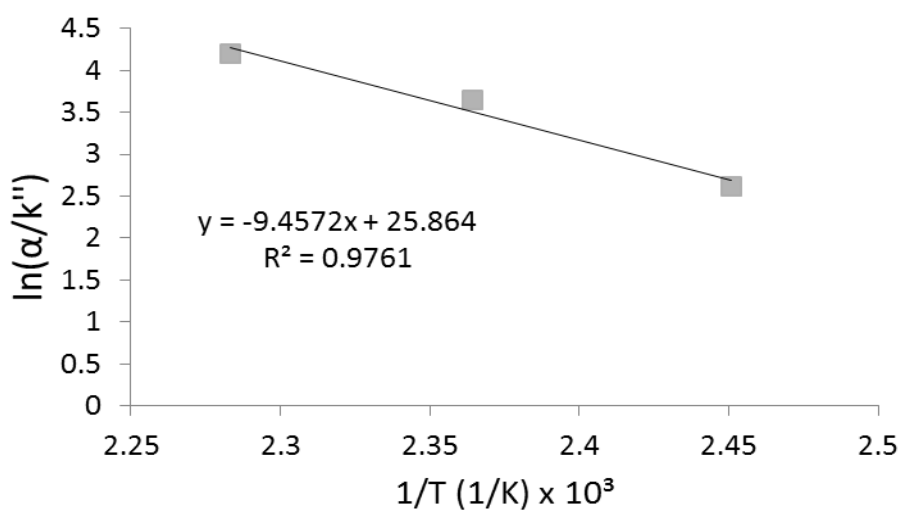


Figura 44. Gráfico de Arrhenius: Esterificação da mistura oléica comercial com etanol (RM 8:1 e 5% m/m de LZ).

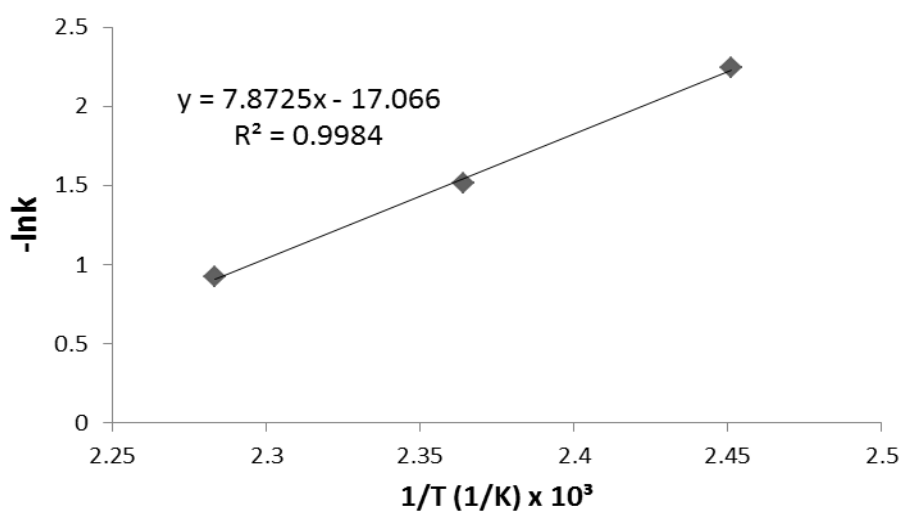
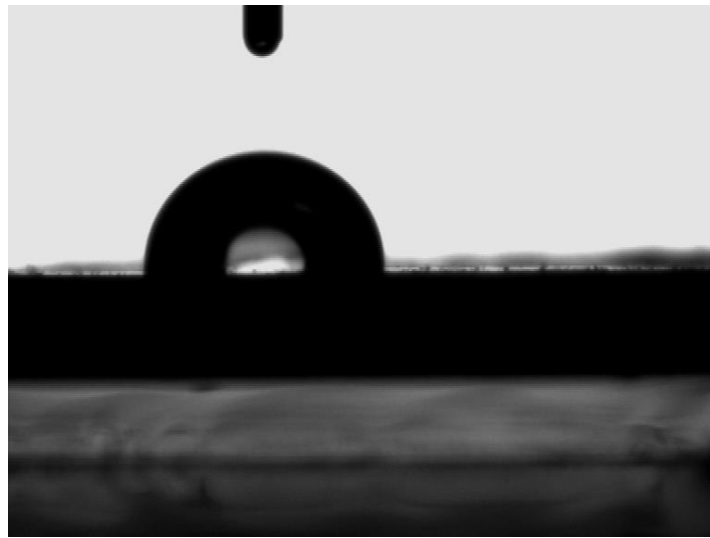


Figura 45. Gráfico de Arrhenius: Esterificação da mistura oléica com 1-butanol (RM 12:1 e 5% m/m EZ).

3.9. Análise da tensão superficial do laurato de zinco

A Tabela 28 traz as medições das energias de tensão superficial à partir das pastilhas de laurato de zinco. Como pode ser observado, o material apresenta características hidrofóbicas formando elevados ângulos de contato com os solventes

polares. Os baixos ângulos de contato entre a pastilha e o etanol e a mistura oléica são uma evidência da afinidade, reforçando a hipótese de que este material aumenta a solubilidade dos alcóois em fase oleosa e possui características tensoativas. A Figura 46 ilustra o momento em que a gota de (A) água toca a superfície do laurato de zinco formando o ângulo de contato e (B) quando a gota de etanol toca a superfície. Após alguns segundos o etanol é completamente absorvido pela pastilha, sendo que a água permaneceu praticamente imóvel na superfície por 24 h.



(A)



(B)

Figura 46. Fotografia do ângulo de contato formado entre as pastilhas de laurato de zinco e os solventes (A) água e (B) etanol (Método da gota séssil).

Tabela 28. Energia de superfície e ângulos de contato medidos a partir de pastilhas de LZ.

Líquido	Tensão superficial Total (mN/m)	ST (Dispersiva) (mN/m)	ST (Polar) (mN/m)	Ângulo de contato (medido)
Diodometano	50	47,40	2,60	77,5
Água	72,10	19,90	52,20	98,3
Formamida	56,90	23,50	33,40	87,6
Etanol	22,10	17,5	4,60	33,6
Ácido oléico (technical grade 90%)	38,51	-	-	43,7

LZ Calculado pelo método de VAN OSS, CHAUDHURY e GOOD (1987).

Energia de superfície (mN/m)	Dispersiva (mN/m)	Polar (mN/m)	Correlação
18,94	15,65	3,29	0,9993

3.10. Recuperação do catalisador – Estudos da composição da matriz catalítica antes e após as reações.

A Tabela 29 traz os resultados da composição do catalisador comercial, do laurato de zinco e também de alguns experimentos realizados com a mistura comercial de ácidos graxos após as reações, segundo o procedimento de dissolução do catalisador previamente descrito. Os dados mostram que com a reação 13 e para o laurato de zinco, praticamente 86% da cadeia carboxílica foi substituída por ácido oléico (41,42%) seguido de ácido esteárico (24,92%). As condições da reação foram de 150 °C RM 3:1 e 5% de LZ. Para a reação 25 as taxas de substituição foram de 84% da estrutura do catalisador por ácido oléico uma vez que no início da reação o catalisador praticamente não continha ácido oléico na sua estrutura. Para a butanólise e hexanólise o percentual de substituição foi de 74 e 79% na matriz do EZ.

A Figura 47 apresenta, em caráter hipotético e didático, a substituição que ocorreria quando uma cadeia de laurato de zinco, no interior da matriz catalítica, é substituída por palmitato de zinco com a consequente reação de esterificação do ácido graxo. Na substituição do íon laurato pelo íon palmitato, isola-se o palmitato de zinco lamelar e laurato de etila como produto. Essa hipótese é facilmente verificada por difração de raios X porque a cadeia carbônica interlamelar de 12 carbonos dos íons laurato (espaçamento basal = 24,92 Å) é substituída pelo íon palmitato com 16 átomos de carbono, aumentando o espaçamento basal do material lamelar resultante para 38,11 Å (ROBINET e CORBEIL, 2003).

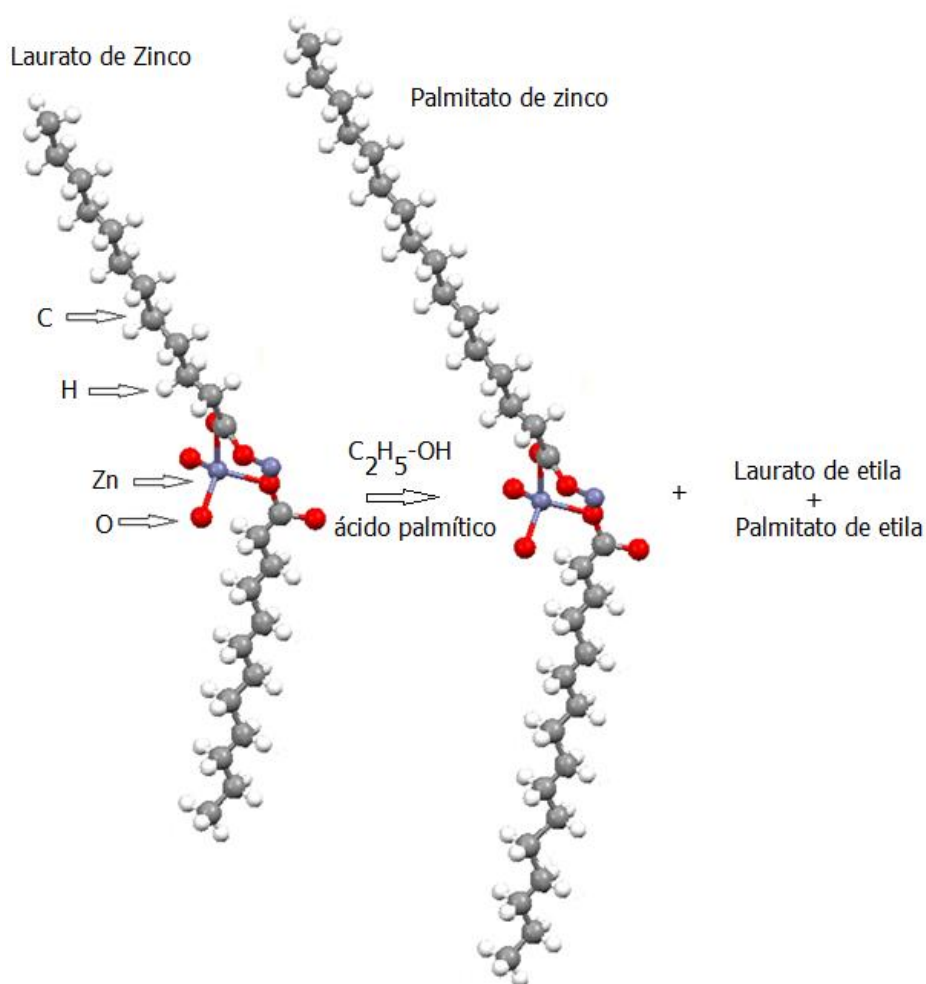


Figura 47. Representação esquemática da substituição do íon laurato pelo íon palmitato durante e reação de esterificação etílica de ácido palmítico utilizando laurato de zinco lamelar como catalisador.

Tabela 29. Composição de ácidos graxos dos catalisadores LZ e EZ antes da reação e pós reação (recuperados após tempo de 24 h e determinados por CG).

Exp.	Condições de reação	Ác. Láurico %	Ác. Palmítico %	Ác. Esteárico %	Ác. Oléico %	Ác. Linoléico %	Outros %
LZ	-	95,79	1,27	2,60	0	0	0,33
EZ	-	0,49	48,06	45,36	1,13	0,87	4,06
R13	150 °C RM 3:1 etanol	13,94	4,97	24,92	41,42	0,41	14,34
R25	165 °C RM 8:1 etanol	0,00	2,89	10,91	84,35	1,54	0,31
R36	135 °C RM 3:1 1-butanol	-	4,2	18,0	73,8	1,8	2,2
R39	165 °C RM 3:1 1-hexanol	-	2,7	12,8	79,4	1,7	3,4

Diante dos dados, observa-se que o catalisador promove a troca dos seus ânions interlamelares pelo ânion do ácido graxo mais abundante, seguido por ácido esteárico, que do ponto de vista termodinâmico é o mais estável para a estruturação das lamelas pois o empacotamento cristalino é favorecido por estruturas com menor grau de liberdade (assume-se que a entropia de cadeias longas saturadas seja menor que a de cadeias longas insaturadas). Os dados apresentados aqui estão alinhados com a previsão do modelo matemático que indicou uma taxa de substituição considerável para o composto principal, neste caso, o ácido oléico. Nos experimentos R36 e R39, a recuperação em massa do catalisador, lavado com acetona várias vezes e pesado após secagem, foi de 93,7% e 94,5%. Não se deve considerar o fato de que 100% do catalisador deveria ter sido recuperado já que o mesmo é submetido a alterações químicas. Além disso, devido às pequenas dimensões dos cristais lamelares, as perdas físicas são inevitáveis. Os ácidos graxos liberados pela desestruturação parcial do catalisador, são prontamente esterificados e passam a compor o “*bulk*” da reação. Este fenômeno foi constatado através da observação de picos de laurato de etila nos cromatogramas.

A estruturação dos carboxilatos de zinco após as reações de esterificação com etanol também foram objeto de estudo recente, no qual foi comprovada a reestruturação de compostos lamelares, os quais conservaram todas as

características dos carboxilatos de zinco após as reações (RAMOS et al., 2014). Diante deste contexto, o atual estudo focou-se na reestruturação dos carboxilatos de zinco após as reações com 1-butanol (R30 a 36) e 1-hexanol (R39) somente. A Figura 48 apresenta os difratogramas de raios X das amostras de catalisador recuperados após 24 h na esterificação da mistura oléica com os respectivos alcoóis. Experimentos foram conduzidos na tentativa de purificar os catalisadores utilizando um banho de ultra-som, porém, neste caso, as estruturas lamelares dos catalisadores foram desfeitas.

Os espaçamentos basais foram calculados de acordo com a Lei de Bragg e a os resultados encontrados foram entre 42,6 Å e 42,7 Å para todos os compostos. Estes valores estão de acordo com os resultados publicados na literatura para o oleato (42,65 Å) e estearato de zinco (42,59 Å) (ROBINET e CORBEIL, 2003; BARMAN e VASUDEVAN, 2006).

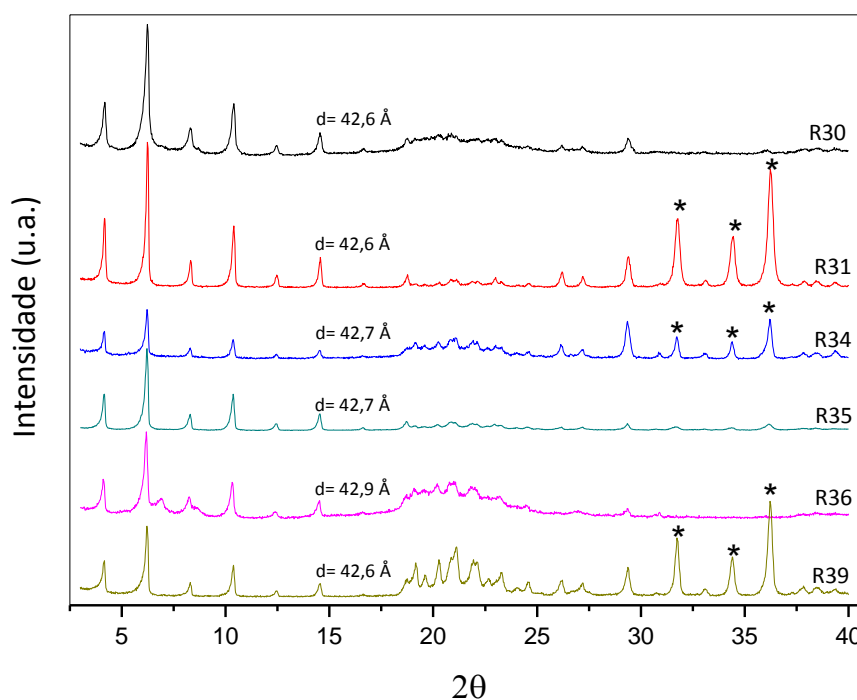


Figura 48. Difratoograma de raios-X do estearato de zinco recuperado nas reações de esterificação com butanol e hexanol em presença de 5% de EZ (*picos característicos da presença de óxido de zinco) (Na legenda, R30: 165 °C e RM 3:1; R31: 150 °C e RM 12:1; R34: 165 °C e RM 12:1; R35: 135 °C e RM 12:1, R36: 135 °C e RM 3:1; R39: 165 °C e RM 12:1).

Do ponto de vista estrutural, o carboxilato de zinco comercial não é uma mistura de dois compostos (estearato e palmitato de zinco) e sim uma única fase

cristalina de palmitato e estearato intercalado de forma simultânea, em que a distância basal é definida pelo ânion do ácido graxo de maior comprimento de cadeia, no caso o estearato (Ver representação esquemática na Figura 51). Esta constatação está ancorada nos difratogramas de raios X apresentados para uma ampla gama de ácidos graxos e respectivos carboxilatos (ROBINET e CORBEIL, 2003), nos quais pode se notar uma variação inexpressiva dos espaçamentos basais, entre C16:0 até C18:1. Além disso, não foi observado a formação de fases (caracterizada pelo aparecimento de dois picos nas regiões do 3 até 20°) nas misturas apresentadas pela Figura 48.

Um fator importante deve ser considerado no fato da maioria dos compostos não ter o espaçamento basal alterado, embora o catalisador tenha alterado significativamente a sua composição química. Observa-se que o catalisador comercial tem íons palmitato e estearato intermeados na proporção próxima de 1:1 e que, em todos os casos, esses íons foram substituídos majoritariamente pelos íons oleato (ver Tabela 29 e Figura 49).

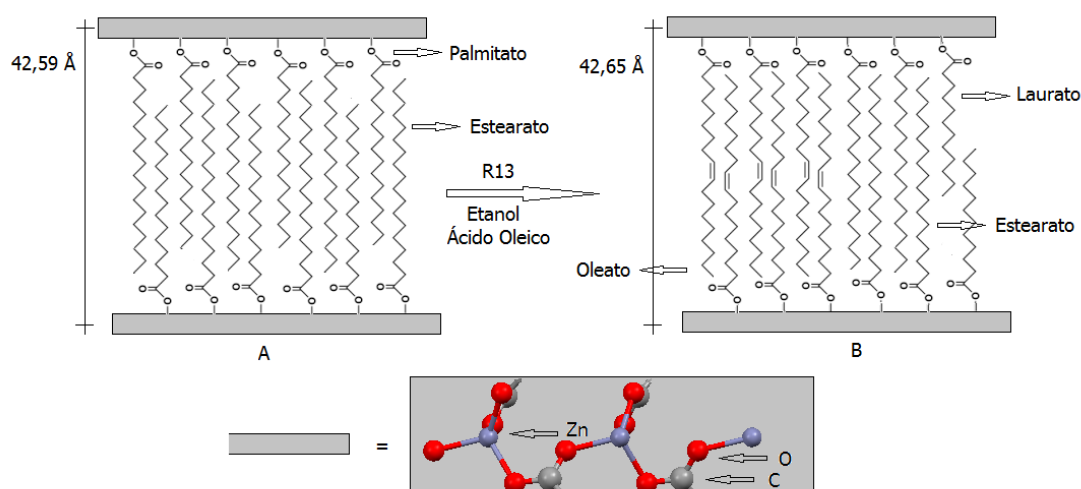


Figura 49. Representação esquemática de uma unidade estrutural do catalisador comercial (A) e após reação de esterificação etílica do ácido láurico – Reação R13 (B).

Considerando-se o fato de que o oleato de zinco tem praticamente o mesmo espaçamento basal do estearato de zinco (42,65 Å e 42,59 Å, respectivamente) (ROBINET e CORBEIL, 2003), não se esperava realmente nenhuma alteração

desse parâmetro, após o uso do catalisador. Embora a composição química do catalisador seja alterada, constatou-se a viabilidade da recuperação do carboxilato de zinco comercial após as reações de esterificação com butanol e hexanol e a manutenção da sua atividade catalítica. Os difratogramas também mostram a formação de óxido de zinco nas temperaturas mais altas (150 e 165 °C) e os dados também indicam que o excesso de álcool (caracterizada pelo fator RM) tem um papel significativo na formação destes óxidos pois não houve a formação de óxido de zinco quando empregadas as condições do experimento R30, ou seja, RM 3:1 e 165 °C.

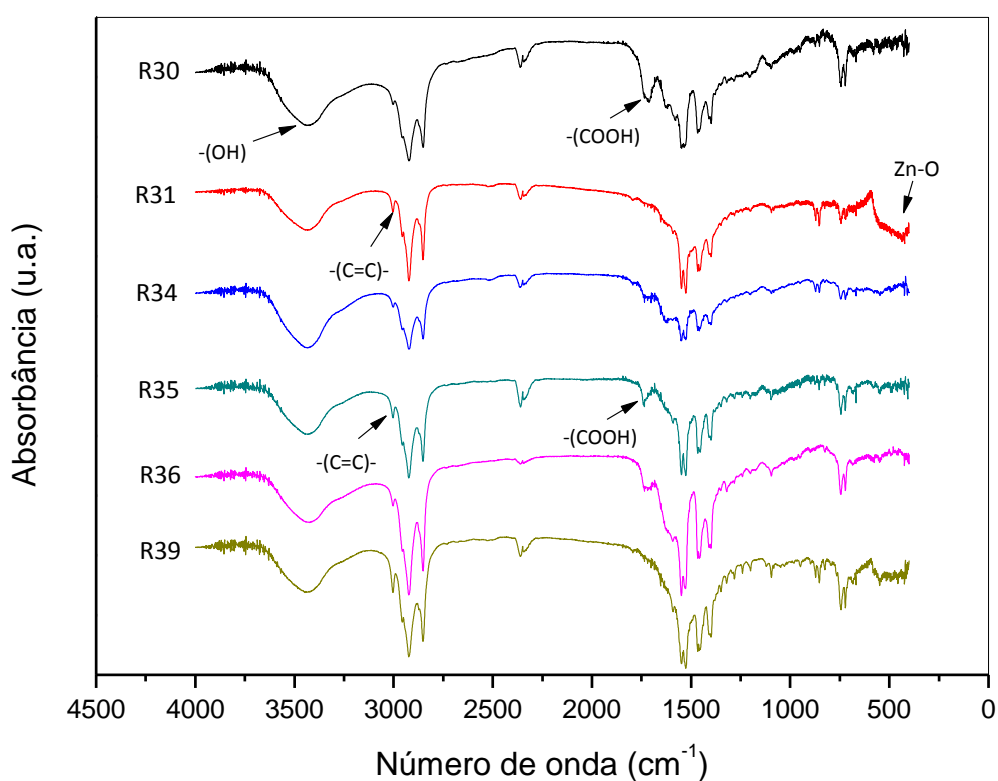


Figura 50. Espectros de FTIR para os carboxilatos de zinco recuperados após 24 h de reação (Na legenda, R30: 165 °C e RM 3:1; R31: 150 °C e RM 12:1; R34: 165 °C e RM 12:1; R35: 135 °C e RM 12:1, R36: 135 °C e RM 3:1; R39: 165 °C e RM 12:1).

A formação de óxido de zinco nestas condições é esperada e pode ser atribuída em parte às elevadas conversões obtidas em curtos períodos de tempo, o que primariamente afeta a quantidade de ácidos graxos disponíveis para a reestruturação das lamelas e, também, devido à extensão do tempo da reação (24

h). Na Figura 50 são apresentados os espectros de absorção na região do infravermelho para as mesmas amostras analisadas por difração de raios X.

Os dados revelam a presença de hidroxilas nas amostras e estas podem ser atribuídas à umidade ou mais provavelmente ao álcool residual. O processo de simples lavagem do catalisador bruto com acetona mostrou-se deficiente na remoção de todo o ácido carboxílico residual, que apresenta bandas na região do 1740 cm^{-1} . Também é possível que a simples lavagem com solvente não seja capaz de remover as moléculas de ácido graxo oclusas, que foram “adsolubilizadas” durante o processo de cristalização (bandas na região do 3430 cm^{-1}). A formação de óxido de zinco pode ser vista através de uma intensa banda na região do 450 a 500 cm^{-1} (R31, R34 e R39), sendo que estes dados complementam os dados de DRX, considerando-se que tratam das mesmas reações. Deve-se ressaltar que a ligação metal oxigênio característica dos íons carboxilatos e do óxido de zinco ocorrem na mesma região.

Ainda pelos espectros, é possível identificar as bandas características dos estiramentos simétrico e assimétrico de C-H em grupos ($-\text{CH}_2$) e ($-\text{CH}_3$) (bandas na região do 2850 , 2920 e 2950 cm^{-1}) e em 1460 cm^{-1} pode ser visualizado as bandas relativas à deformação angular destas mesmas ligações (C-H). As ligações ($-\text{C}=\text{C}-$) aparecem em duas bandas características: 1740 e 3008 cm^{-1} (REINOSO, DAMIANI, TONETTO, 2012). No caso do sistema conter ácido oléico, ressalta-se que a banda em 1740 cm^{-1} , também característica de ácido carboxílico residual, podem estar superpostas. Na região de 1540 cm^{-1} , observa-se a banda característica referente à deformação axial assimétrica (O-C-O) (ânion carboxilato) e, em torno de 1409 cm^{-1} , a deformação axial simétrica deste mesmo grupo. A banda em torno de 737 cm^{-1} , características de ligações ($-\text{CH}_2-$) do tipo “rocking” também está presente na estrutura. Desta forma, os dados comprovam que o carboxilato de zinco comercial utilizados na esterificação da mistura oléica é recuperado após o processo de reação por simples cristalização forçada com solvente polar (acetona). No entanto, a obtenção de óxido de zinco em determinadas condições de reação mostra que os oleatos de zinco (aprox. 80% em composição) apresenta certa instabilidade térmica. Estudos adicionais, envolvendo as condições de cristalização e nucleação em determinadas condições de conversão, pH e pressão devem ser realizados antes da proposição de uma unidade de recuperação do catalisador em um possível processo em escala piloto.

Os dados de DRX coletados também permitem uma conclusão interessante a respeito da estruturação destes compostos. O cruzamento dos dados de composição graxa dos catalisadores recuperados nas reações R36 e R39 (em torno de 80 e 20% de ácido oléico e esteárico, respectivamente) e dos dados contidos nos respectivos difratogramas, que apresentam somente uma série de picos característicos e bem definidos (na região do 5 até 20), sugerem que a estrutura cristalina é empilhada em torno somente do ânion do ácido graxo de maior comprimento de cadeia. Embora o ácido oleico tenha uma ligação dupla na sua estrutura, o comprimento em Å da sua molécula, segundo dados de DRX, tem praticamente o mesmo comprimento que do ácido esteárico. Desta forma, os demais ânions derivados dos ácidos graxos de menor comprimento permaneceriam aprisionados, não sendo responsáveis pelo espaçamento basal, conforme esquematização da Figura 49. Esta hipótese ajuda a elucidar a elevada taxa de retenção deste ácido graxo na estrutura do carboxilato de zinco (20%), em comparação aos demais ácidos graxos presentes na mistura cujos teores são bem maiores (a composição do ácido esteárico é de apenas 2,5%).

PARTE 4 – ESTUDOS TERMODINÂMICOS

4.1. Estudo termodinâmico da reação de esterificação

Previamente aos procedimentos experimentais das reações de esterificação, procedeu-se o levantamento da energia livre de Gibbs de formação dos compostos envolvidos na reação e, conseqüentemente, das constantes de reação (K) que indicam a tendência de formação dos produtos quando o estado de equilíbrio termodinâmico é alcançado. Teoricamente, através deste levantamento, pode-se determinar a viabilidade das reações e estabelecer as razões molares a serem utilizadas experimentalmente poupando reagentes e tempo experimental. Com este intuito procedeu-se o levantamento das energias de formação dos principais ésteres e respectivos ácidos graxos que compõe a maioria das oleaginosas presentes na biomassa.

Os valores para energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG^0_f) e entalpia padrão de formação (ΔH^0_f), ambos em estado de gás ideal a 1 bar de pressão e 298 K, dos principais ácidos graxos e respectivos ésteres etílicos foram compilados da literatura (DIPPR, 2000; NIST/ASPEN database, 2012; BUCALA et al., 2006). Contudo, para alguns destes compostos, em especial esteres etílicos, esteres butílicos e esteres hexílicos não foram encontrados dados na literatura disponível. Apenas para os esteres etílicos, procedeu-se a estimativa pelos métodos de contribuição de grupos desenvolvidos por Jobacke Reid (1987) e Constantinou e Gani (1994) e Benson (1968; 1969).

A maioria dos dados disponíveis na literatura para a entalpia e entropia dos compostos são apresentados na forma de gás ideal na temperatura de 298 K. Algumas correções, imprescindíveis para elaboração do correto valor da constante de equilíbrio a partir de dados termodinâmicos serão descritas na sequência.

4.2. Correções termodinâmicas aplicáveis nos casos de não idealidade de uma mistura

A condição de equilíbrio termodinâmico de uma reação química, a T e P constantes, pode ser formulada através da seguinte expressão, que considera o mínimo da energia livre de Gibbs do sistema:

$$K = \prod_i^{nc} \left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right)^{\nu_i} = \exp \left(\frac{-\Delta G_T}{RT} \right) \quad (41)$$

na qual,

$$\Delta G_T^0 = \sum_i^{nc} \nu_i \Delta G_{f,i}^0 \quad (42)$$

em que, $\Delta G_{f,i}^0$ é a energia livre de Gibbs de formação do componente “i” no estado padrão. nc refere-se ao número de componentes presentes na mistura.

A fugacidade do componente “i” numa mistura em fase líquida pode ser dada por:

$$\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = \frac{\gamma_i x_i f_i^L}{f_i^0} \quad (43)$$

onde, f_i^L e f_i^0 referem-se a fugacidade do componente “i” no estado de líquido puro e no estado de referência, respectivamente. x_i e γ_i são a fração molar e o coeficiente de atividade do componente “i” na mistura, respectivamente.

Da equação da definição de fugacidade correlacionada ao potencial químico do componente i puro (μ_i ou simplesmente, como é componente puro, G_i) à temperatura constante, tem-se;

$$d\underline{G}_i = RT d \ln f_i \quad (44)$$

Integrando de um estado de referencia “o” a um estado real qualquer, tem-se;

$$\underline{G}_i - \underline{G}_i^0 = RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} \quad (45)$$

Da equação fundamental da termodinâmica em termos da energia livre de Gibbs para um componente puro e para um processo isotérmico, tem-se;

$$\frac{\partial \underline{G}_i}{\partial P} = \underline{V}_i \quad \text{logo,} \quad \underline{G}_i - \underline{G}_i^0 = \int_{P^0}^P \underline{V}_i dP \quad (46)$$

Combinando as duas equações acima tem-se:

$$RT \ln \frac{f_i}{f_i^0} = \int_{P^0}^P \underline{V}_i dP \quad (47)$$

Considerando que o volume molar de líquidos varia pouco com a pressão tem-se;

$$\ln \frac{f_i}{f_i^0} = \frac{\underline{V}_i (P - P^0)}{RT} \quad (48)$$

ou ainda;

$$\frac{f_i}{f_i^0} = \exp \left[\frac{\underline{V}_i (P - P^0)}{RT} \right] \quad (49)$$

Este termo da exponencial normalmente é próximo da unidade (devido a diferença de pressão ser baixa) então esta razão pode ser tomada como sendo;

$$\frac{f_i}{f_i^0} \cong 1 \quad (50)$$

Então, voltando para a razão entre as fugacidades do componente na mistura no estado real e no estado de referência, tem-se:

$$\left(\frac{\hat{f}_i}{f_i^0} \right) = \gamma_i x_i \quad (51)$$

Por fim, a constante de equilíbrio da reação em fase líquida (K) pode ser obtida por:

$$K = \prod_i^{nc} (\gamma_i x_i)^{\nu_i} \quad (52)$$

No qual, a constante da reação K é obtida a partir de energia livre de Gibbs na temperatura da reação (Eq. 41).

Normalmente os valores da energia livre de Gibbs padrão de formação são tabelados numa temperatura padrão de referência (273 K), porém geralmente as reações de interesse ocorrem em diferentes valores de temperatura do que 25 °C. Para avaliar esta “correção”, considera-se a seguinte equação:

$$\Delta \underline{G} = -T \Delta \underline{S} + \Delta \underline{H} \quad (53)$$

ou ainda,

$$\frac{\Delta \underline{G}_T}{RT} = -\frac{\Delta \underline{S}_T}{R} + \frac{\Delta \underline{H}_T}{RT} \quad (54)$$

A variação de entalpia e de entropia, considerando estado de gás ideal, é dada por:

$$\Delta \underline{H}_T = \Delta \underline{H}_{T_{ref}}^0 + \Delta a(T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_{ref}^4) \quad (55)$$

$$\Delta \underline{S}_T = \Delta \underline{S}_{T_{ref}}^0 + \Delta a \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + \Delta b(T - T_{ref}) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - T_{ref}^3) \quad (56)$$

onde, $\Delta \underline{H}_{T_{ref}}^0$ e $\Delta \underline{S}_{T_{ref}}^0$ são a entalpia e entropia de formação dos componentes no estado padrão (273 K e 1 atm).

Neste trabalho, para a obtenção das equações 55 e 56, considerou-se uma expressão polinomial para a capacidade calorífica do componente “i” no estado de gás ideal, da seguinte forma:

$$Cp_i^{ig} = a_i + b_i T + c_i T^2 + d_i T^3 \quad (57)$$

Então, para a mistura, tem-se:

$$\Delta Cp = \sum_{i=1}^{nc} v_i Cp_i^{ig} \quad (58)$$

e,

$$\Delta a = \sum_i v_i a_i \quad \Delta c = \sum_i v_i c_i$$

$$\Delta b = \sum_i v_i b_i \quad \Delta d = \sum_i v_i d_i$$

Substituindo as equações 55 e 56 na equação 41, tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = -\frac{\Delta S_{Tref}}{R} - \frac{b}{R} + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT} + \frac{a}{RT} \quad (59)$$

onde,

$$a = \Delta a(T - T_{ref}) + \frac{\Delta b}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta c}{3}(T^3 - T_{ref}^3) + \frac{\Delta d}{4}(T^4 - T_{ref}^4) \quad (60)$$

$$b = \Delta a \ln\left(\frac{T}{T_{ref}}\right) + \Delta b(T - T_{ref}) + \frac{\Delta c}{2}(T^2 - T_{ref}^2) + \frac{\Delta d}{3}(T^3 - T_{ref}^3) \quad (61)$$

Rearranjando a Eq. 54 tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R}\left(\frac{a}{T} - b\right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT} - \frac{\Delta S_{Tref}}{RT} \quad (62)$$

Ainda, da Eq.41 escrita em termos de propriedades de formação no estado de referência, tem-se:

$$\frac{\Delta S_{Tref}}{R} = -\frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (63)$$

Substituindo, a Eq.59 na 63, tem-se:

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R}\left(\frac{a}{T} - b\right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{RT} - \frac{\Delta H_{Tref}}{RT_{Tref}} + \frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (64)$$

ou ainda,

$$\frac{\Delta G_T}{RT} = \frac{1}{R}\left(\frac{a}{T} - b\right) + \frac{\Delta H_{Tref}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{Tref}}\right) + \frac{\Delta G_{Tref}}{RT_{Tref}} \quad (65)$$

O 1º termo na Eq.65 representa a correção da energia livre de Gibbs com a temperatura, porém em fase gasosa. Para o cálculo da energia livre de Gibbs de

formação no estado padrão em fase líquida, dos componentes puros, pode ser utilizada a seguinte equação:

$$\frac{\Delta G_{f,T}^{(l)}}{RT} = \frac{\Delta G_{f,T}^{(g)}}{RT} + \sum_i^n \nu_i \ln \left(\frac{P_i^{Sat}(T)}{1 \text{ atm}} \right) \quad (66)$$

onde, $\frac{\Delta G_{f,T}^{(g)}}{RT}$ é dado pela Eq.65.

Finalmente, a constante de equilíbrio para a reação em fase líquida na temperatura T, é dada por;

$$\ln Ka = \frac{-\Delta G_{f,T}^{(l)}}{RT} \quad (67)$$

4.3. Conversões termodinâmicas teóricas

A variação entre os métodos preditivos de Joback e Gani para as entalpias e entropias é pequena para ácidos e esteres saturados, porém para os compostos insaturados o erro pode ser superior a 300%. Dentre os métodos de contribuição de grupos abordados, o método proposto por Constantinou e Gani (1987), e Benson (BENSON, BUSS, 1958; BENSON, 1968; BENSON et al., 1968) consideram as interações intermoleculares ao passo que o método de Joback, apesar de ser mais simples de ser implementado, não o considera. A literatura destaca o método de Benson como sendo o método mais confiável (POLING et al., 2001; LAPUERTA et al., 2010). Contudo, os cálculos são de extrema complexidade. Para obtenção de valores estimados da energia livre de Gibbs padrão de formação (ΔG^0_f) é preciso, previamente, calcular a entropia padrão de formação que leva em consideração a geometria molecular, a ocorrência de isômeros (principalmente óticos) e também a mecânica quântica. De fato, existe um programa específico para este fim denominado CHEETAH (1998) distribuído pela ASTM e NIST-TRC.

A Tabela 30 apresenta os valores de $\Delta G^0 f$ e $\Delta H^0 f$ computados pelos três métodos, sendo que, nas duas últimas colunas encontram-se os valores de referência encontrados na literatura.

Tabela 30. Entalpia e Energia livre de Gibbs padrão de formação de alguns dos principais ésteres etílicos.

Éster etílico	Constantinou e Gani		Joback e Reid		Benson		Referência		
	$\Delta^0 f$ kJ/mol	$\Delta H^0 f$ kJ/mol	$\Delta G^0 f$ kJ/mol	$\Delta H^0 f$ kJ/mol	$\Delta G^0 f$ kJ/mol	$\Delta H^0 f$ kJ/mol	$\Delta G^0 f$ kJ/mol	$\Delta H^0 f$ kJ/mol	
Láurico	-290,0	-639,0	-293,8	-641,3		-642,3	-293,1	¹ -640	¹
Mirístico	-273,5	-680,5	-276,9	-682,6	-	-684,1	-278	¹ -683	¹
Esteárico	-240,6	-763,6	-243,	765,1		-767,9	-243,8	¹ -764	²
Palmítico	-257,1	-722,0	-260,1	-723,8	-	-726,0	-260	¹ -723	²
Oléico	-164,2	-652,1	-163,0	-647,9	-	-647,2	-189,7	³ -710,2	²
Linoléico	-87,7	-540,6	-82,8	-530,7	-	-525,4	-117,2	¹ -563,1	¹
Linolênico	-11,3	-429,2	-2,6	-413,5	-	-403,5	-492,6	¹ -413,9	¹
Laurato	-239,8	-650,6	-243,4	-649,6	-	-655,7	-	-	
Miristato	-223,3	-692,3	-226,5	-690,9	-	-697,5	-	-	
Estearato	-190,4	-774,5	-201,3	-752,8	-	-781,3	-	-	
Palmitato	-206,8	-733,4	-209,7	-732,1	-	-739,4	-	-	
Oleato	-112,5	-674,8	-112,6	-656,2	-	-660,6	-136,2	-662	
Linoleato	-35,4	-531,0	-32,4	-539,0	-	-538,8	-	-	
Linolenato	41,7	-407,7	47,8	-421,8	-	-416,9	-	-	

¹ DIPPR, 2000; ² DIPPR (experimental), 2000; ³ BUCALA et al., 2006.

A Tabela 31 mostra o desvio com relação aos valores tomados como referência. Após o levantamento dos dados de entalpia e energia livre de Gibbs padrão de formação dos compostos, uma aritmética simples permite o cálculo das respectivas energias de Gibbs e entalpia para a reação, porém, somente no caso pontual e hipotético da reação ocorrer neste estado de gás ideal, a um bar de pressão e 273,15 K.

As correções envolvendo o estado de agregação, originalmente em estado de gás ideal, foram feitas através dos dados de pressão de saturação dos compostos. Algumas das correlações para os ácidos graxos foram obtidas do DIPPR (2000) e para os ésteres, estes valores foram preditos de acordo com o método proposto por Ceriani e Meirelles (2004).

Tabela 31. Desvio percentual relativo, tomando os dados experimentais como referência, com relação aos principais métodos preditivos para ΔG e ΔH .

Éster Etílico	Constantinou e Gani		Joback e Reid		Benson	
	$\Delta G(\%)$	$\Delta H(\%)$	$\Delta G(\%)$	$\Delta H(\%)$	$\Delta G(\%)$	$\Delta H(\%)$
Láurico	1,06	0,16	0,22	0,20	-	0,35
Mirístico	1,61	0,36	0,39	0,06	-	0,16
Estearico	1,31	0,06	0,23	0,15	-	0,51
Palmítico	1,13	0,13	0,03	0,12	-	0,41
Oléico	13,46	8,18	14,07	8,77	-	8,87
Linoléico	25,15	3,99	29,36	5,76	-	6,70
Linolênico	97,71	3,69	99,48	0,11	-	2,52
Oleato	17,37	1,93	17,31	0,88	-	0,41

A Tabela 32 resume alguns dos dados de pressão de vapor estimados para os principais ácidos graxos e alguns ésteres metílicos. Além da correção do estado de agregação dos compostos, sabe-se que entalpia pode sofrer variações dentro de uma faixa de temperatura. Para adequar mais este parâmetro, uma correção adicional foi incorporada ao modelo teórico utilizando correlações entre o calor específico e temperatura. Neste caso, o método de Joback e Reid (1987) foi capaz de prever todas as correlações.

Tabela 32. Pressão de vapor (Pvp - Pascal) para alguns ésteres metílicos estimada pelo método de Ceriani e Meirelles (2004) e DIPPR (2000).

Éster metílico	Ceriani e Meirelles		DIPPR	
	Pvp 25°C	Pvp 100°C	Pvp 25°C	Pvp 100°C
Láurico	4,72E-03	1,49E+01	3,08E-01*	1,32E+01
Mirístico	4,92E-04	3,42E+00	4,0E-04*	3,29E+00
Esteárico	6,42E-06	1,96E-01	5,70E-06*	1,99E-01
Palmítico	5,46E-05	8,07E-01	5,07E-05*	8,46E-01
Oléico	1,37E-05	2,43E-01	9,03E-05	5,97E-01
Linoléico	2,97E-05	3,03E-01	1,10E-04	7,39E-01
Linolênico	6,57E-05	3,82E-01	7,16E-05	5,62E-01
Laurato	5,72E-01	1,14E+02	5,90E-01	2,16E+02
Miristato	6,23E-02	2,63E+01	-	-
Estearato	9,56E-04	1,68E+00	-	-
Palmitato	7,58E-03	6,65E+00	-	-
Oleato	2,00E-03	2,05E+00	8,40E-03	2,81E+00
Linoleato	4,25E-03	2,52E+00	-	-
Linolenato	9,21E-03	3,11E+00	-	-

*os dados extrapolam o limite proposto pelo DIPPR.

4.4. Avaliação termodinâmica do grau de avanço para o binário reacional ácido láurico/laurato de m(etila)

Conforme discutido nas seções precedentes, foi estruturado um modelo termodinâmico teórico com a finalidade de prever a conversão no equilíbrio químico e o avanço da reação. O avanço de reação, ou seja, a máxima conversão a ser obtida através da reação de esterificação m(etílica) do ácido láurico, foi avaliada em função da razão molar (RM) m(etanol)/ácido láurico e da temperatura, conforme Figuras 51 e 52.

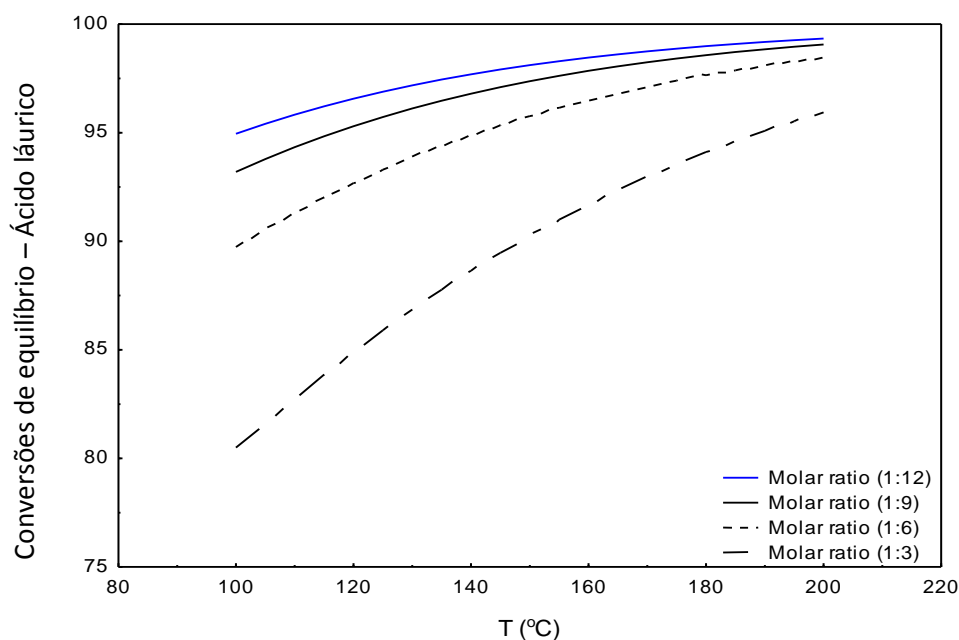


Figura 51. Avanço da reação em função da temperatura e diferentes RM metanol/ácido láurico.

A termodinâmica das reações de esterificação do ácido láurico com m(etanol) prevê uma considerável influência da temperatura quando empregadas baixas razões molares. Considerando a RM de 3:1 (metanol em relação ao ác. láurico), o avanço da reação foi de aproximadamente 80% em 100 °C e de 95% a 200 °C, ao passo que, na RM 12:1 o avanço predito pelo modelo é de 90% para 100 °C e 95% a 200 °C. Outra importante conclusão que pode ser feita a partir dos dados é que o avanço da reação possui uma relação direta com a RM, ou seja, um aumento na RM, mantendo-se a temperatura constante, implica pronunciado aumento nas conversões com baixas RM, ou seja até RM 3:1. Acima deste valor, na região de 3:1 até 9:1, a influência deste fator diminui e, com razões molares acima de 1:9 o grau de avanço da reação não está sujeito a alterações significativas, conforme pode ser observado nas Figura 8 e 9. Desta forma, os resultados sugerem que as melhores conversões são obtidas com RM entre 3:1 e 9:1.

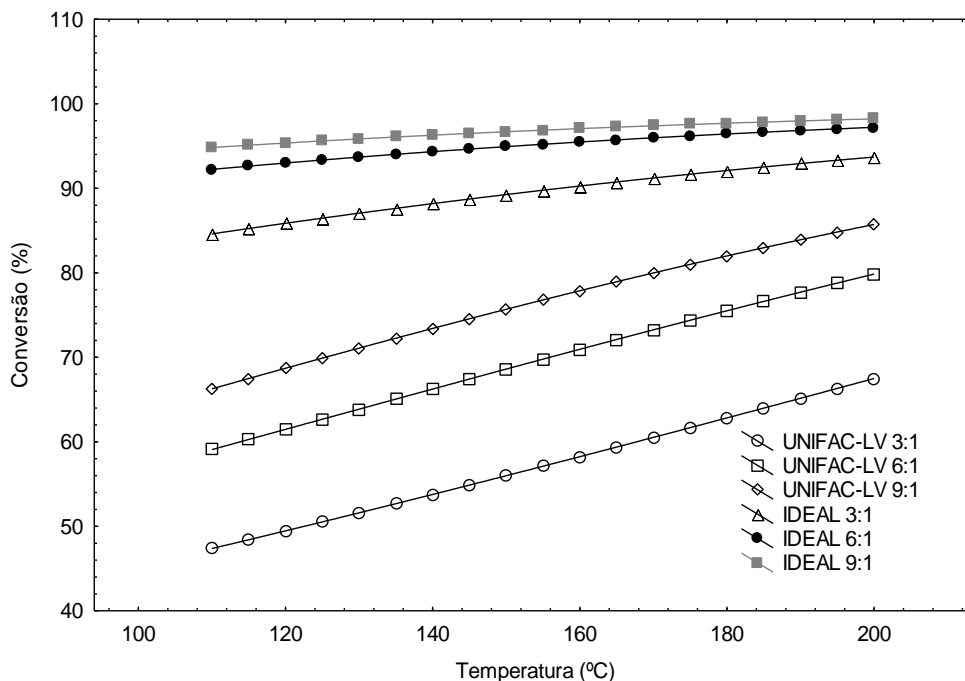


Figura 52. Conversão termodinâmica teórica para o sistema reacional ácido láurico - laurato de etila obtida através do modelo IDEAL e UNIFAC-LV em função de varias temperaturas e RM.

As simulações demonstram o caráter endotérmico da reação que é consideravelmente favorecida pela entrada de calor ao sistema reacional, entretanto, a manutenção de temperaturas acima de 180 °C implicam somente em perda de calor, uma vez que o patamar de equilíbrio químico já foi alcançado, ou seja, não é possível obter conversões além de 96% sem alterar as vazões mássicas do sistema reacional. Os resultados obtidos com este modelo sugerem que catalisadores eficientes seriam aqueles capazes de conduzir a reação ao patamar de equilíbrio no menor tempo possível. De fato, a validade deste modelo foi testada com dados experimentais obtidos do trabalho de Zatta et al. (2014) sendo que a correlação obtida com os dados experimentais foi altamente satisfatória, indicando que tanto o modelo como os dados termodinâmicos levantados são realísticos neste caso. Para o binário ácido láurico/laurato de etila o modelo prevê conversões elevadas somente com o modelo ideal, para o modelo empregando as relações UNIFAC não foi adequado aos valores experimentais.

PARTE 5 – CONCLUSÃO GERAL E BIBLIOGRAFIA

5.1. Conclusões

A contribuição deste trabalho para o atual estado-de-arte deu-se com a apresentação de dados cinéticos da esterificação de ácidos graxos de cadeia longa em presença dos carboxilatos de zinco, utilizando-se de vários alcoóis de interesse industrial. Em especial o etanol hidratado, amplamente produzido pelas indústrias sucro-alcooleiras brasileiras e demais setores produtivos. Em termos de ciências dos materiais, demonstrou-se o duplo papel dos carboxilatos de zinco no meio de esterificação. Além das elevadas conversões obtidas ficou evidente as características lipofílicas e hidrofóbicas do material que promovem melhores conversões à medida que a cadeia dos alcóois aumenta. Neste sentido, novas frentes de pesquisas e novas aplicações podem ser desenvolvidas.

Dentre os objetivos propostos, todos foram atingidos. A síntese e caracterização do laurato de zinco foi satisfatoriamente realizada, comprovando se tratar de um material lamelar, estruturado na forma de cristais lamelares orientados ao longo do eixo basal [100]. Além disso, o uso do catalisador alternativo e comercial, o estearato de zinco, foi demonstrada prontamente viabilizando a produção em escala piloto.

Os resultados experimentais apresentados na seção 3.7 e 3.8 apontam que o etanol hidratado pode ser utilizado nas reações de esterificação em presença dos carboxilatos de zinco apenas com pequeno ajuste na quantidade de catalisador, sem prejuízo das elevadas conversões. Das variáveis operacionais estudadas, a turbulência adotada mostrou-se satisfatória entre os valores de 250 a 400 rpm para a etanólise, o que se traduz na manutenção de baixos números de Reynolds (em torno de 3000) e não constitui um desafio tecnológico a ser superado. Em todos os modelos apresentados desprezou-se a difusão intra-partículas. Dentre todos os fatores, o calor transferido ao meio de reação foi o fator mais importante e a explicação mais provável é que a auto-catálise dos ácidos carboxílicos aumenta com o fornecimento de calor.

Os modelos cinéticos propostos nas seções 2.6.2.1 e 2.6.2.2 foram capazes de prever todas as conversões em ésteres etílicos, butílicos e hexílicos na mistura

oléica comercial. Na etanólise, o fenômeno da adsorção nos sítios ativos mostrou-se significativo somente com o ácido graxo principal e tal constatação está alinhada com a abundância deste composto na mistura. A proposição de um pseudo-modelo de primeira ordem foi confirmada, tanto pelo modelo experimental ajustado (planejamentos fatoriais), quanto pelos modelos pseudo-homogêneo e baseados na teoria de Eley-Rideal. Ademais, o modelo matemático subsidia a proposição de que tanto a reação quanto o mecanismo de reação apresentados são os mais prováveis na descrição dos fenômenos. Ainda na etanólise, os valores de conversão foram consideravelmente elevados, na ordem de 95% em algumas condições. Nota-se que o patamar de equilíbrio químico é atingido em menos de 200 minutos e com um tempo inferior a 2 h de reação, já são possíveis conversões na ordem de 90%. Os ganhos catalíticos em algumas condições, por exemplo, com a RM 8:1, 5% LZ e 165 °C são da ordem de 40% em 90 minutos de reação.

Para a butanólise e etanólise, dentre todos os parâmetros operacionais, a razão molar apresentou pequena influência nas conversões, porém, deve ser ressaltado que o uso de RM inferiores a 3 são tecnologicamente inviáveis e portanto a influência deste fator em baixas RM não foi avaliada. Novamente, o fornecimento de calor na reação foi o fator mais importante da reação. Estes resultados estão alinhados com os relatos da literatura. O modelo pseudo-homogêneo apresentado foi capaz de, satisfatoriamente, prever as conversões em diversas condições de reação. A formação de microemulsões no meio de reação ou mesmo a formação de misturas reversas são hipóteses consideráveis para a explicação destes resultados. Neste caso, a água estaria sendo continuamente removida da fase oléica por afinidade com consequente concentração dos sítios catalíticos na fase oleofílica.

Este material, cuja transformação *in situ* dos hidroxissais de zinco em carboxilatos do respectivo metal apresentou características únicas dentre todos os catalisadores disponíveis para as reações de esterificação, comportando-se como um catalisador homogêneo, sem resistência difusiva, quando empregadas temperaturas acima de 135 °C, mas apresentando também características heterogêneas, ou seja, reestruturando-se e separando-se do meio reacional assim que o meio é arrefecido à temperatura ambiente ou quando um solvente adequado é adicionado. As mudanças físico-químicas sofridas pelo catalisador durante a reação não inviabilizam a sua reutilização contínua, uma vez que a estrutura se recompõe utilizando-se do ácido graxo mais abundante, notadamente seguido por ácido

esteárico; os ácidos graxos livres liberados pela desestruturação do catalisador são esterificados e passam a compor o “*bulk*” de ésteres do processo. O catalisador foi recuperado por simples processo de cristalização por solvente, estudos adicionais devem ser realizados para prever a formação de óxido de zinco nas condições severas de pressão e temperatura. Os difratogramas apontaram que embora a estrutura seja composta de somente 20% de ácido esteárico, este provavelmente é o elemento estrutural da lamela, responsável pelo distanciamento basal, sendo que o ácido oléico permanece intercalado na lamela.

Com os dados cinéticos gerados e os modelos apresentados é possível proceder-se ao “*scale up*” do processo de esterificação na presença dos carboxilatos de zinco. A abordagem com uma coluna de destilação reativa seria a mais promissora, uma vez que tanto água formada no meio de reação como o excesso de etanol (produto mais voláteis) podem ser continuamente removidos pelo topo da coluna enquanto os ésteres formados podem ser removidos na parte inferior. Contudo, outras abordagens como a batelada também podem ser estudadas. O ciclo de utilização do catalisador demonstrado em estudos precedentes mostram que este possui alta taxa de reutilização e no caso de um processo contínuo como uma coluna de destilação reativa poderiam permanecer no seu interior sem perdas significativas uma vez que a lixiviação é comprovadamente pequena. Desta forma, conclui-se que o trabalho contribuiu como estudo de base para o estabelecimento de um processo que emprega etanol hidratado e misturas ácidas com elevado teor de insaturações, além de 1-butanol e 1-hexanol, provendo dados como a energia de ativação envolvida, patamar de equilíbrio e taxas de conversões em diversos estágios da reação.

5.2. Referências

- AOCS, **Official Methods and Recommended Practices of the American Oil Chemist's Society**, 5th ed., Champaign: Illinois 1998.
- ARANDA D.A.G., GONÇALVES J.A., PERES J.S., RAMOS A.L.D., MELO C.A.R., ANTUNES O.A.C., FURTADO N.C., TAFT C.A., The use of acids, niobium oxide, and zeolite catalysts for esterification reactions, **Journal Phys. Org. Chem.** v. 22, p. 709, 2009.
- BARMAN S., VASUDEVAN S., Contrasting melting behavior of Zinc Stearate and Zinc Oleate, **J. Phys. Chem. B.** v. 110, p. 2240-7, 2006.
- BASSAN I.A.L., NASCIMENTO D.R., SAN GIL R.A.S., PAIS DA SILVA M.I., MOREIRA C.R., GONZALEZ W.A., FARO JR. A.C., ONFROY T., LACHTER E.R., Esterification of fatty acids with alcohols over niobium phosphate, **Fuel Processing Technology**, v. 106, p. 619–624, 2013.
- BENSON S.W., BUSS J. H., Additivity Rules for the Estimation of Molecular Properties. Thermodynamic Properties, **J. Chem. Phys.**, v. 29 (546), 1958.
- BENSON S.W., CRUICKSHANK F.R., GOLDEND.M., HAUGENG.R., O'NEAL H.E., RODGERS A.S., SHAW R., WALSH R., Additivity rules for the estimation of thermochemical properties, **Chem. Rev.**, v. 69 (279), 1968a.
- BENSON S.W., **Thermochemical Kinetics**, Wiley, New York, 1968b, chap. 2.
- BRAHM KHATRIV., PATEL A., Esterification of lauric acid with butanol-1 over $H_3PW_{12}O_{40}$ on MCM-41 **Fuel.** v. 102, p. 72–77, 2012.
- BUCALÁ V., FORESTIM. L., TRUBIANO G., FERREIRAM. L., BRIOZZO M., BOTTINI S., Analysis of solvent-free ethyl oleate enzymatic synthesis at equilibrium conditions, **Enzyme Microb. Tech**, v. 36, p. 914–920, 2006.
- CERIANI R., MEIRELLES A.J.A., Predicting vapor–liquid equilibria of fatty systems, **Fluid Phase Equilibria**, v. 215, p. 227–236, 2004.
- CHEN L., XU L., SHANG H., ZHANG Z., Microencapsulation of butyl stearate as a phase change material by interfacial polycondensation in a polyurea system, **Energy Conversion and Management**, v.50, p. 723–729, 2009.
- CHEN Z.T., ZHONG J.S., LI Q.F., LI Y.H., OU Z.H., Esterification on zeolites. **Sci. China.** v. 32, p. 769-775, 1989.
- CHETAH Version 7.2: **The ASTM Computer Program for Chemical Thermodynamic and Energy Release Evaluation**(NIST Special Database 16), 4th ed 1998.
- CLAYDEN J., GEEVES N., WARREN S., **Organic Chemistry**, 2nd ed., Oxford University press, 2012.

CONSTANTINO L., GANI R., New Group Contribution Method for Estimating Properties of Pure Compounds, **AIChE J.**, v.40 (10), p.1697-1710, 1994.

CORDEIRO C.S., ARIZAGA G.G.C, RAMOS L.P., WYPYCH F., A new zinc hydroxide nitrate heterogeneous catalyst for the esterification of free fatty acids and the transesterification of vegetable oils. **Catal Commun.**, v.9, p. 2140-43, 2008.

CORDEIRO C.S., DA SILVA F.R., WYPYCH F., RAMOS L.P., Catalisadores heterogêneos para produção de monoésteres graxos (biodiesel), **Quim. Nova**, v. 34(3), p. 477-86, 2011.

CORDEIRO C.S., **Compostos lamelares como catalisadores heterogêneos em reações de (trans)esterificação me(etílica)**, Tese de Doutorado, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2009.

DA SILVA F. R., Avaliação da atividade catalítica de compostos lamelares na síntese de ésteres etílicos para a produção de biodiesel, **Tese de Doutorado**, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2013.

DE JONG M.C., FEITJ R., ZONDERVAN E., NIJHUIS T.A., DE HAAN A.B., Reaction kinetics of the esterification of myristic acid with isopropanol and n-propanol using p-toluene sulphonic acid as catalyst **Applied Catalysis A: General** v. 365, p. 141–147, 2009.

DHANUKA V.R., MALSHE V.C., CHANDALIA S.B., Kinetics of the liquid phase esterification of carboxylic acids with alcohols in the presence of acid catalysts: re-interpretation of published data. **Chem. Eng. Sci.** v. 32, p. 551-556, 1977.

DI SERIO M., TESSER R., DIMICCOLI M., CAMMAROTA F., NASTASI M., SANTACESARIA E. Synthesis of biodiesel via homogeneous Lewis acid catalyst. **J Mol Catal A: Chem.**, v.239, p. 111-15, 2005.

DIPPR®. Information and Data Evaluation Manager, Public Version 1.2.0, 2000.

EGE S., **Organic Chemistry**, D. C. Heath and Company, Lexington, p. 1355, 1994.

FREDENSLUND A., JONES R.L., PRAUSNITZ J.M., Group-Contribution estimation of Activity Coefficients in Non-ideal Liquid Mixtures”, **AIChE Journal**, v. 21, p. 1086-1099, 1978.

GRANERO M.G., **Viscosidade de misturas envolvendo alcoóis de cadeia curta e compostos graxos: Obtenção de novos parâmetros para o Modelo UNIFAC-VISCO**, Dissertação de Mestrado, Universidade de São Paulo, 2012.

<http://www.iea.org/publications/>, acessado em Julho 2014.

<http://www.un.org/english/>, acessada em Abril 2011.

JOBACK K.G., REID R.C., Estimation of pure-component properties from group-contributions, **Chem. Eng. Comm.**, v. 57, p. 233-243, 1987.

KARMEE S.K., CHADHA A., Preparation of biodiesel from crude oil of *Pongamia pinnata*, **Bioresour. Technol.** v. 96 (13), p. 1425, 2005.

- KEKRE S.Y., GOPALA RAO M., Kinetics of the liquid phase esterification of n-butanol and acetic acid catalysed by cation exchange resins, **Indian Chem. Eng.**, v. 4, p. 115-121, 1969.
- KOHASHI H., **Application of fatty acid esters for lubricating oil**. In: Applewite TH, editor. Proceedings of the World Conference on oleochemicals into the 21st century. p. 243–50, 1990.
- KONSTANTINE S., Gas chromatography using the internal standard reference method. 1998. Available at: <http://www.rasxodniki.ru/jurnal/arhiv/32>
- LACAZE-DUFAURE C., MOULOUGUI Z., Catalyzed or unanalyzed esterification reaction of oleic acid with 2-ethyl hexanol, **Applied Catalysis A: General**. v. 204, p. 223–227, 2000.
- LAPUERTA M., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ J., OLIVA F. Determination of enthalpy of formation of methyl and ethyl esters of fatty acids, **Chemistry and Physics of Lipids**, v. 163, p. 172-182, 2010.
- LEVENBERG K., A Method for the Solution of Certain Problems in Least Squares – Classical Method, **Quart. Appl. Math.** v. 2, p. 164-168, 1944.
- LINKO Y.Y., LÄMSÄ M., HUHTALA A., RANTANEN O., Lipase. Biocatalysis in the Production of Esters **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v. 72, 1293–1299, 1995.
- LINKO Y.Y., RANTANEN O., YU H.C., TRAMPER P.J., VERMÜE M.H., Factors affecting lipase catalyzed n-butyl oleate synthesis. In: Biocatalysis in non-conventional media. **Progress in biotechnology**. Amsterdam: Elsevier, p. 601–8, 1992.
- LISBOA F., **Lauratos de metais como catalisadores para a esterificação (m)etílica do ácido láurico: perspectivas de aplicação na produção de biodiesel**, Dissertação de Mestrado, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2010.
- LISBOA F.S., GARDOLINSKI J.E.F.C., CORDEIRO C.S., WYPYCH F., Layered metal laurates as active catalysts in the methyl/ethyl esterification reactions of lauric acid. **J. Braz Chem Soc.**, v. 23, p. 46-56, 2012.
- LOU W.Y., ZONG M.H., DUAN Z.Q., Efficient production of biodiesel from high free fatty acid-containing waste oils using various carbohydrate-derived solid acid catalysts, **Bioresour. Technol.** v. 99, p. 8758, 2008.
- LU G., Catalytic properties of SO₄/Ti-M-O superacids in esterification. **Appl. Catal. A.**, v. 133, p. 11-18, 1995.
- MA Y., WANG Q.L., YAN H., JI X., QIU Q., Zeolite-catalyzed esterification I. Synthesis of acetates, benzoates and phthalates. **Appl. Catal. A.**, v. 139, p. 51-57, 1996.
- MACIERZANKA A, SZELAG H. Esterification kinetics of glycerol with fatty acids in the presence of zinc carboxylates: Preparation of modified acylglycerol. **Ind Eng Chem Res.**, v.43, p. 7744-53, 2004.
- MARCHETTI J.M., ERRAZU A.F., Comparison of different heterogeneous catalysts and different alcohols for the esterification reaction of oleic acid, **Fuel**. v. 87, p. 3477-80, 2008.

MARQUARDT D., An Algorithm for Least-Squares Estimation of Nonlinear Parameters, **SIAM J. Appl. Math.** vl. 11, p. 431-441, 1963.

NI J., MEUNIER F.C., Esterification of free fatty acids in sunflower oil over solid acid catalysts using batch and fixed bed-reactors, **Appl. Catal. A: Chemical**. v. 333, p. 122, 2007.

NOUREDDINI H., ZHU D., Kinetics of transesterification of soybean oil. **J. Am. Oil Chem. Soc.**, v.74, p.1457-63, 1997.

PETERST.A., BENESN.E., HOLMENA., KEURENTJESJ.T.F., Comparison of commercial solid acid catalysts for the esterification of acetic acid with butanol, **Applied Catalysis A: General**, v. 297 p. 182–188, 2006.

POLING B.E., PRAUSNITZ J.M., O'CONNELL P.J., **The properties of gases and liquids**. 5th ed. New Yourk, USA: McGraw-Hill; 2001.

RAMOS M.J., CASAS A., RODRÍGUEZ L., ROMERO R., PÉREZ A., and Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies, **Appl. Catal. A: Chemical**, v. 346, p. 79, 2008.

RAMOS, L. P. **Etanolise**. Disponível em: <<http://www.biodieselbr.com/colunistas/ramos/etanolise-19-01-09.htm>>. Acesso em: 15/01/14.

RAMOS, L.P., BRUGNAGO, R.J., DA SILVA, F.R., CORDEIRO, C.S., WYPYCH, F. Esterificação e transesterificação simultâneas de óleos ácidos utilizando carboxilatos lamelares de zinco como catalisadores bifuncionais, **Quim. Nova**, v. 200, p. 1-9, 2014.

REINOSO D.M., DAMIANI D.E., TONETTO, G.M. Zinc carboxylic salts used as catalyst in the biodiesel synthesis by esterification and transesterification: Study of the stability in the reaction medium **Applied Catalysis A: General**, v. 449, p. 88-95, 2012.

ROBINET L., CORBEIL M. The characterization of metal soaps, **Studies in Conservation**, v. 48, p. 23-40, 2003.

SALMI T., WÄRNÄ J., MIKKOLA J.P., **Chemical Reaction Engineering and Reactor Technology**, New York: CRC Press, p. 13-25, 2011.

SANTACESARIA E., TESSER R., SERIO M. D., GUIDA M., GAETANO D., AGREDA A.G., CAMMAROTA F., Comparison of different reactor configurations for the reduction of free acidity in raw materials for biodiesel production, **Industrial Eng. Chem. Res.** v. 46 (25), p. 8355-62, 2007.

SCHUCHARDT U., SERCHELI R., VARGAS R.M., Transesterification of Vegetable Oils: a Review, **J. Braz. Chem. Soc.**, v. 9, p. 199, 1998.

SEPULVEDA J.H., YORI J.C., VERA C.R., Repeated use of supported $H_3PW_{12}O_{40}$ catalysts in the liquid phase esterification of acetic acid with butanol, **Applied Catalysis A: General**, v. 288, p. 18–24, 2005.

SHELDON A., WALAU M., ARENDS I.W.C.E, SCHUCHURDT U., Heterogeneous catalysts for liquid-phase oxidations: philosophers' stones or Trojan horses? **Acc. Chem. Res.**, v. 31, p. 485–93, 1998.

SRIVASTAVA S.P. In: **2nd International Symposium on Fuels and Lubricants**. New Delhi: Allied Published Limited; p. 497, 2000.

SUPPES G.J., DASARI M.A., DOSKOCIL E.J., PRATIK J., MANKIDY J., GOFF M.J., Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts **Appl. Catal. A: Chemical**, v. 257, p. 213-23, 2004.

TANAKA K., YOSHIKAWA R., YING C., KITA H., OKAMOTO K.I., Application of zeolite membranes to esterification reactions. **Cat. Today**. v.67, p. 121-125, 2001.

VAN GERPEN J., SHANKS B., PRUSZKO R., CLEMENTS D., KNOTHE G. Biodiesel Production Technology, **National Renewable Energy Laboratory – NREL**, Colorado, 2004.

VAN OSS C.J., CHAUDHURY M.K., GOOD R.J., Monopolar Surfaces, **Adv. Colloid Interface Sci.**, v. 28, p. 35, 1987.

WEISSEMEL K., ARPE H.J., **Industrial Organic Chemistry**, 3rd ed., VCH Publishers Inc., New York, p. 464, 1997.

WITTCOFF H.A., REUBEN B.G., PLOTKI J.S., **Industrial Organic Chemicals**, 2nd Ed., Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons; p. 426, 2004.

YADAV G.D., GOEL K., Selective synthesis of perfumery grade cyclohexyl esters from cyclohexane and carboxylic acids over ion exchange resins: an example of 100% atom economy. v. 4, p. 71-77, 2000.

YADAV G.D., KRISHNAN M.S., An ecofriendly catalytic route for the preparation of perfumery grade methyl anthranilate from antranilic acid and methnaol. **Org. Pro. Res. Dev.**, v. 2, p. 86-95, 1998.

YADAV G.D., MEHTA P.H., Heterogeneous catalysis in esterification reactions: preparation of phenethyl acetate and cyclohexyl acetate by using a variety of solid acidic catalysts. **Ind. Chem. Res.**, v. 133, p. 2198-2208, 1994.

YADAV G.D., THATHAGAR M.B., Esterification of melecic acid with ethanol over cation-exchange resin catalysts. **React. Func. Polym.**, v. 52, p. 99-110, 2002.

ZATTA L., PAIVA E.J.M., CORAZZA M.L., RAMOS L.P., WYPYCH F., Acid activated montmorillonite as catalyst to alkyl esters production - A feasibility survey **Energy & Fuels**, 28 (9), p. 5834–5840, 2014.

ZELLMER D.L., The internal standard method in gas-liquid chromatography, **California State University**. 1998.

ZHANG L., XIAN M., HE Y., LI L., YANG J., YU S., XU X., A Brønsted acidic ionic liquid as an efficient and environmentally benign catalyst for biodiesel synthesis from free fatty acids and alcohols. **Bioresour. J. Technol.** v. 100, p. 4368, 2009.