



UNIVERSIDADE DE ÉVORA

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DE ÓLEO ALIMENTAR USADO NA
PRESENÇA DE CATALISADORES
HETEROGÊNEOS**

Orientador:

Professor Doutor José Eduardo Félix Castanheiro

Realizado por:

Ana Isabel dos Santos Tropecêlo

Évora, Outubro de 2010

Em memória de
Francisco Tropecêlo

Agradecimentos

Existem inúmeras pessoas a quem gostaria de agradecer toda a dedicação, amor, carinho e apoio com que sempre contei ao longo da minha vida e em especial neste momento. Devido a este trabalho houve momentos dos quais foi necessário abdicar para este conjunto estar finalmente terminado.

Em primeiro lugar gostaria de agradecer o apoio, compreensão, saber transmitido, paciência e amizade ao Professor Doutor José Eduardo Castanheiro, professor e orientador desta tese. Muito obrigado por todo o tempo dispendido, pelos fins-de-semana perdidos para que este trabalho se realizasse.

Ao Bruno Graça, meu chefe na Schnellecke Portugal (SP), pelos dias cedidos para o término deste trabalho. Ao Carlos Soares, Ana Alves, Henrique Moreira, Ana Samina, Paula Soares, Lénia Ferreira e Matilde Cruz, colegas na SP, pelo apoio, carinho e confiança que me transmitiram durante a execução desta tese.

Aos meus amigos Ana Cravosa, Rita Marques, João Sousa, Rute Tragedo, Daniel Ai-Ai, Cláudia Correia, Leonel Pinto, Rui Faustino, Lisete Ramalho e Manuel Frasco pelo apoio, compreensão e momentos de descompressão quando mais precisei.

À minha família e em particular ao meu pequenino primo Tiago Amaral, pelos carinhos e interrupções.

Aos meus pais e avó, todo o apoio, amor e amizade mais que suficiente durante todo o meu percurso académico e de vida.

E finalmente ao meu irmão, por ter revisto esta tese, pelo apoio, amizade e amor durante toda a minha vida e pelo exemplo de vida e persistência que é.

A todas as pessoas que me esqueci de enumerar, o meu muito obrigado.

Resumo

O Biodiesel é um combustível que consiste em ésteres alquílicos derivados da transesterificação de triglicéridos e da esterificação de ácidos gordos (FFAs) com álcoois de cadeia-curta. De modo a melhorar a viabilidade económica do biodiesel, matéria-prima de baixo custo, como o óleo alimentar usado (OAU), gordura animal ou banha têm vindo a ser usada na produção deste combustível.

Este trabalho estuda a esterificação de FFAs e a transesterificação de OAU com metanol na presença de heteropoliácidos imobilizado em SBA-15. Todos os catalisadores apresentaram actividade catalítica elevada na esterificação do ácido palmítico com metanol. Observou-se que a actividade catalítica diminui da seguinte forma: PW1-SBA-15 > SiW-SBA-15 > PMo-SBA-15. A transesterificação de OAU com metanol foi também realizada com heteropoliácidos suportados em SBA-15.

A produção de biodiesel a partir de OAU com metanol foi também levada a cabo utilizando MCM-41, PVA e PS com grupos de ácido sulfónico, a 60° C.

De modo a otimizar as condições da reacção, estudaram-se os efeitos de diferentes parâmetros.

Biodiesel Production with waste cooking oil using heterogeneous catalysts

Abstract

Biodiesel is a fuel that consists of alkyl esters derived from either the transesterification of triglycerides or the esterification of free fatty acids (FFAs) with short-chained alcohols. In order to improve the economical feasibility of biodiesel, cheap low quality feed stocks such as waste cooking oil (WCO), animal fat and tall oil have been used in the biodiesel production.

This work reports the esterification of FFAs and transesterification of WCO with methanol over heteropolyacids immobilized on SBA-15. All catalysts exhibited high catalytic activity in palmitic acid esterification with methanol. It was observed that the catalytic activity decreases in the follow series: PW1-SBA-15 > SiW-SBA-15 > PMo-SBA-15. Transesterification of WCO with methanol was carried out over heteropolyacids immobilized on SBA-15.

Biodiesel production from WCO with methanol was also carried out over MCM-41, PVA and PS with sulfonic acid groups, at 60 °C.

In order to optimize the reactions conditions, the effect of different parameters were studied.

Simbologias e Notações

A_{BET}	Área BET
BET	Brunnaeur, Emmett e Teller
FAEE	Fatty Acid Ethyl Esters
FAME	Fatty Acid Methyl Esters
FFAs	Ácidos gordos
FTIR	Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier
GC	Cromatografia Gás-Líquido
HPA	Heteropoliácido
ICP	Espectroscopia de emissão por plasma
OAU	Óleo alimentar usado
PMo	Ácido molibdofosfórico
PS	Poliestireno
PVA	Poli(álcool vinlico)
PW	Ácido tungstofosfórico
SiW	Ácido tungstosilício
SiMo	Ácido molibdosilício
WCO	Waste cooking oil
TEM	Microscopia Electrónica de Transmissão
TEOS	Tetraetil orto-silicato
XRD	Difracção de Raios-X

Índice

1. INTRODUÇÃO	1
1.1 – BIODIESEL	3
1.1.1 – A ACTUALIDADE EM PORTUGAL E NO MUNDO	3
1.1.2 – BIODIESEL: O CONCEITO	5
1.1.3 - A DESCOBERTA DA REACÇÃO	6
1.1.4 - VANTAGENS E DESVANTAGENS DO BIODIESEL	7
<i>i) Vantagens do Biodiesel:</i>	7
<i>ii) Desvantagens do Biodiesel:</i>	8
1.1.5 - OBTENÇÃO DO BIODIESEL	9
1.1.6 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM CATALISADORES HOMOGÉNEOS	13
1.1.7 - PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL COM CATALISADORES HETEROGÉNEOS	15
1.2 - CATALISADORES E SUPORTES	17
1.2.1 - CATALISADORES HOMOGÉNEOS VERSUS CATALISADORES HETEROGÉNEOS	17
1.2.2 - IMOBILIZAÇÃO DE CATALISADORES HOMOGÉNEOS	20
1.2.3 - SUPORTES PARA CATALISADORES HOMOGÉNEOS	24
1.2.4 - HETEROPOLIÁCIDOS COMO CATALISADORES	28
1.2.5 - POLÍMEROS COMO CATALISADORES	31
2. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GORDOS E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO ALIMENTAR USADO COM METANOL UTILIZANDO COMO CATALISADORES HETEROPOLIÁCIDOS IMOBILIZADOS EM SÍLICA MESOPOROSA	33
2.1 – INTRODUÇÃO	35
2.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	36
2.2.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	36
2.2.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	37
2.2.3 – ENSAIOS CATALÍTICOS	38
2.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
2.3.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	41
<i>i) Análise textural</i>	41
<i>ii) Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier</i>	43
<i>iii) Difraccção de Raios X</i>	44
2.3.2 – ENSAIOS CATALÍTICOS	48
<i>i) Efeito da carga do catalisador</i>	52

ii) Efeito do comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura	53
iii) Razão molar álcool - ácido gordo	55
iv) Estabilidade do catalisador	56
v) Esterificação do ácido oleico e esteárico com metanol	57
v) Transesterificação de óleo alimentar usado com metanol	58
2.4 – CONCLUSÕES	60
3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR DE ÓLEO ALIMENTAR USADO UTILIZANDO CATALISADORES SULFONADOS	63
3.1 – INTRODUÇÃO	65
3.2 – CONDIÇÕES EXPERIMENTAIS	67
3.2.1 – PREPARAÇÃO DOS CATALISADORES	67
3.2.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	68
3.2.3 – ENSAIOS CATALÍTICOS	69
3.3 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	70
3.3.1. - CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES	70
i) Análise textural	70
ii) Difraccção de raios X	71
iii) Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier	73
3.3.2 – ENSAIOS CATALÍTICOS	74
i) Efeito da carga do catalisador	75
ii) Efeito do tipo de álcool e da temperatura	76
iii) Razão molar OAU – álcool	78
iv) Efeito da quantidade inicial de ácido gordo livre	79
v) Estabilidade do catalisador	81
3.4 – CONCLUSÕES	83
4. CONCLUSÕES FINAIS	85
5. TRABALHO FUTURO	89
6. BIBLIOGRAFIA	93
7. ANEXOS	113

Índice de Figuras

Figura 1: Reacção de transesterificação usada na produção de biodiesel [6].	9
Figura 2: Reacções envolvidas na transesterificação de triglicéridos [9].	10
Figura 3: Reacção de esterificação [11].	11
Figura 4: Diagrama de blocos de produção de biodiesel [8].	13
Figura 5: Processo de integração da produção de biodiesel com catalisadores ácidos heterogéneos.	16
Figura 6: Representação da classificação dos catalisadores de acordo com o estado de agregação (corresponde à figura 1.3 da referência 170).	18
Figura 7: Representação esquemática da ancoragem do PW na superfície da sílica FSM-16 (corresponde à figura 1 da referência 171).	22
Figura 8: Representação esquemática da técnica de impregnação (corresponde à figura 5 da referência 56).	23
Figura 9: Representação esquemática da encapsulação de HPA nas grandes cavidades do zeólito Y (corresponde à figura 1 da referência 97).	24
Figura 10: Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.	25

Figura 11: Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros [178]. 27

Figura 12: Estrutura do heteropolianião do tipo Keggin $[XM_{12}O_{40}]^{n-}$ (A) e estrutura de Dawson $[X_2M_{18}O_{62}]^{n-}$ (B) [46, 47]. 28

Figura 13: Representação esquemática da transesterificação de óleos com álcool, utilizando uma resina sulfónica como catalisador [139]. 31

Figura 14: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K de SBA-15 e SBA-15 com HPA. (\blacktriangle) SBA-15; (\odot) PW4-SBA-15; (\square) SiW-SBA-15; (\times) PMo-SBA-15. 41

Figura 15: Espectros FTIR: (A) SBA-15; (B) SiW-SBA-15; (C) PW3-SBA-15; (D) PMo-SBA-15. 44

Figura 16: Difractogramas de Raios-X de (A) SBA-15, (B) PW1-SBA-15, (C) PW2-SBA-15, (D) PW3-SBA-15, (E) PW4-SBA-15, (F) SiW-SBA-15, (G) PMo-SBA-15. 45

Figura 17: Imagens de Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM): (A) SBA-15, (B) PW3-SBA-15. 46

Figura 18: Titulação potenciométrica de catalisadores: (\odot) SBA-15; (\square) PW1-SBA-15; (\times) PW2-SBA-15; (\blacksquare) PW3-SBA-15; (\blacktriangle) PW4-SBA-15; (\odot) SiW-SBA-15; (\diamond) PMo-SBA-15. 47

Figura 19: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando heteropoliácidos imobilizados em SBA-15. (A) Actividades iniciais tomadas como a velocidade máxima da reacção observada,

calculadas a partir do maior declive da curva cinética do palmitato de metilo. (B) Conversão vs. Tempo (h). (○) PW1-SBA-15; (▲) SiW-SBA-15; (□) PMo-SBA-15. Condições da reacção: Temperatura=60°C; massa de catalisador =0.2 g 49

Figura 20: Esterificação do ácido palmítico com metanol, utilizando PW immobilizado em SBA-15. (A) Actividades iniciais; (B) Conversão (%) vs. Tempo (h). (○) PW1-SBA-15; (□) PW2-SBA-15; (▲) PW3-SBA-15; (×) PW4-SBA-15. Condições da reacção: T=60°C; carga do catalisador (massa) = 0.2 g. 51

Figura 21: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando PW3-SBA-15. Conversão (%) vs. Tempo (h) (□) sem catalisador; (▲) m=0.05g; (○) m=0.2g. 52

Figura 22: Esterificação do ácido palmítico com metanol ou etanol, utilizando PW3-SBA-15 como catalisador – Efeito da temperatura. Conversão (%) vs. Tempo (h). (○) Reacção com metanol, a 60° C; (□) Reacção com etanol, a 60 °C; (▲) Reacção com etanol, a 80 °C. 54

Figura 23: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando PW3-SBA-15. Efeito da razão molar do ácido palmítico com o metanol. Conversão (%) vs. Tempo (h). (○) 1:95; (▲) 1:63; (□) 1:31; (×) 1:6. Condições da reacção: T=60°C; massa de catalisador = 0.2 g. 56

Figura 24: Esterificação do ácido palmítico com metanol na presença de PW3-SBA-15, a 60 °C. Conversão (%) vs. Tempo (h). (▲) SBA-15; (○) PW3-SBA-15; (□) PW3-SBA-15 após a remoção do catalisador. 57

Figura 25: Esterificação de ácidos gordos com metanol utilizando PW3-SBA-15 como catalisador. Actividades iniciais calculadas a partir

do declive máximo da curva cinética do palmitato de metilo, estearato de metilo e oleato de metilo. Condições da reacção: T=60 °C; massa de catalisador=0,2 g. 58

Figura 26: Transesterificação / esterificação de OAU com metanol utilizando heteropoliácidos imobilizados em SBA-15 - Actividades iniciais, calculadas a partir do declive máximo da curva cinética de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Condições da reacção: T = 60 °C 59

Figura 27: Resina de PS com grupos ácido sulfónico. 65

Figura 28: PVA com grupos ácido sulfónico 66

Figura 29: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K do MCM-41-SO₃H. 70

Figura 30: Caracterização do catalisador MCM-41-SO₃H. Difracção de raios X. 72

Figura 31: Caracterização do catalisador MCM-41-SO₃ - Microscopia electrónica de transmissão. 72

Figura 32: Espectro FTIR do PVA (A) e PVA-SO₃H (B). 73

Figura 33: Transesterificação / esterificação de OAU com metanol com catalisadores sulfonados - Actividades iniciais, calculadas a partir do declive máximo da curva cinética de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Condições da reacção: T = 60 °C; massa de catalisador = 0,2 g; razão molar = 1:281. 75

Figura 34: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito da carga do catalisador. Conversão (%)

versus tempo (h): (▲) $m=0.20\text{g}$; (□) $m=0.15\text{g}$; (○) $m=0.10\text{g}$.

Condições da reacção: razão molar OAU-álcool = 1:281;

Temperatura=60°C.

76

Figura 35: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito do comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) Metanol (T=60°C); (□) Etanol (T=60°C); (○) Etanol (T=80°C). Condições da reacção: razão molar OAU-álcool = 1:281; Temperatura=60°C, massa do catalisador = 0,2 g.

78

Figura 36: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito da razão molar. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 1:281; (□) 1:140; (○) 1:94. Condições da reacção: Temperatura = 60°C; massa do catalisador = 0.2 g

79

Figura 37: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e PVA-SO₃H. Efeito da quantidade de ácido palmítico. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 0%; (□) 3.8%; (○) 11.3%; (x) 25.8 %. Condições da reacção: Temperatura = 60°C; massa de catalisador = 0.2 g; razão molar OAU-álcool = 1:281.

80

Figura 38: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e PVA-SO₃H. Efeito da natureza do ácido gordo. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) Ácido palmítico; (□) Ácido oleico; (○) Ácido esteárico. Condições da reacção: Temperatura = 60°C; massa de catalisador = 0.2 g; razão molar OAU-álcool = 1:281.

81

Figura 39: Actividade catalítica do PVA-SO₃ em 4 utilizações consecutivas. Actividades iniciais calculadas a partir do declive máximo observado na curva cinética de FAME. Condições da reacção:

T = 60 °C; massa de catalisador = 0,2 g; razão molar OAU – álcool:
1:281.

82

1. INTRODUÇÃO

1.1 – Biodiesel

1.1.1 – A actualidade em Portugal e no Mundo

Anualmente cada pessoa produz, em média, entre 400 a 500 kg de lixo. Em Portugal existem aproximadamente dez milhões de pessoas, o que perfaz aproximadamente 500×10^7 kg de lixo. Se for contabilizada a população mundial, o resultado seria ainda mais assustador. A redução desta produção de resíduos é um objectivo bem definido pelo país e encontra-se em concretização desde 2006/2007 [1].

No ano transacto, a Sociedade Ponto Verde (SPV) registou um crescimento de 12% no volume de embalagens usadas retomadas e encaminhadas para reciclagem. Em termos absolutos, o material mais reciclado foi embalagens usadas de papel/cartão. Estas obtiveram um crescimento de aproximadamente 18% em relação a 2008, sendo que anualmente são recicladas aproximadamente 600 mil toneladas [2].

Em Portugal estima-se que a produção de óleos alimentares usados (OAU) ultrapasse as 125 mil toneladas por ano, sendo que apenas uma pequena parte é recolhida [3].

A deficiente oferta de locais próprios para depósito do óleo leva os cidadãos a optarem pela situação mais fácil que passa, normalmente, pelo despejo nos esgotos ou deposição em aterro juntamente com os resíduos urbanos indiferenciados. Esta prática traduz-se em diversos problemas, sendo a contaminação do solo e das águas superficiais e subterrâneas os mais frequentes, pelo que é necessário dar um destino adequado aos óleos, que preferencialmente permitam a sua valorização.

Com vista a promover a viabilidade económica do Biodiesel, começou-se a utilizar matérias-primas mais baratas e de fácil aquisição tais como OAU ou gordura animal em vez de óleo vegetal refinado que era utilizando anteriormente. A quantidade de OAU que se

produz em cada país é imensa e varia consoante o uso do óleo vegetal. Actualmente, a quantidade de OAU que se recolhe de casas de habitação e restaurantes é utilizada na alimentação animal ou despejada, o que causa problemas ambientais preocupantes [4].

Neste momento já é possível encontrar grandes recipientes onde colocar o óleo alimentar usado em Portugal, deixando para trás a eliminação do mesmo pelo esgoto doméstico. A Câmara Municipal de Évora, em parceria com a Gesamb – Gestão Ambiental e de Resíduos, EIM, colocou pontos de recolha de óleos alimentares usados – os Oleões, por todo o Distrito. Nestes recipientes de grandes dimensões é possível colocar o óleo alimentar quando acondicionado numa garrafa de plástico bem fechada, depois de frio. Assim, os habitantes de Évora evitam graves problemas de poluição, bem como entupimentos e danos nas tubagens dos edifícios e distúrbios no normal funcionamento das ETAR's (Estação de Tratamento de Águas Residuais) [5].

1.1.2 – Biodiesel: o conceito

O Biodiesel é um combustível alternativo para motores a diesel (gasóleo) que se produz através de uma reacção química entre um óleo ou gordura animal com um álcool, por exemplo metanol [6]. Para além de ser menos poluente que o petrodiesel (gasóleo obtido a partir do petróleo), é uma energia renovável, pois resulta da produção agrícola, fechando o ciclo do carbono, e não de um combustível fóssil que leva ao incremento de gases de efeito estufa contribuindo assim para o aquecimento global do planeta. Este combustível alternativo pode ser misturado com o gasóleo em qualquer proporção, inclusive substituir o gasóleo na totalidade e sem necessidade de se efectuar qualquer alteração nos motores Diesel [7]. Este novo combustível surgiu devido à escassez de recursos e, conseqüentemente, ao aumento aos destilados do petróleo. O facto de ser um combustível “amigo do ambiente” é também outro dos motivos que faz com que o Biodiesel se torne numa alternativa deveras interessante aos derivados do petróleo. Este combustível forma-se normalmente a partir de petróleo e de triglicéridos refinados que têm como matéria-prima óleos vegetais, gordura animal e desperdícios. Nos Estados Unidos da América (EUA), os habitantes já estão a pensar no futuro e prevê-se que a percentagem de biocombustíveis utilizada será mais de 10% em 2020, neste momento prevê-se que no final do corrente ano a percentagem de combustíveis chamados “verdes” seja de 12%, nos EUA.

Actualmente, podem-se considerar dois tipos de biocombustíveis: os combustíveis de primeira geração (os que são comercialmente utilizados, existindo também os de segunda geração que ainda se encontram em testes) – Bioetanol e Biodiesel. O primeiro é maioritariamente produzido no Brasil e nos EUA através da fermentação de grãos de açúcar ou de amido, por outro lado o segundo é comumente obtido através da transesterificação de plantas oleaginosas

com metanol, embora também possa ser obtido da gordura animal ou de óleo alimentar utilizado [8]. Tendo em conta que a matéria-prima deste combustível é facilmente obtida no ambiente, ou seja, renovável, o biodiesel é considerado como sendo uma energia renovável. Como o carbono presente no óleo ou na gordura animal é maioritariamente proveniente do dióxido de carbono (CO₂) do ar atmosférico, considera-se que este biocombustível contribuiu em menor escala para o aquecimento global quando comparado com os combustíveis fósseis [6].

1.1.3 - A descoberta da reacção

A reacção de transesterificação da qual resulta o Biodiesel foi descoberta em 1853 pelos químicos E. Duffy e J. Patrik, 40 anos mais tarde Rudolph Diesel inventou o motor a diesel. No entanto, a descoberta do Biodiesel por Duffy e Patrik só se tornou útil depois da invenção e consequente funcionamento do motor a diesel, até lá não tinha sido validada pois não tinha utilização [7].

1.1.4 - Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

i) Vantagens do Biodiesel:

- ✓ É uma energia renovável. As terras cultiváveis podem produzir uma enorme variedade de óleos como fonte de matéria-prima para o biodiesel;
- ✓ É constituído por carbono neutro, ou seja, o combustível tem origem renovável ao contrário das energias fósseis. Assim, a queima e obtenção do mesmo não contribuem para o aumento das emissões de CO₂ na atmosfera;
- ✓ Com a incidência do petróleo em poços cada vez mais profundos, está a ser gasto muito dinheiro na sua procura, o que torna cada vez mais cara a exploração. Assim, há então a necessidade de se explorar os recursos à superfície, originando uma aposta estratégica no sector primário;
- ✓ Fornece um mercado para os excedentes de óleos vegetais e gorduras animais;
- ✓ Uma análise ao ciclo de vida do biodiesel mostra que a maioria das emissões de CO₂ são reduzidas até 78%, comparativamente com o gasóleo;
- ✓ Menos dependência dos países relativamente ao petróleo, embora não elimine esta dependência por completo;
- ✓ Este biocombustível, quando adicionado ao gasóleo numa quantidade de 1-2%, pode converter um combustível com poucas propriedades lubrificantes, tal como um gasóleo extremamente baixo em enxofre (ultra-low-sulfur diesel), num combustível aceitável;
- ✓ As características físico-químicas do biodiesel são em tudo semelhantes às do diesel convencional, nomeadamente, densidade, acidez, viscosidade, entre outras.

ii) Desvantagens do Biodiesel:

- ✓ Não se sabe ao certo como é que o mercado vai reagir à quantidade de glicerol que é produzido como subproduto (entre 5 a 10% do produto bruto);
- ✓ A produção intensiva da matéria-prima de origem vegetal leva a um esgotamento das capacidades do solo, o que pode causar a destruição da fauna e flora, aumentando assim o risco de erradicação de espécies e o aparecimento de novos parasitas, como o parasita causador da Malária;
- ✓ O balanço de CO₂ do Biodiesel não é neutro se for levada em conta a produção, mesmo que as plantas utilizem o dióxido de carbono da atmosfera; é necessário ter em conta a energia necessária para a produção de adubos, para a locomoção de máquinas agrícolas, para a irrigação, para o armazenamento e transporte dos produtos;
- ✓ A maioria dos testes efectuados às emissões mostra um ligeiro aumento de óxidos de azoto (NO_x);
- ✓ Produzido em menor quantidade que o diesel, o que faz com que a percentagem de utilização de um e de outro combustível tenha uma diferença bastante significativa [6-8].

1.1.5 - Obtenção do Biodiesel

O biodiesel (mistura de ésteres de ácidos gordos) é obtido por transesterificação de triglicéridos com cadeias curtas de álcool, normalmente metanol ou etanol, sendo no entanto possível, utilizar outros álcoois.

A Figura 1 representa o esquema da reacção de transesterificação dos triglicéridos com metanol.

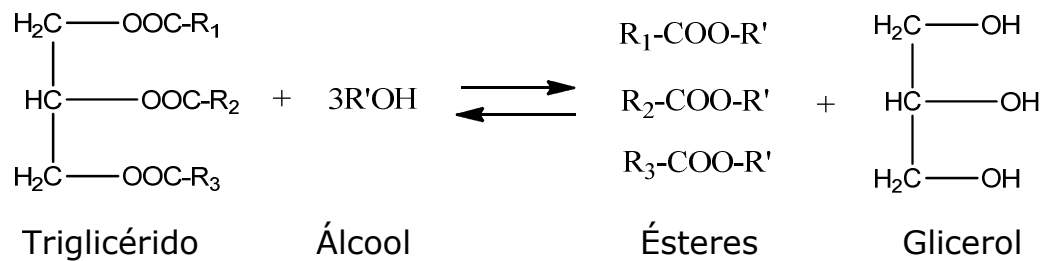


Figura 1: Reacção de transesterificação usada na produção de biodiesel [6].

sendo R_1 , R_2 e R_3 cadeias de hidrocarbonetos longas.

Contudo, nesta reacção de transesterificação estão envolvidas três reacções sucessivas que decompõem consecutivamente os triglicéridos em diglicéridos (com formação de um éster), os diglicéridos em monoglicéridos (com formação de outro éster) e os monoglicéridos em éster e glicerol, como se pode observar na figura seguinte (figura 2).

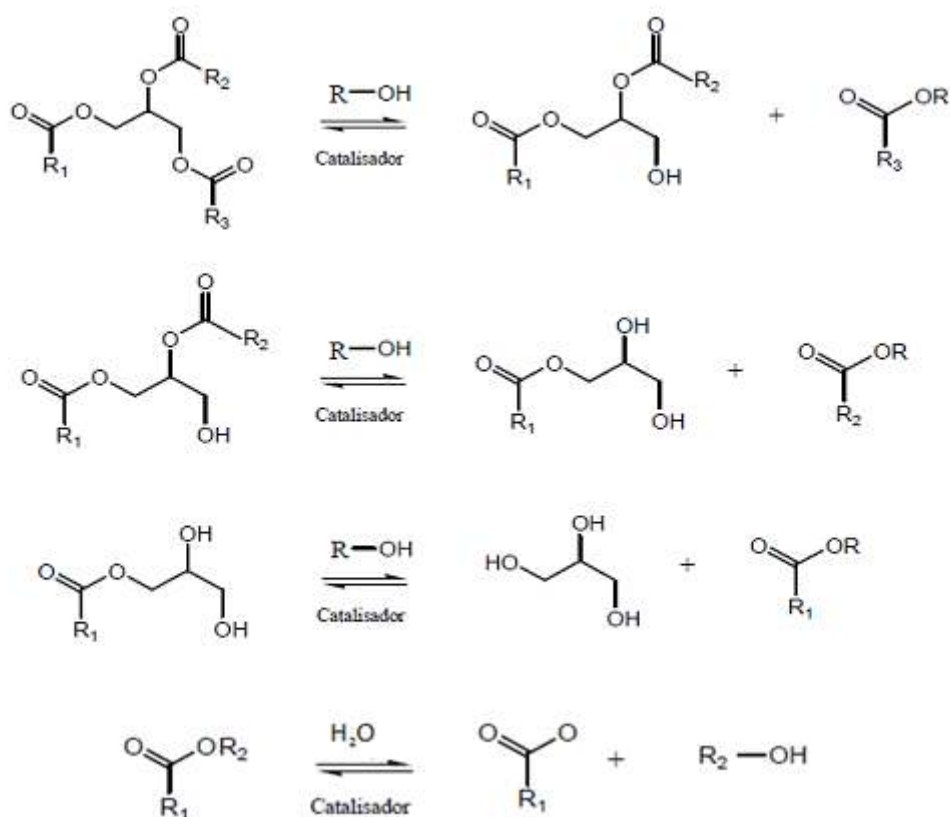


Figura 2: Reacções envolvidas na transesterificação de triglicéridos [9].

Como estas reacções são reversíveis, é necessário deslocar o equilíbrio no sentido directo, de forma a maximizar o rendimento global da reacção de transesterificação. Esta situação pode ser obtida utilizando um excesso de um dos reagentes (normalmente o álcool) ou removendo um dos produtos da reacção à medida que estes se formam. Este método, quando viável, é preferível uma vez que permite que a reacção se dê até se gastar os reagentes por completo [10].

O biodiesel pode também ser obtido através de uma reacção de esterificação (figura 3) entre um ácido gordo e um álcool, de cadeia curta como referido anteriormente, utilizando um catalisador homogéneo ácido (por exemplo: ácido sulfúrico) [11].



Figura 3: Reacção de esterificação [11].

É possível a obtenção de biodiesel utilizando as duas técnicas em simultâneo, Lotero *et. al* [12] propuseram a utilização de catalisadores ácidos (H_2SO_4 , HCL , BF_3 , H_3PO_4) para que ocorresse esterificação de ácidos gordos livres, presentes em grandes quantidades nas gorduras vegetais e animais, seguida da transesterificação de triglicéridos num único passo catalítico, evitando assim um passo primário (que seria a esterificação dos FFA's - ácidos gordos livres, independente da transesterificação), mas este processo só pode ser utilizado quando a matéria-prima utilizada possui um baixo teor de FFA's [12].

As matérias-primas usuais contêm um alto teor de água e de ácidos gordos, o que afecta grandemente o comportamento dos convencionais catalisadores homogéneos. Estes catalisadores são primeiramente NaOH e KOH , mas também NaOCH_3 e KOCH_3 podem ser utilizados quando em solução em metanol, estes são normalmente utilizados em grande escala (escala industrial). Os catalisadores referidos são os chamados catalisadores homogéneos alcalinos.

A utilização de catalisadores heterogéneos resulta em processos de separação mais baratos, mais simples, numa redução de descarga de efluentes (maioritariamente água), bem como custos de energia e de capital. Utilizando este tipo de catalisadores não haveria produtos indesejados, sendo o grau de glicerol obtido maior. Em contraste, os principais inconvenientes são as altas temperaturas e a pressão necessárias, bem como uma percentagem molar de metanol superior para a reacção de transesterificação quando comparamos com sistemas que utilizam catalisadores homogéneos. No entanto, estes catalisadores ainda estão longes de serem utilizados em escala industrial, a partir do momento em que só podem ser utilizados em reactores descontínuos - Batch, já existem alguns estudos de processos contí-

nuos utilizando reactores de fluxo contínuo. Actualmente, o único processo heterogéneo comercial é baseado na tecnologia Esterfip-H, desenvolvido pelo *Institute Français du Petrole* (IFP), numa indústria que começou a produzir em 2006 cerca de 160 000 ton/ano (França) sendo uma das maiores produtoras de biodiesel para a Europa [8].

1.1.6 - Processo de produção de biodiesel com catalisadores homogêneos

Uma possibilidade para a redução dos ácidos gordos livres presentes matéria-prima é a introdução de uma etapa intermédia no processo de produção de biodiesel, antes da etapa principal (no reactor) que é catalisada por catalisadores básicos. Esta etapa adicional torna-se necessária para a redução da concentração de FFA's abaixo de 0,5% [13]. Desta forma, o catalisador básico apresenta uma boa actividade para a reacção. Caso não se introduza esta etapa intermédia, os rendimentos obtidos serão inferiores ao desejado. Existem várias escolhas para esta etapa intermédia, mas neste caso a escolhida é a saponificação dos FFA's com soluções de Hidróxido de Sódio (NaOH) para se dar a formação de sabão [13, 14].

A figura 4 mostra o diagrama de blocos do processo no qual é introduzida a etapa de esterificação ácida para reduzir a quantidade de ácidos gordos livres da matéria-prima não tratada [8].

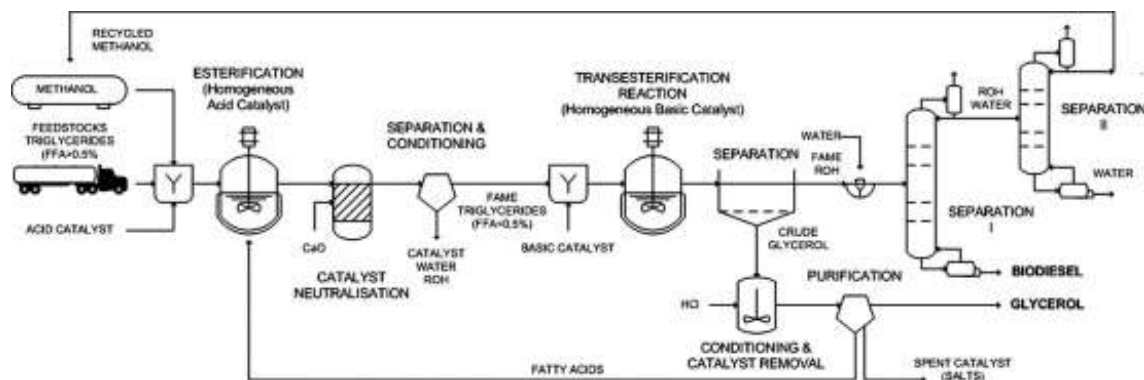


Figura 4: Diagrama de blocos de produção de biodiesel [8].

Uma alternativa à etapa adicional apresentada anteriormente é efectuar-se um pré-tratamento à matéria-prima utilizada, no qual se introduz uma etapa de esterificação com álcoois de cadeias curtas

(metanol ou etanol). Neste caso, os FFA's são também convertidos em biodiesel sem a produção de resíduos ou desperdícios. Normalmente esta etapa dá-se na presença de catalisadores ácidos homogéneos. Os ácidos de Brønsted (p.e. o ácido sulfúrico) são os catalisadores ácidos mais extensos usados para a esterificação de ácidos gordos livres [15-19]. Estes ácidos mostram um elevado grau de acidez bem como força ácida, podem ser encontrados em concentrações elevadas, evitando assim a adição de grandes quantidades de água na reacção devido à utilização de ácidos diluídos – por exemplo, HCl 35 p/p%. No entanto, a utilização de ácidos fortes leva-nos à obtenção de biodiesel com uma elevada concentração de enxofre o que faz com que fique fora de especificação. Por esta razão e por muitas outras, tal como a impossibilidade de reutilizar os ácidos minerais, os catalisadores homogéneos são preteridos para os catalisadores heterogéneos [8].

A catálise alcalina é a mais utilizada industrialmente, uma vez que permite atingir conversões elevadas em tempos de reacção mais reduzidos. Por outro lado, a catálise ácida é significativamente mais lenta. Apesar de a catálise homogénea alcalina ter um tempo de reacção mais reduzido, não neutraliza os FFA's presentes no óleo alimentar, fenómeno que ocorre na catálise homogénea ácida. Isto evita que o produto final tenha de passar por um tratamento adicional devido à saponificação que vai ocorrendo durante a reacção pois a utilização de catalisadores homogéneos alcalinos provoca a formação de emulsões e conseqüente saponificação dos triglicéridos [20].

1.1.7 - Processo de produção de biodiesel com catalisadores heterogéneos

Os catalisadores homogéneos fortemente ácidos colocam sérios problemas ambientais, obrigando à sua separação dos produtos da reacção e ao tratamento subsequente do efluente do processo [11]. Tornou-se assim, necessário desenvolver novos catalisadores que permitam obter maiores rendimentos, maiores valores de selectividade, que conduzam a uma redução dos resíduos produzidos, e como tal, a uma redução do impacto ambiental da indústria química [28, 158, 169].

Catalisadores sólidos ácidos, tais como, sílica mesoporosa com grupos ácido sulfónico [21, 22], heteropoliácidos [23] e catalisadores sólidos básicos, tais como, guanidinas em poliestireno, MCM-41, zeólito Y [158, 169], zeólito X permutado com Cs, hidrotalcites, carbonato de cálcio, EST-10, Li/CaO, Na/NaOH/ γ -Al₂O₃ [24-28], SrO [29], MgO [29-32] têm sido utilizados na reacção de transesterificação de óleos vegetais com metanol. A esterificação de ácidos gordos com álcoois de cadeias curtas tem sido levada a cabo com carvões activados [33], sílica mesoprosa com grupos ácido sulfónico [21] e heteropoliácidos [11, 23].

A figura 5 mostra o diagrama de blocos de integração do processo de produção de biodiesel com o processo de valorização do glicerol.

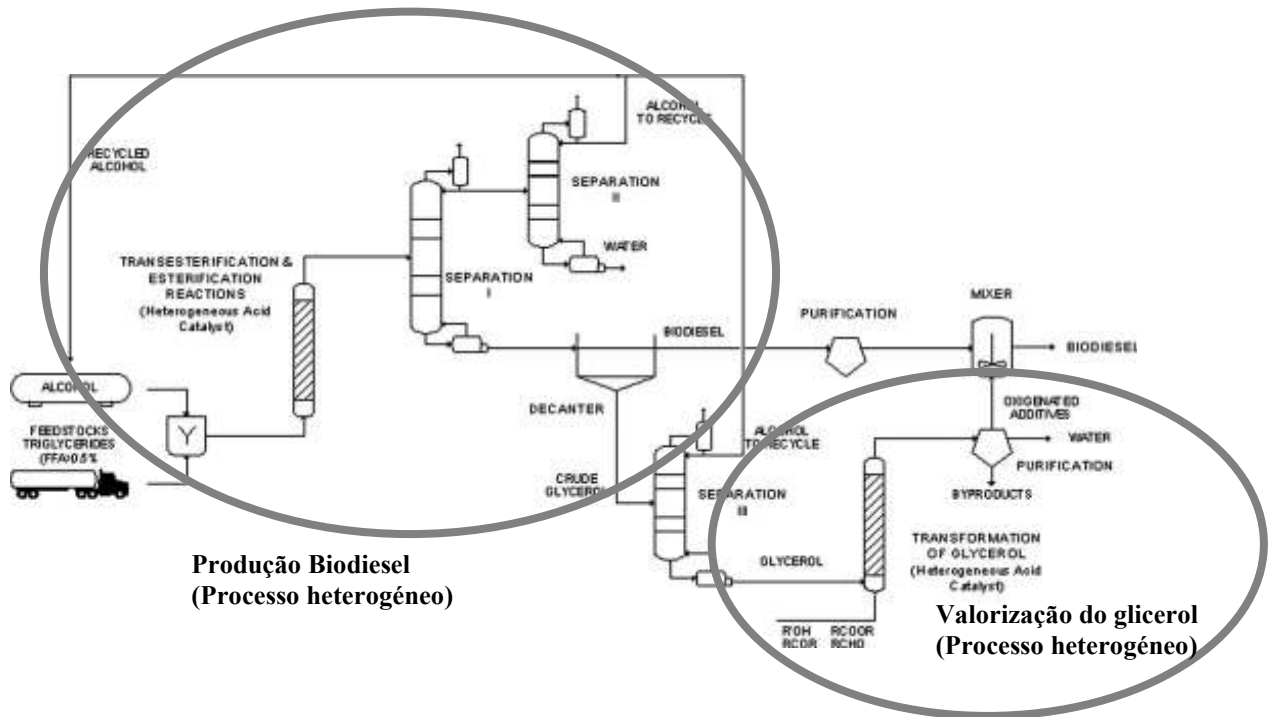


Figura 5: Processo de integração da produção de biodiesel com catalisadores ácidos heterogéneos.

1.2 - Catalisadores e suportes

1.2.1 - Catalisadores homogéneos versus catalisadores heterogéneos

Os catalisadores podem ser classificados de acordo com vários critérios: estrutura, composição, área de aplicação ou estado de agregação. A figura 6 representa a classificação dos catalisadores de acordo com estado de agregação. Existem dois grandes grupos: catalisadores homogéneos e catalisadores heterogéneos. Os catalisadores homogéneos podem ser imobilizados em suportes sólidos. Este tipo de catalisador é designado por catalisador homogéneo heterogeneizado. Neste grupo incluem-se os complexos de metais de transição e os enzimas imobilizados em suportes sólidos [170].

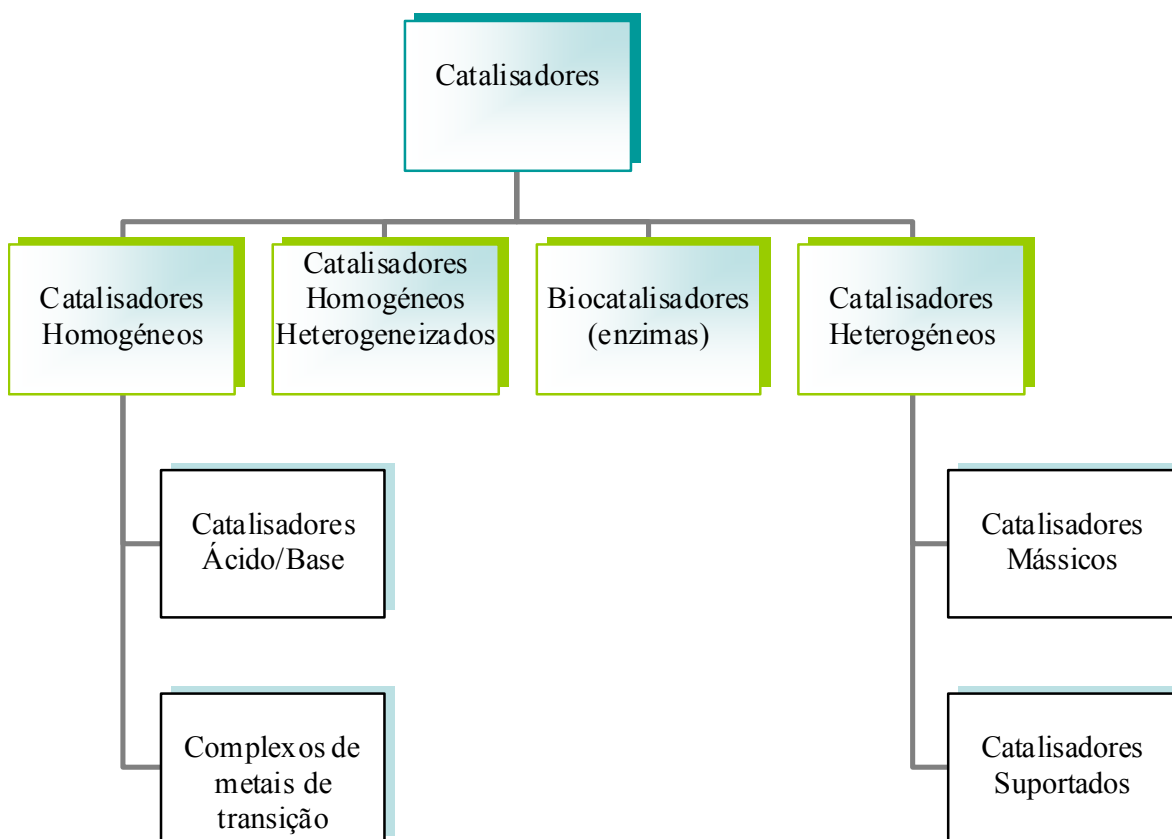


Figura 6: Representação da classificação dos catalisadores de acordo com o estado de agregação (corresponde à figura 1.3 da referência 170).

Em catálise homogénea, o catalisador, os reagentes e os produtos da reacção encontram-se na mesma fase, enquanto que, de modo geral, em catálise heterogénea, o catalisador está numa fase diferente dos reagentes e produtos de reacção.

Os catalisadores homogéneos têm um grau de dispersão na mistura reaccional maior do que os catalisadores heterogéneos. Devido ao elevado grau de dispersão, os catalisadores homogéneos exibem actividade catalítica mais elevada, por massa de metal, do que os catalisadores heterogéneos [170]. Nos catalisadores heterogéneos,

apenas os átomos que se encontram à superfície dos catalisadores são activos cataliticamente.

Em catálise homogénea, a elevada mobilidade das moléculas na mistura reaccional permite um maior número de colisões entre as moléculas de substrato e o catalisador. Os reagentes podem aproximar-se dos centros activos por várias direcções e a reacção que ocorre num centro activo não afecta os centros activos “vizinhos” [170].

Os catalisadores homogéneos, como por exemplo os complexos de metais de transição, são muito selectivos. Contudo, a estabilidade térmica dos complexos de metais de transição, em fase líquida, é limitada a um valor de temperatura não superior a 200°C [170]. As reacções em fase homogénea são controladas principalmente pela cinética, uma vez que a difusão dos reagentes para o catalisador ocorre muito rapidamente.

A maior desvantagem dos catalisadores homogéneos é a dificuldade de separação do catalisador da mistura reaccional. Os catalisadores heterogéneos podem ser separados facilmente por centrifugação ou filtração, podem ser reutilizados em reacções posteriores, sem perda significativa de actividade, até um determinado número de horas ou ciclos de utilização. Após utilizações sucessivas é necessário proceder à sua regeneração [170]. No entanto, com catalisadores homogéneos são necessários processos de separação mais complexos, como destilação, extracção líquido-líquido ou permuta iónica [170].

É ainda importante referir os enzimas como outra classe de catalisadores. Os enzimas são moléculas biológicas e podem ser utilizadas como catalisadores. O mecanismo mais simples denomina-se por mecanismo de Michaelis-Menten, no qual a enzima (E) se associa ao substrato (S), formando o complexo enzima-substrato (ES), sendo P o produto:



Nos dias que correm, os catalisadores enzimáticos são os menos utilizados na produção de biodiesel. Este facto deve-se ao tempo de reacção bastante extenso que é necessário para se atingir a mesma conversão com os catalisadores homogéneos e heterogéneos, tendo em conta também que não é possível a utilização de agitação magnética neste tipo de reacções tais como nas mencionadas anteriormente uma vez que os enzimas poderão sofrer inactivação [34].

1.2.2 - Imobilização de catalisadores homogéneos

No sentido de combinar as vantagens dos catalisadores homogéneos (elevada selectividade e actividade), com a fácil separação dos catalisadores heterogéneos, têm sido desenvolvidos catalisadores homogéneos heterogeneizados. Desta forma pretende-se eliminar os problemas de separação da mistura reaccional e reutilização, associados aos catalisadores homogéneos.

Existem diversas técnicas de imobilização de catalisadores homogéneos em suportes sólidos: ancoragem, impregnação e síntese *in situ* de catalisadores num suporte sólido adequado. Os catalisadores preparados por síntese *in situ* são conhecidos por catalisadores do tipo "ship-in-the-bottle".

Estes catalisadores têm a vantagem de permitir a fácil separação e recuperação do catalisador da mistura reaccional (principal vantagem da heterogeneização do catalisador homogéneo), possibilitar a preparação de catalisadores multifuncionais e possuírem elevada actividade catalítica.

No entanto, existem alguns problemas associados aos catalisadores homogéneos heterogeneizados. Uma das desvantagens reside no facto destes catalisadores não serem muito estáveis. Por vezes, o complexo metálico é continuamente lixiviado. Estes catalisadores mostram também ter problemas característicos dos catalisadores homogéneos, como a corrosão, a recuperação do catalisador e a reutilização, que não estão completamente resolvidos. Observa-se que a actividade catalítica dos catalisadores heterogeneizados é mais baixa do que a actividade dos catalisadores homogéneos, a qual poderá estar relacionada, não só com a maior dificuldade do substrato em aceder aos centros activos do catalisador (problemas de transferência de massa), mas também devido à existência de impedimentos estereoquímicos da matriz.

Uma das técnicas de imobilização de catalisadores heterogéneos é a ancoragem do complexo na superfície de um suporte adequado, por meio de ligações covalentes. A existência deste tipo de ligação entre o complexo e suporte oferece maior garantia de que a perda de complexo, por lixiviação, será reduzida, podendo o catalisador ser reutilizado várias vezes, no caso de uma reacção em descontínuo, ou permitindo a utilização destes catalisadores em processos contínuos. A figura 7 representa a ancoragem de um heteropoliácido na superfície de uma sílica usando um agente de ligação entre o suporte e o PW.

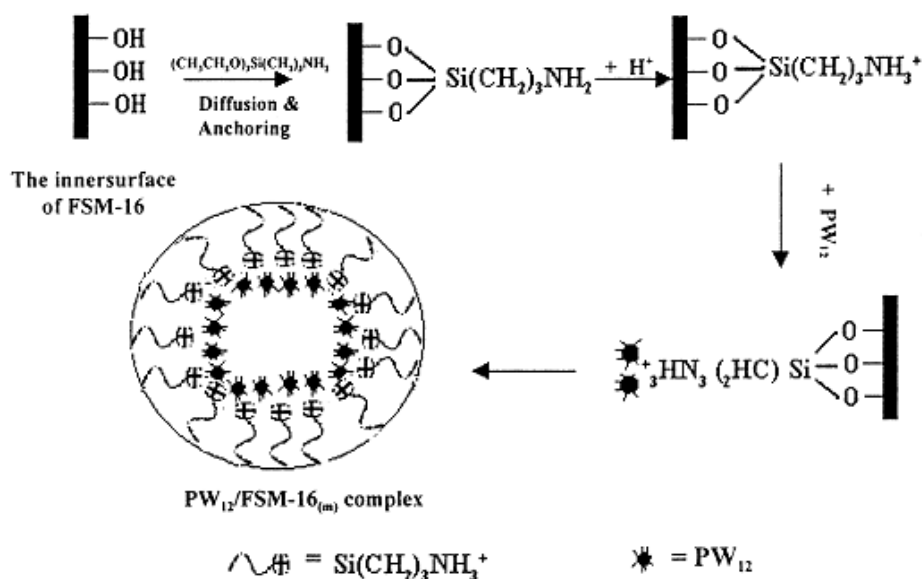


Figura 7: Representação esquemática da ancoragem do PW na superfície da sílica FSM-16 (corresponde à figura 1 da referência 171).

Outra técnica de imobilização é a impregnação de catalisadores homogêneos num catalisador sólido (esquema 8). No processo de impregnação são usados, geralmente sais precursores das espécies activas e sempre que possível deve-se utilizar aniões que possam ser eliminados facilmente por lavagem (cloretos, sulfatos) ou se decomponham a temperaturas baixas (nitratos, carbonatos) [172]. O suporte é imerso numa solução de componentes activos sob condições definidas de concentração, agitação, temperatura e tempo. Dependendo das condições operatórias, a adsorção dos componentes activos pode ocorrer na superfície ou no interior do suporte, conduzindo a uma distribuição que poderá ser ou não uniforme.

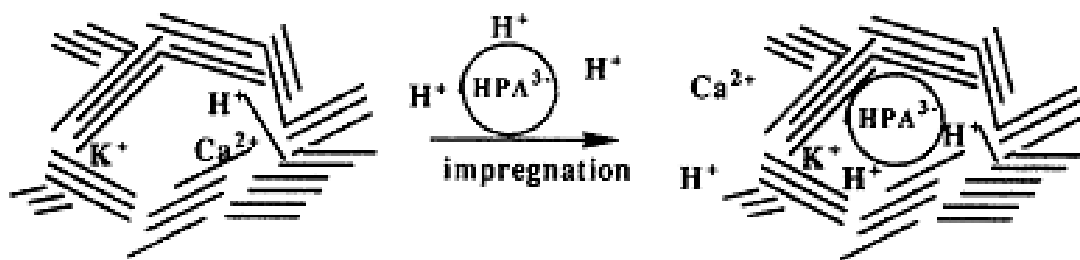


Figura 8: Representação esquemática da técnica de impregnação (corresponde à figura 5 da referência 56).

No sentido de otimizar a quantidade de catalisador homogêneo imobilizado por impregnação (figura 8), o ar existente nos poros do suporte deverá ser removido antes da impregnação. Após a impregnação, o catalisador é seco e calcinado [170].

A imobilização de catalisadores homogêneos num suporte sólido pode ainda ser realizada por síntese *in situ*. Um exemplo consiste na encapsulação de um heteropoliácido nas grandes cavidades do zeólito USY. Esta metodologia consiste em levar a cabo a reacção que conduz à síntese do heteropoliácido nas cavidades do zeólito. Os reagentes têm dimensões que conseguem entrar pelas "janelas" do zeólito Y. Contudo, o heteropoliácido uma vez sintetizado não tem dimensão suficiente para poder sair da estrutura. A figura 9 representa a encapsulação de HPA nas grandes cavidades do zeólito Y [97].

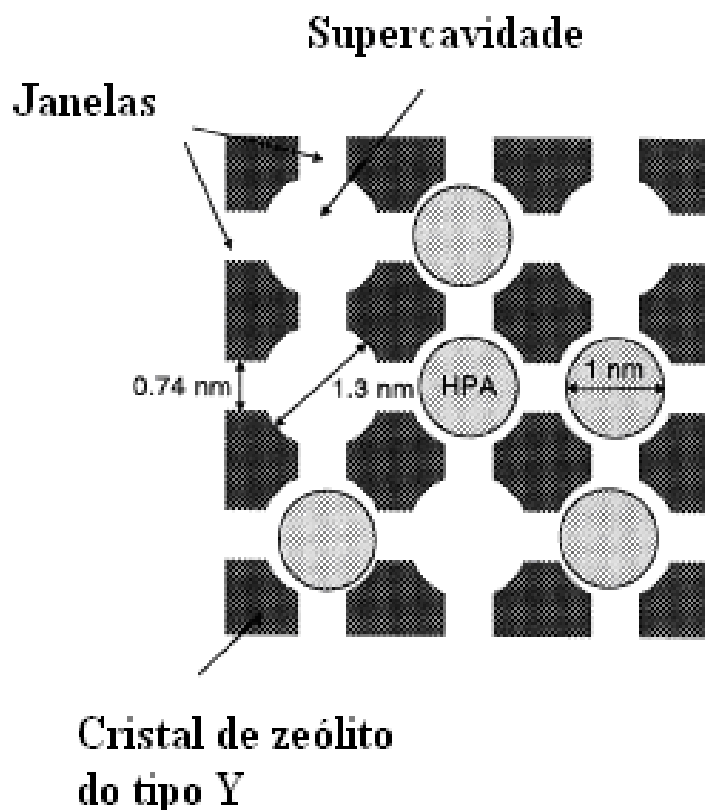


Figura 9: Representação esquemática da encapsulação de HPA nas grandes cavidades do zeólito Y (corresponde à figura 1 da referência 97).

1.2.3 - Suportes para catalisadores homogêneos

No início da década de 90, investigadores da Mobil descobriram materiais mesoporosos (diâmetro de poros entre 2 e 50 nm), consistindo em silicatos ou aluminossilicatos, os quais constituíram a família M41S [173]. Os materiais M41S foram obtidos durante uma síntese hidrotérmica, em que foram usados surfactantes (agentes de estrutura) de cadeia longa. Dependendo da matéria-prima inicial (fonte de silício) e variando as condições de síntese, foram obtidos diferentes óxidos de sílica mesoporosa com estruturas ordenadas em forma hexagonal (denominada MCM-41), cúbica (denominada MCM-48) e

lamelar (denominada MCM-50), como é possível observar na figura 10. Estes materiais apresentaram características texturais não habituais como: diâmetro de poros bem definidos e áreas de superfície elevadas. A partir dessa descoberta, novos sólidos mesoporosos têm sido sintetizados, expandindo significativamente seus potenciais de aplicação nos mais diversos domínios.

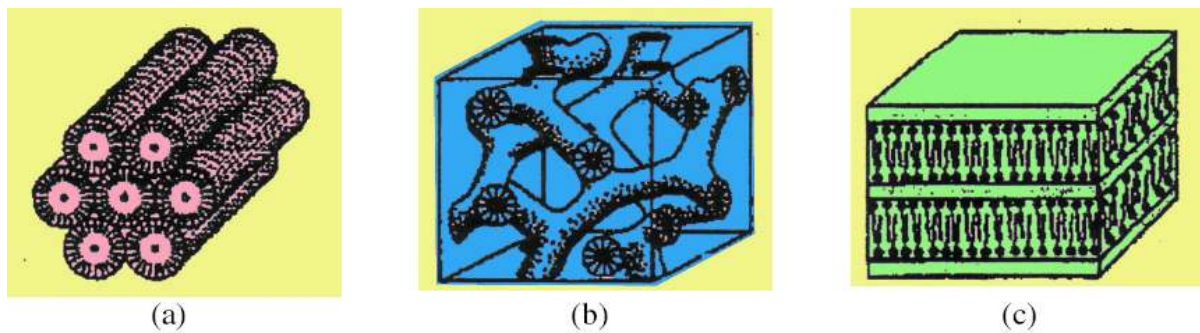


Figura 10: Desenho ilustrativo das estruturas do grupo de materiais mesoporosos pertencentes à família M41S (a) MCM-41, (b) MCM-48 e (c) MCM-50.

Na tabela seguinte encontram-se descritos os principais silicatos mesoporosos com estrutura ordenada.

Tabela 1.1 - Principais silicatos mesoporosos com estrutura ordenada.

Abreviatura	Nome completo	Tamanho
FSM	"Folded Sheet Material"	2-4 nm
HMS	"Hexagonal Mesoporous Silica"	2-4 nm
MCM	"Mobil Composition of Matter"	2-4 nm
MSU	"Michigan State University"	2-4 nm
MTS	"Micelle Templated Silica"	≤10 nm
PMO	"Periodic Mesoporous Organosilica"	≤10 nm
PMS	"Periodic Mesoporous Silica"	≤10 nm
SBA	"Santa BAbara"	≤10 nm

O SBA-15 é um material mesoporoso com poros ordenados hexagonais que apresenta propriedades de superfície e de estrutura promissoras [174]. A estrutura do SBA-15 possui poros unidireccionais, com aproximadamente 6 nm de diâmetro e área superficial da ordem dos 800 m².g⁻¹. Este material possui empacotamento hexagonal e poros longitudinais, o que possibilita a utilização do SBA-15 como um nanoreactor [175, 176]. Devido à elevada estabilidade térmica e hidrotérmica, o SBA-15 representa uma alternativa à utilização do MCM-41, que apresenta espessura de parede de poros menor que 1 nm [177].

Na Figura 11 é possível observar-se a estrutura da sílica mesoporosa ordenada, bem como a estrutura dos seus poros em alta resolução.

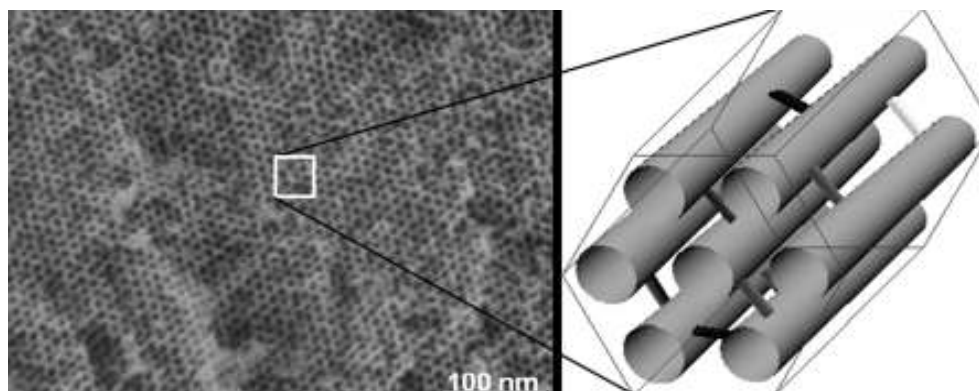


Figura 11: Sílica mesoporosa ordenada (SBA-15); Esquerda: Imagem de alta resolução FESEM da estrutura de poros do SBA-15; Direita: Representação do arranjo dos poros [178].

A sílica apresenta na sua composição grupos siloxanos (Si-O-Si) e no seu interior possui uma grande quantidade de grupos silanóis livres ($\equiv\text{Si-OH}$) que cobrem toda a sua superfície. A distribuição desigual de densidade electrónica nos últimos grupos confere à sílica um carácter ácido fraco com características de ácido de Bronsted [179].

Aliadas às propriedades estruturais e texturais que o SBA-15 possui, é ainda possível funcionalizar a sua superfície, tornando o material mais eficiente e selectivo, quer como adsorvente quer como catalisador. O SBA-15, como catalisador, permite uma fácil separação do meio reaccional, bem como a possibilidade de regeneração e reutilização [177, 180].

A funcionalização de materiais mesoporosos com grupos orgânicos tem mostrado, recentemente, grande importância na área da catálise heterogénea e da química verde [177].

1.2.4 - Heteropoliácidos como catalisadores

Os heteropoliácidos (HPA's) possuem características únicas que fazem com que estes sejam catalisadores economicamente e também ambientalmente mais atractivos do que os catalisadores convencionais. Estes catalisadores são complexos que possuem propriedades ácidas, pois são ácidos de Brønsted muito fortes, possuindo também propriedades catalíticas redox, permitindo oxidações sob condições suaves [35-44].

Estruturalmente os HPA's dividem-se em subclasses, sendo as mais conhecidas e estudadas as estruturas dos HPA's de Keggin e de Dawson (figura 12), cuja fórmula é $\text{XM}_{12}\text{O}_{40}^{n-}$ (ou $\text{H}_n\text{XM}_{12}\text{O}_{40}$) e $\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}^{n-}$ (ou $\text{H}_n\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}$) respectivamente, pois o número de prótons H^+ depende do estado de oxidação do átomo central (X) que pode ser Si^{4+} (Silício), P^{5+} (Fósforo), Ge^{4+} (Germânio), As^{5+} (Arsénio) e M é o ião metálico que pode ser Mo^{6+} (Molibdénio) ou W^{6+} (Tungsténio). Os iões metálicos podem ser substituídos por outros iões, nomeadamente V^{5+} (Vanádio), Co^{2+} (Cobalto), Zn^{2+} (Zinco), etc. [35, 36, 45].

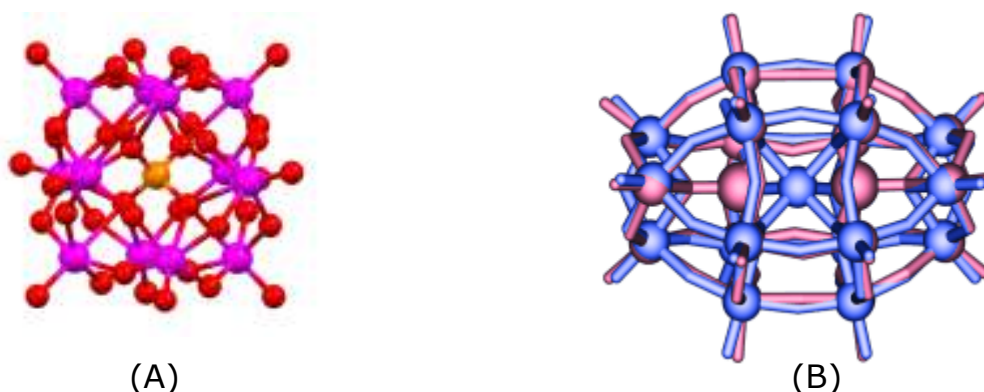


Figura 12: Estrutura do heteropolianião do tipo Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$ (A) e estrutura de Dawson $[\text{X}_2\text{M}_{18}\text{O}_{62}]^{n-}$ (B) [46, 47].

Estes catalisadores possuem águas de cristalização, i.e. águas que se encontram presentes nos compostos cristalinos em determinadas proporções, que, através da formação de pontes de hidrogénio,

i.e. interacções electrostáticas entre moléculas e estas ocorrem entre moléculas que têm hidrogénios ligados a átomos muito electronegativos, ligam as unidades de Keggin numa estrutura secundária. A água combina-se com os protões do HPA para formar espécies ácidas na forma $H_5O_2^+$ (complexo). Estas moléculas de água ligam-se pelo hidrogénio a átomos de oxigénio terminais da unidade de Keggin [40].

Os HPA's apresentam acidez de Brønsted e são muito mais fortes do que os ácidos sólidos convencionais tais como a sílica-alumina amorfa e os zeólitos HX e HY. A força ácida decresce na seguinte ordem: Tungstofosfórico (PW) > Tungstosilício (SiW) \geq Molibdofosfórico (PMo) > Molibdosilício (SiMo) [35, 36].

Em relação à estabilidade, os heteropoliácidos revelam uma estabilidade relativamente elevada, sendo as temperaturas de decomposição dos PW, SiW, PMo e SiMo, de 465 °C, 445 °C, 375 °C e 350 °C, respectivamente, acima das quais se observa uma perda da actividade catalítica destes materiais [35, 44].

Os HPA's têm sido muito utilizados como catalisadores em fase homogénea em reacções ácidas redox [35-37, 43]. No entanto, devido à dificuldade da sua preparação da mistura reaccional, quando em solução e também por apresentarem uma área específica baixa (1-5 m²/g), quando usados na forma cristalina [36], tornou-se necessária e imprescindível a heterogeneização dos mesmos num suporte adequado, e desta forma combinar a elevada actividade e selectividade, com a fácil reutilização e reciclagem [11].

A actividade catalítica dos HPA's suportados depende do tipo de suporte, da carga do HPA em questão, das condições de pré-tratamento, etc, [36]. Os suportes utilizados para a imobilização de HPA's têm sido sílica [43, 48-76], titânia [58, 77-82], alumina [49, 52, 58, 83-85], carvões activados [43, 58, 59, 74, 86-96], zeólitos [60, 97-105], argilas pilarizadas [91, 106], óxido e hidróxido de zircónio [82, 107-112], sílica mesoporosa [73, 113-124], resinas de

permuta iónica [125, 126], magnésia [66, 127] e vários polímeros [128-134]. No entanto, os óxidos de metais que exibem propriedades básicas, tais como a alumina e a magnésia tendem a decompor os heteropoliácidos, isto causa um decréscimo significativo na actividade catalítica destes catalisadores [35-37], não sendo devido a isso, suportes aconselhados para estes catalisadores.

Os HPA's têm sido utilizados como catalisadores, quer em fase homogénea quer em fase heterogénea, em reacções de hidratação, esterificação, condensação, hidrólise e reacções de Friedel-Crafts [35-37, 44, 135].

Em termos industriais estes catalisadores são utilizados como catalisadores na hidratação de propeno [38], buteno e isobuteno [61], na oxidação da metacroleína em ácido metacrílico, na oxidação de etileno em ácido acético e na hidratação de olefinas [45].

1.2.5 - Polímeros como catalisadores

As resinas sulfônicas à base de estireno-di-vinil-benzeno são os catalisadores poliméricos mais utilizados no laboratório e nas indústrias químicas. A actividade de um catalisador com matriz polimérica é influenciada pelas características da resina e pela quantidade de grupos sulfônicos presentes na sua estrutura. *Coutinho et. al* estudaram a esterificação de ácidos carboxílicos e a alquilação de compostos aromáticos [136, 137] com resinas ácidas.

As resinas sulfônicas (resinas de troca iónica), principalmente as macroporosas, são catalisadores versáteis e que podem ser utilizadas em substituição do H_2SO_4 em diversas reacções [138]. As resinas com grupos ácido sulfónico têm sido utilizadas em reacções de transesterificação. A figura 13 mostra o mecanismo de uma reacção de transesterificação.

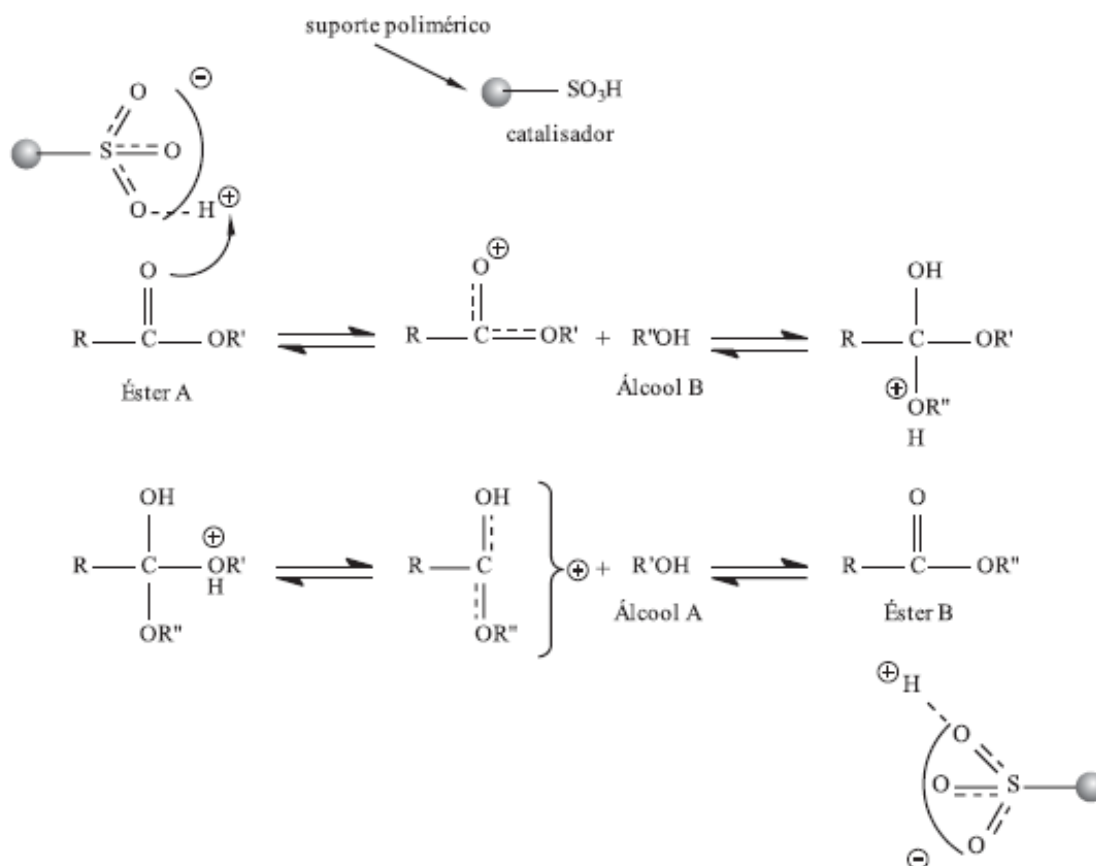


Figura 13: Representação esquemática da transesterificação de óleos com álcool, utilizando uma resina sulfônica como catalisador [139].

A capacidade de troca iónica das resinas determina o teor de grupos sulfónicos acessíveis em meio aquoso. A quantidade de iões retidos pelo catalisador polimérico depende da afinidade dos iões pelo grupo sulfónico e do volume de poros da matriz polimérica. A actividade dos catalisadores sulfónicos está associada ao teor de grupos SO_3H activos, bem como à sua acessibilidade. Assim, a actividade catalítica das resinas sulfonadas, é função da sua textura, ou seja, quanto menor a rigidez das cadeias, mais fácil é o acesso aos grupos activos, e conseqüentemente, mais alta é a actividade catalítica [140].

2. ESTERIFICAÇÃO DE ÁCIDOS GOR-
DOS E TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEO
ALIMENTAR USADO COM METANOL UTI-
LIZANDO COMO CATALISADORES
HETEROPOLIÁCIDOS IMOBILIZADOS EM
SÍLICA MESOPOROSA

2.1 – Introdução

Os heteropoliácidos têm sido utilizados como catalisadores em reacções de esterificação e transesterificação, quer em fase homogénea, quer em fase heterogénea [35].

A esterificação de ácidos gordos tem sido realizada na presença de argilas ácidas [141], heteropoliácidos [142], heteropoliácidos imobilizados em óxido de zircónio [11], carvões activados, sílica [4, 143] e pentóxido de tântalo [144].

A esterificação de ácido palmítico com metanol foi realizada na presença de ácido tungstofosfórico suportado em óxido de zircónio [11]. Foram preparados catalisadores com diferentes quantidades de heteropoliácido, que variaram entre 1 a 25 % (p/p), tendo sido observada uma actividade catalítica máxima com o catalisador preparado com 7,8 % (p/p) de heteropoliácido. Estes catalisadores mostraram uma boa estabilidade catalítica, não tendo sido observado lixiviação das espécies activas.

O ácido tungstofosfórico foi imobilizado, por impregnação, em sílica, hidróxido de zircónia, alumina e em carvões activados [23]. Estes catalisadores foram utilizados na transesterificação de óleo de canola contendo 10 e 20 % (p/p) de ácido gordo (ácido oleico). De todos os suportes testados, o hidróxido de zircónio foi o permitiu obter uma actividade mais elevada. Este catalisador mostrou ser estável nos ensaios de reutilização.

Neste capítulo estuda-se a esterificação do ácido palmítico, oleico e esteárico com metanol, utilizando como catalisadores ácido tungstofosfórico (PW), ácido tungstosilício (SiW) e ácido molibdofosfórico (PMo) imobilizados em SBA-15. Estes catalisadores foram também utilizados na transesterificação de óleo alimentar usado.

2.2 – Condições experimentais

2.2.1 – Preparação dos catalisadores

A sílica mesoestruturada SBA-15 foi preparada de acordo com a literatura [145], utilizando um copolímero de tribloco (P123) (óxido de etileno (EO) / óxido de propileno (PO)), o qual tem uma composição $EO_{20}PO_{70}EO_{20}$ e uma massa molecular média de 5800. Numa síntese típica 2,0 g do tribloco P123 foi dissolvido em 60 cm^3 de uma solução aquosa de HCl 2M, à qual se adicionou 15 cm^3 de água destilada. A mistura ficou sob agitação, à temperatura ambiente, durante 6h. Posteriormente, 4,4 g de tetraetil orto-silicato (TEOS) foi adicionada, gota a gota, à solução. A mistura foi agitada durante 24h a 313 K. Após este período, a mistura foi transferida para uma autoclave revestida em Teflon e aquecida a 373 K, durante 24h. Por fim, o precipitado resultante foi filtrado, lavado com água destilada, seco e calcinado a 773 K durante 5h para remover o agente de estrutura e obter o produto final, SBA-15.

Os catalisadores foram preparados por agitação de 1g de SBA-15 em 30 cm^3 de metanol, com uma quantidade adequado de HPA, durante 24h, à temperatura ambiente. A evaporação do metanol foi realizada, mantendo a temperatura abaixo dos $60\text{ }^\circ\text{C}$, usando um evaporador rotativo. As amostras de catalisador foram calcinadas a $130\text{ }^\circ\text{C}$, durante 1,5h.

2.2.2 – Caracterização dos catalisadores

A caracterização textural dos catalisadores foi baseada na isotérmica de adsorção do azoto, determinada a 77 K com um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

A quantidade de Mo e W existente nos catalisadores imobilizados em sílica foi determinada por espectroscopia de emissão por plasma (ICP), realizada num espectrómetro Jobin-Yvon ULTIMA, tendo-se previamente dissolvido o catalisador em H₂SO₄/HF 1:1 (v/v).

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados num espectrómetro Perkin Elmer P1000. Foram preparadas pastilhas de catalisador em brometo de potássio. Os espectros foram obtidos na gama de 4000 cm⁻¹ a 400 cm⁻¹, com uma resolução de 4 cm⁻¹ e 250 varrimentos.

Os difractogramas de raios X (XRD) dos heteropoliácidos, da sílica e dos catalisadores foram obtidos com um difractómetro Bruker (Bruker powder diffractometer), utilizando a radiação Cu K α , filtro de níquel, com fonte de alta tensão de 30 mA e 40 kV, um varrimento entre 0,7° e 55° de 2 θ a uma velocidade de 1°/min.

As análises de microscopia electrónica de transmissão (TEM, Transmission Electron Microscopy) foram realizadas num microscópio electrónico de varrimento Hitachi S-2400, com a corrente eléctrica de 25 kV.

A acidez dos catalisadores foi determinada por titulação potenciométrica, de acordo com o procedimento mostrado por Pizzio *et al.* [59]. Assim, 0,05 g de catalisador foi adicionado a 90 cm³ de acetoni-trilo. Posteriormente, a esta mistura foi adicionada 0,1 mL de uma solução de *n*-butilamina em acetonitrilo de concentração 0,05 M. A mistura resultante ficou em agitação durante 3h. A suspensão foi então titulada, por potenciometria, com a mesma solução de *n*-butilamina em acetonitrilo. A variação do potencial foi medida com um instrumento de Crison micropH 2001.

2.2.3 – Ensaio Catalíticos

Os ensaios catalíticos foram realizados num reactor de descontínuo sob agitação constante e a uma temperatura de 60 °C. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 cm³ de metanol e 0,2 g de catalisador. As reacções foram iniciadas por adição de 8 mmol de ácido gordo (ácido palmítico, ácido oleico e ácido esteárico).

Posteriormente, foi também realizado um ensaio onde o catalisador PW3-SBA-15 foi colocado em contacto com metanol, durante 48h a 60 °C, sob agitação constante e sem ácido palmítico. Após o período de 48h, o catalisador foi separado do metanol por centrifugação, e o substrato (ácido palmítico) foi adicionado à mistura da reacção.

A reacção de transesterificação/esterificação de óleo alimentar usado foi realizado num reactor de descontínuo com agitação magnética, a 60 °C. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 cm³ de metanol e 0,2 g de catalisador. As reacções iniciaram-se por adição de 2,5 cm³ de OAU.

As amostras foram recolhidas periodicamente e analisadas por cromatografia gás-líquido (GC), utilizando-se um cromatógrafo KONIC HRGC-3000C, equipado com um detector de ionização de chama (FID) e uma coluna de 30 m x 0,25 mm DB-1.

A tabela 2.1 mostra o programa de temperatura utilizado, sendo a temperatura do injector 300°C e a temperatura do detector 350°C. A identificação dos produtos de reacção foi efectuada por GC-MS, num espectrómetro Fisons MD 800, operando por impacto electrónico a 70 eV, equipado com a mesma coluna e utilizando He como gás de arraste.

Tabela 2.1 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100°C
Isotérmica 1	4 min
Velocidade de aquecimento	30°C/min
Temperatura intermédia	260°C
Isotérmica 2	10 min
Velocidade de aquecimento	10°C/min
Temperatura final	300°C

A tabela 2.2 exemplifica os factores de resposta do GC calculados para o palmeato de metilo, utilizando undecano como padrão interno.

Estes valores correspondem ao declive da recta obtida por regressão linear das razões molares do produto e do padrão interno em função das áreas obtidas por integração dos respectivos picos cromatográficos:

$$n_i/n_u = F_r \times (A_i/A_u)$$

em que n_i e n_u são o número de moles das espécies i e undecano respectivamente, e A_i e A_u são os valores das áreas dos picos dos cromatogramas das espécies i e u-decano, respectivamente.

Tabela 2.2 – Exemplo de factores de resposta dos principais componentes da mistura reaccional, na cromatografia gasosa.

Composto	Factor de resposta	Coefficiente de correlação
Palmeato de metilo	0,8252	0,9993

2.3 – Resultados e discussão

2.3.1 – Caracterização dos catalisadores

i) Análise textural

A figura 14 mostra as isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K dos catalisadores. Estes materiais apresentam isotérmicas de adsorção do tipo IV, com histerese do tipo H1 (de acordo com a classificação IUPAC), as quais são características de materiais mesoporosos, preparados com agentes de estrutura (template) não-iônicos [43, 146].

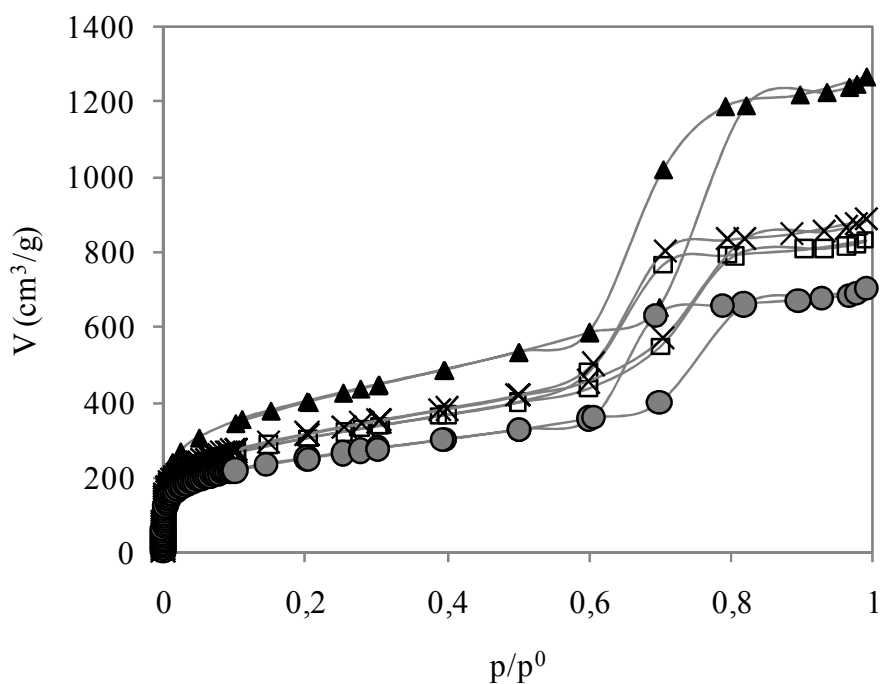


Figura 14: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K de SBA-15 e SBA-15 com HPA. (▲) SBA-15; (○) PW4-SBA-15; (□) SiW-SBA-15; (×) PMo-SBA-15.

Todos os materiais possuem áreas de superfície elevadas. A impregnação do SBA-15 com HPAs conduziu a decréscimo da área de superfície específica e do volume total de poros (tabela 2.3). Resultados semelhantes foram também observados por Luo *et al.* [147].

Tabela 2.3 - Caracterização físico-química dos catalisadores.

Amostra	Massa de HPA^a (g/g_{silica})	A_{BET} (m²/g)^b	Volume total dos poros^c (cm³/g)	Densidade do anião de Keggin (HPA nm⁻²)
SBA-15	-	1020	1,32	-
PW1-SBA-15	0,027	880	1,19	0,006
PW2-SBA-15	0,067	761	1,12	0,018
PW3-SBA-15	0,073	754	0,94	0,020
PW4-SBA15	0,083	672	0,84	0,026
SiW-SBA-15	0,028	812	0,99	0,007
PMo-SBA-15	0,033	844	1,06	0,013

(a) Análise ICP;

(b) Modelo BET;

(c) $p/p_0=0,98$

A densidade dos aniões Keggin dos catalisadores (expressa como o número de aniões de Keggin por nanometro ao quadrado, HPA nm⁻²) foi calculada de acordo com a quantidade real de HPA existente no SBA-15 e com a área da superfície do catalisador (Tabela 2.3). A cobertura da superfície do catalisador foi calculada de acordo com a literatura, utilizando a seguinte equação [148]:

$$\text{Densidade do anião de Keggin (HPA nm}^{-2}\text{)} = \frac{[\text{Massa de HPA (wt\%)} \div 100] \times 6.02 \times 10^5}{\text{Área superfície (BET) do catalisador (m}^2\text{.g}^{-1}\text{)} \times \text{MM(HPA)}}$$

sendo MM(HPA) a massa molar dos HPA's.

Observou-se que todos os catalisadores apresentaram uma densidade do anião de Keggin relativamente baixa. Quando a quantidade de heteropoliácido imobilizada em SBA-15 aumenta verificou-se um aumento da densidade do anião de Keggin. Resultados semelhantes foram também observados por Atia *et al.* [149] e por Chai *et al.* [148].

ii) Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

A figura 15 apresenta os espectros de FTIR do HPA imobilizado em SBA-15. De acordo com a localização dos átomos de oxigénio na estrutura do anião de Keggin $[\text{XM}_{12}\text{O}_{40}]^{n-}$, existem quatro tipos diferentes de átomos de oxigénio: os átomos de oxigénio ligados a três átomos M e ao heteroátomo X (O_a), átomos de oxigénio ligados por pontes (O_b e O_c), e os átomos de oxigénio terminais (O_d). As vibrações simétricas e assimétricas das diferentes ligações M-O, são observadas nas seguintes regiões do espectro de vibração: Ligações M- O_d ($1000\text{-}960\text{ cm}^{-1}$); ligações M- O_b -M ($890\text{-}850\text{ cm}^{-1}$); e ligações M- O_c -M ($800\text{-}760\text{ cm}^{-1}$) [150].

No entanto, algumas bandas típicas da estrutura do HPA estão sobrepostas ou parcialmente sobrepostas com as bandas da matriz do SBA-15.

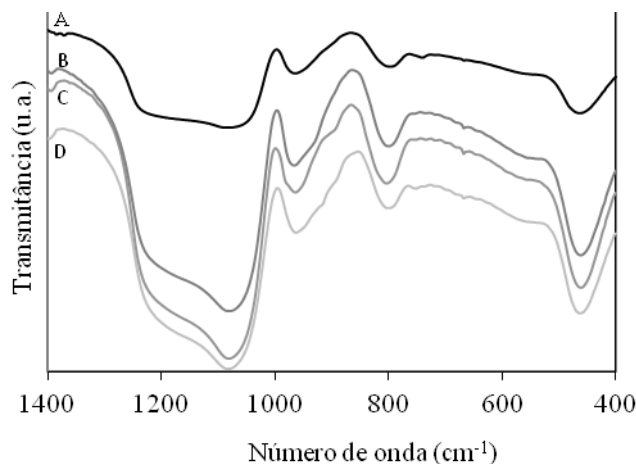


Figura 15: Espectros FTIR: (A) SBA-15; (B) SiW-SBA-15; (C) PW3-SBA-15; (D) PMo-SBA-15.

iii) Difracção de Raios X

Os difractogramas de raios X das amostras são mostrados na figura 16. A estrutura hexagonal do SBA-15 é confirmada pela existência de um pico com elevada intensidade, seguido por mais dois picos com uma intensidade mais baixa, na região de 2θ entre $0,7-2^\circ$, correspondentes às reflexões (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0). A presença destes picos de difracção sugere que os catalisadores mantêm a estrutura hexagonal, após a imobilização do heteropoliácido. Resultados semelhantes foram também observados por Liu et al. [151]. Os difractogramas de Raios X dos catalisadores HPA-SBA-15 não apresentaram picos associados aos heteropoliácidos (PW, PMo e SiW).

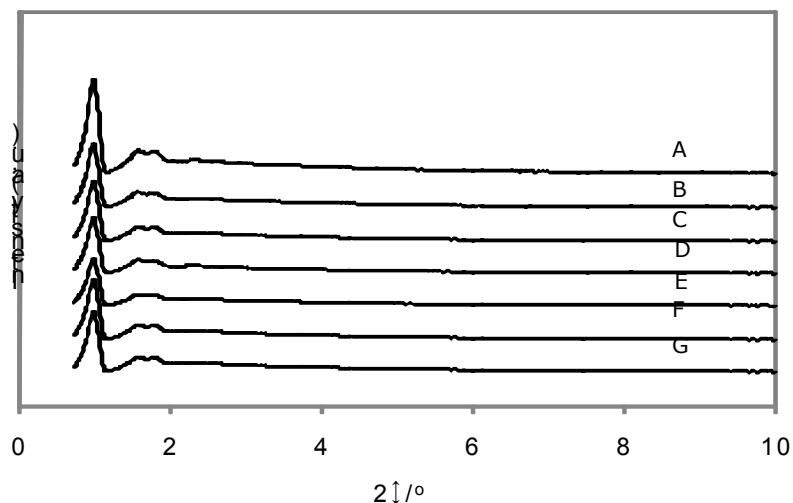


Figura 16: Difractogramas de Raios-X de (A) SBA-15, (B) PW1-SBA-15, (C) PW2-SBA-15, (D) PW3-SBA-15, (E) PW4-SBA-15, (F) SiW-SBA-15, (G) PMo-SBA-15.

A figura 17 mostra as imagens de microscopia electrónica de transmissão do SBA-15 (Figura 17A) e PW3-SBA-15 (Figura 17B). As imagens TEM do SBA-15 apresentam a existência de nano-canais bem ordenados, estando os mesmos dispostos numa estrutura hexagonal. Segundo estas imagens, a morfologia do catalisador permanece intacta mesmo após a imobilização do heteropoliácido. Um resultado semelhante também foi observado por Luo *et al* [147].

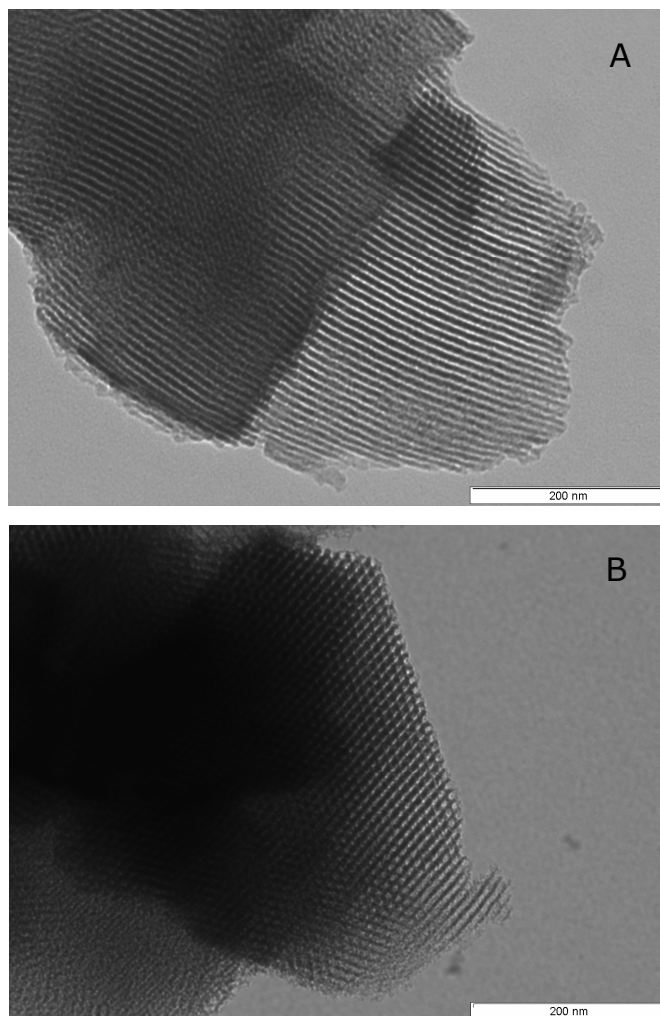


Figura 17: Imagens de Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM): (A) SBA-15, (B) PW3-SBA-15.

As curvas de titulação potenciométrica, com *n*-butilamina, obtidas para a sílica e para os catalisadores são mostradas na figura 18. O potencial de eléctrodo inicial (E_i) indica a acidez máxima dos centros activos [38]. A força ácida dos centros activos pode ser atribuída de acordo com as seguintes especificações: centro ácido muito forte, $E_i > 100$ mV; centro ácido forte, $0 < E_i < 100$ mV; centro ácido fraco, $-100\text{mV} < E_i$ e centro ácido muito fraco $E_i < -100$ mV [181]. A tabela 2.4 apresenta a força máxima dos catalisadores. Observa-se que as amostras PW-SBA-15 apresentam força ácida mais elevada do que os catalisadores PMo-SBA-15 e SiW-SBA-15. Também se pode observar que o E_i do PW-SBA-15 aumenta com a quantidade de PW imobilizado em SBA-15 (Tabela 2.4).

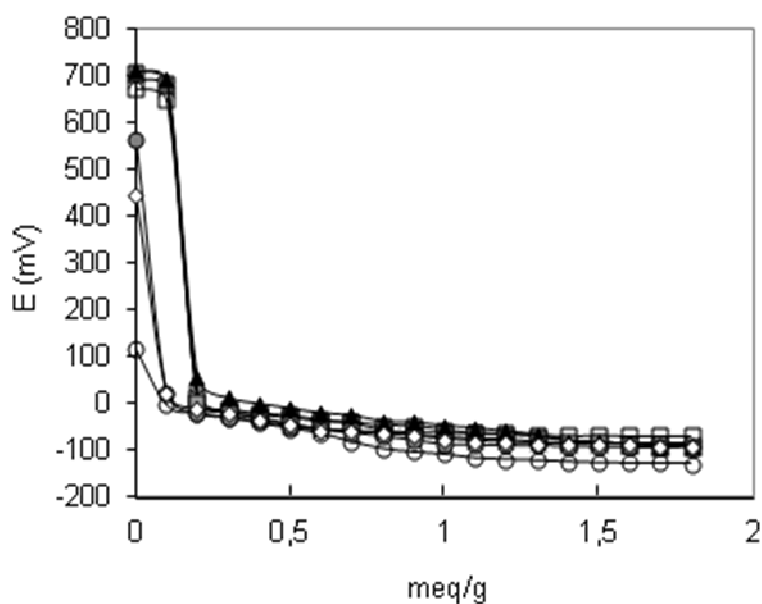


Figura 18: Titulação potenciométrica de catalisadores: (○) SBA-15; (□) PW1-SBA-15; (×) PW2-SBA-15; (■) PW3-SBA-15; (▲) PW4-SBA-15; (●) SiW-SBA-15; (◇) PMo-SBA-15.

Tabela 2.4 - Potencial de eléctrodo inicial (mV) dos catalisadores.

Amostra	E_i (mV)
SBA-15	118
PW1-SBA-15	675
PW2-SBA-15	694
PW3-SBA-15	710
PW4-SBA15	714
SiW-SBA-15	565
PMo-SBA-15	475

2.3.2 – Ensaio catalítico

A esterificação de ácido palmítico com metanol foi realizada utilizando como catalisadores heteropoliácidos imobilizados em SBA-15. A figura 19A apresenta as actividades iniciais dos catalisadores na esterificação do ácido palmítico com metanol, calculadas com os declives máximos da curva cinética do palmitato de metilo. Observou-se que a actividade do catalisador decresce nas séries: PW1-SBA-15 > SiW-SBA-15 > PMo-SBA-15. Este comportamento poderá ser explicado devido ao facto de o catalisador PW1-SBA-15 possuir a força ácida mais elevada dos heteropoliácidos (Tabela 2.4). Após 6h de reacção, observou-se que a conversão do ácido palmítico (%) é 92%, 57% e 45% para os catalisadores PW1-SBA-15, SiW-SBA-15 e PMo-SBA-15, respectivamente (Figura 19B).

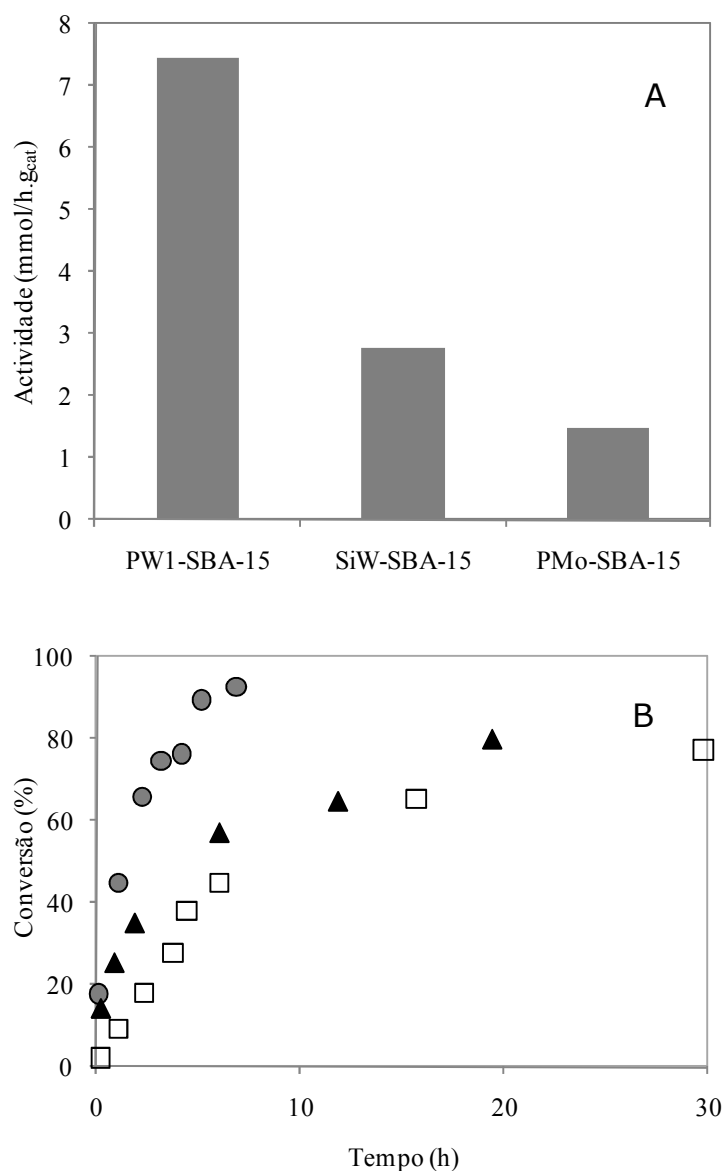


Figura 19: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando heteropoliácidos imobilizados em SBA-15. (A) Actividades iniciais tomadas como a velocidade máxima da reacção observada, calculadas a partir do maior declive da curva cinética do palmitato de metilo. (B) Conversão vs. Tempo (h). (○) PW1-SBA-15; (▲) SiW-SBA-15; (□) PMo-SBA-15. Condições da reacção: Temperatura=60°C; massa de catalisador =0.2 g

A figura 20A compara a actividade inicial dos catalisadores PW-SBA-15 na esterificação do ácido palmítico com metanol. Observou-se que a actividade catalítica inicial aumenta com a quantidade de PW. Estes resultados podem ser explicados devido ao aumento da força ácida dos catalisadores com a quantidade de PW imobilizado em SBA-15 (Tabela 2.4). No entanto, com uma quantidade mais elevada de PW em SBA-15, observou-se apenas um ligeiro aumento na actividade catalítica (catalisador PW4-SBA-15). Quando a quantidade de PW em SBA-15 é reduzida, o aumento da quantidade de heteropoliácido conduziu a um aumento da actividade, provavelmente, por efeito cinético. No entanto, com uma maior quantidade de PW em SBA-15 traduziu-se apenas num ligeiro aumento da actividade catalítica. Este comportamento pode ser explicado, provavelmente, devido à existência de impedimentos no interior do sistema poroso do catalisador, uma vez que a força ácida das amostras de PW3-SBA-15 e PW4-SBA-15 é semelhante (Tabela 2.4). É possível observar uma diminuição da área BET (A_{BET}) e do volume total de poros (Tabela 2.3) com o aumento da quantidade de PW em SBA-15. Provavelmente, a acessibilidade aos centros ácidos também diminuiu. No entanto, todos os catalisadores apresentaram uma conversão (%) do ácido palmítico elevada, após 6h de reacção (Figura 20B).

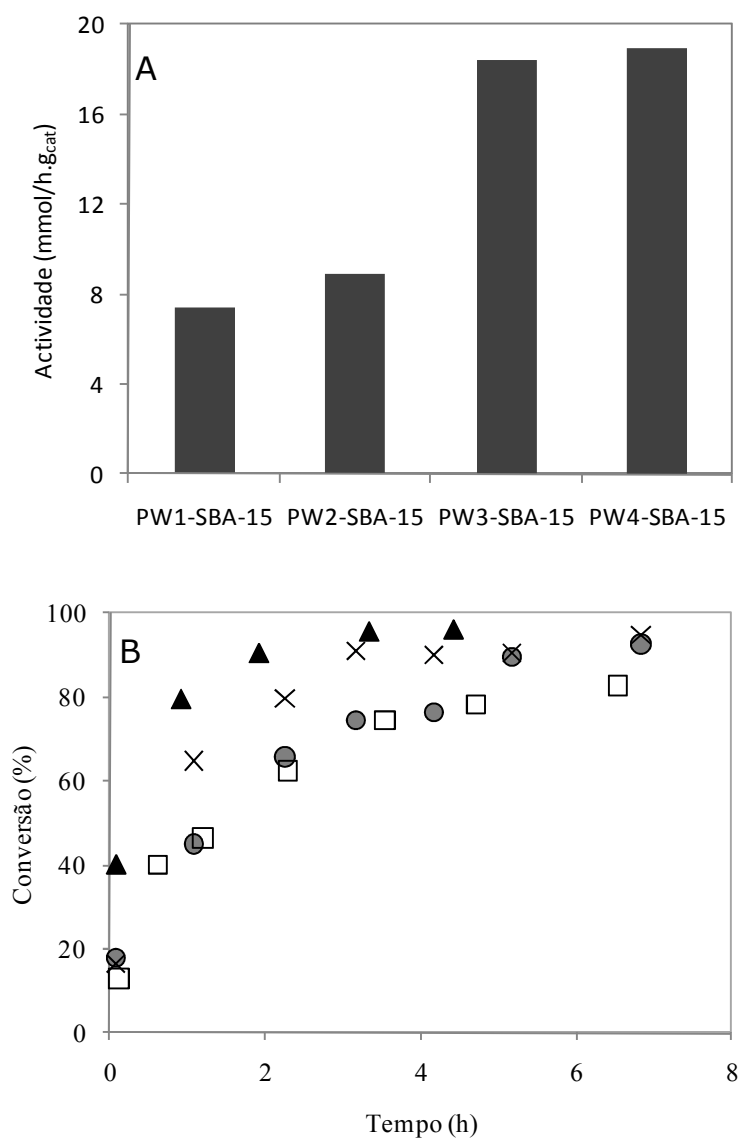


Figura 20: Esterificação do ácido palmítico com metanol, utilizando PW immobilizado em SBA-15. (A) Actividades iniciais; (B) Conversão (%) vs. Tempo (h). (○) PW1-SBA-15; (□) PW2-SBA-15; (▲) PW3-SBA-15; (×) PW4-SBA-15. Condições da reacção: T=60°C; carga do catalisador (massa) = 0.2 g.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, estudou-se o efeito dos diferentes parâmetros (carga do catalisador, razão molar álcool – ácido gordo e o comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura) na esterificação do ácido palmítico com o catalisador PW3-SBA-15.

i) Efeito da carga do catalisador

A figura 21 mostra o efeito da carga do catalisador PW3-SBA-15 na esterificação do ácido palmítico com metanol, a 60°C. Observou-se que o aumento da massa do catalisador de 0,05 g para 0,2 g conduziu a um aumento na conversão do ácido palmítico. Estes resultados podem ser atribuídos a um aumento do número de centros activos [152].

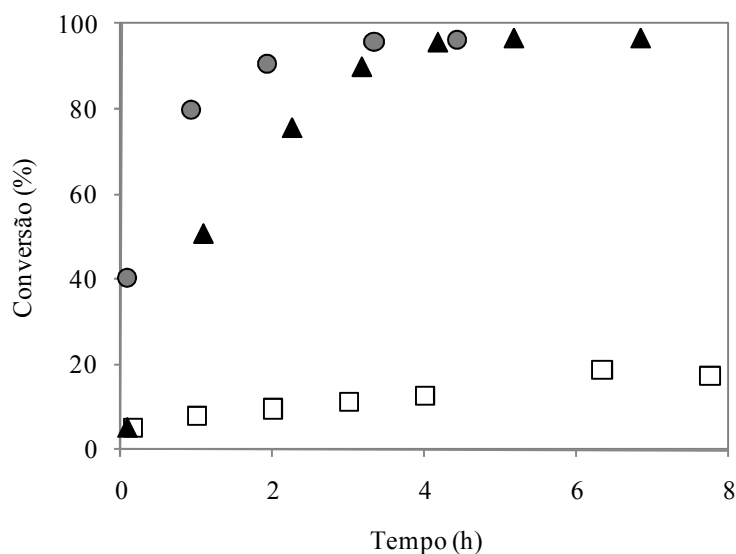


Figura 21: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando PW3-SBA-15. Conversão (%) vs. Tempo (h) (□) sem catalisador; (▲) m=0.05g; (○) m=0.2g.

ii) Efeito do comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura

Os álcoois mais utilizados na produção de biodiesel são o metanol e o etanol. Devido ao baixo custo do metanol, o álcool é a primeira escolha para reacções esterificação / transesterificação. No entanto, o etanol é o candidato ideal para a síntese de um combustível totalmente biogerado, uma vez que é obtido a partir de fontes renováveis [12].

A influência do tipo de álcool (metanol ou etanol) na esterificação do ácido palmítico com PW3-SBA-15, a 60 °C, é mostrada na figura 22. A conversão do ácido palmítico é também mostrada, quando a reacção é realizada com etanol, a 80 °C. Observa-se que a esterificação do ácido palmítico com etanol conduziu a valores de conversão mais baixos do que quando a reacção é realizada com metanol, a 60 °C. Estes resultados podem ser explicados devido à velocidade da reacção ser mais baixa com o etanol do que com o metanol, uma vez que o nucleófilo etilo é menos reactivo do que o nucleófilo metilo. Resultados semelhantes foram também obtidos por Aranda et al. [153].

Quando a esterificação de ácido palmítico com etanol é realizada a 80°C, observou-se um aumento da conversão de ácido palmítico.

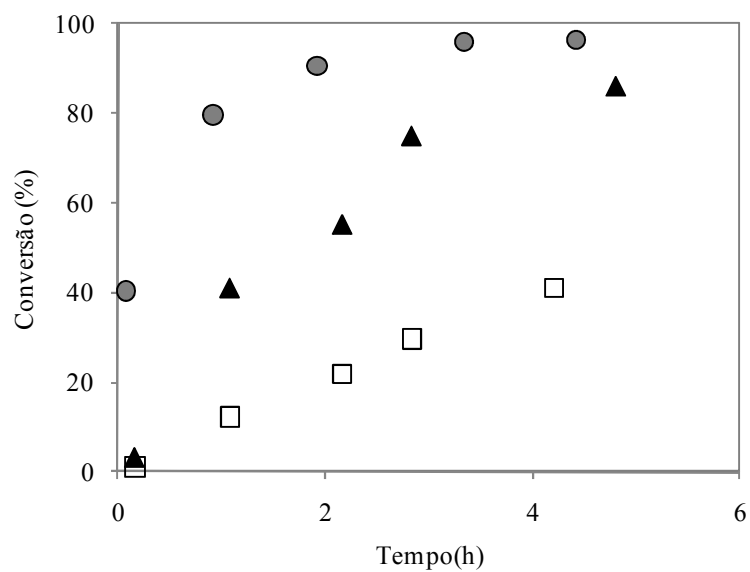


Figura 22: Esterificação do ácido palmítico com metanol ou etanol, utilizando PW3-SBA-15 como catalisador – Efeito da temperatura. Conversão (%) vs. Tempo (h). (○) Reacção com metanol, a 60° C; (□) Reacção com etanol, a 60 °C; (▲) Reacção com etanol, a 80 °C.

iii) Razão molar álcool - ácido gordo

A esterificação do ácido palmítico com metanol é uma reacção reversível. Só é possível obter uma conversão elevada se a reacção no sentido inverso for minimizada. Existem duas formas de minimizar a reacção no sentido inverso: (1) remover continuamente a água da mistura reaccional ou (2) utilizar um excesso de um dos reagentes (metanol). Neste sistema, não é fácil de remover a água, uma vez que o ponto de ebulição do metanol (65 °C) é menor do que o ponto de ebulição da água (100 °C). Assim, a segunda opção foi a aplicada no trabalho aqui apresentado. No entanto, o excesso de metanol utilizado na reacção pode ser recuperado e reutilizado. Para se estudar o efeito da razão molar metanol:ácido palmítico na reacção de esterificação, foram realizados diferentes ensaios utilizando as seguintes razões: 1:6; 1:32; 1:63 e 1:95, a 60 °C. A figura 23 apresenta o efeito razão molar na esterificação do ácido palmítico com metanol, utilizando PW3-SBA-15 como catalisador, a 60 °C. Observou-se que a conversão do ácido palmítico (%) aumentou com o aumento da razão molar de ácido palmítico com metanol.

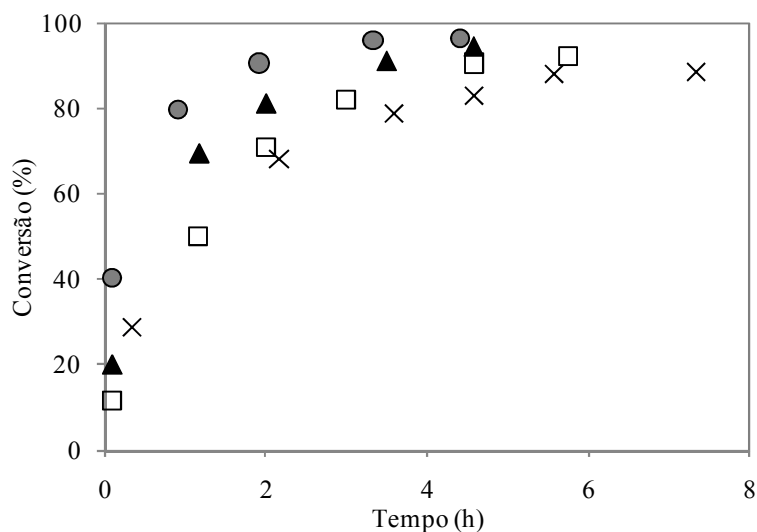


Figura 23: Esterificação do ácido palmítico com metanol utilizando PW3-SBA-15. Efeito da razão molar do ácido palmítico com o metanol. Conversão (%) vs. Tempo (h). (o) 1:95; (▲) 1:63; (□) 1:31; (×) 1:6. Condições da reacção: T=60°C; massa de catalisador = 0.2 g.

iv) Estabilidade do catalisador

Com o objectivo de estudar a estabilidade catalítica do PW3-SBA-15, foi realizado um ensaio semelhante a uma "hot-filtration". O PW3-SBA-15 foi colocado em metanol, durante 48h a 60 °C, sob agitação constante, sem ácido palmítico. Após este período, o catalisador foi separado do metanol por centrifugação, e o ácido palmítico foi adicionado à mistura reaccional. A reacção foi realizada durante 6h. A figura 24 compara a conversão (%) obtida do ácido palmítico com SBA-15, com e sem catalisador. Observa-se que a lixiviação do heteropoliácido do SBA-15 para o metanol foi pequena.

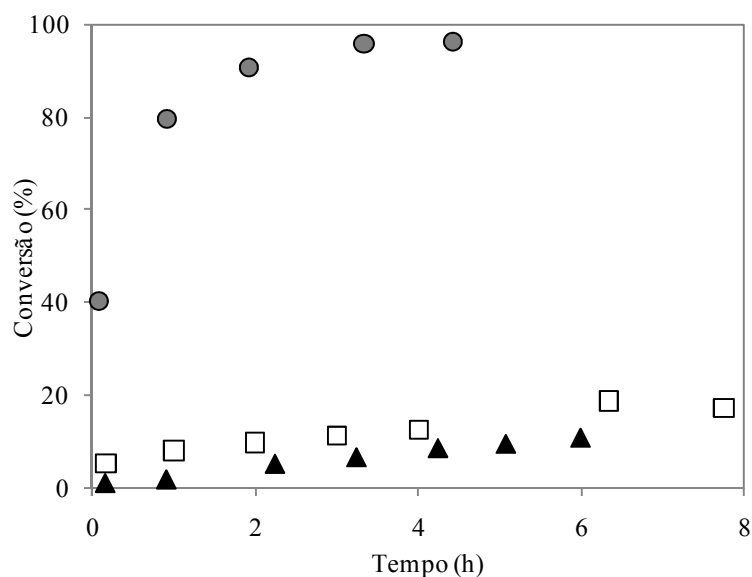


Figura 24: Esterificação do ácido palmítico com metanol na presença de PW3-SBA-15, a 60 °C. Conversão (%) vs. Tempo (h). (▲) SBA-15; (●) PW3-SBA-15; (□) PW3-SBA-15 após a remoção do catalisador.

v) Esterificação do ácido oleico e esteárico com metanol

O catalisador PW3-SBA-15 foi também utilizado na esterificação de outros ácidos gordos: ácido oleico e esteárico. A figura 25 compara as actividades iniciais do catalisador na esterificação do ácido palmítico, esteárico e oleico, calculadas a partir dos declives máximos das curvas cinéticas dos ésteres. Observou-se que a actividade catalítica do PW3-SBA-15 diminui quando o número de átomos de carbono na da cadeia do ácido gordo aumenta. Este comportamento pode ser explicado não só devido à existência de impedimentos estereoquímicos no interior do sistema poroso do catalisador, mas também devido à estrutura do ácido gordo. De acordo com Warabi *et al.* [154], a conversão dos ácidos gordos diminui com o aumento do número de átomos de carbono da cadeia do ácido gordo. Após 5h, a conversão do ácido palmítico, oleico e esteárico era 96, 85 e 78%, respectivamente.

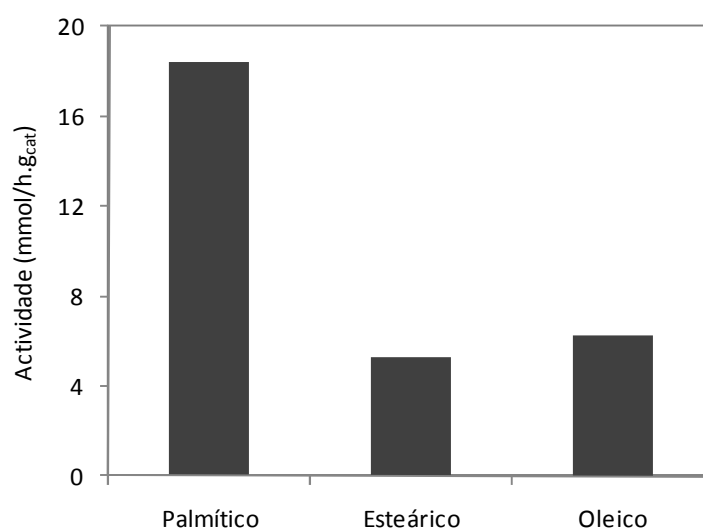


Figura 25: Esterificação de ácidos gordos com metanol utilizando PW3-SBA-15 como catalisador. Actividades iniciais calculadas a partir do declive máximo da curva cinética do palmitato de metilo, estearato de metilo e oleato de metilo. Condições da reacção: T=60 °C; massa de catalisador=0,2 g.

v) Transesterificação de óleo alimentar usado com metanol

A transesterificação/esterificação óleo alimentar usado (OAU) com metanol foi realizada utilizando como catalisadores heteropoliácidos imobilizados em SBA-15. A Figura 26 compara a actividade inicial dos catalisadores na produção de biodiesel a partir de OAU. Observou-se que a actividade do catalisador aumenta na série: PMSBA-15 < SiW-SBA-15 < PW1-SBA-15. Este comportamento poderá ser explicado pelo facto dos catalisadores de ácido tungstofosfórico serem catalisador que possuem acidez mais elevada (Tabela 2.4).

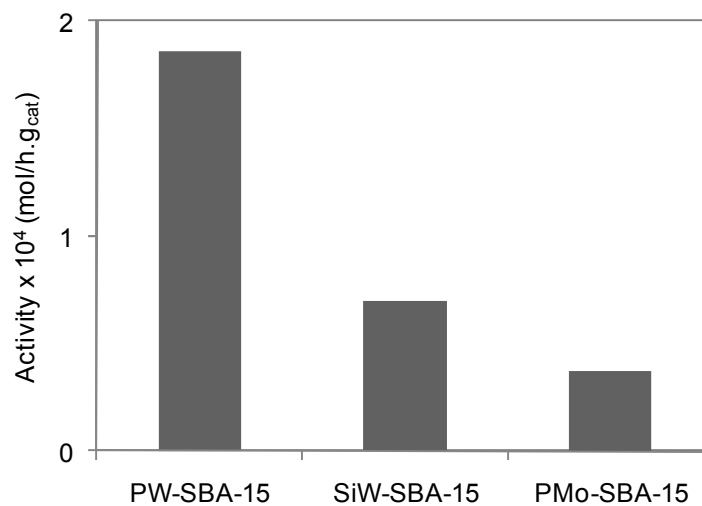


Figura 26: Transesterificação / esterificação de OAU com metanol utilizando heteropoliácidos imobilizados em SBA-15 - Atividades iniciais, calculadas a partir do declive máximo da curva cinética de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Condições da reacção: T = 60 °C

2.4 – Conclusões

A esterificação de ácido palmítico com metanol foi realizada na presença do ácido tungstofosfórico (PW), do ácido tungstosilício (SiW) e do ácido molibdofosfórico (PMo) immobilizados em SBA-15. Observou-se que a actividade catalítica diminui na série: PW1-SBA-15 > SiW-SBA-15 > PMo-SBA-15.

A esterificação de ácido palmítico com metanol também foi realizada com uma série de catalisadores de PW immobilizados em SBA-15, com diferentes quantidades de PW, que variaram de 2,7 a 8,3 wt%. Foi observado que a actividade catalítica aumentava com a quantidade de PW immobilizado em SBA-15.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção de esterificação, estudou-se o efeito de vários parâmetros, tais como a massa do catalisador, o efeito da cadeia carbonada do álcool e temperatura e a razão molar do ácido palmítico com o metanol.

Um ensaio catalítico posterior foi realizado com PW3-SBA-15. A amostra de catalisador foi colocada em contacto com o metanol durante 48h, sem ácido palmítico. Após esse período, o catalisador foi separado do metanol por centrifugação, sendo o ácido palmítico adicionado posteriormente à mistura reaccional. Foi observado uma pequena lixiviação do heteropoliácido para o metanol, sendo por isso, a conversão do ácido palmítico reduzida.

Devido à elevada actividade catalítica do catalisador PW3-SBA-15 na esterificação do ácido palmítico com metanol, o catalisador também foi utilizado na esterificação do ácido esteárico e oleico com metanol. Foi observado que a actividade catalítica diminui com o número de carbonos na cadeia do ácido gordo.

Os catalisadores PW1-SBA-15, SiW-SBA-15 e PMo-SBA-15 foram também utilizados na transesterificação/esterificação de óleo

alimentar usado com metanol. Observou-se um decréscimo da actividade catalítica na série: PW1-SBA-15 > SiW-SBA-15 > PMo-SBA-15.

**3. PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR
DE ÓLEO ALIMENTAR USADO UTILIZAN-
DO CATALISADORES SULFONADOS**

3.1 – Introdução

No capítulo anterior foram preparados catalisadores ácidos consistindo em heteropoliácidos imobilizados em SBA-15, e foi estudado o seu desempenho catalítico na esterificação de ácidos gordos e na transesterificação de óleo alimentar usado com metanol.

Os materiais, como MCM-41, SBA-15 e resina com grupos ácido sulfónico, é outra família de catalisadores que frequentemente têm sido utilizados em reacções de esterificação [155], condensação [156] e desidratação [157].

As resinas de poliestireno com grupos ácido sulfónico têm sido utilizadas como catalisador em reacções de esterificação e hidratação de alcenos, desidratação de álcoois, na alquilação de fenol e na hidrólise de ésteres [9, 11, 158, 159].

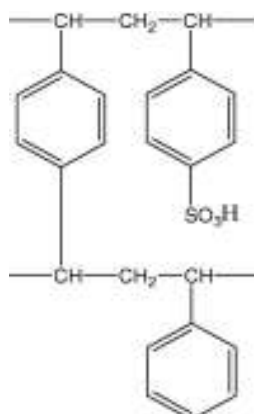


Figura 27: Resina de PS com grupos ácido sulfónico.

Poli(álcool vinílico) com grupos ácido sulfónico (figura 28) foi utilizado como catalisador na esterificação de ácido acético com álcool isoamílico, tendo sido observado que a actividade catalítica aumenta com a quantidade de grupos ácido sulfónico [135].

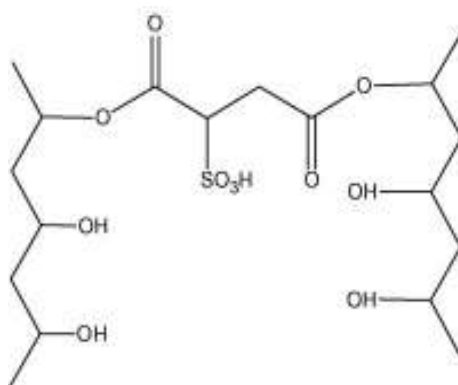


Figura 28: PVA com grupos ácido sulfônico

A produção de biodiesel a partir de OAU foi realizada utilizando como catalisadores resinas [160, 161], e catalisadores derivados de carboidratos com grupos de ácido sulfônico [162].

Neste capítulo estuda-se a transesterificação / esterificação de OAU na presença de MCM-41, poliestireno e PVA com grupos de ácido sulfônico. Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, foram estudados diferentes parâmetros, tais como a carga do catalisador, tipo de álcool, a temperatura e a quantidade inicial de ácidos gordos livres no OAU.

3.2 – Condições experimentais

3.2.1 – Preparação dos catalisadores

O MCM-41 foi preparado como descrito na literatura por Corma *et al.* [163]. Preparou-se uma solução de hidróxido de tetrametilamónia pentahidratada (28 mmol) em água destilada (12,6 mL) e adicionou-se Aerosil 200 (2,6 g) à solução. Após 2h de agitação, foi adicionada a 100 mL de uma solução aquosa de brometo de cetilmetilamónia (10 mmol). A mistura final ficou em agitação durante 1h. Após este período, a mistura foi transferida para uma autoclave revestida a Teflon e aquecida a 140 °C, durante 16h. O sólido resultante foi filtrado e lavado com água desionizada. O agente de estrutura foi removido do MCM-41 por calcinação a 540 °C, durante 1h, sob azoto seco e seguida de 6h, sob ar seco.

A introdução de grupos sulfónicos foi realizada utilizando 3-mercaptopropilmetoxissilano (MPTMS). 1 g de MCM-41 (seco a 120°C, durante 12h) foi suspenso em 15 mL de tolueno seco e 0,1 mL de MPTMS. A mistura foi aquecida ao refluxo durante 18h, sob atmosfera inerte. Em seguida, o precipitado foi filtrado e lavado com tolueno num aparelho Soxhlet, durante 12h. Finalmente, o sólido resultante foi seco numa estufa de vácuo a 110 °C. Posteriormente, os grupos mercaptopropil, ancorados ao MCM-41, foram oxidados a grupos ácido sulfónico, através de um tratamento com H₂O₂ (30 % v/v) à temperatura ambiente, durante 24h. A amostra de catalisador será denominada por MCM-41-SO₃H.

O catalisador PVA com grupos ácido sulfónico foi preparado de acordo com o procedimento mostrado por Rhim *et al.* [164]. O PVA (massa molecular média: 72000, MERCK) foi dissolvido em água a 90 °C, durante 6h. Após este período, foi adicionado à solução de PVA uma quantidade adequada de ácido sulfosuccínio. A mistura resultan-

te ficou em agitação à temperatura ambiente, durante 24h. Posteriormente, solução homogénea foi colocada numa placa de Teflon. O polímero fundido foi seco a 60 °C, durante 24h. O PVA seco foi aquecido a 120 °C, durante 2h. O catalisador será denominado por PVA-SO₃H.

Foi também utilizado uma resina comercial que tem como base poliestireno reticulado com divinil-benzeno contendo grupos de ácido sulfónico (Resina Dowex, D50W8). A amostra de catalisador será denominada por PS-SO₃H.

3.2.2 – Caracterização dos catalisadores

A caracterização textural dos catalisadores foi baseada na isotérmica de adsorção de azoto a 77 K, determinada com um aparelho Micromeritics ASAP 2010.

A difracção de raios X foi realizada num difractómetro Brucker, utilizando radiação Cu K α , filtro de níquel, 30 mA e 40 kV na fonte de alta tensão, um varrimento entre 1° e 10° de 2 θ a uma velocidade de 1°/min.

Os espectros de infravermelho (FTIR) foram efectuados num espectrómetro Perkin Elmer P1000.

O teor em enxofre foi determinado num aparelho CHNS Elemental Analyser 1112 – Thermo Finnigan.

O grau de inchamento dos polímeros foi avaliado pela imersão das amostras em metanol e etanol a 60 °C, durante 24h. Em seguida, as matrizes poliméricas foram retiradas do álcool, limpas com papel absorvente e foi determinado a sua massa. O grau de inchamento, Q, foi calculado pela seguinte fórmula:

$$Q = \frac{m - m_0}{m_0}$$

onde m é a massa da amostra expandida e m_0 é a massa inicial.

A quantidade de grupos de ácido sulfónico existentes no PVA-SO₃H, PS-SO₃H e MCM-41-SO₃H foi determinada por uma titulação ácido-base clássica. As amostras foram colocadas em 10 cm³ de uma solução aquosa de NaOH de concentração 0,1 M, durante 24 horas. Após este período, a solução de NaOH foi titulada com uma solução de HCl de concentração 0,025 M.

3.2.3 – Ensaio catalítico

Os ensaios catalíticos foram feitos num reactor de descontínuo com agitação magnética, a 60 °C. Num ensaio típico, o reactor foi carregado com 30 cm³ de metanol e 0,2 g de catalisador. As reacções iniciaram-se por adição de 2,5 cm³ de OAU.

No sentido de estudar a estabilidade do catalisador PVA-SO₃H foram realizados três ensaios posteriormente, com a mesma amostra e nas mesmas condições. Entre os ensaios catalíticos, o catalisador foi separado da mistura reaccional por filtração, lavado com acetona e metanol e, por fim, seco a 70 °C durante 12h.

As amostras foram analisadas por GC de acordo com o procedimento apresentado no capítulo 2.

3.3 – Resultados e discussão

3.3.1. - Caracterização dos catalisadores

i) Análise textural

O catalisador MCM-41-SO₃H apresenta uma isotérmica de absorção-dessorção de azoto do tipo IV (Figura 29), segundo a classificação IUPAC, o que indica que se trata de um material mesoporoso. A tabela 3.1 mostra a área de superfície BET. Observa-se que a área BET do MCM-41-SO₃H é superior à área BET do PS-SO₃H e PVA-SO₃H, o que pode ser explicado devido ao facto do MCM-41 ser um material mesoporoso (polímero inorgânico), enquanto que os catalisadores de PS e PVA são materiais densos (polímeros orgânicos). Resultados semelhantes também foram observados por Izci *et al.* [165] e Corma *et al.* [163].

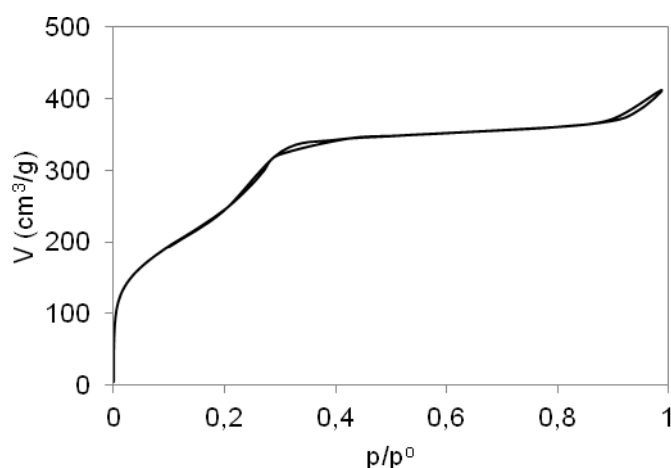


Figura 29: Isotérmicas de adsorção-dessorção de azoto a 77K do MCM-41-SO₃H.

Tabela 3.1 – Caracterização dos catalisadores.

Amostra	Capacidade ácida		Metanol	Etanol	A _{BET} (m ² /g)
	Titulação ^a	Teor de S ^b	inchamento ^c (%)	inchamento ^d (%)	
MCM-41-SO ₃ H	0.51	0.52 0.50 ^e	-	-	820
PS-SO ₃ H	4.3	4.4 4.3 ^e	-	-	2
PVA-SO ₃ H	4.0	4.1 4.0 ^e	0.11	0.03	3

(^a) A quantidade de sítios de ácido de Brønsted foi determinada por titulação ácido-base (mmol/g).

(^b) Teor molar de enxofre determinado por análise elementar (mmol/g).

(^c) O inchamento em metanol foi medido através da imersão de PVA-SO₃H seco em metanol, a 60°C.

(^d) O inchamento em etanol foi medido através da imersão de PVA-SO₃H seco em etanol, a 60°C.

(^e) Após a reacção

ii) Difracção de raios X

Os padrões de difracção de raios X das amostras são apresentados na figura 30. A estrutura hexagonal do MCM-41 é confirmada por um pico pronunciado, juntamente com dois picos abaixo da região 2θ de 1-5° e as reflexões (1 0 0), (1 1 0) e (2 0 0) correspondem ao espaço base da sílica mesoporosa. Isto mostra que o material final apresenta uma estrutura muito ordenada [166].

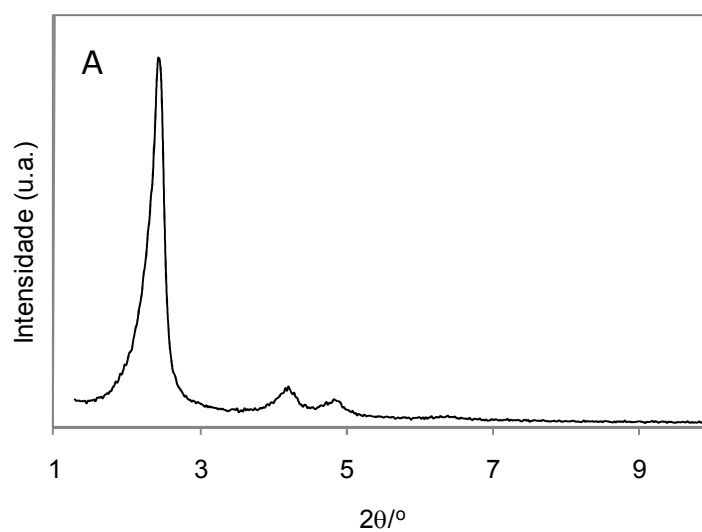


Figura 30: Caracterização do catalisador MCM-41-SO₃H. Difraccção de raios X.

As imagens de TEM do MCM-41-SO₃H apresentam a existência de nano-canais bem ordenados (figura 31). Os resultados da TEM estão de acordo com a difracção de raios X e os resultados de adsorção do azoto.

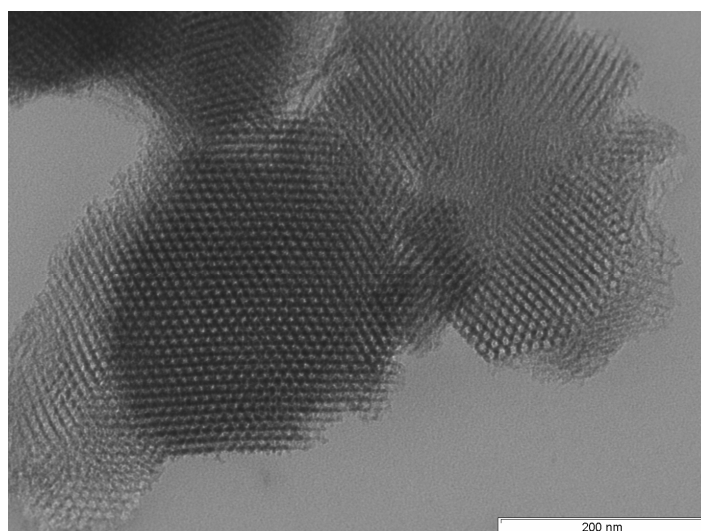


Figura 31: Caracterização do catalisador MCM-41-SO₃ - Microscopia electrónica de transmissão.

iii) Espectroscopia de infravermelho com transformadas de Fourier

Na figura 32 mostram-se os espectros de FTIR do PVA (figura 32A) e do PVA-SO₃H (figura 32B). O segundo apresenta uma banda de absorção em 1730-1735 cm⁻¹, que geralmente é atribuído ao grupo éster (-CO-O-), o que sugere a reticulação com o ácido sulfosuccínio foi bem sucedida. A banda de absorção de 1037 cm⁻¹ indica a presença de grupos de ácido sulfônico. Resultados semelhantes foram também observados por Rhim *et al.* [164].

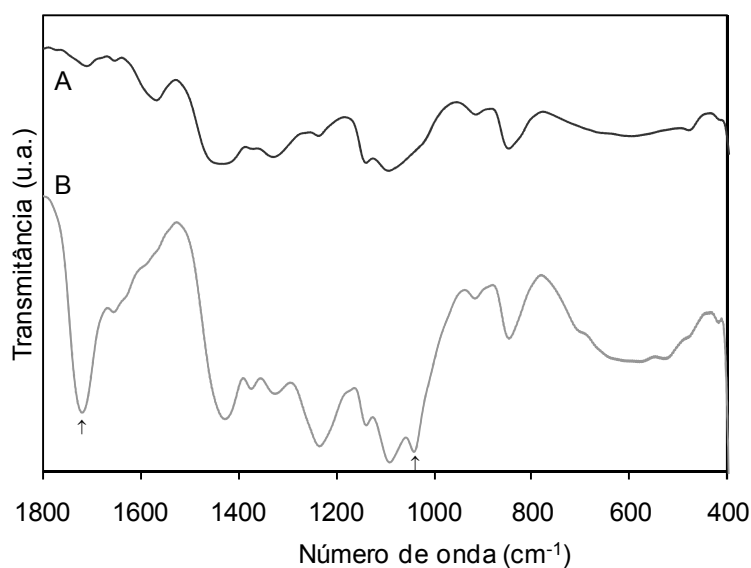


Figura 32: Espectro FTIR do PVA (A) e PVA-SO₃H (B).

O teor de enxofre presente nos catalisadores foi determinado por análise elementar (Tabela 3.1). Observa-se que as propriedades ácidas dos catalisadores, obtidas quer por titulação ácido-base quer análise elementar, são semelhantes.

A tabela 3.1 apresenta os resultados das medições do grau de inchamento do PVA-SO₃H para o metanol e etanol, a 60 °C. Observa-

se que o grau de inchamento da matriz polimérica é maior com metanol do que com etanol. Um comportamento semelhante foi também observado por Rhim et al. [164]. O grau de inchamento do PVA-SO₃H decresce com o aumento do número de átomos de carbono do álcool.

Não foi possível determinar o grau de inchamento do catalisador PS-SO₃H (tabela 3.1), provavelmente devido à baixa afinidade do polímero com o metanol [32].

3.3.2 – Ensaio catalítico

A produção de biodiesel a partir de OAU com metanol foi realizada utilizando MCM-41, PS e PVA com grupos de ácido sulfónico, a 60 °C. A Figura 33 compara a actividade inicial dos catalisadores na produção de biodiesel a partir de OAU. Para os catalisadores poliméricos (PS e PVA), observa-se que a actividade catalítica do PVA-SO₃H é superior à actividade do PS-SO₃H. Este comportamento pode ser explicado devido ao balanço hidrófilo / hidrofóbico dos catalisadores, uma vez que a quantidade de grupos de ácido sulfónico e a área superficial dos dois catalisadores são semelhantes. O PVA-SO₃H deve ser mais hidrofílico do que o PS-SO₃H, devido ao elevado número de grupos -OH presentes na sua estrutura. De facto, observa-se que o grau de inchamento do PVA-SO₃H em metanol é mais elevado do que o grau de inchamento do PS-SO₃H. Resultados semelhantes foram também observados na esterificação de ácidos gordos livres com metanol [32]. Com o catalisador MCM-41-SO₃H observa-se que a actividade é ligeiramente mais elevada do que a actividade do PS-SO₃H. Este comportamento pode ser explicado não apenas devido à elevada área superficial do MCM-41-SO₃H mas também, devido ao balanço hidrófilo / hidrofóbico do catalisador, uma vez que a quantidade de grupos ácido sulfónico existentes no MCM-41-SO₃H é mais pequena do que no PS-SO₃H (tabela 3.1). Provavelmente, a maior

quantidade de grupos -OH do catalisador MCM-41-SO₃H permite que este catalisador seja mais hidrófilico do que o PS-SO₃H.

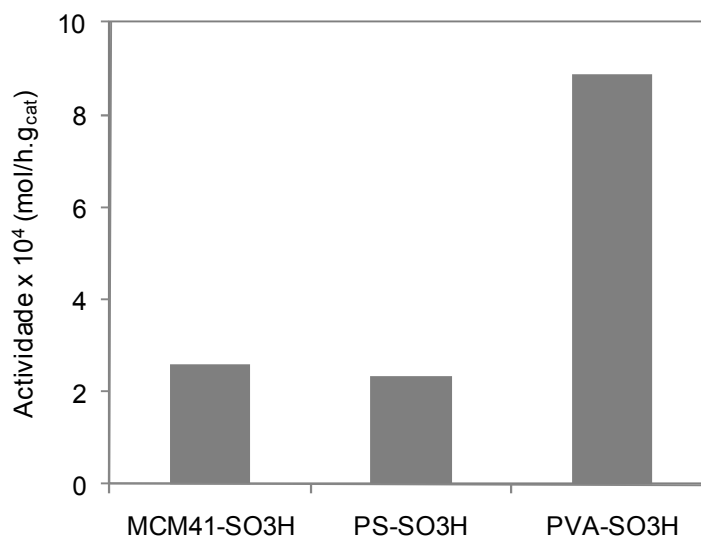


Figura 33: Transesterificação / esterificação de OAU com metanol com catalisadores sulfonados - Actividades iniciais, calculadas a partir do declive máximo da curva cinética de FAME (Fatty Acid Methyl Esters). Condições da reacção: T = 60 °C; massa de catalisador = 0,2 g; razão molar = 1:281.

Com o objectivo de otimizar as condições da reacção, estudou-se o efeito de diferentes parâmetros (carga do catalisador, razão molar álcool - OAU, comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura e a quantidade inicial de ácido gordo livre) na produção de biodiesel a partir de OAU com o catalisador PVA-SO₃H.

i) Efeito da carga do catalisador

O efeito da massa do PVA-SO₃H na produção de biodiesel a partir de OAU com metanol foi estudado através da realização de diferentes ensaios. A razão molar de OAU:metanol e a temperatura foram mantidas constantes sendo de 1:281 e 60 °C, respectivamente. Os ensaios catalíticos foram efectuados com diferentes massas de

catalisador (0.10, 0.15 e 0.20 g). A figura 34 mostra o efeito da quantidade de catalisador na conversão de OAU em FAME (Fatty Acid Methyl Esters) obtido com PVA-SO₃H, a 60 °C.

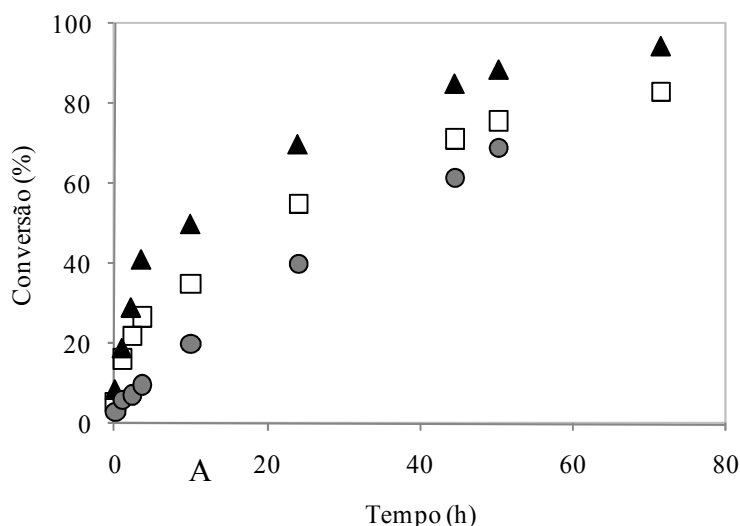


Figura 34: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito da carga do catalisador. Conversão (%) versus tempo (h): (▲) m=0.20g; (□) m=0.15g; (○) m=0.10g. Condições da reacção: razão molar OAU-álcool = 1:281; Temperatura=60°C.

Observa-se que a conversão aumenta com a massa de catalisador. Estes resultados podem ser explicados devido ao aumento do número total de centros activos.

ii) Efeito do tipo de álcool e da temperatura

A figura 35 mostra o efeito do tipo de álcool (metanol ou etanol) na transesterificação/esterificação de OAU com PVA-SO₃H como catalisador, a 60 °C. Observa-se que a conversão de OAU em ésteres obtidos com o etanol é menor do que com metanol. Resultados semelhantes foram também observados por Screeprasanth *et al.* [182], na esterificação de óleo de sementes da planta da borracha (Rubber)

com diferentes álcoois (metanol, etanol e propanol) utilizando como catalisador Fe-Zn-1.

Este comportamento poderá ser explicado não apenas, devido à velocidade da reacção com o etanol ser menor do que com o metanol, uma vez que o nucleófilo etílico é menos reactivo que o nucleófilo metílico, mas também poderá ser explicado devido ao grau de inchamento do catalisador que é menor em etanol do que em metanol (Tabela 3.1). Segundo Rhim *et al.* [164], quando o número de átomos de carbono da cadeia do álcool aumenta, observa-se uma diminuição do grau de inchamento do PVA-SO₃H. Resultados semelhantes foram também observados por Caetano *et al.* [32]. Quando o etanol é utilizado na transesterificação/esterificação de OAU, observa-se que a conversão de OAU em FAEE (Fatty Acid Ethyl Esters) aumenta quando a temperatura é aumentada de 60 °C para 80 °C (figura 35).

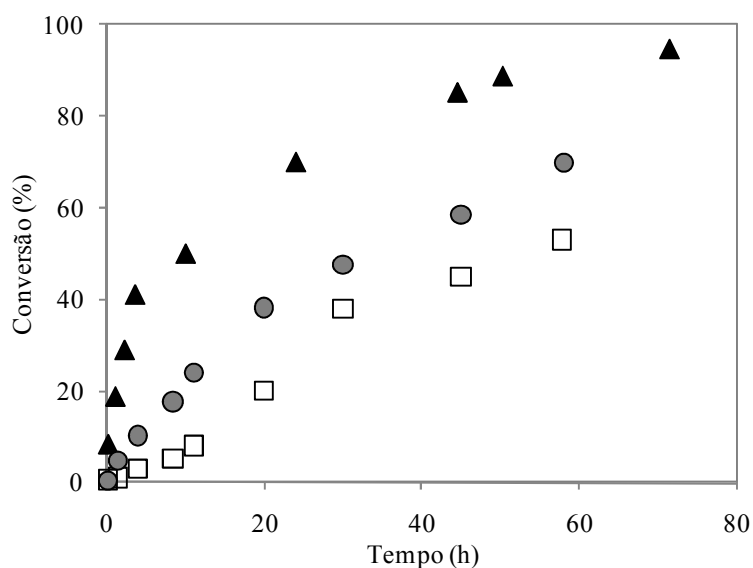


Figura 35: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito do comprimento da cadeia carbonada do álcool e temperatura. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) Metanol (T=60°C); (□) Etanol (T=60°C); (○) Etanol (T=80°C). Condições da reacção: razão molar OAU-álcool = 1:281; Temperatura=60°C, massa do catalisador = 0,2 g.

iii) Razão molar OAU – álcool

Com o objectivo de estudar o efeito da razão molar OAU:álcool, foram realizados diversos ensaios em que a razão molar variou de 1:281, 1:140 e 1:94, enquanto que a massa de catalisador (0,2 g) e a temperatura (60 °C) foram mantidas constantes. A figura 36 mostra a conversão do OAU em FAME com PVA-SO₃H.

Observa-se que a conversão final em ésteres aumenta com a quantidade de metanol utilizada. Resultados semelhantes foram também observados por Noiroj et al. [167].

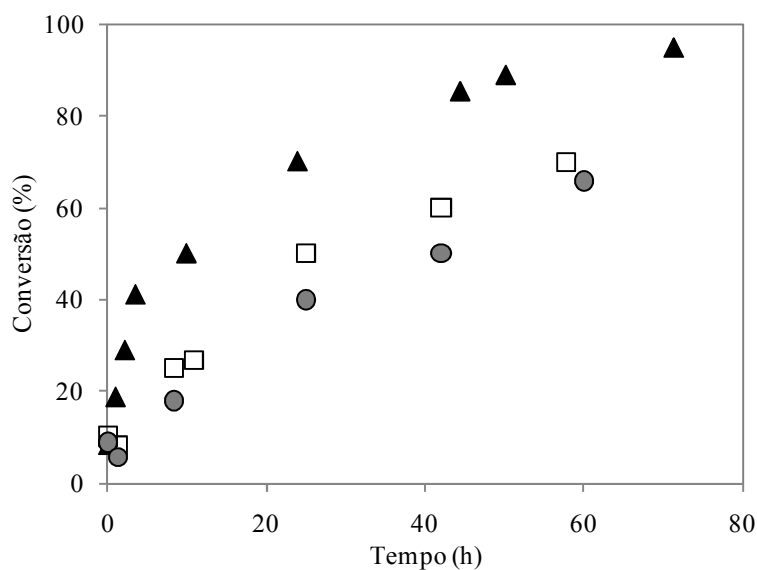


Figura 36: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e catalisador PVA-SO₃H. Efeito da razão molar. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 1:281; (□) 1:140; (○) 1:94. Condições da reação: Temperatura = 60°C; massa do catalisador = 0.2 g

iv) Efeito da quantidade inicial de ácido gordo livre

Com o objectivo de estudar o efeito da quantidade de inicial de ácido gordo presente no OAU, foram adicionadas três quantidades diferentes de ácido palmítico (0.086, 0.259 e 0.583g) à mistura reacional. Estes ensaios foram realizados na presença de PVA-SO₃H. A razão molar OAU:metanol (1:281) e a massa do catalisador (m=0,2 g) foram mantidas constantes. A figura 37 mostra a influência da quantidade inicial de FFAs na conversão. Observa-se um ligeiro aumento na conversão com o aumento a quantidade inicial de FFA. No entanto, a conversão de equilíbrio alcançada é semelhante para todas as concentrações iniciais de ácido palmítico. Resultados semelhantes também foram observados por Marchetti e Errazu [168].

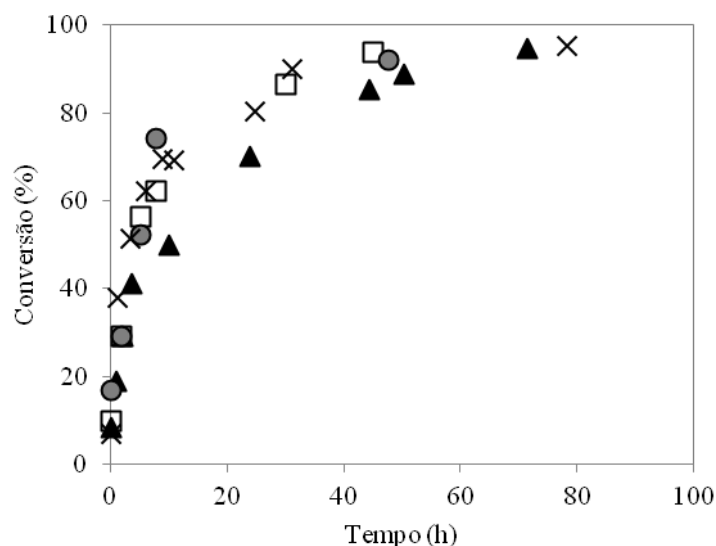


Figura 37: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e PVA-SO₃H. Efeito da quantidade de ácido palmítico. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) 0%; (□) 3.8%; (○) 11.3%; (×) 25.8 %. Condições da reacção: Temperatura = 60°C; massa de catalisador = 0.2 g; razão molar OAU-álcool = 1:281.

De modo a estudar o efeito da quantidade de ácido gordo inicial presente no OAU, adicionou-se ácido esteárico e oleico ao OAU. A quantidade inicial de ácido oleico e esteárico adicionada ao OAU foi de 25% (p/p). Os ensaios catalíticos foram realizados na presença de PVA-SO₃H, a 60 °C. A razão molar (1:281) e a massa de catalisador foram mantidas constantes. A figura 38 apresenta a influência da natureza do FFA na concentração de FAME obtida. Após 70h, o valor de conversão obtido é semelhante ao obtido anteriormente, o que mostra que o FFA inicial não influencia a conversão.

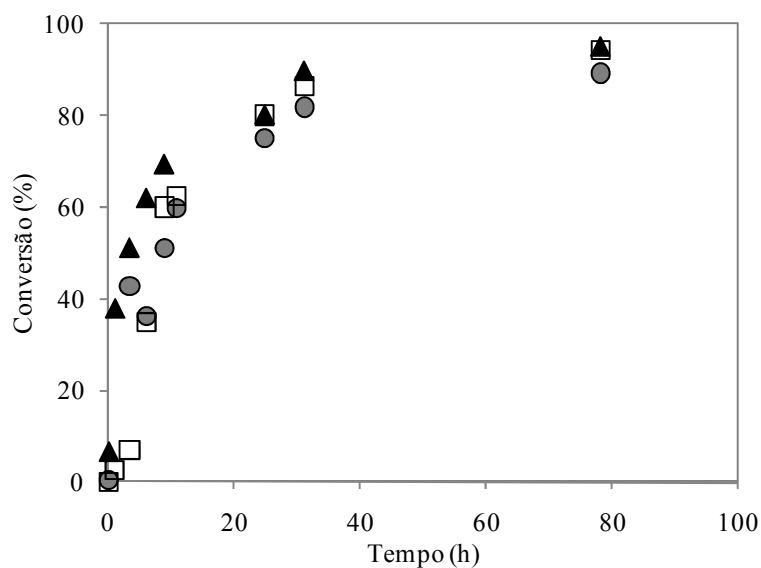


Figura 38: Produção de Biodiesel a partir de OAU com metanol e PVA-SO₃H. Efeito da natureza do ácido gordo. Conversão (%) *versus* tempo (h): (▲) Ácido palmítico; (□) Ácido oleico; (●) Ácido esteárico. Condições da reacção: Temperatura = 60°C; massa de catalisador = 0.2 g; razão molar OAU-álcool = 1:281.

v) Estabilidade do catalisador

Com o objectivo de estudar a estabilidade do catalisador PVA-SO₃H, realizaram-se vários ensaios em descontínuo, sempre com o mesmo catalisador, sob as mesmas condições. A figura 39 apresenta a actividade catalítica do PVA-SO₃H, nos diferentes ensaios. Observa-se que a actividade catalítica decresce apenas cerca de 10%, após a quarta utilização.

De modo a estudar a lixiviação, mediu-se a quantidade de enxofre (S) presente nos catalisadores utilizados (MCM-41-SO₃H, PVA-SO₃H e PS-SO₃H) por análise elementar, após a reacção. Observou-se que as quantidades de S, antes e depois da reacção, são semelhantes (tabela 3.1).

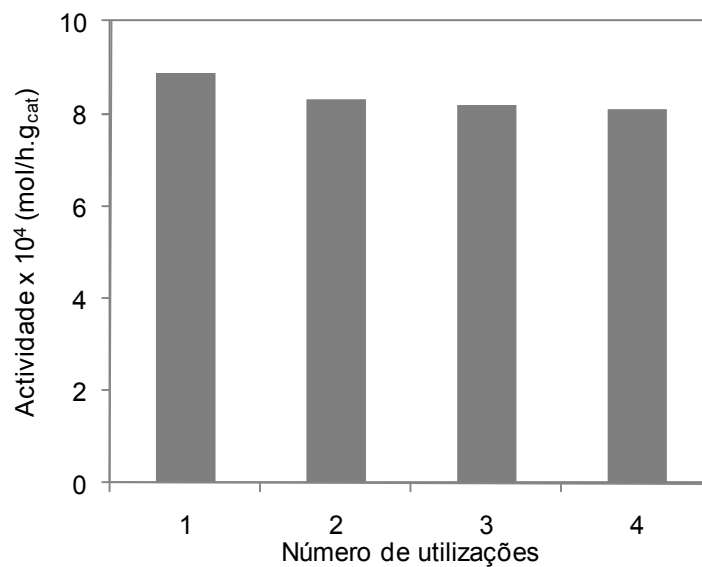


Figura 39: Actividade catalítica do PVA-SO₃ em 4 utilizações consecutivas. Actividades iniciais calculadas a partir do declive máximo observado na curva cinética de FAME. Condições da reacção: T = 60 °C; massa de catalisador = 0,2 g; razão molar OAU – álcool: 1:281.

3.4 – Conclusões

A produção de biodiesel foi realizada com MCM-41, poli(estireno) e poli(álcool vinílico) com grupos sulfônicos, a 60 °C. Observou-se que a actividade inicial dos catalisadores aumenta na seguinte ordem: PS-SO₃H < MCM-41-SO₃H < PVA-SO₃H. Estudou-se a influência dos diferentes parâmetros na produção de biodiesel a partir de OAU com PVA-SO₃H. A produção de biodiesel aumentou com a quantidade de catalisador utilizada. Observou-se uma diminuição da produção de biodiesel quando se utilizou etanol. Também se observou um ligeiro aumento na conversão ao aumentar-se a quantidade inicial de FFA no OAU. Além disso, o catalisador PVA-SO₃H mostra uma boa reutilização, pelo menos até à quarta utilização.

4. C O N C L U S Õ E S
F I N A I S

O objectivo último deste trabalho consistiu na produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado, na presença de catalisadores heterogéneos. Numa primeira fase foi estudada a esterificação de ácidos gordos com metanol, na presença de heteropoliácidos imobilizados em sílica. Numa segunda fase do trabalho, foi realizada a transesterificação de óleo alimentar usado como catalisadores, polímeros com grupos ácido sulfónico.

A esterificação de ácidos gordos com metanol foi realizada na presença de ácido tungstofosfórico (PW), ácido molibdofosfórico (PMo) e ácido tungstosilícico (SiW) imobilizados em SBA-15, a 60°C.

O catalisador que permitiu obter actividade catalítica mais elevada foi o PW-sílica. Com o objectivo de estudar o efeito da carga de heteropoliácido imobilizado em SBA-15, foram preparados catalisadores com diferentes quantidades de PW, que variaram entre 2,7 a 8,3 % (p/p). Observou-se que a actividade catalítica aumentou com a quantidade de heteropoliácido imobilizado em SBA-15.

Com o objectivo de estudar a lixiviação do PW imobilizado em SBA-15 para o metanol foi realizado um ensaio em que o catalisador foi colocado em contacto com metanol, a 60°C, durante 48 horas.

Após este período, o catalisador foi removido do balão. Foi, então, adicionado ácido palmítico ao metanol, não tendo sido observado formação do éster metílico. Este resultado é indicador de que a lixiviação de heteropoliácido da sílica para a mistura reaccional deverá ser pequena.

O catalisador de PW3-SBA-15 mostra actividade na esterificação do ácido oleico e do ácido esteárico com metanol, nas mesmas condições reaccionais.

Numa segunda fase deste trabalho, e como os catalisadores com grupos ácido sulfónico têm mostrado boa actividade catalítica em reacções de esterificação e transesterificação, foram utilizados catalisadores, consistindo em MCM-41, poliestireno e poli(álcool vinílico) funcionalizados com grupos ácido sulfónico, na transesterifica-

ção/esterificação de óleo alimentar usado com metanol. Observou-se que o poli(álcool vinílico) permitiu obter a actividade catalítica mais elevada.

A estabilidade catalítica do PVA_SSA40 foi também estudada através da realização de um conjunto de ensaios sucessivos, com a mesma amostra e nas mesmas condições. Após a segunda utilização verificou-se a estabilização da actividade inicial do catalisador.

5. TRABALHO FUTURO

O trabalho aqui apresentado deixa em aberto algumas questões que poderão de futuro ser respondidas:

1. Utilização de ácido tungstofosfórico imobilizados em SBA-15 na transesterificação de óleo alimentar usado. Estudo do efeito da quantidade de heteropoliácido imobilizado em SBA-15 na conversão de óleo alimentar usado em biodiesel;
2. Imobilização de heteropoliácidos em SBA-15 utilizando outras técnicas de imobilização, como a ancoragem e utilização na transesterificação de óleo alimentar usado;
3. Utilização de biopolímeros, como quitosano e/ou alginato, como suporte de grupos ácido sulfónico.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] http://dn.sapo.pt/inicio/interior.aspx?content_id=643035 visitado a 15/Março/2010;
- [2] <http://www.pontoverde.pt/> visitado a 15/Março/2010;
- [3] Maurício, S. S. S., "A produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados", in Departamento de Ambiente e Ordenamento. 2008, Universidade de Aveiro.
- [4] Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Ind. Eng. Chem. Res.", 2006, **45**, 2901.
- [5] <http://www2.cm-evora.pt/evoramaisambiente/noticias.html> a 15/Março/2010 visitado a 15/Março/2010;
- [6] Gerpen, J. V., Fuel Processing Technology, **86** ,2005, 1097.
- [7] Gomes, R., "Manual do Biodiesel – Uma energia alternativa, uma solução energética"; Litexa Editora; Lisboa-Porto; 2006;
- [8] Melero, J.A., Iglesias, J., Morales, G., Green Chem., **11**, 2009, 1285.
- [9] Shibasaki-Kitakawa, N., Honda, H., Kuribayashi, H., Toda, T., Fukumura, T., Yonemoto, T., Bior. Techn., **98**, 2007, 639.
- [10] Morrison, R. and R. Boyd, Química Orgânica. 9ª Edição ed. 1990: Fundação Calouste Gulbenkian.
- [11] Rao, K.N., Sridhar, A., Lee, A. F., Tavener, S. J., Young, N. A. and Wilson, K., Green Chem., **8**, 2006, 790.

- [12] Lotero, E., Liu, Y., Lopez, D. E., Suwannakaran, K., Bruce, D. A. and Goodwin Jr, J. G., *Ind. Eng. Chem. Res.*, 2005, **44**, 5353.
- [13] Meher, L.C., Vidya Sagar, D. and Naik, S.N., *Renewable Sustainable Energy Ver.*, **10**, 2006, 248.
- [14] Ma, F.R., and Hanna, M. A., *Bioresour. Technol.*, **70**, 1990, 1.
- [15] Marchetti, J. M., Miguel, V. U. and Errazu, A. F., *Renewable Sustainable Energy Rev.*, **11**, 2007, 1300.
- [16] Zullaikah, S., Lai, C. C., Vali, S. R. and Ju, Y. H., *Bioresour. Technol.*, **96**, 2005, 1889.
- [17] Deshmane, V. G., Cogate, P. R. and Pandit, A. B., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **145**, 2008, 351.
- [18] Canoira, L., Rodríguez-Gamero, M., Querol, E., Alcántara, R., Lapuerta M. and Oliva, F., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **47**, 2008, 7997.
- [19] Sarin, R., Kumar, R., Puri, S. K., Gupta, A. A., Malhotra, R. K. and Makhija, S., *Can. Patent*, CA 2008/02617614 A1, 2008.
- [20] Alcantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J. and Navarro, A., *Biomass and Bioenergy*, **18**, 2000, 515.
- [21] Mbaraka, I. K., Radu, D. R., Lin, V. S. Y. and Shanks, B. H., *Journal of Catalysis*, **219**, 2003, 329.
- [22] Bossaert, W. D., De Vos, D. E., Van Rhijn, W. M., Bullen, J., Grobet, P. J. and Jacobs, P. A., *Journal of Catalysis*, **182**, 1999, 156.

- [23] Kulkarni, M. G., Gopinath, R., Meher, L.C., Dalai, A.K., Green Chem., **8**, 2006, 1056-1062.
- [24] Suppes, G.J., Bockwinkel, K., Lucas, S., Mason, J.B., Heppert, J.A., J. Am. Oil Chem. Soc., **78**, 2001, 139.
- [25] Leclercq, E., Finiels, A., Moreau, C., J. Am. Oil Chem. Soc., **78**, 2001, 1161.
- [26] Kim, H.J., Kang, B.S., Kim, M.J., Park, Y. M., Kim, D.K., Lee, J.S., Lee, K.Y., Catal. Today, **93-95**, 2004, 315;
- [27] Robert, S.W., Lee, A.F., Wilson, K., Green Chem., **6**, 2004, 335.
- [28] Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R.M., J. Braz. Chem. Soc., **9**, 1998, 199.
- [29] Liu, X, He, H., Wang, Y., Zhu, S., Catalysis Communications, **8**, 2007, 1107.
- [30] Tesser, R., Serio, M. di, Guida, M., Nastasi, M. and Santacesaria, E., Ind. Eng. Chem. Res., **44**, 2005, 7978.
- [31] Russbuedt, B. M. E. and Hoelderich, W. F., Appl. Catal., A, **362**, 2009, 47.
- [32] Caetano, C. S., Guerreiro, L., Fonseca, I. M., Ramos, A. M., Vital, J. and Castanheiro, J. E., Appl. Catal., A, **359**, 2009, 41.
- [33] Takagaki, A., Toda, M., Okamura, M., Kondo, S. H., Domen, K. and Hara, M., Catalysis Today, **116**, 2006, 157.

- [34] Al-Zuhair, S., Ling, F.W. and Jun, L.S., *Process Biochemistry*, **42**, 2007, 951.
- [35] Kozhevnikov, I.V., *Catal. Rev. – Sci. Eng.*, **37**, 1995, 311;
- [36] Kozhevnikov, I.V., *Cheml. Rev.*, **98**, 1998, 171;
- [37] Mizuno, N., Nisono, M., *Chem. Rev.* **98**, 1998, 199;
- [38] Misono, M., Nojiri, N., *Appl. Catal.*, **64**, 1990, 1;
- [39] Mizuno, N., Nisono, M., *J. Mol. Catal.*, **86**, 1994, 319;
- [40] Misono, M., "Chem. Commun.", 2001, 1141;
- [41] Wu, Y., Ye, X., Yang, X., Wang, X., Chu, W., Hu, Y., *Ind. Eng. Chem. Res.*, **35**, 1996, 2546;
- [42] Bardin, B. B., Davis, R. J., *Appl. Catal. A*, **200**, 2000, 219.
- [43] Timofeeva, M. N., *Appl. Catal. A*, **256**, 2003, 19.
- [44] Silva, M. J., Augusti, R, Silva, K. A., Robles-Dutnhefner, P., "XX SICAT-Simpósio Ibero-Americano de Catálise", Gramado, Rio Grande do Sul, Brasil, 2006 (CD-Rom);
- [45] Okuhara T., Mizuno N., Misono M., Academic Press Inc., 1996, 191;
- [46] Housecroft, C. E.; Sharpe, A. G., *Inorganic Chemistry*, (2nd ed.), Prentice Hall, 2004, 660;

- [47] Müller, A., Reuter, H., Dillinger S., *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **34**, 1995, 2328;
- [48] Gao, S., Moffat, J. B., *Catal. Lett.*, **81**, 2001, 199;
- [49] Rives, A., Hubaut, R., Vásquez, P., Pizzio, Ç., Cáceres, C., Blanco M., *Catl. Lett.*, **71**, 2001, 193;
- [50] Siddiqui, M. R. H., Holmes, S., He, H., Smith, W., Coker, E. N., Atkins, M. P., Kozhevnikov, I. V., *Catl. Lett.*, **66**, 2000, 53;
- [51] Izumi, Y., Urabe, K. , Onaka, M. , *Microporous Mesoporous Mater.*, **21**, 1998, 227;
- [52] Hu, C., Zhang, Y., Xu, L., Peng, G., *Appl. Catal. A*, **177**, 1999, 237;
- [53] Molnár, A., Keresszegi, C., Török, B. *Appl. Catal. A*, **189**, 1999, 217;
- [54] Kasztelan, S., Moffat, J. B., *J. Catal.*, **106**, 1987, 512;
- [55] Brückman, K., Che, M., *J. Catal. Lett.*, **25**, 1994, 225;
- [46] Marme, F., Coudurier, G., Védrine, J. C., *Microporous Mesoporous Mater.*, **22**, 1998, 151;
- [57] Izumi, Y., Hisano, K., Hida, T., *Appl. Catal. A: Gen*, **181**, 1999, 277-282;
- [58] Vásquez, P. G., Blanco, M. N., Cáceres, C. V., *Catal. Lett.*, **60**, 1999, 205;

- [59] Pizzio, L. R., Vásquez, P. G., Cáceres, C. V., Blanco, M. N., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 125;
- [60] Haber, J., Pamin, K., Matachowski, L., Mucha, D., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 141;
- [61] Ivanov, A. V., Zausa, E., Taârit, Y. B., Essayem, N., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 225;
- [62] Izumi, Y., Hasebe, R., Urabe, K., J. Catal., **84**, 1983, 402;
- [63] Kapustin, G. I., Brueva, T. R., Klyachko, A. L., Timofeeva, M. N., Kulikov, S. M., Kozhevnikov, I. V., Kinet. Catal., **31**, 1990, 591;
- [64] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Amirouche, M., Hervé, G., Rournier, M., Che, M., Tatibouët, J. M., J. Catal., **126**, 1990, 591;
- [65] Kasztelan, S., Payen, E., Moffat, J. B., J. Catal., **125**, 1990, 45;
- [66] Cheng, W. C., Luthra, N. P., J. Catal., **109**, 1988, 163;
- [67] Mao, J. X., Kamiya, Y., Okuhara, T., Appl. Catal. A, **255**, 2003, 337;
- [68] Li, L. S., Kamiya, Y., Okuhara, T., Appl. Catal. A, **253**, 2003, 29;
- [69] Burrington, J. D., Johnson, J. R., Pudelski, J. K., Topics Catal., **23**, 2003, 175;
- [70] Miyaji, A., Hechicén, T., Nagata, K., Yoshinaga, Y., Okuhara, T., J. Mol. Catal. A, **201**, 2003, 145;

- [71] Alesso, E., Torviso, R., Erlich, M., Finkielstein, L., Lantano, B., Moltrasio, G., Aguirre, J., Vásquez, P., Cáceres, C., Blanco, M., Thomas, H., *Synth. Commun.*, **32**, 2002, 2803;
- [72] Vásquez, P., Pizzio, L., Romnelli, G., Autino, J., Cáceres, C., Blanco, M., *Appl. Catal. A*, **235**, 2002, 233;
- [73] Mrowiec-Bailon, J., Turek, W., Jarzebski, A. B., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, 2002, 213;
- [74] Villabrille, P., Vásquez, P., Blanco, M., Cáceres, C., *J. Colloid Interface Sci.*, **251**, 2002, 151;
- [75] Essayem, N., Bem Taarit, Y., Gayraud, P. Y., Sapaly, G., Nac-cache, C., *J. Catal.*, **204**, 2001, 157;
- [76] Kharat, A. N., Pendleton, P., Badalyan, A., Abedini, M., Amini, M. M., *J. Mol. Catal. A*, **175**, 2001, 277;
- [77] Yoon, M., Chang, J. A., Kim, Y., Choi, J. R., Kim, K., Lee, S. J., *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2001, 2539;
- [78] Zhang, Z. L., Zhu, L. L., Ma, J., Ren, S. L., Yang, X. Y., *React. Kinet. Catal. Lett.*, **76**, 2002, 93;
- [79] Damyanova, S., Fierro, S., *Appl. Catal. A*, **144**, 1996, 85;
- [80] Damyanova, S., Cubeiro, M. L., Fierro, J. L. G., *J. Mol. Catal. A*, **238**, 2003, 239;
- [81] Beilanski, A., Lubanska, A., Pozniczek, J., Micek-Ilnicka, A., *Appl. Catal. A*, **238**, 2003, 239;

- [82] Sato, H., Nagai, K., Yoshioka, H., Nagaoka, Y., *Appl. Catal. A*, **175**, 1998, 209;
- [83] Nowinska, N., Fiedorov, R., Adamiee, J., *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **87**, 1991, 749;
- [84] Ehwald, H., Fiebig, W., Jersckwitz, H. G., Lischke, G., Parlitz, B., Reich, P. e Öhlmann, G., *Appl. Cata.*, **34**, 1987, 32;
- [85] Rao, K. M., Gobetto, R., Iannibelloe, A., Zecchina, A., *J. Catal.*, **119**, 1989, 512;
- [86] M. A. Schwegler, P. Vinke, M. Van der Eijk, H. Van Bekkum, "Appl. Catal. A", **80**, 1992, 41;
- [87] Schwegler, M. A., Van Bekkum, H., Munck, N. A., *Appl. Catal.*, **74**, 1991, 191;
- [88] Chimienti, M. E., Pizzio, L. R., Cáceres, C. V., Blanco, M. N., *Appl. Catal. A*, **208**, 2001, 7;
- [89] Strano, M. S., Foley, H. C., *Catal. Lett*, **74**, 2001, 177;
- [90] Dupont, P., Védrine, J. C, Paumard, E., Hexquet, G., Lefebvre, F., *Appl. Catal. A*, **129**, 1995, 217;
- [91] Pizzio, L. R., Cáceres, C. V., Blanco, M. N., *J. Colloid Interface Sci.*, **190**, 1997, 318;
- [92] Izumi, Y., Uirabe, K., *Chem. Lett.*, 1981, 663;

- [93] Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Van Bekkum, H., *Catal. Lett.*, **27**, 1994, 187;
- [94] Chu, W., Yang, X., Ye, X., Wu, Y., *Langmuir*, **12**, 1996, 4185;
- [95] Fang, D., Cao, F., *Chem. Eng. J.*, **78**, 2000, 237;
- [96] Mukai, S. R., Sugiyama, T., Tamon, H., *Appl. Catal. A*, **256**, 2003, 99;
- [97] Mukai, S. R., Linm, L., Masuda, T., Hanshimoto, K., *Chem. Eng. Sci.*, **56**, 2001, 799;
- [98] Mukai, S. R., Masuda, T., Ogino, I., Hanshimoto, K., *Appl. Catal. A*, **165**, 1997, 219;
- [99] Sulikowski, B., Haber, J., Kubacka, A., Pamin, K., Olejniczak, Z., Ptasznski., J., *Catal. Lett.*, **39**, 1996, 27;
- [100] Pamin, K., Kubackam, A., Olejniczak, Z., Haber, J., Sulikowski, B., *Appl. Catal. A*, **194-195**, 2000, 137;
- [101] Olejniczak, Z., Sulikowski, B., Kubacka, A., Gasior, M., *Topics Catal.*, **11/12**, 2000, 391;
- [102] Anandan, S., Yoon, M., *J. Photochem. Photobiol. A.*, **160**, 2003, 201;
- [103] Anandan, S., Ryu, S. Y., Cho, W. J., Yoon, M., *J. Mol. Catal. A*, **195**, 2003, 201;

- [104] Muaki, S. R., Shinoda, M., Lin, L., Tamon, H., Masuda, T., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 107;
- [105] Sulikowski, B., Rachwalik, R., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 173;
- [106] Kwon, T., Pinnavaia, T., J. Mol. Catal., **74**, 1992, 23;
- [107] Lopéz-Salinas., E., Hernández-Cortéz, J. G., Cortés-Jácome, M. A., Navarrete, J., Llanos, M. E., Vásquez, A., Armendáris, H., López, T., Appl. Catal. A, **175**, 1998, 43;
- [108] Lopéz-Salinas., E., Hernández-Cortéz, J. G., Schifter, I., Torres-Garcia, E., Navarrete, J., Gutiérrez-Carrilho, A., López, T., Lottici, P. P., Bersani, D., Appl. Catal. A, **193**, 2000, 215;
- [109] Trolliet, C., Coudurier, G., Védrine, J. C., Topics Catal., **15**, 2001, 73;
- [110] Patel, S., Purohit, N., Patel, A., J. Mol. Catal. A, **192**, 2003, 195;
- [111] Jiang, C., Guo, Y., Wang, C., Hu, C., Wu, Y., Wang, E., Appl. Catal. A, **256**, 2003, 203;
- [112] Angelis, A. de, Amarilli, S., Berti, D., Montanari, L., Perego, C., J. Mol. Catal. A, **146**, 1996, 37;
- [113] Wang, Y., Peden, C. H. F., Choi, S., Catal. Lett., **75**, 2001, 169;
- [114] Kozhevnikov, I. V., Sinnema, A., Jansen, R. J. J., Van Bekkum, H., Catal. Lett., **30**, 1995, 241;

- [115] Passoni, L. C., Luna, F. J., Wallau, M., Buffon, R., Schuchardt, U., *J. Mol. Catal. A*, **134**, 1998, 229;
- [116] Ghanbari-Siahkai, A., Philippou, A., Dwyer, J., Anderson, M. W., *Appl. Catal. A*, **192**, 2000, 57;
- [117] Jalil, P. A., Al-Daous, M. A., Al-Arfaj, A. A., Al-Amer, A., Beltramini, J., Barri, S. A. I., *Appl. Catal. A*, **207**, 2001, 159;
- [118] Brégeault, J. M., Piquemal, J. Y., Briot, E., Duprey, E., Launay, F., Salles, L., Vennat, M., Legrand, A. P., *Microporous Mesoporous Mater.*, **44-45**, 2001, 409;
- [119] Chu, W., Yang, X., Shan, Y., Ye, X., Wu, Y., *Catal. Lett.*, **42**, 1996, 201;
- [120] Basco, T., Corma, A., Martinez, A., Martinez-Escolano, P., *J. Catal.*, **177**, 1998, 306;
- [121] Choi, S., Wang, Y., Nie, Z., Liu, J., Peden, C. H. F., *Catal. Today*, **55**, 2000, 117;
- [122] Li, W., Li, L., Wang, Z., Chui, A., Sun, C., Zhao, J., *Matter. Lett.*, **49**, 2001, 228;
- [123] Nowinska, K., Fórmaniak, R., Kaleta, W., Waclaw, A., *Appl. Catal. A*, **256**, 2003, 115;
- [124] Damyanova, S., Dimitrov, L., Mariscal, R., Fierro, J. L. G., L. Petrov, L., Sobrados, I., *Appl. Catal. A*, **256**, 2003, 183;

- [125] Baba, T., Ono, Y., Appl. Catal, **22**, 1986, 321;
- [126] Villa, P. A. L., Taborda, A. F., Correa, C. M., J. Mol. Catal. A, **185**, 2002, 269;
- [127] Van Veer, J. A. R., Hendricks, P. A. J. M., Andrea, R. R., Romers, E. J. M., Wilson, A. E., J. Phys. Chem., **94**, 1990, 1831;
- [128] Song, I.K., Shin, S.K., Lee, W.Y., J. Catal., **144**, 1993, 348;
- [129] Lee, J.K., Song I.K. e Lee, W.Y., J. Mol. Catal. A: Mol., **120**, 1997, 207;
- [130] Song, I.K., Lee, W.Y., Kim, J.-J., Appl. Catal. A: Gen., **96**, 1993, 53;
- [131] Choi, J.S., Song I.K. e Lee, W.Y., Catal. Today, **67**, 2001, 237;
- [132] Choi, J.S., Song I.K. e Lee, W.Y., Catal. Today, **56**, 2000, 275;
- [133] Castanheiro, J.E., Ramos, A.M., Fonseca, I., Vital, J., Catal. Today, **82**, 2003, 187.
- [134] Castanheiro, J.E., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., Oliveira, R., Vital, J., Catal. Today, **104**, 2005, 296;
- [135] Castanheiro, J. E., Ramos, A. M., Fonseca, I. M., Vital, J., Appl. Catal. A: Gen., **311**, 2006, 17;
- [136] Coutinho, F. M. B., Rezende, S. M., Polímeros Ciência e Tecnologia, **11**, 2001, 4;

- [137] Coutinho, F. M. B., Aponte, M. L., Barbosa, C. C. R., Costa, V. G., Lachter, E. R., Tabak, D., *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **13**, 2003, 3;
- [138] Chakrabarti, A., Sharma, M. M., *React. Polym.*, **20**, 1993, 1;
- [139] Morrison R. T., Boyd, R. N., *Organic Chemistry*, Allyn and Bacon, 1997;
- [140] Rezende, S. M., Soares, B. G., Coutinho, F. M. B., Reis, S. C. M. dos, Reid, M. G., Lachter, E. R., Nascimento, R. S. V., *Polímeros Ciência e Tecnologia*, **15**, 2005, 186;
- [141] Neji, S.B., Trabelsi, M., Frikha, M.H., *Energies*, **2**, 2009, 1107;
- [142] Silva, V.W.G., Laier, L.O., Silva, M.J., *Catal. Lett.*, **135**, 2010, 207;
- [143] Caetano, C.S., Fonseca, I.M., Ramos, A.M., Vital, J., Castanheiro, J.E., *Catal. Commun.*, **9**, 2008, 1996;
- [144] Xu, L., Wang, Y., Yang, X., Yu, X., Guo, Y., Clark, J. H. *Green Chem.*, **10**, 2008, 746;
- [145] Gao, L., Wang, Y., Wang, J., Huang, L., Shi, L., Fan, X., Zou, Z., Yu, T., Zhu, M., Li, Z., *Inorg. Chem.*, **45**, 2006, 6844;
- [146] Zhang, W., Glomski, B., Pauly, T.R. and Pinnavaia, T.J., *Chemical Communications*, 1999, 1803;
- [147] Luo, Y., Hou, Z., Li, R., Zheng, X., *Micropor. Mesopor. Mater.*, **109**, 2008, 585;

- [148] Chai, S.-H., Wang, H.-P., Liang, Y., Xu, B.-Q, Green Chem., **10**, 2008, 1087;
- [149] Atia, H., Armbruster, U., Martin, A., J. Catal., **258**, 2008, 71;
- [150] Rocchiccioli-Deltcheff, C., Fournier, M., Franck, R., Thouvenot, R., Inorg. Chem., **22**, 1983, 207;
- [151] Liu, H., Xue, N., Peng, L., Guo, X., Ding, W., Chen, Y., Catal. Commun., **10**, 2009, 1734;
- [152] Chai, F., Cao, F., Zhai, F., Chen, Y., Wang, X., Su, Z., Adv. Synth. Catal., **349**, 2007, 1057;
- [153] Aranda, D.A.G., Santos, R.T.P., Tapanes, N.C.O., Ramos, A.L.D., Antunes, O.A.C., Catal. Lett., **122**, 2008, 20;
- [154] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S., Bioresource Technol., **91**, 2004, 283;
- [155] Diaz, I., Mohino, F., Pérez-Pariente, J., Sastre, E., Appl. Catal. A : Gen., **242**, 2003, 161.
- [156] Zeidan, D.Y., Davis, M.E., J. Catal., **247**, 2007, 379;
- [157] Dias, A.S., Pillinger, M., Valente, A.A., J. Catal., **229**, 2005, 414;
- [158] Liu, X., He, H., Wang, Y., Zhu, S., Catal. Commun., **8**, 2007, 1107;

- [159] Dubé, M. A., Tremblay, A. Y., Liu, J., *Bior. Techn.*, **98**, 2007, 639;
- [160] Marchetti, J.M., Miguel, V.U., Errazu, A.F., *Fuel*, **86**, 2007b, 906;
- [161] Özbay, N., Oktar, N., Tapan, A.N., *Fuel*, **87**, 2008, 1789;
- [162] Lou, Wen-Young, Zong, Min-Hua, Duan, Zhang-Qun, *Bioresour. Technol.*, **199**, 2008, 8752;
- [163] Corma, A., Navarro, M.T., Pérez-Pariente, J., Sánchez, F., *Stud. Surf. Sci. Catal.*, **84**, 1994, 69;
- [164] Rhim, J.-W., Yeom, C.-K., Kim, S.-W., *J. Appl. Poly. Sci.*, **68**, 1998, 1717;
- [165] Izci, A., Bodur, F., *React. Funct. Polym.*, **67**, 2007, 1458;
- [166] Kresge, C.T., Leonowicz, M.L., Roth, W.J., Beck, J.S., *Nature*, **359**, 1992, 710;
- [167] Noiroj, K, Intarapong, P, Luengnareumitchai, A, Jai, S., *Renewable Energy*, **34**, 2009, 1145;
- [168] Marchetti, J.M., Errazu, A.F., *Fuel*, **87**, 2008, 3477;
- [169] R. Sercheli, R.M. Vargas, U. Schuchardt, *J. Am. Oil Chem. Soc.* **76**, 1999, 1207;
- [170] Jens Hagen, em "Industrial Catalysis: A Practical Approach", Wiley VCH, Second Edition, Germany, 2006, p. 1;

[171] W. Li, L. Li, Z. Wang, A. Cui, C. Sun. J. Zhao, Mater. Lett., **49**, 2001; 228;

[172] Figueiredo, J.L., Ramôa Ribeiro, F., em "Catálise Heterogénea", Fundação Calouste Gulbenkian, 2ªEdição, Lisboa, 2007, p. 99;

[173] Zhao, D., Huo, Q., Feng, J., Chmelka, B.F. and Stucky, G.D., Journal of the American Chemical Society, **120**, 1998, 6024;

[174] Silva, F.A.D., Filho, E.M., Mercuri, L.P. and Matos, J.d.R., Avaliação físico-química e termoanalítica de material mesoporoso ordenado, SBA-15, funcionalizado com Ácido Húmico. Sociedade Brasileira de Química (SBQ);

[175] Souza, K.C.d. and E.M.B.d. Sousa, Síntese de sílica mesoporosa com nanopartículas magnéticas para bioaplicações, in 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil;

[176] Aburto, J., Ayala, M., Bustos-Jaimes, I., Montiel, C., Terre´s, E., Domínguez, J.M. and Torres, E., Microporous and Mesoporous Materials, **83**, 2005, 193;

[177] Borges, I.C., R. Mendonça, W.A.A. Macedo, and E.M.B. Sousa, Funcionalização superficial da sílica mesoporosa: Efeito do solvente no comportamento de adsorção, in 17º CBECIMat - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. 2006: Foz do Iguaçu, PR, Brasil;

[178] <http://nano.uib.no/abstracts/kleitz.html> visitada a 21/Outubro/2010.

[179] Airoidi, C. and R.F.d. Farias, *Química Nova*, **23(4)**, 2000, 496;

[180] Melero, J.A., R.v. Grieken, and G. Morales, *Chem. Rev.*, **106**, 2006, 3790;

[181] Guerreiro, L., Castanheiro, J., Fonseca, I.M., Martin-Aranda, R.M., Ramos, A.M., Vital, J., *Catal. Today*, **118**, 2006, 166;

[182] Screeprasanth, P.S., Srivastava, R., Scrinivas, D., Ratnasamy, P., *Appl. Catal. A: Gen.*, **314**, 2006, 148.

7. A N E X O S

Tabela A1 - Resultados experimentais apresentados na figura 19 A.

Catalisador	Actividade (mmol/h.gcat)
PW1-SBA-15	7,44
SiW-SBA-15	2,78
PMo-SBA-15	1,49

Tabela A2 - Resultados experimentais apresentados na figura 19 B.

Tempo (h)	Catalisador Actividade (mmol/h.gcat)		
	PW1-SBA-15	SiW-SBA-15	PMo-SBA-15
0,17		2,20	14,13
0,83	17,83		25,31
1,08	45,00	9,17	
1,83			35,01
2,33		18,02	
2,25	65,76	27,84	
3,17	74,64		
4,17	76,41		
4,42		38,00	
5,17	89,51		
6,00		45,00	57,00
6,83	92,63		
11,83			64,66
15,67		65,45	
19,42			79,84
29,75		77,38	

Tabela A3 - Resultados experimentais apresentados na figura 20 A.

Catalisador	Actividade x 10³ (mmol/h.gcat)
PW1-SBA-15	7,44
PW2-SBA-15	8,91
PW3-SBA-15	18,4
PW4-SBA-15	18,9

Tabela A4 - Resultados experimentais apresentados na figura 20 B.

Tempo (h)	Conversão (%)			
	PW1-SBA-15	PW2-SBA-15	PW3-SBA-15	PW4-SBA-15
0,08	17,83		40,36	16,49
0,12		13,03		
0,62		40,13		
0,92			79,72	
1,08	45,00			64,91
1,20		46,53		
1,92			90,69	
2,25	65,76			79,58
2,28		62,52		
3,17	74,64			90,95
3,33			95,83	
3,53		74,62		
4,17	76,41			90,10
4,42			96,31	
4,70		78,45		
5,17	89,51			90,53
6,53		82,80		
6,83	92,63			94,84

Tabela A5 - Resultados experimentais apresentados na figura 21.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	m = 0,2 g	m = 0,05	Branco
0,08	40,36	5,12	
0,17			5,20
0,92	79,72		
1,00			8,00
1,08		50,68	
1,92	90,69		
2,00			9,70
2,25		75,55	
3,00			11,30
3,17		89,89	
3,33	95,83		
4,00			12,58
4,17		95,67	
4,42	96,31		
5,17		96,62	
6,33			18,68
6,83		96,61	
7,75			17,31

Tabela A6 - Resultados experimentais apresentados na figura 22.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	Metanol 60 °C	Etanol 60 °C	Etanol 90 °C
0,08	40,36		
0,17		1,08	3,40
0,92	79,72		
1,08		12,25	41,10
1,92	90,69		
2,17		21,87	55,23
2,83		29,71	74,93
3,33	95,83		
4,20		41,00	
4,42	96,31		
4,80			86,01

Tabela A7 - Resultados experimentais apresentados na figura 23.

Tempo (h)	Conversão (%)			
	razão = 1:95	razão = 1:31	razão = 1:63	razão = 1:6
0,08	40,36	11,68	19,83	
0,33				28,65
0,92	79,72			
1,17		50,12	69,32	
1,92	90,69			
2,00		71,01	81,08	
2,17				68,21
3,00		82,05		
3,33	95,83			
3,50			91,05	
3,58				79,95
4,42	96,31			
4,58		90,63	94,37	82,94
5,58				88,01
5,75		92,34		
7,33				88,53

Tabela A8 - Resultados experimentais apresentados na figura 24.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	SBA-15	PW3-SBA-15	PW3-SBA-15 após remoção
0,08		40,36	
0,17	5,20		0,94
0,92		79,72	1,73
1,00	8,00		
1,92		90,69	
2,00	9,70		
2,25			5,18
3,00	11,30		
3,25			6,60
3,33		95,85	
4,00	12,58		
4,25			8,62
4,42		96,31	
5,08			9,56
6,00			10,91
6,33	18,68		
7,75	17,31		

Tabela A9 - Resultados experimentais apresentados na figura 25.

Ácido Gordo	Actividade x10³ (mmol/h.gcat)
Palmitico	18,4
Esteárico	5,27
Oleico	6,28

Tabela A10 - Resultados experimentais apresentados na figura 26.

Catalisador	Actividade x 10⁴ (mol/h.gcat)
PW1-SBA-15	1,11
SiW-SBA-15	1,00
PMo-SBA-15	0,45

Tabela A11 - Resultados experimentais apresentados na figura 33.

Catalisador	Actividade x 10⁴(mol/h.gcat)
MCM41-SO3H	2,60
PS-SO3H	2,33
PVA-SO3H	8,89

Tabela A12 - Resultados experimentais apresentados na figura 34.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	m = 0,2 g	m = 0,15 g	m = 0,10 g
0,17	8,40	5,65	3,06
1,08	18,81	16,18	5,91
2,25	29,98	22,01	7,22
3,58	41,07	26,68	9,81
10,00	50,00	35,02	20,08
24,00	70,00	55,07	40,08
44,50	85,19	71,19	61,42
50,25	88,73	75,79	69,08
71,42	94,65	82,92	

Tabela A13 - Resultados experimentais apresentados na figura 35.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	Metanol 60 °C	Etanol 60 °C	Etanol 80 °C
0,08		0,65	0,54
0,17	8,40		
1,08	18,81		
1,33		1,09	4,71
2,25	28,98		
3,58	41,07		
3,92		3,14	10,32
8,33		5,29	17,72
10,00	50,00		
11,00		8,15	24,05
20,00		20,01	38,23
24,00	70,00		
30,00		38,15	47,73
44,50	85,19		
45,00		45,09	58,51
50,25	88,73		
57,83		53,07	
58,00			69,80
71,42	94,65		

Tabela A14 - Resultados experimentais apresentados na figura 36.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	razão = 1:281	razão = 1:140	razão = 1:94
0,08		10,24	9,00
0,17	8,40		
1,08	18,81		
1,33		8,40	5,88
2,25	28,98		
3,58	41,07		
8,33		25,01	18,21
10,00	50,00		
11,00		27,13	
24,00	70,00		
25,00		50,01	40,18
42,00		60,18	50,01
44,50	85,19		
50,25	88,73		
57,83		70,01	
60,00			65,90
71,42	94,65		

Tabela A15 - Resultados experimentais apresentados na figura 37.

Tempo (h)	Conversão (%) consoante a quantidade de ácido palmítico (x %)			
	x = 0	x = 3,80	x = 11,3	x = 25,8
0,17	8,40	9,77	16,91	6,73
1,08	18,81			
1,17				38,03
1,92		29,23	29,18	
2,25	28,98			
3,42				51,29
3,58	41,07			
5,17		56,32	52,34	
6,08				62,16
7,83		62,25	74,21	
8,92				69,53
10,00	50,00			
11,00				69,11
24,00	70,00			
24,92				80,40
30,00		86,61		
31,17				89,93
44,50	85,19			
45,00		93,96		
47,67			91,94	
50,25	88,73			
71,42	94,65			95,26
78,25				

Tabela A16 - Resultados experimentais apresentados na figura 38.

Tempo (h)	Conversão (%)		
	Ác. Esteárico	Ác. Oleico	Ác. Palmítico
0,17	0,42	0,00	6,73
1,17		2,59	38,03
3,42	42,69	7,01	51,29
6,08	36,33	34,86	62,16
8,92	51,18	60,00	69,53
11,00	59,93	62,49	69,11
24,92	75,14	80,12	80,40
31,17	81,88	86,48	89,93
78,25	89,35	94,47	95,26

Tabela A17 - Resultados experimentais apresentados na figura 39.

Nº Utiliza- ções	Actividade x 10⁴ (mol/h.gcat)
1	8,89
2	8,30
3	8,21
4	8,11