



ISEL
INSTITUTO SUPERIOR DE
ENGENHARIA DE LISBOA

Desenvolvimento de catalisadores heterogéneos nanoestruturados para produção de biodiesel

Catarina Isabel dos Santos Lino

(Licenciada em Engenharia Química e Biológica)

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do
grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Prof.^a Doutora Elisabete Clara Bastos do Amaral Alegria

Júri:

Presidente: Prof. Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais:

Prof. Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutora Ana Paula da Costa Ribeiro

Mai de 2019

“O único lugar onde o sucesso vem antes do trabalho é no dicionário.”

Albert Einstein

O trabalho apresentado nesta dissertação foi realizado no âmbito do 2º Ciclo em Engenharia Química e Biológica – ramo de Processos Químicos do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, no Centro de Estudos de Engenharia Química do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa e no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico, sob a orientação do Professor Doutor Jaime Filipe Puna e da Professora Doutora Elisabete Bastos Alegria.

Agradecimentos

No decorrer deste último ano, a realização deste Trabalho Final de Mestrado só foi possível devido ao apoio e colaboração que recebi. Muitas foram as pessoas que contribuíram para a sua realização, pelo que gostaria de agradecer a algumas em particular.

Ao Professor Doutor Jaime Puna e Professora Doutora Elisabete Alegria, na qualidade de orientadores, que sempre demonstraram total disponibilidade e dedicação para me auxiliar, transmitindo conhecimentos, que me permitiram evoluir profissionalmente. Tenho de agradecer, à Doutora Ana Ribeiro, pela valiosa orientação e informações que me transmitiu, fundamentais ao desenvolvimento do meu trabalho final de mestrado durante o tempo em que estive no Centro de Química Estrutural do Instituto Superior Técnico. Deixo também um obrigada à minha colega Joana Martinho, que dividiu comigo o Laboratório do ISEL durante a execução das nossas teses e, por todo o apoio dado. Aos meus pais, António e Rosa, por todos os sacrifícios que fizeram por mim e por todo o apoio e ajuda. Ao meu inigualável irmão Henrique também pela força, otimismo e apoio desmedido. À minha avó Lurdes por ter sempre uma palavra de conforto nos momentos mais difíceis. Sem eles, nada disto teria sido possível.

A todos os meus amigos, em especial aqueles que me acompanharam ao longo do meu percurso académico e nesta fase de realização da tese. À Cátia Simões e ao Cláudio Martins por todos os bons momentos passados no “estuda-se” durante a execução de trabalhos. À Nédina Fernandes e Raquel Franco, obrigada por todo o apoio, motivação e incentivo. À Francisca Castro e Carolina Luzia, minhas amigas e colegas de trabalho na Hikma, por todos os dias me darem força e apoio quando saía do trabalho e ia trabalhar na Tese. À supervisora Sara Rodrigues e a todas as chefes que tive durante este período, em especial às supervisoras Rita Pereira e Paula Cruz que me deram força e incentivo desde o início, quando decidi voltar ao ISEL para fazer o Mestrado. À minha amiga Marina Soares e ao Jerson Veiga, mestres pelo ISEL, por terem partilhado comigo, as suas experiências e ensinamentos adquiridos. Ao José Miguel Coutinho e Manuel Silva que são duas pessoas fundamentais na minha vida e que têm conseguido colocar-me sempre um sorriso na cara. À Anabela Sanches por toda a ajuda e apoio prestado. Ao meu grande amigo João Costa que ao longo destes últimos anos esteve sempre presente, nos bons e nos maus momentos, e mostrou-se sempre disponível para me ajudar no que fosse necessário. Ouvinte incansável das minhas inquietações e desânimos, deu-me sempre força para continuar.

Sem vocês seria tudo muito mais complicado. A todos o meu muito obrigada!

Resumo

Estudos já feitos demonstram que a reação de transesterificação utilizada na produção de biodiesel, pode ser catalisada com grande eficiência recorrendo a catalisadores heterogéneos com base em óxido de cálcio. O óxido de cálcio (CaO), por ser barato, altamente ativo e facilmente disponível, é um dos catalisadores sólidos mais utilizados. O CaO pode ser adquirido de materiais residuais da indústria alimentar, tais como conchas e cascas de moluscos cuja constituição é maioritariamente carbonato de cálcio que é facilmente convertido em óxido de cálcio. No entanto, durante sucessivas utilizações vão aparecendo alguns problemas relacionados com a perda gradual de atividade dos catalisadores sendo, por isso, necessário afinar e otimizar as variáveis processuais (Serio, 2006; Reyero *et al.*, 2014; Boey *et al.*, 2011). A performance catalítica poderá ser melhorada através da utilização de catalisadores à escala nanométrica devido à maior área superficial específica (Rai e Silva, 2011). Para além dos elevados rendimentos obtidos na produção de Biodiesel, o uso de catalisadores nanoestruturados à base de CaO apresentam ainda a vantagem de serem catalisadores simples, seguros e baratos (Ranu e Stolle, 2016).

No presente trabalho, foi investigada a conformação dos catalisadores sob a forma de materiais nanoestruturados. Os catalisadores foram preparados recorrendo à técnica de “*Ball Milling*”, uma técnica simples, segura e isenta de solventes. Contudo, não foi possível atingir a escala nanométrica, tendo-se conseguido catalisadores com tamanho de partícula de aproximadamente 2 μm .

Após o processo de “*Screening*” dos catalisadores, o CaO, CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ e CaO-CNT foram os catalisadores que apresentaram melhor atividade catalítica, sendo ainda muito fáceis de recuperar da mistura reacional.

Os catalisadores CaO, CaO-Al₂O₃, e CaO-CNT apresentam boa estabilidade catalítica na reação de transesterificação de triglicéridos em biodiesel. Os testes de estabilidade catalítica com estes catalisadores resultaram em 3 etapas reacionais, com conversões em ésteres metílicos superiores a 98,5%, cumprindo o definido pela Norma Europeia EN14214.

Palavras-chave: Óxido de Cálcio, Biodiesel, Catálise Heterogénea, *Ball Milling*, energia renovável, reação de transesterificação.

Abstract

Studies have shown that the transesterification reaction used in the production of biodiesel can be catalyzed with great efficiency using heterogeneous catalysts based on calcium oxide. Calcium oxide (CaO), being cheap, highly active and readily available, is one of the most commonly used solid catalysts. CaO can be purchased from waste materials from the food industry, such as shells whose constitution is mostly calcium carbonate which is easily converted to calcium oxide. However, after successive catalytic cycles a gradual loss of activity occurs, and for that reason several process variables should be optimized (Serio, 2006; Reyero et al., 2014; Boey et al., 2011). The catalytic performance can be improved using catalysts at nanometric scale due to the related higher specific surface area (Rai e Silva, 2011). In addition to the high yields in Biodiesel production, the use of CaO-based nanostructured catalysts also has the advantages of being simple, safe and cheap (Ranu and Stolle, 2016).

In the present work, the conformation of the catalysts as nanostructured materials was investigated. The catalysts were prepared using the Ball Milling technique, a simple, safe and solvent-free synthetic technique. However, the nanoscale was not achieved, with catalysts having a particle size of approximately 2 μm .

After catalytic screening, CaO, CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃ and CaO-CNT were the most active catalysts, being very easy to separate from the liquid mixture.

The catalysts CaO, CaO-Al₂O₃, and CaO-CNT showed good catalytic stability in the transesterification reaction of triglycerides in to biodiesel. The catalytic stability tests with these catalysts resulted in 3 reactional steps, with conversions in methyl esters above 98,5%, complying with the European Standard EN14214.

Keywords: Calcium Oxide, Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, Ball Milling, Renewable Energy, Transesterification reaction.

Índice

Agradecimentos	III
Resumo	V
Abstract	VII
Lista de Abreviaturas	XX
Capítulo 1 - Referências Bibliográficas	
1.1. Enquadramento do tema	3
1.2. Enquadramento Mundial Energético	4
1.3. Biocombustíveis	9
1.4. Biodiesel	13
1.4.1. Produção na UE e redução de emissões nocivas para a atmosfera	14
1.4.2. Gerações de produção de Biodiesel	16
1.4.3. Tecnologias de produção de Biodiesel	17
1.4.4. Matérias-primas: óleo de soja	19
1.4.5. Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados	21
1.4.6. Reações químicas principais	21
1.4.6.1. Transesterificação	21
1.4.6.2. Esterificação	23
1.4.6.3. Saponificação	24
1.4.7. Normas de qualidade do Biodiesel	25
1.4.8. Aplicações do Glicerol	26
1.5. Química Verde	28
1.6. Catálise Homogénea vs. Catálise Heterogénea	29
1.6.1. Etapas do ciclo catalítico heterogéneo	31
1.7. Catálise enzimática	32
1.8. Catalisadores nanoestruturados	33
1.9. Ball Milling	35
1.9.1. Moinho de bolas	36

1.9.2.	Vantagens.....	37
1.10.	Óxido de Cálcio (CaO).....	38
1.11.	Técnicas de caracterização de catalisadores.....	41
1.11.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	41
1.11.2.	Difração de Raios X.....	42
1.11.3.	Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS) 46	
1.11.4.	Análise granulométrica por dispersão de raios laser.....	47
1.11.5.	Análise textural - Traçado de isotérmicas de adsorção/desorção	49
1.12.	Técnicas de caracterização do Biodiesel	51
Capítulo 2 - Materiais e Métodos		
2.1.	“Screening” de catalisadores.....	53
2.2.	Procedimento Experimental	57
2.2.1.	Preparação de catalisadores.....	57
2.2.2.	Caracterização de catalisadores	60
2.2.2.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	60
2.2.2.2.	Análise Granulométrica por Difração de Raios Laser	61
2.2.2.3.	Difração de Raios X	62
2.2.2.4.	Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Eletrões (SEM-EDS) 63	
2.2.2.5.	Caracterização textural: Utilização de Isotérmicas de adsorção/desorção utilizando os modelos B.E.T e B.J.H.....	64
2.2.3.	Ensaio catalítico	64
2.2.3.1.	Técnica analítica para determinação do teor em ésteres metílicos, por refratometria	65
2.2.3.2.	Técnica analítica para caracterização do biodiesel obtido, por FTIR-ATR 65	
2.2.3.3.	Técnica de determinação do índice de acidez.....	66
2.2.3.4.	Técnica de determinação do teor de água	67

2.2.3.5.	Técnica de determinação da massa volúmica	68
2.2.3.6.	Técnica de determinação da viscosidade cinemática	68
2.2.4.	Técnica utilizada para a reação de transesterificação	69
2.2.4.1.	Técnica de purificação do biodiesel obtido	71
Capítulo 3 - Apresentação e Discussão de Resultados		
3.1.	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	75
3.1.1.	Catalisador CaO.....	75
3.1.2.	Catalisador CaO-SiO ₂	77
3.1.3.	Catalisador CaO-Al ₂ O ₃	78
3.2.	Difração de Raios X	80
3.2.1.	Catalisador CaO, calcinado a 850°C	80
3.2.2.	Catalisador CaO, calcinado a 550°C	81
3.2.3.	Catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C	81
3.2.4.	Catalisador CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550 °C.....	83
3.2.5.	Catalisador CaO-SiO ₂ (95:5), calcinado a 550°C.....	84
3.2.6.	Catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (95:5), calcinado a 550°C	84
3.3.	Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM-EDS).....	85
3.3.1.	Catalisador CaO.....	85
3.3.2.	Catalisadores CaO-SiO ₂ (95:5) e CaO-SiO ₂ (50:50)	88
3.3.3.	Catalisador CaO-Al ₂ O ₃	91
3.4.	Análise Granulométrica por Dispersão de Raios Laser	95
3.4.1.	Catalisador CaO.....	96
3.5.	Caracterização Textural com recurso a Isotérmicas de Adsorção/Desorção (Isotérmicas B.E.T. e B.J.H.).....	100
3.5.1.	Catalisador CaO.....	101
3.5.2.	Catalisador CaO-SiO ₂	103
3.5.3.	Catalisador CaO-Al ₂ O ₃	105
3.6.	Resultados da Atividade Catalítica nos Testes de <i>Screening</i>	111

3.6.1. Escolha dos catalisadores mais promissores	111
3.6.2. Índice de acidez	113
3.6.3. Massa Volúmica.....	114
3.6.4. Viscosidade Cinemática	115
3.6.5. Teor de humidade	117
3.6.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)	118
3.6.7. Estabilidade Catalítica.....	118
3.6.8. Teste da atividade catalítica do óxido de cálcio, na utilização de um óleo alimentar usado, como matéria-prima	120
3.7. Resultados Experimentais dos Estudos Cinéticos efetuados	122
Capítulo 4 - Conclusões e Perspetivas futuras	
4.1. Conclusões Finais.....	129
4.2. Perspetivas futuras.....	132
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	133

Índice de Figuras

Figura 1 – Reservas de petróleo mundiais existentes até 2017, expressas através de R/P (BP Statistical Review of World Energy 2018).....	5
Figura 2 – Evolução dos preços OPEC do barril de petróleo (médias anuais) (OPEC,2018).....	5
Figura 3 – Consumo mundial das principais fontes de energia até 2017, em milhões de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2018).	6
Figura 4 – Produção e consumo mundiais de petróleo, até 2017, em milhões de barris diários (BP Statistical Review of World Energy 2018).	6
Figura 5 – Evolução do consumo de energia primária, em Portugal (DGEG, 2018).	7
Figura 6 – Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2017 (BP Statistical Review of World Energy 2018).....	8
Figura 7 – Produção Mundial de Biocombustíveis (BP Statistical Review of World Energy 2018).	11
Figura 8 – Energias renováveis no setor dos transportes (European Environment Agency).	12
Figura 9 – Produção de Biodiesel na União Europeia (European Biodiesel Board). ...	14
Figura 10 – Gerações de produção de biodiesel (Puna, 2014).....	17
Figura 11 – Plantas oleaginosas e sementes utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel (Atabani <i>et al.</i> , 2012).	20
Figura 12 – Composição do grão de soja (SINDMILHO & SOJA, 2018).....	20
Figura 13 – Reação de transesterificação do triglicérido a biodiesel (Atadashi <i>et al.</i> , 2011).	22
Figura 14 – Estrutura típica da molécula de um triglicérido (Atadashi <i>et al.</i> , 2011).....	22
Figura 15 – Mecanismo reacional genérico da reação de esterificação/transesterificação com catalisador ácido (Schuchardt <i>et al.</i> , 1998).....	24
Figura 16 – Reação química de esterificação dos ácidos gordos livres.....	24
Figura 17 – Reações de saponificação dos triglicéridos e de neutralização dos AGL (Borges e Diaz, 2012).	25
Figura 18 – Reação indesejável de saponificação dos triglicéridos em ácidos gordos livres (Atadashi <i>et al.</i> , 2012).....	25
Figura 19 – Aplicações processuais do glicerol (Santacesaria <i>et al.</i> , 2012).....	27
Figura 20 – Parâmetros importantes na formação de Nanocatalisadores (Zhou <i>et al.</i> , 2007).	33
Figura 21 – Vantagens da nanocatálise aplicada às indústrias químicas (Zhou <i>et al.</i> , 2007).	34

Figura 22 – Mecanismo da Transesterificação catalisada por CaO (Boey <i>et al.</i> , 2011; Boey <i>et al.</i> , 2009; Marinković <i>et al.</i> , 2016).	40
Figura 23 – (a) Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal e (b), o seu modo de funcionamento (Jafari, 2017).....	42
Figura 24 – Reflexão de Bragg (Ramôa Ribeiro, 2007).	43
Figura 25 – Método de Bragg de DRX ou método dos pós (Ramôa Ribeiro, 2007)...	44
Figura 26 – Difractograma genérico de Raios X, pelo método dos pós (Puna, 2011)...	45
Figura 27 – Esquema do funcionamento de um microscópio eletrónico de varrimento (Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition 2015).	46
Figura 28 – Esquema genérico do Malvern Mastersizer (Mastersizer 3000 User Manual, Malvern).....	47
Figura 29 – Esquema detalhado do Malvern Mastersizer (Mastersizer 3000 Aero Series Dry Dispersion Units, Malvern).....	48
Figura 30 – Esquema detalhado da unidade de Dispersão Húmida (Mastersizer 3000 Hydro Series Wet Dispersion Units, Malvern)	48
Figura 31 – Distribuição granulométrica típica com base na distribuição relativa da área superficial das partículas de um sólido, obtida por dispersão de raios laser (Malvern Mastersizer 2000).	49
Figura 32 – Condições reacionais usadas nos testes catalíticos.	55
Figura 33 – Moinho planetário de bolas, modelo PM100 da marca Retsch.	57
Figura 34 – Recipientes e esferas de aço inoxidável.....	57
Figura 35 – Representação de como fixar o recipiente de aço inoxidável no equipamento.....	58
Figura 36 – Esquema processual das técnicas de preparação de catalisadores suportados, por <i>ball milling</i>	58
Figura 37 – Mufla utilizada para a ativação de catalisadores.	59
Figura 38 – Catalisador antes (à esquerda) e após (à direita) ativação em mufla, a temperatura elevada.	59
Figura 39 – Espectrofotómetro MIR da Agilent Technologies (FTIR-ATR).	60
Figura 40 – Equipamento de análise granulométrica por dispersão de raios laser utilizado.	62
Figura 41 – Difratómetro de Raios X utilizado na caracterização das amostras catalíticas.....	62
Figura 42 – Microscópio SEM utilizado na caracterização das amostras catalíticas...	64
Figura 43 – Refratómetro d'Abbé utilizado para a quantificação da %FAME.....	65
Figura 44 – Espectrofotómetro MIR da INTERSPECTRUM (FTIR-ATR) (esq.) e o dispositivo ATR (dir.).....	66

Figura 45 – Titulador coulométrico Karl-Fischer da METHROM.	67
Figura 46 – Esquema de um viscosímetro capilar	68
Figura 47 – Condições experimentais da reação de transesterificação.	70
Figura 48 – Montagem da reação de transesterificação (esquerda) e separação de fases (direita).	71
Figura 49 – Procedimento utilizado na purificação do biodiesel obtido após separação do glicerol.	72
Figura 50 – Centrifugadora HERMLE Z 300 utilizada.....	72
Figura 51 – Espectro FTIR do catalisador CaO, sem calcinação (CAT25).	76
Figura 52 – Espectros FTIR do catalisador CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), antes e após 1ª etapa reacional.	76
Figura 53 – Espectro FTIR do catalisador CaO-SiO ₂ (95:5) (CAT5).....	77
Figura 54 – Espectros FTIR do catalisador CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550°C (CAT6), antes da reação e após 1º ciclo catalítico.	78
Figura 55 – Espectro FTIR do catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (95:5) (CAT7).....	78
Figura 56 – Espectros FTIR do catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), antes da reação e após 1º ciclo catalítico.	78
Figura 57 – Espectros de XRD para o catalisador CaO calcinado a 850°C (CAT26), antes da reação a) e depois da reação (b).....	81
Figura 58 – Espectros de XRD para o catalisador CaO calcinado a 550°C (CAT1), antes da reação a) e depois da reação (b).	81
Figura 59 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550°C (CAT8), antes da reação de transesterificação, ★ - CaO e ● Al ₂ O ₃	82
Figura 60 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (50:50) (CAT8), depois da reação, ★ - CaO e ● Al ₂ O ₃	82
Figura 61 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO ₂ (50:50) (CAT6), antes da reação, ★ - CaO e SiO ₂	83
Figura 62 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO ₂ (50:50) (CAT6), depois da reação, ★ - CaO e SiO ₂	83
Figura 63 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO ₂ (95:5) (CAT5), depois da reação, ★ - CaO e SiO ₂	84
Figura 64 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-Al ₂ O ₃ (95:5) (CAT7), antes da reação, ★ - CaO e ● Al ₂ O ₃	84
Figura 65 – Espectros EDS de CaO, sem calcinação (CAT25), obtidos em dois pontos da superfície catalítica.	85
Figura 66 – Micrografias SEM de CaO, sem calcinação (CAT25).	85

Figura 67 – Espectros EDS de CaO, calcinado a 850 °C (CAT26), obtidos em dois pontos da superfície catalítica.....	86
Figura 68 – Micrografias SEM de CaO, calcinado a 850 °C (CAT26).	86
Figura 69 – Micrografia SEM (esquerda) e espectro EDS (direita) de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), antes da reação.	86
Figura 70 – Espectro EDS de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), após 1ª etapa de reação.	87
Figura 71 – Micrografias SEM de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), após 1ª etapa de reação.....	87
Figura 72 – Espectro EDS de CaO-SiO ₂ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT5), antes da reação.....	89
Figura 73 – Micrografias SEM de CaO-SiO ₂ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT5), antes da reação.....	89
Figura 74 – Espectro EDS de CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), antes da reação.....	89
Figura 75 – Micrografias SEM de CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), antes da reação.....	90
Figura 76 – Micrografias SEM de CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), após 1º ciclo catalítico.	90
Figura 77 – Espectro EDS de CaO-SiO ₂ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), após 1º ciclo catalítico.	90
Figura 78 – Espectro EDS de CaO-Al ₂ O ₃ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT7), antes da reação.....	92
Figura 79 – Micrografias SEM de CaO-Al ₂ O ₃ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT7), antes da reação.....	92
Figura 80 – Micrografias SEM de CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), antes da reação.....	92
Figura 81 – Espectro EDS de CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), antes da reação.....	93
Figura 82 – Espectro EDS de CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), após 1º ciclo catalítico.	93
Figura 83 – Micrografias SEM de CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), após 1º ciclo catalítico.	93
Figura 84 – Curvas granulométricas de variação de área superficial, obtidas para CaO, em função do <i>Ball Milling</i> e calcinação.....	96
Figura 85 – Curvas granulométricas de variação de volume, obtidas para CaO, em função do <i>Ball Milling</i> e calcinação.	97

Figura 86 – Curvas granulométricas de variação de número de partículas, obtidas para CaO, em função do <i>Ball Milling</i> e calcinação.	97
Figura 87 – Curvas granulométricas de variação de área superficial, obtidas para CaO, antes e após reação.	98
Figura 88 – Curvas granulométricas de variação de volume, obtidas para CaO, antes e após reação.	98
Figura 89 – Curvas granulométricas de variação de número de partículas, obtidas para CaO, antes e após reação.	98
Figura 90 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador CaO.....	101
Figura 91 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO.....	102
Figura 92 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO	103
Figura 93 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador CaO:SiO ₂	103
Figura 94 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:SiO ₂	104
Figura 95 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO:SiO ₂	105
Figura 96 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador CaO:Al ₂ O ₃	106
Figura 97 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:Al ₂ O ₃	107
Figura 98 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO:Al ₂ O ₃	108
Figura 99 – Condições experimentais utilizadas no teste de catalise homogénea....	110
Figura 100 – Espectros de IV do Produto Final obtido.	118
Figura 101 – Representação gráfica da estabilidade catalítica.....	119
Figura 102 – Representação gráfica dos resultados experimentais referentes ao estudo cinético do CaO.	122
Figura 103 – Espectros FTIR-ATR referentes ao estudo cinético experimental, com catalisador de CaO.	124
Figura 104 – Curvas cinéticas experimentais, em função da temperatura, sob catalisador de CaO.	124
Figura 105 – Linearização da equação de Arrhenius, sob catalisador de CaO.....	126

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Tipologias de biocombustíveis.....	10
Tabela 2 – Gerações de biocombustíveis.....	10
Tabela 3 – Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel. ...	18
Tabela 4 – Comparação entre as várias tecnologias existentes da reação de transesterificação.....	18
Tabela 5 – Especificações de qualidade para o Biodiesel de acordo com a Norma Europeia EN14214.....	26
Tabela 6 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise homogénea.	30
Tabela 7 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise heterogénea.	31
Tabela 8 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise enzimática.	32
Tabela 9 – Propriedades do óxido de cálcio (Boey <i>et al.</i> , 2011).	38
Tabela 10 – Catalisadores utilizados na 1 ^o fase do <i>Screening</i> . (*Grafite alcalinizada)	53
Tabela 11 – Condições de preparação dos catalisadores suportados usados na 1 ^a fase de <i>Screening</i>	54
Tabela 12 – Catalisadores selecionados da 1 ^a fase do <i>Screening</i>	55
Tabela 13 – Condições de preparação/ativação dos catalisadores estudados.	56
Tabela 14 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO, em diversos pontos analisados da superfície catalítica.	87
Tabela 15 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO-SiO ₂	91
Tabela 16 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO-SiO ₂	94
Tabela 17 – Dados obtidos na análise granulométrica efetuada, para o catalisador CaO.	99
Tabela 18 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO.....	101
Tabela 19 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO.....	102
Tabela 20 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:SiO ₂	104
Tabela 21 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO:SiO ₂	105
Tabela 22 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:Al ₂ O ₃	106
Tabela 23 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO:Al ₂ O ₃	107
Tabela 24 – Testes catalíticos realizados na 1 ^a etapa de <i>Screening</i>	112

Tabela 25 – Testes catalíticos realizados na 2 ^a etapa de <i>Screening</i>	113
Tabela 26 – Índice de Acidez das amostras de biodiesel obtidas.	114
Tabela 27 – Massas volúmicas das amostras obtidas.	115
Tabela 28 – Viscosidade cinemática das amostras obtidas.	116
Tabela 29 – Teor de água das amostras obtidas.	117
Tabela 30 – Resultado do teste catalítico, com CaO, na transesterificação de óleo alimentar usado (O.A.U.).	121
Tabela 31 – Determinação das constantes de velocidade e dos coeficientes de correlação, através da linearização das leis cinéticas de 1 ^a e 2 ^a ordem.	125
Tabela 32 – Constantes de velocidade em função da temperatura.	125

Lista de Abreviaturas

%FAME	Teor em ésteres metílicos no biodiesel
% (Wcat./Wóleo)	Percentagem mássica de catalisador em função do óleo
AGL	Ácidos Gordos Livres
ASTM D6751	Conjunto de Normas da American Society for Testing and Materials
ATR	Reflexão Total Atenuada
B100	Biodiesel comercializado puro
BET	Brunaeür-Emmett-Tëller
BJH	Barret-Joyner-Halenda
D [3;2]	Diâmetro de Sauter
DRX ou XRD	Difração de Raios X
dp	Diâmetro médio de poro do catalisador
EN 14214	Conjunto de Normas Europeias 14214 de qualidade do biodiesel
EN ISO 12937	Normal Internacional para a determinação da água pelo método de KF
FT	Fischer-Tropsch
FTIR-ATR	Espectrofotómetro de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada
FTIR-HATR	Espectrofotómetro de infravermelho com transformada de Fourier com dispositivo de reflexão única horizontal
GEE	Gases de emissão de Efeito de Estufa
HVO	Óleo Vegetal Hidrogenado
I&DT	Investigação e Desenvolvimento Tecnológico
IUPAC	União Internacional de Química Pura e Aplicada
JCPDS	Ficheiros padrão de difração de raios X do ICDD
KF	Karl-Fischer
MIR ou FT-MIR	Espectroscopia de infravermelho médio
NPs	Nanopartículas
OAU	Óleo Alimentar Usado
RX	Radiações Raio X
S _{BET}	Área superficial específica determinada pelo modelo de isotérmicas de adsorção BET
SEM-EDS	Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões
UE	União Europeia

Capítulo 1

Revisão Bibliográfica

Este trabalho foi desenvolvido no âmbito do Projeto I&D da Fundação para a Ciência e Tecnologia (F.C.T.) n.º PTDC/EMS-ENE/4865/2014, no Laboratório de Tecnologia Química (I&D) da Área Departamental de Eng.ª Química, do Instituto Superior de Engenharia de Lisboa (ISEL) e, no Laboratório do Centro de Química Estrutural (CQE) do Instituto Superior Técnico (IST) da Universidade de Lisboa, que consistiu no desenvolvimento de catalisadores heterogéneos nanoestruturados para produção de biodiesel de 1.ª geração.

1.1. Enquadramento do tema

Atualmente, a principal fonte de energia primária é proveniente de combustíveis fósseis que satisfazem mais de 90% da necessidade energética mundial (Banković–Ilić *et al.*, 2017). O interesse em combustíveis obtidos de fontes renováveis, como os biocombustíveis, obtidos a partir da biomassa, aumentou significativamente ao longo dos últimos anos, devido à instabilidade política e económica do mercado do petróleo e à necessidade de assegurar no futuro, uma diversidade de fontes energéticas primárias, essencialmente renováveis, que conduzam à sustentabilidade energética à escala global e, também, pelos benefícios ambientais associados à sua utilização (Colombo *et al.*, 2017; Andrade *et al.*, 2011; Leung *et al.*, 2010; Gerpen, 2005; Lin & Li, 2009). O excessivo consumo de combustíveis fósseis é considerado insustentável devido ao esgotamento destes recursos não renováveis e às emissões de gases de efeito estufa no meio ambiente (Bet-Moushoul *et al.*, 2016; Hameed *et al.*, 2009; Atadashi *et al.*, 2011). Os especialistas preveem que, as fontes disponíveis de combustíveis fósseis irão esgotar até 2050, porque o seu consumo é mais rápido do que a sua produção natural (Banković–Ilić *et al.*, 2017; Demirbas, 2009; Satyanarayana *et al.*, 2011). Assim, as fontes de energia renováveis têm adquirido cada vez mais atenção, nomeadamente, na comunidade científica internacional. De acordo com as expectativas, a sua utilização fornecerá cerca de 50% da energia global necessária até 2040 e, reduzirá as emissões de gases com efeito de estufa até 70% (Banković–Ilić *et al.*, 2017; Hussein, 2015).

Entre os combustíveis renováveis, o biodiesel tem uma posição significativa uma vez que é uma alternativa promissora ao diesel mineral, devido à sua natureza renovável e à redução na emissão de partículas e gases de efeito estufa (Ma *et al.*, 1999; Demirbas, 2003; Fukuda *et al.*, 2001; Dorado *et al.*, 2003). O biodiesel é conhecido como um biocombustível de combustão limpa, uma vez que é biodegradável, não tóxico e isento de enxofre e aromáticos, em comparação com os combustíveis derivados do petróleo (Nas e Berktaç, 2007; Zabeti *et al.*, 2009; Granados *et al.*, 2007; Dorado *et al.*,

2003; Lin *et al.*, 2006). Além disso, este combustível pode ser usado diretamente ou misturado com diesel mineral para a maioria destes motores de combustão interna, sem exigir profundas modificações na sua constituição (Nakatani *et al.*, 2009).

Para além da preocupação em produzir um combustível mais amigo do ambiente, também as preocupações ambientais levaram à procura de catalisadores usados na sua produção de biodiesel, que sejam mais ecológicos e eficazes (Colombo *et al.*, 2017; Feng *et al.*, 2010). Têm-se dado grande importância aos catalisadores heterogéneos uma vez que levam a redução e simplificação das etapas de produção e purificação, acompanhada da diminuição da produção de efluentes líquidos, necessários para transferir os catalisadores da fase orgânica para a fase aquosa após a reação. Dos catalisadores heterogéneos mais estudados, o CaO tem-se mostrado mais eficaz na reação de transesterificação por ter maior basicidade, facilidade de manuseio e vantagens económicas (Yan *et al.*, 2008).

No presente trabalho, propôs-se o desenvolvimento e aplicação de catalisadores heterogéneos nanoestruturados com base em óxido de cálcio, aplicados na reação de transesterificação de óleo de soja para a produção de biodiesel, na presença de metanol. Para avaliar o produto final, foi medido o rendimento reacional, através da quantificação do teor em ésteres metílicos produzidos (%FAME). Além disso, vários parâmetros operacionais, como temperatura, tempo de reação, reutilização e regeneração do catalisador foram avaliados de modo a otimizar o processo de produção de biodiesel.

1.2. Enquadramento Mundial Energético

Durante as últimas sete décadas, grande parte da energia consumida no mundo tinha origem no petróleo e no gás natural e ao que tudo indica, nos próximos 60 anos, será necessário encontrar alternativas a este consumo. Segundo os especialistas na área, a Era do Petróleo está a terminar. O preço continuará a subir e, mesmo a descoberta de novas jazidas não será suficiente para evitar o recurso às energias alternativas (Pelkmans *et al.*, 2007; Atabani *et al.*, 2012).

De forma a abordar o panorama energético nacional e internacional, são apresentados de seguida, alguns dados relevantes. A Figura 1 (BP Statistical Review of World Energy 2018) representa a disposição das reservas de petróleo por várias regiões do mundo, no ano de 2017, expressas através da razão R/P, ou seja, o volume em barris de petróleo disponíveis, em função do consumo mundial por ano.

Reservas de Petróleo, razão R/P

Anos

2017 por região

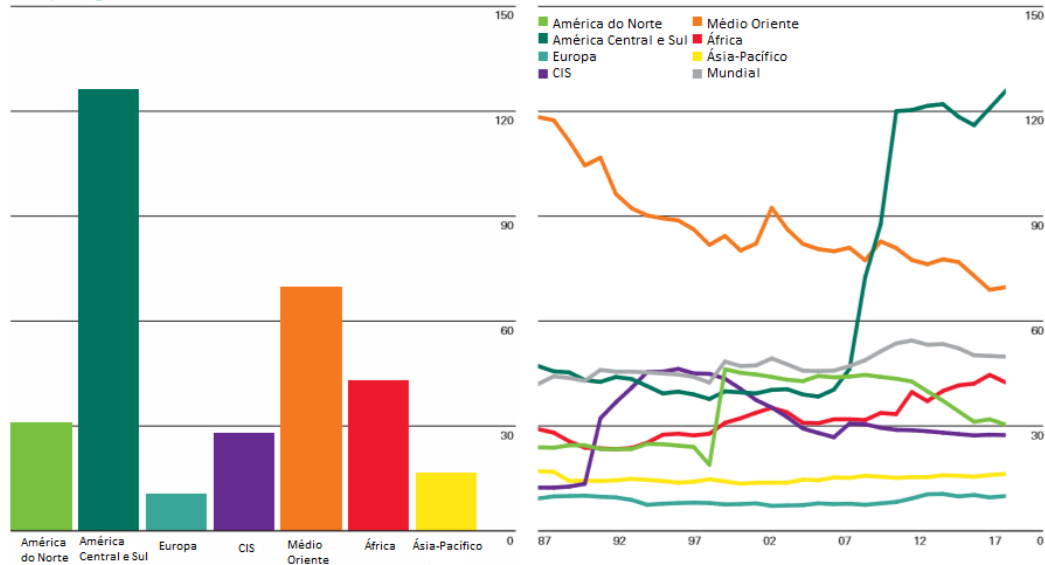


Figura 1 – Reservas de petróleo mundiais existentes até 2017, expressas através de R/P (BP Statistical Review of World Energy 2018).

A Figura 2 (OPEC, 2018) representa a evolução dos preços do petróleo desde 2007 até 2017, em dólares por barril de petróleo. Pela figura é possível verificar que o preço do petróleo nos mercados internacionais tem aumentado, com exceção de 2009 e entre 2013 e 2016, onde ocorreu uma inversão desta tendência, devido ao aumento de produção do petróleo por parte dos principais países produtores. Na mesma altura, foram descobertas novas reservas petrolíferas, uma delas, na costa do Brasil. Quando a partir de 2010, o preço do barril de petróleo voltou a aumentar, isto deveu-se ao consumo das economias emergentes e, do irromper de conflitos internacionais em países do médio oriente (Puna, 2014).

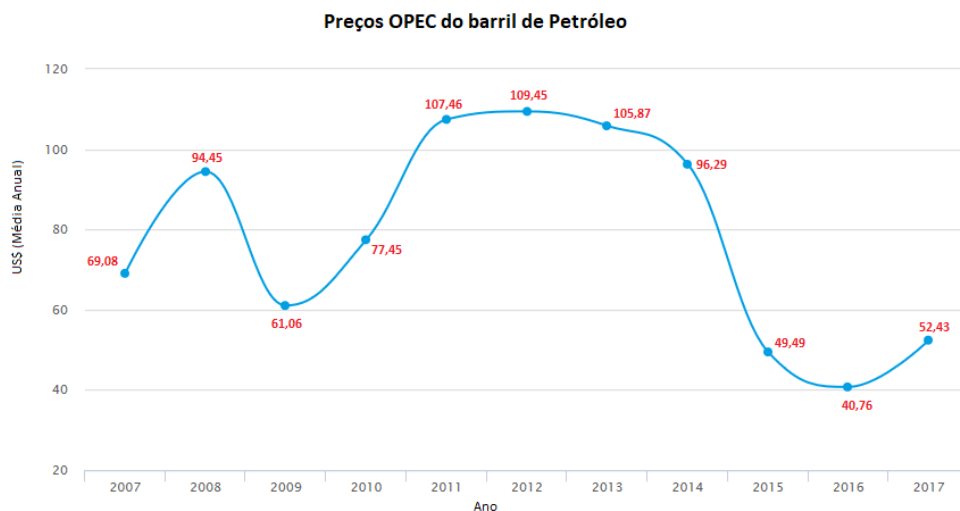


Figura 2 – Evolução dos preços OPEC do barril de petróleo (médias anuais) (OPEC,2018).

A Figura 3 (BP Statistical Review of World Energy 2018) representa o consumo mundial das principais fontes de energia, nomeadamente, o petróleo, que tem aumentado devido ao consumo verificado nas economias emergentes, de países como a China e a Índia.

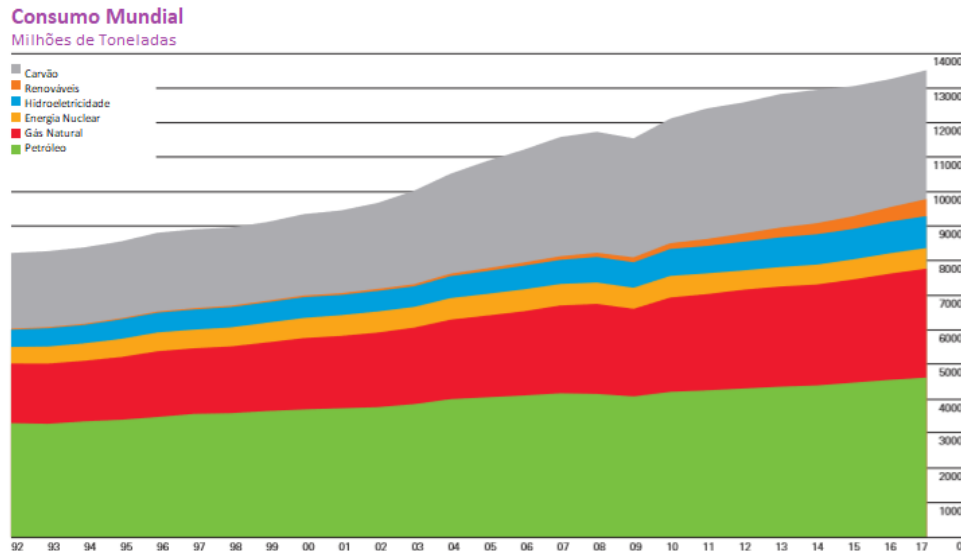


Figura 3 – Consumo mundial das principais fontes de energia até 2017, em milhões de toneladas (BP Statistical Review of World Energy, 2018).

Apesar do aumento no consumo de gás natural, nomeadamente, na Europa e do aumento no consumo de carvão, ainda muito utilizado na China e na Rússia, a principal componente energética ainda continua a ser o petróleo, sobretudo, no sector dos transportes. A Figura 4 (BP Statistical Review of World Energy 2018) representa justamente, essa evolução.

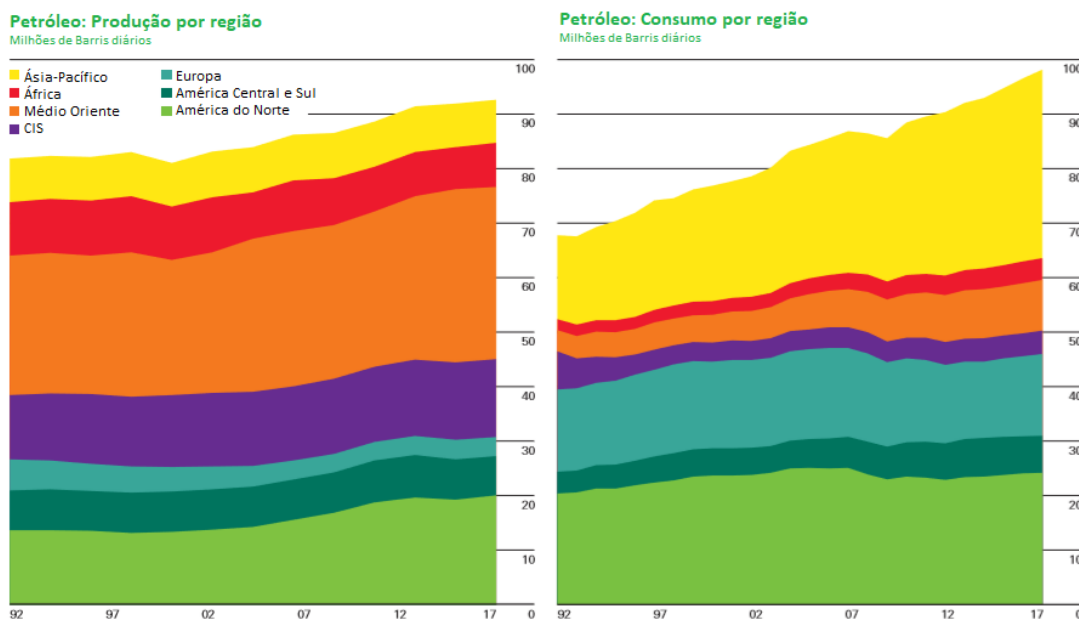


Figura 4 – Produção e consumo mundiais de petróleo, até 2017, em milhões de barris diários (BP Statistical Review of World Energy 2018).

A Figura 5 (DGEG, 2018) representa a evolução do consumo de energia primária em Portugal, e tal como nos restantes países da União Europeia (UE), o petróleo mantém um papel essencial na estrutura de abastecimento.

O consumo de gás natural tem aumentado, o que tem vindo a contribuir para a diminuição do consumo de petróleo, diversificação da estrutura da oferta de energia e redução da dependência exterior em relação ao petróleo.

Relativamente ao carvão, o seu consumo tem vindo a aumentar nos últimos dois anos por consequência da redução do preço desta fonte de energia nos mercados internacionais, bem como, do preço baixo das licenças de CO₂, mas prevê-se uma redução progressiva do seu consumo na produção de eletricidade, devido ao seu impacto ambiental.

O contributo das energias renováveis no consumo total de energia primária tem vindo a aumentar consideravelmente nos últimos anos.

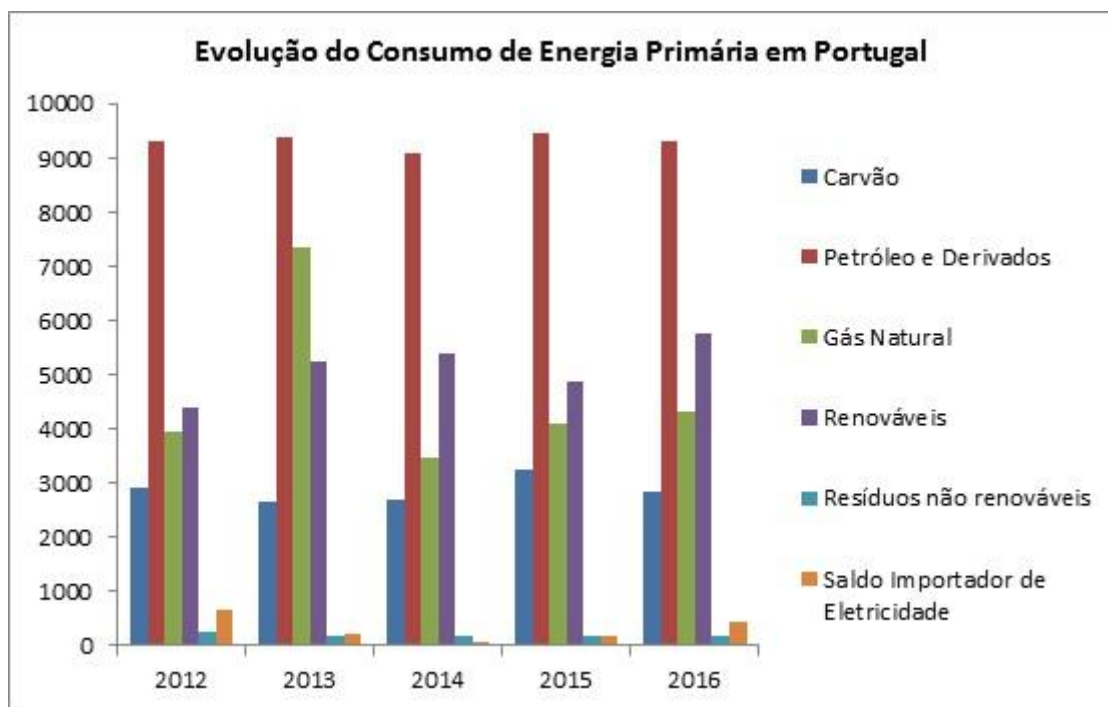


Figura 5 – Evolução do consumo de energia primária, em Portugal (DGEG, 2018).

A Figura 6 (BP Statistical Review of World Energy 2018) representa a evolução mundial da produção/consumo mundial de energias renováveis.

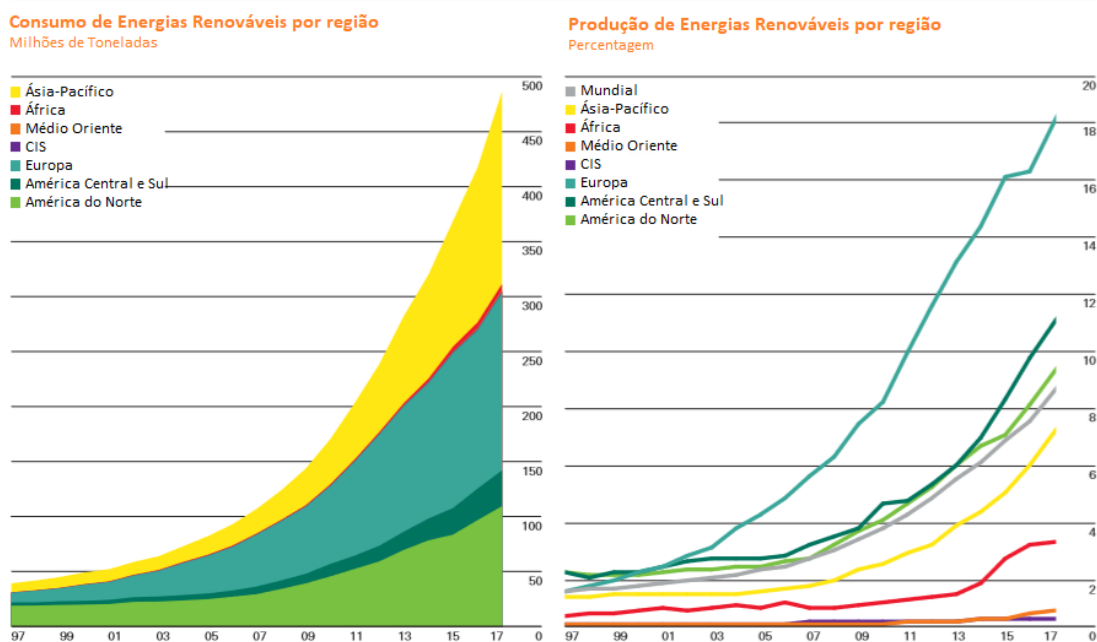


Figura 6 – Evolução do consumo e da produção mundial de energias renováveis, até 2017 (BP Statistical Review of World Energy 2018).

Neste trabalho, dá-se especial destaque às energias renováveis utilizando biomassa, ou seja, aos biocombustíveis usados no sector dos transportes.

Biomassa

Em comparação com os combustíveis fósseis, a energia da biomassa tem inúmeras vantagens tais como a sua natureza renovável, a abundância relativa, a baixa emissão de enxofre durante a combustão e o fácil transporte e armazenamento. A biomassa é um recurso energético renovável para a produção de combustíveis líquidos, gás sintético, biohidrogénio, combustível sólido e produtos químicos (Mateus, 2016).

A biomassa é constituída por matéria orgânica, quer seja de origem vegetal quer animal, que pode ser utilizada como fonte de energia. A sua origem dá-se na fotossíntese, através da qual os produtores primários fixam o CO₂ da atmosfera, utilizando a energia da radiação solar e o transformam na matéria que constitui as plantas. Durante este processo, o Sol fornece, sob a forma de radiação, a energia de que as plantas precisam para transformar a água, o dióxido de carbono e os minerais (nutrientes) em oxigénio e açúcares. Os açúcares são compostos de carbono, oxigénio e hidrogénio que fornecem energia às plantas e aos animais que delas se alimentam (Puna, 2014).

Tipologias de biomassa sólida que são usadas para fornecer energia:

- Resíduos, incluindo-se nestes os resíduos florestais;
- Resíduos agrícolas e das indústrias agroalimentares e os seus efluentes;
- Excreção animal proveniente das explorações pecuárias;
- Fração orgânica dos resíduos sólidos urbanos;
- Lamas de efluentes urbanos;
- Culturas energéticas incluindo as culturas de curta rotação.

1.3. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são todos os combustíveis sólidos, líquidos ou gasosos, produzidos a partir de fontes biológicas e renováveis, como a biomassa (Mira, 2012).

O sector dos transportes rodoviários, a nível mundial, é extremamente dependente do petróleo. Na UE este sector é responsável por grande parte das emissões totais de CO₂, sendo o transporte rodoviário particular o que mais contribui para este flagelo. As alterações climáticas e o aumento do preço do petróleo conduziram ao crescente interesse sobre a utilização dos biocombustíveis como substitutos dos derivados do petróleo (Gomes, 2006; Pelkmans *et al.*, 2007).

Em Portugal são conhecidos como biocombustíveis, no âmbito do Decreto-lei nº62/2006 do Ministério da Economia e da Inovação os seguintes, apresentados na Tabela 1:

Tabela 1 – Tipologias de biocombustíveis.

Biocombustível	Produção
Bioetanol	Etanol produzido a partir de biomassa e/ou de resíduos biodegradáveis, sendo um possível substituto da gasolina.
Biodiesel	Ésteres metílicos e/ou etílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade para ser usado em motores diesel.
Biogás	Gás combustível constituído principalmente por CH ₄ produzido a partir de biomassa e/ou de resíduos biodegradáveis, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural.
Biometanol	Metanol (CH ₃ OH) produzido a partir de biomassa.
Bioéter-dimetílico	Éter dimetílico (CH ₃ OCH ₃) produzido a partir de biomassa sendo um possível substituto do GPL.
Bio-MTBE	Bioéter metil-terc-butílico, combustível produzido com base no biometanol.
Bio-ETBE	Bioéter etil-terc-butílico, combustível produzido a partir do bioetanol.
Óleo Vegetal	Produzido a partir de plantas oleaginosas por pressão, extração ou processos comparáveis, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respetivos requisitos relativos a emissões.
Biocombustíveis Sintéticos	Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa.
Bio-hidrogénio	Hidrogénio (H ₂) produzido a partir de biomassa e/ou de resíduos biodegradáveis.

A produção de biocombustíveis pode ser dividida em três tecnologias de conversão diferentes: biocombustíveis de primeira geração; biocombustíveis de segunda geração e biocombustíveis de terceira geração (Mira, 2012).

Tabela 2 – Gerações de biocombustíveis.

Biocombustível	Produção
1ª Geração	Produzidos a partir de matérias vegetais comestíveis produzidas pela agricultura, como o bioetanol, biodiesel, óleo vegetal e biogás.
2ª Geração	Produzidos a partir da celulose, da lenhinha e de outras fibras vegetais presentes na madeira ou nas partes não comestíveis dos vegetais.
3ª Geração	Estão incluídos, por exemplo, os biocombustíveis produzidos a partir de microalgas.

Produção Mundial de Biocombustíveis

Segundo a revisão estatística da BP sobre a Produção Mundial de Biocombustíveis representada na Figura 7, houve um aumento significativo na produção de biocombustíveis no período de 2007 a 2017 a nível mundial. A mesma revisão da BP aponta para que, a produção de bioetanol é dominada pela América do Norte, Sul e Central, enquanto, a produção de biodiesel é dominada pela Europa.

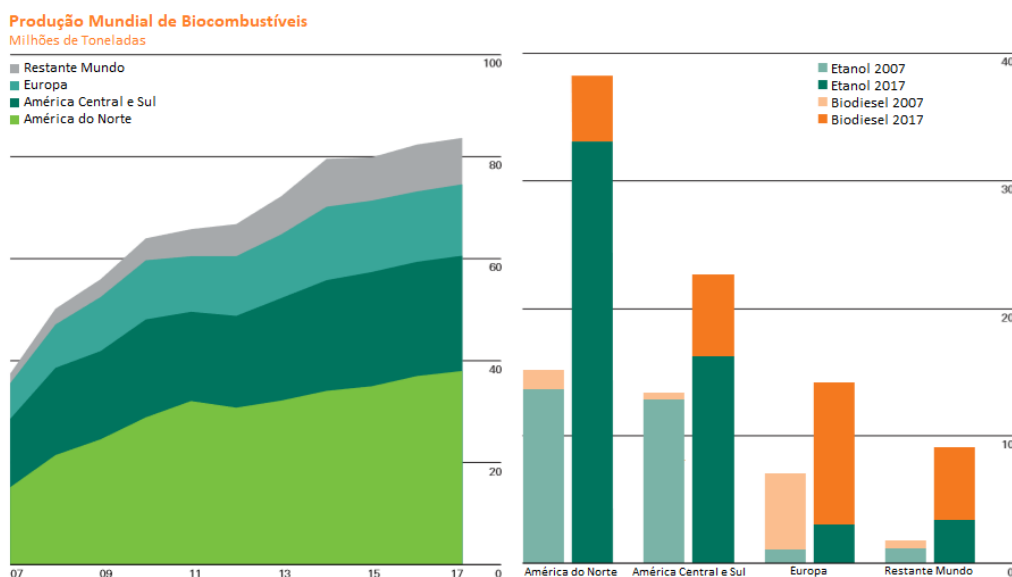


Figura 7 – Produção Mundial de Biocombustíveis (BP Statistical Review of World Energy 2018).

A produção de biodiesel, na Europa tem vindo a aumentar, nomeadamente, devido à imposição legal do aumento da taxa de incorporação dos biocombustíveis, no combustível final, com particular ênfase, para o biodiesel (Timilsina *et al.*, 2011).

A estratégia da UE aponta para o aumento do desenvolvimento e da utilização dos biocombustíveis e está inserida no Plano de Ação para a Biomassa, adotado em 7 de Dezembro de 2005 e, mais recentemente, formalizada na Diretiva das Renováveis (2009/28/CE). Esta estratégia consta de um plano para reduzir a dependência da UE das importações de petróleo e gás natural e engloba os seguintes objetivos:

- ⇒ Continuar a promover os biocombustíveis na UE e nos países em desenvolvimento;
- ⇒ Preparar a aplicação dos biocombustíveis em grande escala, a melhoria da sua rentabilidade através da otimização das matérias-primas utilizadas e a investigação de biocombustíveis de 2^a geração;
- ⇒ Analisar a capacidade de produção de matérias-primas para o fabrico de biocombustíveis nos países em desenvolvimento e definir o papel que a UE poderá executar no apoio ao desenvolvimento da produção sustentada de biocombustíveis.

Esta Diretiva Comunitária das Renováveis, foi “batizada” de Diretiva 20-20-20, que engloba três grandes metas estratégicas, em termos de sustentabilidade energética e ambiental, a serem alcançadas em 2020:

- 20% na redução do desperdício de energia, aumentando a eficiência energética;
- 20% de aumento de fontes energéticas renováveis no “mix” energético global;
- 20% de redução das emissões de gases de efeito de estufa (GEE) para a atmosfera, de forma a cumprir o acordado no Protocolo de Kyoto.

No âmbito da inclusão das energias renováveis no sector dos transportes, a Diretiva 20-20-20 instituiu, como meta, que todos os estados-membros da UE devem atingir uma quota mínima de 10% de incorporação energética de biocombustíveis, em particular de biodiesel, no diesel fóssil utilizado, até 2020 (Puna, 2014).

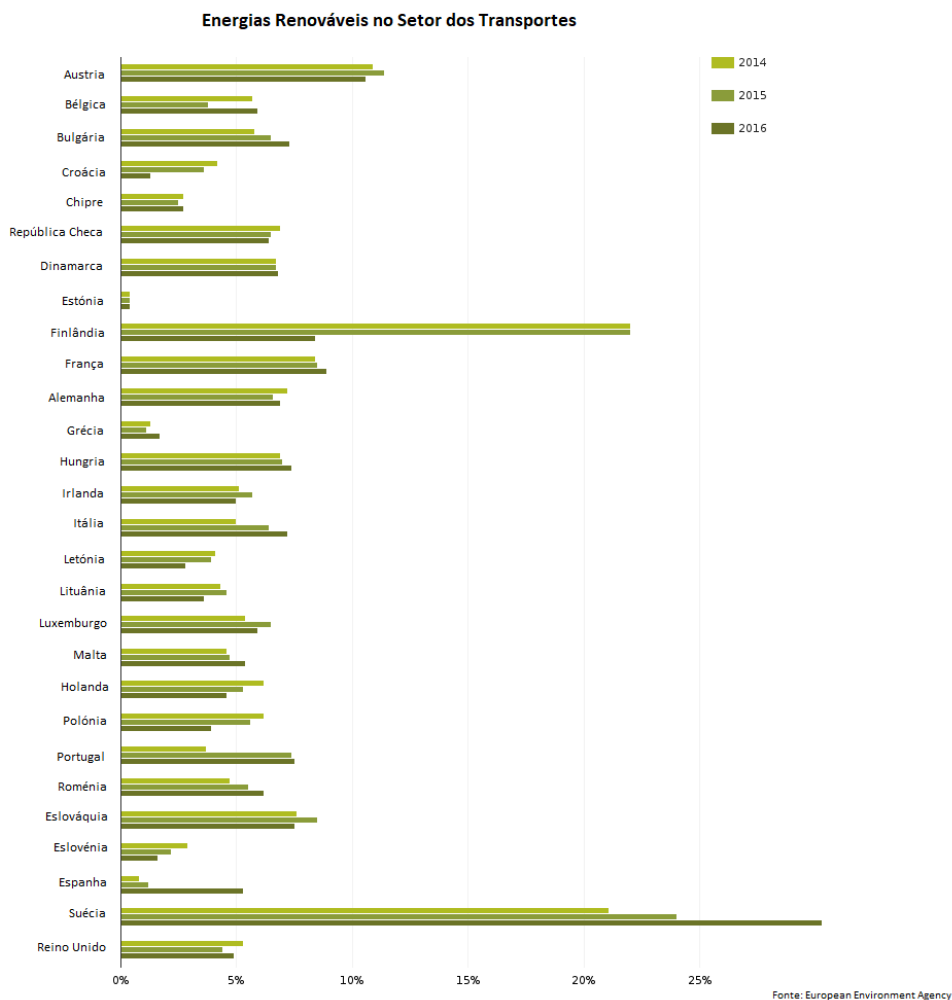


Figura 8 – Energias renováveis no setor dos transportes (European Environment Agency).

Segundo alguns especialistas, incluindo a Associação Ambientalista Quercus, o cumprimento destas metas está dependente de uma maior inclusão dos biocombustíveis de 1ª geração, nos combustíveis tradicionais de petróleo.

No entanto, esta Diretiva fomenta a inclusão de biocombustíveis de 2ª e 3ª geração, que contam a duplicar para as metas de redução das emissões de GEE, ainda que, estudos científicos apontem para que, o mercado deste tipo de biocombustíveis seja alavancado somente a partir de 2020. É importante ainda, definir critérios de sustentabilidade social a nível das plantações de biocombustíveis, principalmente em países em vias de desenvolvimento. Será também igualmente importante, controlar o efeito dos biocombustíveis sobre o preço e a segurança alimentar das matérias-primas utilizadas, sobretudo as oleaginosas (Puna, 2014).

1.4. Biodiesel

De acordo com o fórum mundial de energia, reservas como a do carvão, gás natural e petróleo serão fortemente reduzidas em menos de 10 décadas (Lee *et al.*, 2011). O esgotamento dos combustíveis fósseis e o impacto das emissões de gases de combustão no meio ambiente e na saúde humana aumentam a procura por fontes alternativas de energia renováveis e favoráveis ao meio ambiente, como o biodiesel (Westphal *et al.*, 2013; Reddy *et al.*, 2016).

O Biodiesel é uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos, onde através do processo de transesterificação, é possível produzir a mistura dos referidos ésteres mono, di e triglicéridos, tendo como subproduto, a glicerina, a qual pode ser utilizada, por exemplo, na indústria farmacêutica e cosmética. O Biodiesel pode ser comercializado puro (B100 ou FAME) ou então, misturado com o gasóleo convencional (Baroutian *et al.* 2010).

Produzir biodiesel não é uma ideia nova, já que o conceito data do século XIX, quando o governo francês, na Exposição de Paris, demonstrou o uso do óleo de amendoim como combustível. Como melhoria, a transesterificação do óleo vegetal foi realizada com sucesso por Duffy e Patrick em 1853. Em 1893, Rudolph Diesel pesquisou intensivamente o potencial dos óleos vegetais como substituto do diesel convencional, o que o levou à invenção do motor a diesel (Boey *et al.*, 2011; Hameed *et al.*, 2009). Como vantagens na utilização do biodiesel, podem listar-se as seguintes (Muppaneni *et al.*, 2013; Boey *et al.*, 2011; Can, 2014):

- Combustível biodegradável, não tóxico e proveniente de fontes renováveis;
- Ecologicamente correto, devido às baixas emissões de gases de escape, livre de enxofre e aromáticos;
- Alta eficiência de combustão;
- Alto índice de cetano;
- Alto ponto de inflamação (*“flash-point”*) tornando-o mais seguro para manuseamento, transporte e armazenamento;
- Boas propriedades lubrificantes que prolongam a vida útil do motor;
- Pode utilizar-se em todos os motores a diesel, puro ou em mistura com gasóleo (geralmente, na proporção de 5 a 30%), embora por vezes sejam necessárias pequenas transformações do motor de acordo com a percentagem de mistura e o fabricante/modelo do motor;

- Emite menos partículas (as partículas em suspensão, prejudiciais para a saúde humana, são reduzidas em 30%);
- Não possui benzóis ou outros compostos carcinogénicos;
- Permite a redução da emissão dos hidrocarbonetos totais em 93%;
- Contribui para a diminuição das emissões de gases do efeito estufa, reduzindo a emissão de diversas substâncias prejudiciais, como o monóxido e dióxido de carbono e hidrocarbonetos;
- A sua combustão não emite compostos de enxofre (SO_x) para a atmosfera, um dos principais causadores do fenómeno das chuvas ácidas;
- Permite a diminuição da dependência energética dos países não detentores de reservas de petróleo.

1.4.1. Produção na UE e redução de emissões nocivas para a atmosfera

A produção de biodiesel na União Europeia (UE) iniciou-se por volta de 1992 e foi incentivada pelos subsídios concedidos pela Política Agrícola Comum (PAC) à produção de produtos não alimentares. Atualmente países como a Alemanha, a Espanha, a França e a Itália encontram-se no topo da lista dos maiores produtores de biodiesel a nível da UE, como pode constatar-se na Figura 9. Verifica-se ainda que, nos últimos anos, a produção de biodiesel na UE tem tido um crescimento exponencial, o que vem demonstrar a aposta neste biocombustível como alternativa concreta aos combustíveis convencionais (European Biodiesel Board).

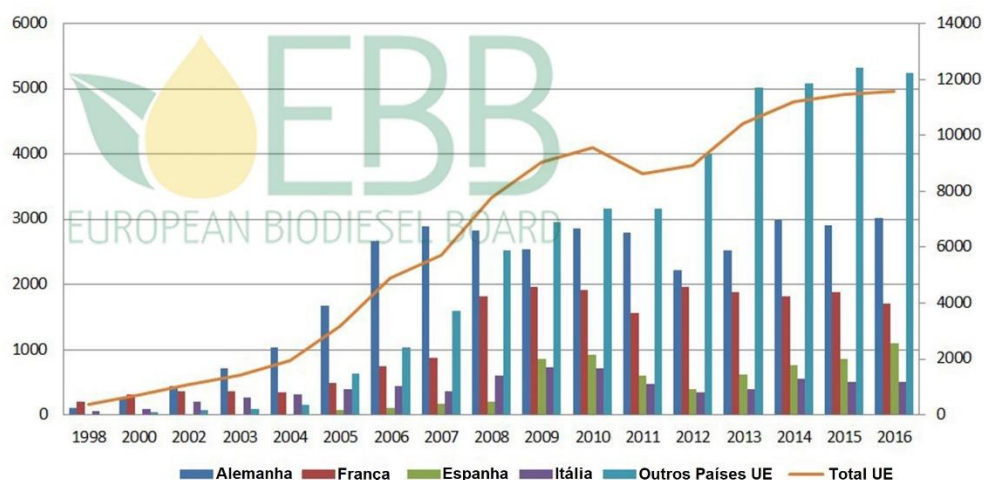


Figura 9 – Produção de Biodiesel na União Europeia (European Biodiesel Board).

Na Europa, o biodiesel é produzido principalmente a partir do óleo de colza e metanol, denominado comercialmente de RME. É utilizado em motores a biodiesel puro ou misturado com diesel, em proporções que vão de 5% até 20%.

Portugal produziu, em 2016, cerca de 271.000 toneladas, a que correspondeu 2,3% da produção total da União Europeia. A produção de biodiesel em Portugal, pelos maiores produtores nacionais tem sido feita com utilização de óleo de colza e de soja. Estes produtores nacionais são as seguintes empresas: Iberol, Torrejana, Biovegetal, Prio-Biocombustíveis, Sovena, Valouro e Bioportdiesel (DGEG, 2018). As empresas Iberol, Sovena e Prio são as que possuem maior quota de mercado.

Basicamente, toda a produção tem sido vendida à refinaria Galp Energia, para posterior mistura com o gasóleo. A este procedimento de mistura, que terá de estar de acordo com os limites mínimos de incorporação definidos legalmente, designa-se por “*blending*” (Galp Energia Biocombustíveis, 2018).

No que se refere a emissões para a atmosfera, foi demonstrado que as emissões líquidas de CO₂ são bastante baixas, usando o biodiesel como combustível. Sharmer *et al.* estimaram que, no caso de se utilizar 1 kg de biodiesel puro em vez do combustível fóssil, poderia ser reduzida em 3,2 kg a produção de CO₂ (Kim *et al.*, 2004). Portanto, o biodiesel pode ser considerado um combustível ecológico e renovável, oriundo da biomassa (Granados *et al.*, 2007). O biodiesel é um substituto promissor do diesel à base de petróleo porque tem desempenho de motor semelhante ao diesel com teor de enxofre mais baixo (Zhao *et al.*, 2013). O biodiesel é superior ao diesel convencional, que contém até 500 ppm de SO₂ e 20 a 40% em peso de compostos aromáticos (Hameed *et al.*, 2009).

O uso de óleos alimentares de fritura usados e de gorduras animais usados na produção de biodiesel também induz impactos ambientais positivos muito significativos. O biodiesel, produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos alimentares usados, provou emitir menos emissões de partículas (PM), hidrocarbonetos não queimados, dióxido de carbono, monóxido de carbono, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (PAH) e hidrocarbonetos policíclicos nítricos (nPAH) do que petrodiesel (Lin *et al.*, 2006).

Deste modo, os biocombustíveis contribuem significativamente para um dos grandes objetivos do Protocolo de Kyoto e da legislação ambiental subsequente da UE, nesta matéria (European Commission, 2006).

1.4.2. Gerações de produção de Biodiesel

No processo de 1ª geração de produção de biodiesel, a matéria-prima tem por base a utilização de plantas oleaginosas, como a colza, a soja, o girassol, a palma, etc. As sementes são sujeitas a um processo de extração para se obter o óleo, cujo componente principal, são os triglicéridos, que são ésteres de ácidos carboxílicos de cadeia longa (C₁₂-C₂₂) (Gomes, 2006; Knothe, 2006). O óleo sofre transesterificação na presença de um álcool, com o auxílio de um catalisador. Como produto final, obtêm-se os ésteres metílicos, ou seja, biodiesel e, um produto secundário, a glicerina.

Posteriormente surgiu outro processo onde se continuam a utilizar oleaginosas. Este processo designa-se de “HVO” e consiste em duas etapas reacionais: a 1ª etapa corresponde a uma hidrogenação dos triglicéridos, misturados, por exemplo, com combustível de aviação e, a 2ª etapa, numa reação de isomerização (Demirbas, 2007). Contrariamente ao processo anterior, no processo HVO, o biodiesel é, maioritariamente constituído por alcanos (Demirbas, 2008). Este processo ocorre unicamente nas refinarias de petróleo.

O biodiesel de 2ª geração utiliza biomassa sólida ligno-celulósica, que através de um processo de gaseificação é convertida em gás de síntese, a muito elevada temperatura. Num reator catalítico de Fischer-Tropsch, a partir do gás de síntese, obtêm-se diversos compostos líquidos combustíveis, incluindo frações leves e pesadas (biodiesel de FT) de carbono, ceras, etc. (Sims *et al.*, 2010).

Por último, na 3ª geração, utiliza-se como matéria-prima, microalgas. O óleo das microalgas é extraído por fotobioreatores, seguindo-se para um reator de transesterificação (Atabani *et al.*, 2012; Borugadda e Goud, 2012). É uma tecnologia que ainda está em fase de I&DT. A Figura 10 ilustra, resumidamente, as várias gerações de produção de biodiesel referidas (Puna, 2014).

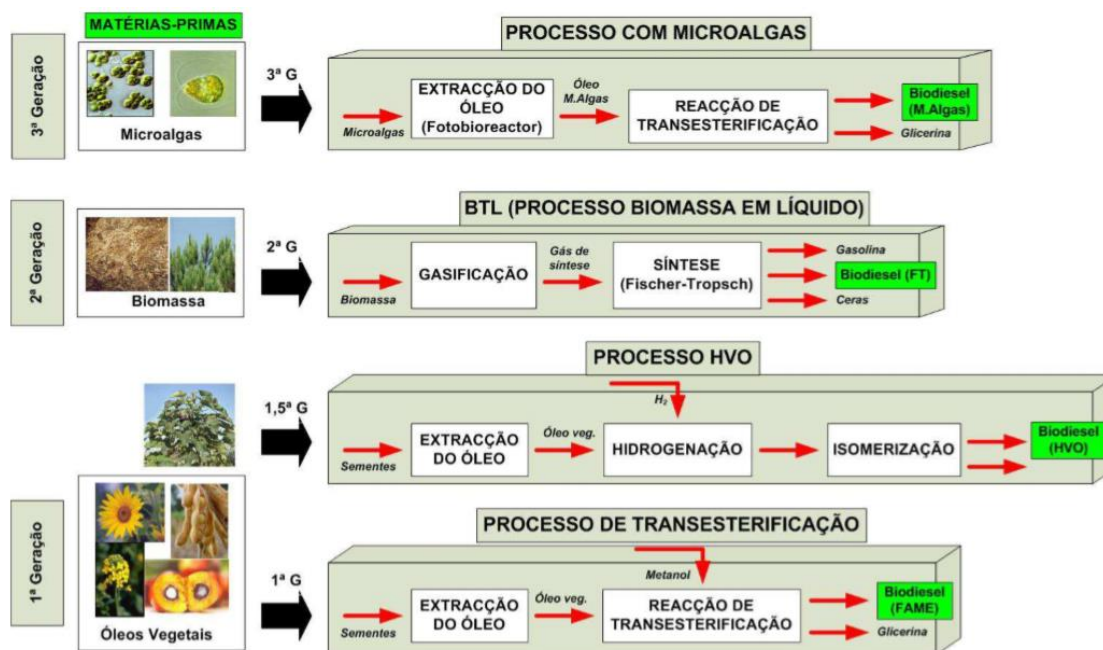


Figura 10 – Gerações de produção de biodiesel (Puna, 2014).

Este trabalho incidirá nas tecnologias de 1ª geração, procurando reduzir custos de produção, através da utilização de catalisadores sólidos na reação de transesterificação dos triglicéridos.

1.4.3. Tecnologias de produção de Biodiesel

Nos últimos anos têm sido desenvolvidas diversas técnicas para a produção e aplicação de biodiesel, tais como o uso direto de óleo vegetal, microemulsões, pirólise e transesterificação (Farobie e Matsumura, 2015; Shuit *et al.*, 2012; Avhad e Marchetti, 2015). A Tabela 3 sintetiza a descrição dessas mesmas técnicas. Por outro lado, a Tabela 4 procura efetuar uma comparação entre as várias tecnologias disponíveis no processo químico de transesterificação e, as variáveis processuais mais determinantes.

Tabela 3 – Comparação entre as principais tecnologias de produção de biodiesel.

Tecnologia	Vantagens	Desvantagens
Diluição Direta	Processo Simples	Elevada viscosidade; Má volatilidade e estabilidade
Microemulsão	Processo Simples	Elevada viscosidade; Má volatilidade e estabilidade
Pirólise	Processo Simples Não Poluente	Processo a temperatura elevada; Alto custo; Baixa pureza.
Transesterificação	Propriedades próximas do diesel; Elevadas conversões; Baixo custo; Adequado para a escala industrial.	Com catálise alcalina, tem de se usar matérias-primas com baixo índice de acidez e baixo teor em água; Com catálise ácida, usam-se pressões e temperaturas mais altas, ou então, tempos de reação significativamente maiores; Produção de efluentes líquidos, devido às operações de neutralização do catalisador; Dificuldade na separação dos produtos obtidos.

Tabela 4 – Comparação entre as várias tecnologias existentes da reação de transesterificação.

Variável processual	Catálise Alcalina homogénea	Catálise Ácida homogénea	Catálise enzimática	Metanol supercrítico	Catálise heterogénea
Temperatura (°C)	60-65	50-90 (*)	30-50	239-385	60-220 (*)
Teor de AGL	Formação de sabões	Formação de ésteres	Formação de ésteres	Formação de ésteres	Formação de ésteres
Humidade nas matérias-primas	Interfere na reação	Interfere na reação	Pouca influência	-	Pouca influência
Rendimento em ésteres metílicos	Alto	Alto	Alto	Alto	Normal a alto
Recuperação do glicerol	Necessita neutralização	Necessita neutralização	Fácil	Fácil	Fácil
Purificação do biodiesel	Várias lavagens	Várias lavagens	Poucas lavagens	Poucas lavagens	Poucas lavagens
Custo do catalisador	Barato	Barato	Elevado	Sem catalisador	Potencialmente barato

(*) temperaturas superiores a 65°C, implicam uso de reatores com maior pressão.

Destes processos, a transesterificação é o método mais comum para a produção de biodiesel, principalmente com catálise alcalina homogénea, envolvendo a alcoólise de óleo vegetal para produzir biodiesel e glicerol.

Entre os processos apresentados, aquele que reúne maior número de vantagens é o processo de transesterificação com recurso a catalisadores heterogéneos (Albuquerque *et al.*, 2009; Alba-Rubio *et al.*, 2012).

1.4.4. Matérias-primas: óleo de soja

Durante os últimos anos, numerosos métodos foram propostos para produção de biodiesel usando diversas matérias-primas, incluindo óleo comestível e não-comestível (Patil e Denga, 2009), gorduras animais (Mutreja *et al.*, 2011), óleo de cozinha usado (Wen *et al.*, 2010), algas (Komolafe *et al.*, 2014), e até mesmo insetos (Manzano-Agugliaro *et al.*, 2012).

Com base nas condições geográficas, diferentes tipos de óleos vegetais podem ser utilizados como matéria-prima de biodiesel em diferentes áreas. Esta nova fonte de energia pode ser derivada de recursos naturais renováveis, como óleos vegetais, incluindo palma, girassol, colza, canola e soja (Bet-Moushoul *et al.*, 2016; Kim *et al.*, 2004; Baroutian *et al.* 2010). A Figura 11 (Atabani *et al.*, 2012) mostra as plantas oleaginosas e respetivas sementes, mais utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel.

A soja (*Glycine maxima*) é cultivada em vários países a nível mundial, sendo os principais produtores os Estados Unidos, o Brasil, a Argentina e a China. Com um baixo teor de ácidos saturados, o óleo de soja é uma excelente fonte de ácidos gordos essenciais (ácidos gordos polinsaturados, no caso, os ácidos linoleicos). A Figura 12 representa a constituição de um grão de soja.

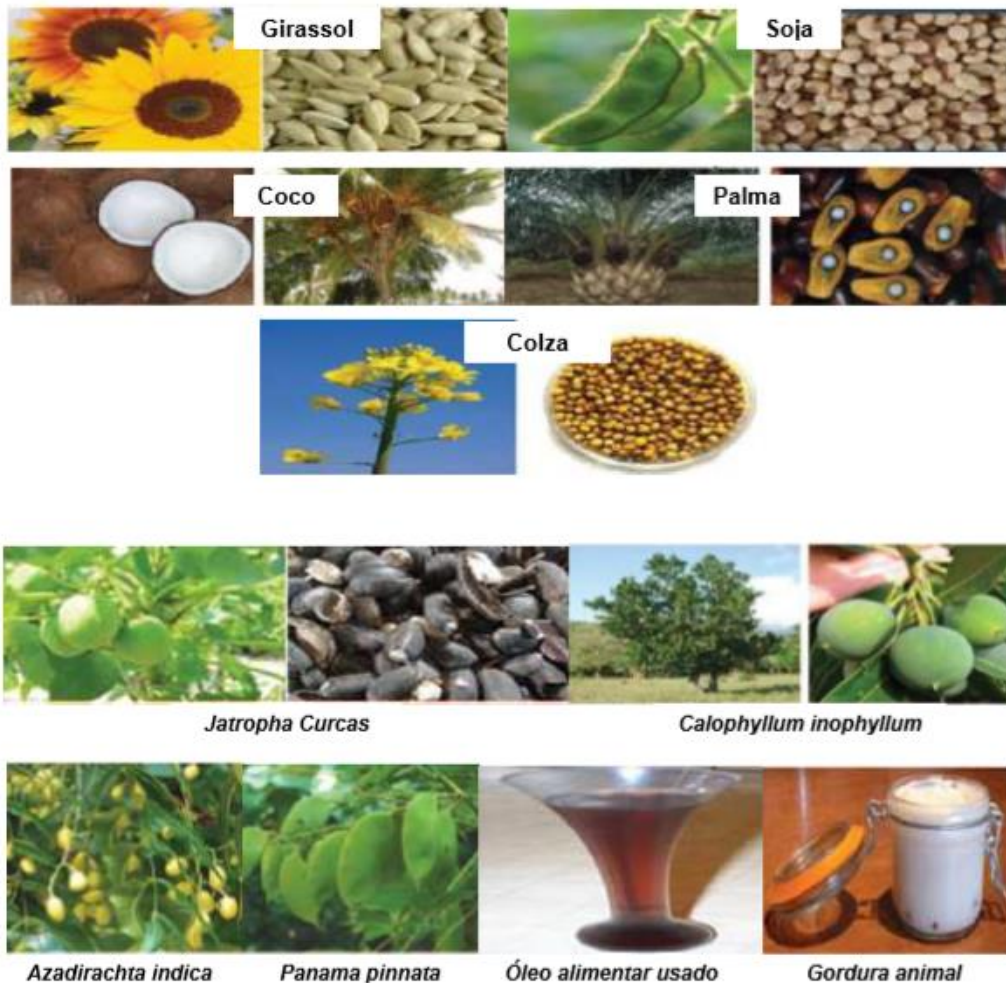


Figura 11 – Plantas oleaginosas e sementes utilizadas como matérias-primas na produção de biodiesel (Atabani *et al.*, 2012).

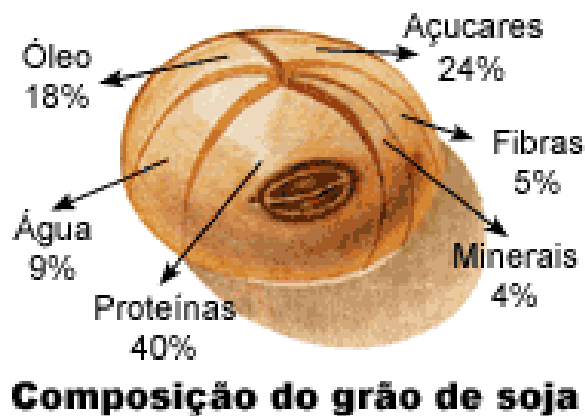


Figura 12 – Composição do grão de soja (SINDMILHO & SOJA, 2018).

Como se pode verificar da referida Figura 12, 40% da matéria existente num grão de soja, é proteína, utilizada largamente para a alimentação. Apenas 18% corresponde à existência do correspondente óleo e, desses mesmos 18%, uma pequena parcela (cerca de 10%) se destinará, única e exclusivamente, a ser utilizada como matéria-prima para a produção de biodiesel.

1.4.5. Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados

O alto custo da produção de biodiesel é o maior obstáculo para a sua comercialização. Tem sido relatado que aproximadamente 70% a 95% do custo total de produção de biodiesel está relacionado com o custo das matérias-primas (Zhang *et al.*, 2003; Azócar *et al.*, 2010). Neste contexto, o resíduo de óleo de cozinha é considerado uma matéria-prima promissora, onde o custo de produção de biodiesel pode ser efetivamente reduzido para 60 a 70% usando esse mesmo resíduo líquido de baixo custo (Math *et al.*, 2010).

Normalmente, em óleos de fritura usados, é frequente encontrar muitas partículas em suspensão, água e significativa acidez, o que implica, desde logo, a necessidade de realizar um pré-tratamento desse óleo antes de ser submetido à reação de transesterificação (IPA, 2004; Gomes, 2006).

Este pré-tratamento passa, na generalidade, pela remoção de impurezas sólidas, por filtração, pela remoção de impurezas líquidas imiscíveis, como a água, por decantação a quente e, pela eliminação da acidez, por neutralização com NaOH ou KOH, formando sabões, através da reação de saponificação, os quais, têm posteriormente, de ser removidos do óleo, através de centrifugação. Ainda serão necessárias algumas etapas de lavagem e, uma etapa de secagem, antes do óleo estar em condições para ser submetido à reação de transesterificação.

Existe de facto um verdadeiro desafio à produção sustentável do biodiesel, com recurso a matérias-primas menos nobres, como os óleos usados ou a própria gordura animal. Imaginar que, um simples óleo de fritura, depois de utilizado, pode dar origem a um biocombustível substituto do gásóleo, para o sector dos transportes, é algo de extraordinário.

1.4.6. Reações químicas principais

1.4.6.1. Transesterificação

Embora os óleos vegetais tenham valores calóricos comparáveis ao diesel convencional, o seu uso direto não é viável, devido à sua alta viscosidade e baixa volatilidade que leva a várias complicações no motor. Entre as três principais técnicas, a transesterificação parece ser a melhor relativamente ao aquecimento e às microemulsões, na redução da viscosidade e na minimização das complicações no motor (Boey *et al.*, 2009). A reação de transesterificação consiste na alcoólise dos

triglicéridos existentes nos óleos vegetais com um álcool (metanol, etanol, etc.) na presença de um catalisador, sendo o álcool mais vulgarmente utilizado, o metanol. Como produtos reacionais, obtêm-se os ésteres metílicos (biodiesel) e, como produto secundário, a glicerina (mistura de glicerol com metanol que não reagiu). Utiliza-se sempre um excesso de metanol para assegurar uma conversão praticamente completa dos triglicéridos existentes na matéria-prima (Zhao *et al.*, 2013; Dias *et al.*, 2008). A transesterificação de óleos e gorduras com metanol pode ser realizada usando catalisadores homogéneos e heterogéneos.

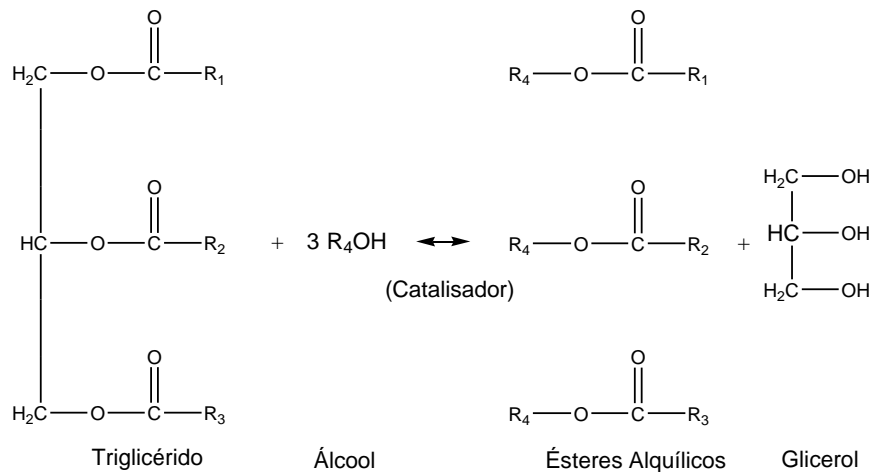


Figura 13 – Reação de transesterificação do triglicérido a biodiesel (Atadashi *et al.*, 2011).

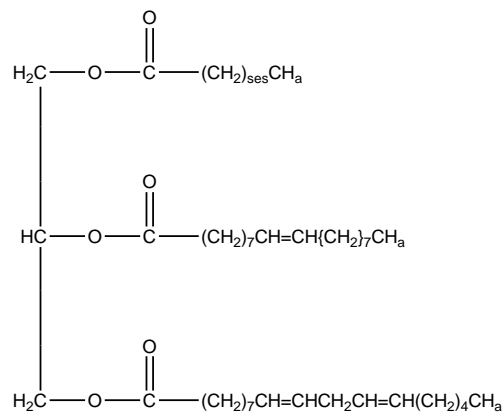


Figura 14 – Estrutura típica da molécula de um triglicérido (Atadashi *et al.*, 2011).

O recurso a um catalisador destina-se a aumentar a velocidade da reação, diminuindo a barreira da energia de ativação. Na presença de catalisador alcalino, a reação é mais rápida para temperaturas inferiores a 65°C (64°C é a temperatura de ebulição do metanol à pressão atmosférica) mas, com catalisador ácido, a reação é mais lenta. Só aumentando a pressão no interior do reator e, por conseguinte, a temperatura da reação, se consegue aumentar a velocidade reacional, nestas condições.

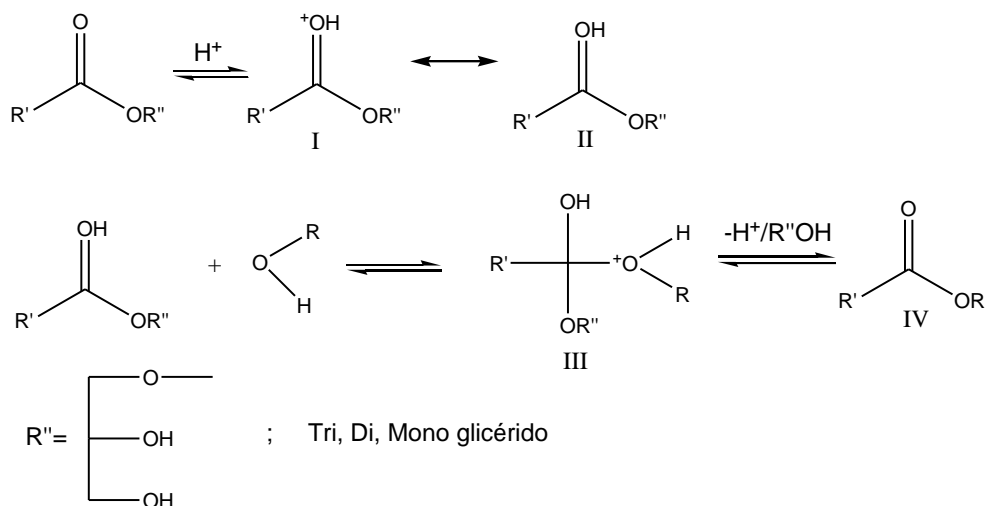
O hidróxido de potássio, o hidróxido de sódio e seus carbonatos, bem como alcóxidos de sódio e potássio, como NaOCH₃, são normalmente usados como

catalisadores básicos na reação de transesterificação. Como a atividade catalítica de uma base é superior à de um ácido e os catalisadores ácidos são mais corrosivos, a catálise básica é preferida à catalisada por ácido, razão pela qual, aquela é mais frequentemente utilizada comercialmente. Embora esta reação seja geralmente realizada com catalisadores homogêneos, os catalisadores heterogêneos têm vantagens sobre os homogêneos, tanto do ponto de vista económico como ambiental (Mutreja *et al.*, 2011; Lin *et al.*, 2006; Zhao *et al.*, 2013).

1.4.6.2. Esterificação

Canakci e Van Gerpan (2001) descobriram que a reação de transesterificação não ocorreria se o teor de AGL (ácidos gordos livres) no óleo fosse superior a 3% em massa, deste modo, desenvolveram uma reação de pré-tratamento em 2 etapas para reduzir o índice de acidez das matérias-primas, que é a esterificação, catalisada por um ácido forte, como por exemplo, através de ácido sulfúrico ou ácido clorídrico. A esterificação é uma reação muito rápida e tem alta conversão. No entanto, apresenta várias desvantagens, como a ocorrência de reações colaterais, corrosão do equipamento e separação difícil do catalisador da mistura líquida reacional (Feng *et al.*, 2010).

A Figura 15 (Schuchardt *et al.*, 1998) ilustra o mecanismo reacional genérico de esterificação/transesterificação em ésteres metílicos, com metanol e com recurso a catalisador ácido homogéneo.



R' = Cadeia carbonatada do ácido gordo
 R = Grupo alquílico do álcool

Figura 15 – Mecanismo reacional genérico da reação de esterificação/transesterificação com catalisador ácido (Schuchardt *et al.*, 1998).

Se R'' for um triglicérido, um diglicérido ou um monoglicérido, trata-se da reação de transesterificação recorrendo a catálise ácida para formar os ésteres metílicos (biodiesel), diglicérido, monoglicérido e glicerol. Os catalisadores ácidos que catalisam em simultâneo, as reações de esterificação e transesterificação, formam ésteres metílicos, glicerol e água (Santacesaria *et al.*, 2012).

Se R'' for um átomo de hidrogénio, ocorre a reação de esterificação dos ácidos gordos livres em ésteres metílicos. Esta reação é usada quando as matérias-primas têm significativo índice de acidez, onde, para evitar a formação de sabões, utiliza-se catalisador ácido. Para além da formação dos ésteres metílicos, forma-se, como produto secundário, água (Santacesaria *et al.*, 2012).

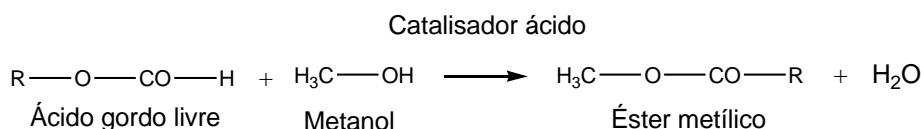


Figura 16 – Reação química de esterificação dos ácidos gordos livres.

1.4.6.3. Saponificação

Quando se tem como objetivo neutralizar os ácidos gordos livres, com catalisador alcalino, uma parte significativa dessa massa será usada como reagente de neutralização, formando água e sabões. Essa massa dependerá do teor de ácidos gordos livres (AGL) existentes na matéria-prima dos óleos vegetais. Como consequência, ocorre também a reação de saponificação dos triglicéridos. Estas duas reações estão esquematizadas na Figura 17 (Borges e Diaz, 2012).

Para que possa ser usado nos motores automóveis, seja puro, seja misturado com gasóleo, o biodiesel deve obedecer ao cumprimento das especificações de qualidade (EN 14214, ASTM D6751) (Monteiro *et al.*, 2008). A tabela 5 apresenta os parâmetros de qualidade do biodiesel presentes nas normas europeias EN14214 (adaptada de Monteiro *et al.*, 2008).

Tabela 5 – Especificações de qualidade para o Biodiesel de acordo com a Norma Europeia EN14214.

Parâmetro	Unidades	Norma de análise	Especificação
Teor de ésteres	% (m/m)	EN 14103	≥ 96,5
Densidade a 15°C	kg/m ³	EN ISO 3675	860 – 900
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	EN ISO 3104	3,50 – 5,00
Ponto de inflamação	°C	pr EN ISO 3679	≥ 120
Teor de enxofre	mg/kg	pr EN ISO 20884	≤ 10,0
Resíduo carbonoso (10% resíduo destilação)	% (m/m)	EN ISO 10370	≤ 0,30
Número de Cetano		EN ISO 5165	≥ 51,0
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	ISO 3987	≤ 0,02
Humidade	mg/kg	EN ISO 12937	≤ 500
Contaminação total	mg/kg	EN 12662	≤ 24
Corrosão à lamina de cobre (3h a 50°C)		EN ISO 2160	≥ Classe 1
Estabilidade à oxidação, 110°C	Horas	EN 14104	≥ 6,0
Índice de acidez	mg KOH/g	EN 14104	≤ 0,50
Índice de iodo	g I/100 g	EN 14111	≤ 120
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)	EN 14103	≤ 12,0
Teor de metanol	% (m/m)	EN 14110	≤ 0,20
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	EN 14105	≤ 0,80
Teor de diglicéridos	% (m/m)	EN 14105	≤ 0,20
Teor de triglicéridos	% (m/m)	EN 14105	≤ 0,20
Glicerol livre	% (m/m)	EN 14105/6	≤ 0,02
Glicerol total	% (m/m)	EN 14105	≤ 0,25
Metais do grupo I (Na + K)	mg/kg	EN 14108	≤ 5,0
Metais do grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	EN 14538	≤ 5,0
Temperatura limite de estabilidade	°C	EN 116	Valores Contratuais
Teor de fósforo	mg/kg	EN 14107	≤ 10,0

1.4.8. Aplicações do Glicerol

À medida que a produção mundial de biodiesel, a partir da reação de transesterificação, aumenta, também é visível um aumento significativo na produção de glicerol. Isto levou a que houvesse um excesso deste produto secundário, havendo a

necessidade de encontrar novas aplicações para o mesmo. Contudo este aumento na produção de glicerol levou a uma descida do preço do mesmo a nível mundial (Rahmat *et al.*, 2010).

O glicerol é usado principalmente nas indústrias alimentares, farmacêutica e cosmética. Curiosamente, uma recente patente norte-americana revelou que o metanol, um dos reagentes nesta reação, pode ser produzido a partir do próprio glicerol, abrindo-se assim a possibilidade de produzir matéria-prima a partir do subproduto da mesma reação (Greyt, 2011). A Figura 19 representa os processos químicos onde o glicerol é utilizado (Santacesaria *et al.*, 2012).

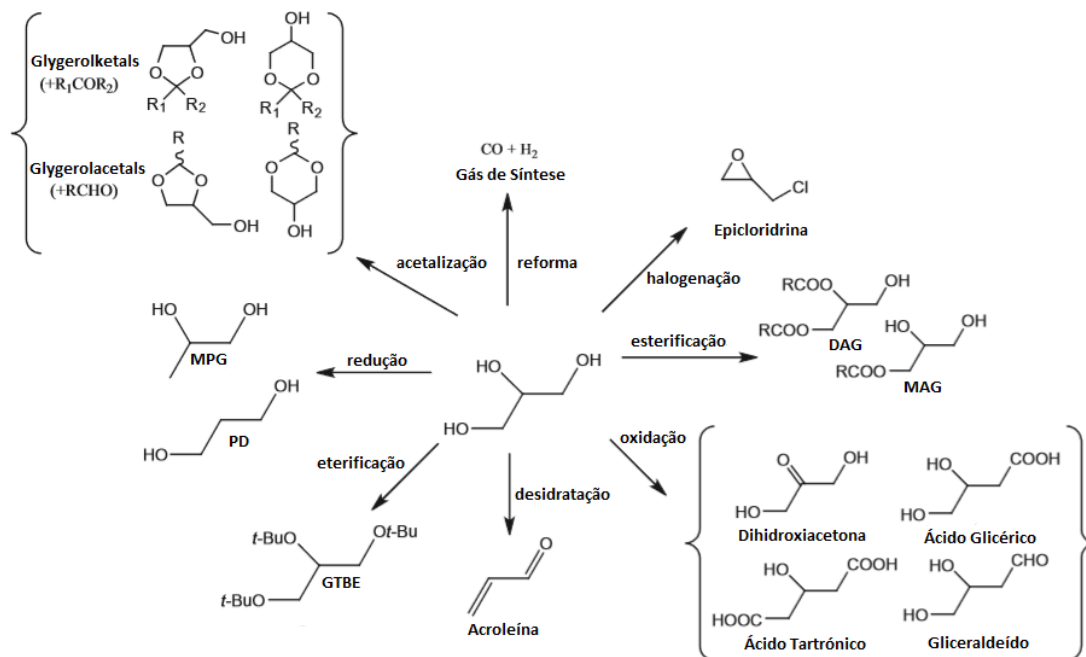


Figura 19 – Aplicações processuais do glicerol (Santacesaria *et al.*, 2012).

No processo de transesterificação com catalisador heterogéneo, é fácil efetuar a purificação da glicerina, o que permitirá diminuir gastos com reagentes. A juntar a isto, existe a possibilidade de se poder vender a glicerina produzida (bruta ou refinada) permitindo que, o preço do biodiesel, devido à diminuição dos custos processuais, possa baixar e ser competitivo com o gasóleo, sendo este, um dos verdadeiros desafios da indústria de produção do biodiesel de 1.^a geração.

1.5. Química Verde

Nos últimos anos, o interesse por uma química verde sustentável tem crescido consideravelmente, em particular, o foco nas abordagens tecnológicas para prevenir a poluição e reduzir o consumo de recursos não renováveis.

A prática da química verde é baseada em doze princípios (publicados por Anastas e Warner (1998)) que abordam várias maneiras de reduzir os impactos ambientais e na saúde pública, provenientes da produção química, indicando também prioridades de pesquisa para o desenvolvimento de tecnologias mais amigas do ambiente.

1. É melhor prevenir o desperdício do que tratar ou limpar os resíduos formados.
2. Os métodos sintéticos devem ser projetados de forma a haver a máxima eficiência da incorporação de reagentes no processo para obtenção do produto final.
3. Sempre que possível, as metodologias sintéticas devem ser projetadas para usar e produzir substâncias que possuam pouca ou nenhuma toxicidade para a saúde humana e o meio ambiente.
4. Os produtos químicos devem ser projetados para preservar a eficácia da função e, ao mesmo tempo, reduzir a toxicidade.
5. O uso de substâncias auxiliares (por exemplo, solventes, agentes de separação, etc.) deve ser desnecessário sempre que possível e inócuo quando usado.
6. Os requisitos de energia devem ser reconhecidos pelos seus impactos ambientais e económicos e devem ser minimizados. Os métodos sintéticos devem ser conduzidos à temperatura e pressão ambiente.
7. Uma matéria-prima deve ser renovável e economicamente praticável.
8. Reduzir os derivados - A derivatização desnecessária (grupo de bloqueio, proteção/desproteção, modificação temporária) deve ser evitada sempre que possível.
9. Os reagentes catalíticos (tão seletivos quanto possível) devem ser escolhidos em substituição aos reagentes estequiométricos.

10. Os produtos químicos devem ser projetados de modo que, no final da sua função, não persistam no meio ambiente e se transformem em produtos inócuos de degradação.
11. Metodologias analíticas devem ser desenvolvidas para permitir monitorização e controlo em tempo real, em processo, antes da formação de substâncias perigosas.
12. As substâncias e a forma como uma substância é usada num processo químico devem ser escolhidas para minimizar o potencial de acidentes químicos, inclusive derrames, explosões e incêndios.

Outro ponto crucial da química verde é a importância do uso de catalisadores durante as reações químicas. Neste trabalho procurou-se seguir, na medida do possível, princípios verdes, tendo para isso, preparado os catalisadores utilizando moinho de bolas. Através do desenvolvimento de catalisadores seletivos, é possível obter os produtos desejados com bons rendimentos, reduzindo o desperdício e produtos secundários indesejados. Desta forma, também é possível diminuir os processos de purificação e lavagem, reduzindo fortemente o número de etapas, tempo e custos.

1.6. Catálise Homogénea vs. Catálise Heterogénea

É possível distinguir catalisadores homogéneos e heterogéneos pelas diferentes fases presentes durante as reações. Os catalisadores homogéneos funcionam na mesma fase que os reagentes e produtos, que são geralmente líquidos, enquanto que, os catalisadores heterogéneos funcionam numa fase diferente, geralmente sólida.

Hidróxidos e metóxidos de sódio e potássio são os catalisadores homogéneos mais comuns devido a rendimentos relativamente mais altos (Hameed *et al.*, 2009). Ésteres metílicos de colza produzem entre 93 e 96%. Isto foi conseguido num tempo de reação de 1 h com 1–2 % de NaOH nas seguintes condições: razão molar 7: 1, 60 °C, 600 rpm de agitação mecânica. Apesar dos méritos, os catalisadores homogéneos têm vários inconvenientes, aumentando assim o custo total de produção de biodiesel (Boey *et al.*, 2011).

A catálise heterogénea tem o potencial de superar os problemas associados à recuperação e posterior reutilização dos catalisadores homogéneos. A natureza não corrosiva e ambientalmente benigna dos catalisadores heterogéneos, a possibilidade de

estes serem facilmente separados dos produtos e reutilizados, bem como a possibilidade de regeneração e o menor consumo de energia, fazem com que estes sejam mais convenientes para a produção de biodiesel em comparação com os catalisadores homogéneos (Hameed *et al.*, 2009). No entanto, os processos que utilizam catalisadores heterogéneos exigem normalmente condições reacionais mais drásticas, tal como altas razões molares de álcool para óleo, grandes quantidades de catalisador, altas temperaturas e longos tempos de reação para superar problemas de difusão devido à formação de três fases dos reagentes (Mutreja *et al.*, 2011).

As tabelas 6 e 7 (adaptada de Endalew *et al.*, 2011), apresentam as vantagens e desvantagens dos processos de catálise homogénea e heterogénea, em particular, na reação de transesterificação de triglicéridos para a produção de biodiesel.

Tabela 6 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise homogénea.

Catálise Homogénea	
Vantagens	Desvantagens
Condições operatórias modestas (pressão atmosférica e baixas temperaturas).	Formação de sabões e de emulsões, com catalisadores alcalinos, para matérias-primas com maior acidez (presença de AGL) e/ou humidade, originando reações paralelas (ex: saponificação).
Com catalisadores alcalinos, obtêm-se elevados rendimentos em tempos de reação muito curtos.	Produção de efluentes líquidos e custos de produção mais elevados devido à necessidade de várias etapas de lavagem na purificação do biodiesel obtido.
A velocidade da reação é muito maior com catalisador alcalino e estes são menos corrosivos.	Catalisadores ácidos necessitam de condições reacionais mais adversas (maior pressão e temperatura e maior rácio molar metanol/óleo).
Catalisadores ácidos podem ser usados, em simultâneo, para as reações de esterificação e transesterificação.	Processo essencialmente aplicado a reatores em descontínuo (“batch”).
Catalisadores ácidos são preferíveis para transesterificar matérias-primas com significativa acidez.	Catalisadores ácidos são mais corrosivos e a velocidade da reação de transesterificação é mais lenta, originando maiores tempos de reação.
Com catalisadores ácidos, não há formação de sabões no processo de transesterificação de óleos vegetais com acidez.	Recuperação do catalisador não é viável/possível.
	Maiores consumos de água e de energia no processo global.

Tabela 7 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise heterogénea.

Catálise Heterogénea	
Vantagens	Desvantagens
Produzem uma reduzida quantidade de efluentes líquidos no processo.	Conversões elevadas para alguns catalisadores alcalinos mas, para outros e para os catalisadores ácidos, as conversões são mais modestas.
Fácil separação dos produtos reacionais e do catalisador, com maior estabilidade catalítica.	Velocidades de reação mais lentas e possuem uma cinética mais complexa.
Não corrosivos, menos vulneráveis a contaminações, regeneração mais fácil e podem ser reutilizados várias vezes, sendo ambientalmente sustentáveis.	Necessidade de pré-tratamento das matérias-primas com significativa acidez e humidade, para catalisadores alcalinos.
Catalisadores ácidos podem ser usados nas reações de esterificação e transesterificação e são insensíveis ao teor de AGL e de humidade.	Maiores teores de rácio metanol/água, temperatura, pressão e de maior massa catalítica utilizada na reação, principalmente, para os catalisadores ácidos
Maior qualidade do biodiesel e glicerol obtidos, com menos custos processuais nas etapas de purificação.	Limitações à transferência de massa, da fase líquida para a superfície catalítica sólida.
Podem ser usados em reatores contínuos de leito fixo. Custo do catalisador potencialmente mais barato.	Os catalisadores ácidos são de maior custo que os alcalinos. Catalisadores são menos seletivos

1.6.1. Etapas do ciclo catalítico heterogéneo

Uma vez que, em catálise heterogénea a reação química ocorre apenas na interface sólido-fluido e não em toda a fase fluida, a formação das espécies adsorvidas implica o transporte das moléculas do seio da mistura reacional para a superfície do catalisador sólido. Seguem-se a adsorção dos reagentes na superfície catalítica, a reação principal que ocorre na superfície do sólido e, a desorção dos produtos da reação do catalisador para a mistura fluida reacional (Haber, 1991; Ramôa Ribeiro, 2007). O ciclo catalítico heterogéneo inclui as seguintes etapas (adaptado de Ramôa Ribeiro, 2007):

- 1 – Difusão externa dos reagentes: Transferência dos reagentes da mistura reacional fluida até à superfície externa do catalisador sólido;
- 2 – Difusão interna dos reagentes: Transferência dos reagentes da superfície externa do catalisador até ao interior da rede porosa;
- 3 – Adsorção dos reagentes na superfície catalítica;
- 4 – Reação química de superfície;
- 5 – Desorção dos produtos da reação da superfície catalítica;
- 6 – Difusão interna dos produtos reacionais
- 7 – Difusão externa dos produtos reacionais.

As etapas 3, 4 e 5 são de natureza química enquanto que, as restantes etapas são de natureza física. Se os centros ativos se localizarem unicamente na superfície catalítica, não existindo poros ou então, em estruturas macroporosas, não ocorrem as etapas de difusão interna. Para o mesmo grau de conversão de reação e, para o mesmo tempo de residência, um maior caudal implicará um aumento da massa de catalisador necessária (adaptado de Haber, 1991; Ramôa Ribeiro, 2007). De referir que, as limitações difusionais externas são fomentadas por baixas velocidades e baixos caudais de mistura reacional. Do mesmo modo, partículas de maiores dimensões, com maiores diâmetros, fomentam as limitações difusionais internas e externas à transferência de massa.

1.7. Catálise enzimática

O potencial dos biocatalisadores na produção de biodiesel tem sido alvo de alguma atenção. Dizge e Keskinler demonstrou o uso de 80% de lipase de *Thermomyces lanuginosus* imobilizada na transesterificação de óleo de canola com um rendimento notável de 90%. Uma série de lipase (*Pseudomonas fluorescens*, *Burkholderia cepacia* e *Penicillium camembertii*) foram utilizados na transesterificação do óleo de babaçu por Freitas *et al.* e obteve-se um rendimento de mais de 98% num tempo de reação de 48h. No entanto, em termos de custo, os catalisadores enzimáticos são caros e geralmente requerem um tempo de reação mais longo (Boey *et al.*, 2011). A tabela 8 (adaptada de Atadashi *et al.*, 2012), apresenta as vantagens e desvantagens do processo de catálise enzimática.

Tabela 8 – Vantagens e desvantagens dos processos de catálise enzimática.

Catálise Enzimática	
Vantagens	Desvantagens
Muito seletivos e com maiores rendimentos.	Elevado custo.
Os ácidos gordos livres são convertidos em biodiesel.	
Baixas temperaturas de reação.	Condições de reação mais acentuadas.
Fácil separação dos produtos reacionais.	A enzima é normalmente inibida na presença de metanol/água e requer a adição de co-solventes, encarecendo o custo processual.
Ambientalmente sustentáveis.	
Maior qualidade do biodiesel e glicerol obtidos, com menos custos processuais nas etapas de purificação.	
Podem ser utilizados em catálise homogénea ou heterogénea.	

1.8. Catalisadores nanoestruturados

Nas últimas décadas, a investigação nesta matéria tem procurado por novos nanomateriais que sejam mais avançados, funcionais e económicos, que incluem nanotubos de carbono, nanofibras, nanocompósitos, materiais nanoporosos, nanofios e nanopartículas, para diferentes aplicações. Estes nanomateriais têm o tamanho de partícula na faixa de 1 a 100 nm. Os nanomateriais (NMs), partículas naturais ou artificiais, têm sido amplamente utilizados em muitos campos, principalmente na indústria, bem como em cosméticos, catalisadores químicos, administração de medicamentos e dispositivos médicos (Cai *et al.*, 2013; Kango *et al.*, 2013).

As nanopartículas (NPs), como partículas esféricas (ou quase esféricas), podem ter papéis importantes em numerosos processos de catálise, sendo uma das aplicações mais antigas da nanotecnologia (Banković–Ilić *et al.*, 2017).

Os processos (físicos ou químicos) de síntese de nanopartículas utilizados principalmente em laboratórios são dependentes de energia. Os métodos físicos têm a vantagem de ter um impacto ambiental mais reduzido. O papel das NPs em processos catalíticos é importante do ponto de vista ambiental, tecnológico e científico, devido às suas características relevantes, como atividade, seletividade, durabilidade e recuperabilidade. A compreensão dos processos de catálise, especialmente a relação entre a estrutura e composição da superfície do catalisador e as propriedades catalíticas, têm importância fundamental nas aplicações de NPs.

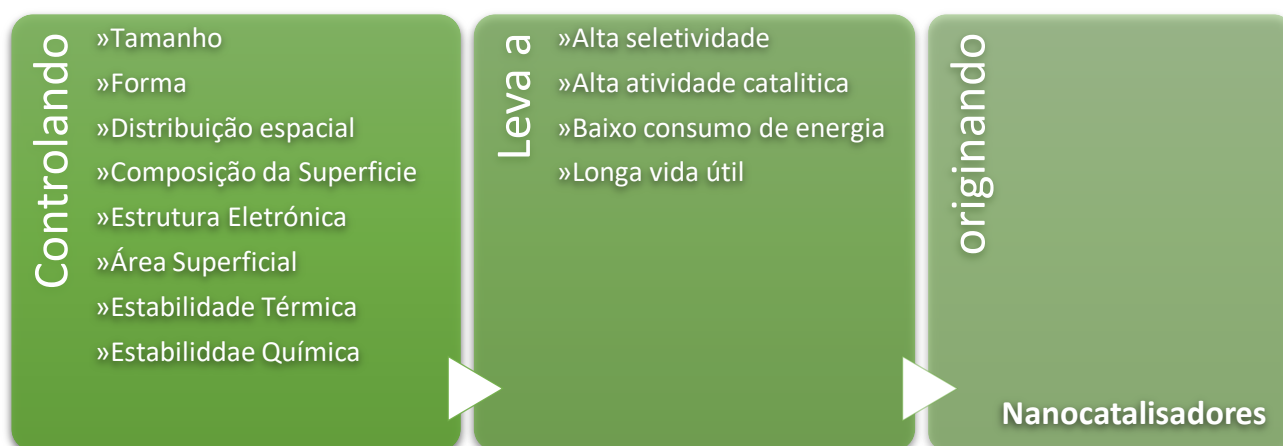


Figura 20 – Parâmetros importantes na formação de Nanocatalisadores (Zhou *et al.*, 2007).

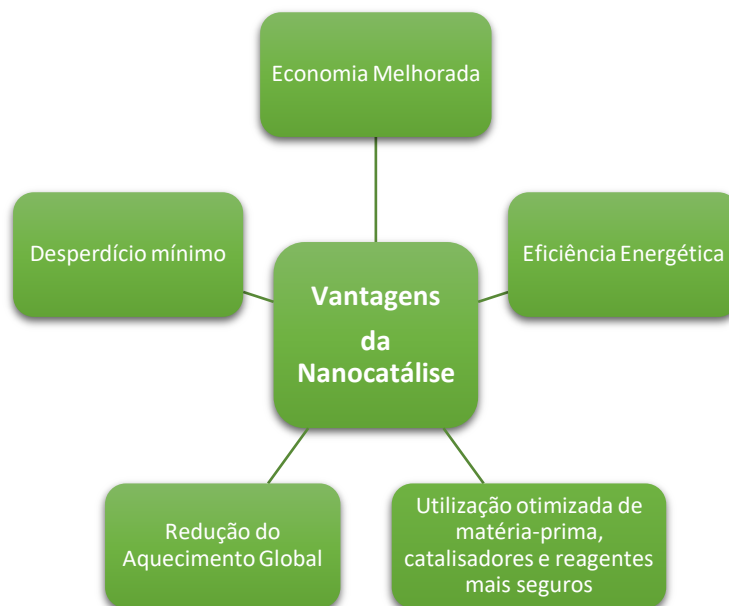


Figura 21 – Vantagens da nanocatálise aplicada às indústrias químicas (Zhou *et al.*, 2007).

A superfície ativa, uma das propriedades mais importante dos catalisadores, aumenta à medida que o tamanho do catalisador é diminuído. Assim, com partículas de menor dimensão, a relação entre superfície e volume e a eficiência da reação aumentam e a quantidade necessária de catalisador para a reação diminui. A segunda propriedade relevante é a organização espacial dos centros ativos num catalisador (Banković–Ilić *et al.*, 2017). Devido a várias propriedades catalíticas favoráveis das NPs, estas são fortes candidatas a catalisadores para a produção de combustíveis ecológicos, como o biodiesel. Entre eles, os compostos à base de Ca são muito atrativos como catalisadores para o uso em forma nano para transesterificação de diferentes triglicéridos. Além disso, eles atuam em condições reacionais suaves e originam biodiesel com elevado rendimento (Kesic *et al.*, 2016; Marinković *et al.*, 2016).

O nanocatalisador tornou-se o foco de uma produção eficiente de biodiesel devido à sua área superficial específica alta e alta eficiência catalítica (Veljkovic *et al.*, 2009). Além disso, a matéria-prima para a síntese do nanocatalisador deve ser não perigosa, reduzir a poluição e ter uma maior relação custo-benefício (Wen *et al.*, 2010). Várias pesquisas têm sido feitas usando nano CaO com base em conchas de resíduos de moluscos e ovos, como catalisador heterogéneo para aplicação de biodiesel (Khemthong *et al.*, 2012; Boey *et al.*, 2009; Pandit *et al.*, 2017; Viriya-empikul *et al.*, 2010; Tan *et al.*, 2015). Teo *et al.* (2014) estudou a reação de transesterificação usando óleo de jatrofa com a presença de catalisadores de CaO (tamanho = 66,3 nm e S_{BET} = 9,2) e relatou 90% de rendimento de biodiesel (Teo *et al.*, 2014). Estes estudos demonstraram que o CaO pode ser um catalisador heterogéneo promissor para a produção de biodiesel.

1.9. Ball Milling

Há alguns anos atrás, foram iniciadas transformações químicas que envolviam reações mecânicas (moagem) usando um almofariz e pilão. Contudo, havia limitações devido à força e velocidade de moagem variável e relativamente baixa (Cravotto e Gaudino, 2015). Para superar essas limitações, implementou-se novos tipos de equipamentos de moagem, como o moinho planetário, que fornecem maior quantidade de energia e são mais confiáveis do que outros métodos de moagem. A mistura no moinho de bolas é geralmente referida como “moagem” e, uma vez que este processo é efetuado mecanicamente por esferas, esta é chamada de moagem de bolas. A mecanoquímica utilizando moagem de bolas tem recebido crescente atenção em síntese orgânica nas últimas décadas (Stolle *et al.*, 2011). A energia mecânica permite o refinamento das partículas, o que leva a um aumento da área de superfície e da energia superficial. O aumento desta energia pode resultar numa ativação mecanoquímica se ocorreram alterações na estrutura, composição química ou reatividade durante o processo de moagem.

A mecanoquímica é ambientalmente benigna e tem sido utilizada em reações orgânicas, reações organometálicas, produtos farmacêuticos e os principais campos de aplicação para moinhos de bolas na indústria são, com certeza, processos de refinamento de partículas, desaglomeração e craqueamento de bactérias.

Em particular, a mecanoquímica pode envolver reagentes em qualquer estado físico (sólido, líquido ou mesmo gás), no entanto, tipicamente, refere-se a processos de estado totalmente sólido. A moagem mecânica com moinho de bolas pode ser realizada pura, sem adição de solvente, ou assistida com solvente, o que é chamado de moagem assistida por líquido (LAG). Neste último caso, quantidades muito pequenas de líquido podem acelerar e até mesmo permitir reações mecanoquímicas entre sólidos (Belenguer *et al.*, 2014) que de outra forma não ocorreriam. Em geral, o papel da ação mecânica é formar uma mistura entre as partículas, diminuindo o tamanho e criando uma nova superfície de contato. As condições experimentais, em particular a ausência ou a presença de algumas gotas de solvente para a moagem em moinho de bolas determinam o polimorfismo do produto final.

1.9.1. Moinho de bolas

Além dos parâmetros químicos como tipo de catalisador, aditivo ou substrato, a investigação de parâmetros técnicos e de processo determinam significativamente a possibilidade de aumento de escala e eficiência energética. As condições operatórias a ter em atenção durante o processo de moagem apresentam-se como sendo:

- Tipologia de moinho de bolas;
- Frequência de rotação / oscilação (v_{rot}/v_{osc});
- Tempo de reação = tempo de moagem (t);
- Tipo de material de trituração (densidade, ρ_{MB});
- Tamanho das bolas de moagem (d_{MB});
- Número de bolas de moagem (n_{MB});
- Modo de operação (contínuo, por ciclos).

A energia mecanoquímica é traduzida por uma equação simples que é fortemente correlacionada à frequência, ν , pelo que, um moinho de bolas é operado por:

$$E_{kin}(rot\ or\ osc) = 0.5I\omega^2 = 2\pi^2I\nu^2 \quad (\text{eq. 1})$$

Onde ω indica a velocidade angular e I é o momento de inércia. ν é um dos parâmetros mais importantes neste processo, uma vez que pode afetar os rendimentos e seletividades de reagentes durante a moagem. Obviamente, o efeito de ν depende do tipo de reação, da reatividade do substrato e produtos e da cinética reacional.

Além disso, o número, n_{MB} , e o tamanho, d_{MB} , das esferas de moagem podem afetar a energia mecanoquímica dentro de um moinho de bolas.

Sabendo que a energia cinética das esferas depende da massa e da velocidade, se a massa das esferas de moagem é muito baixa, elas não produzem alta energia mecanoquímica dentro do moinho de bolas. No entanto, se o volume da esfera for muito grande, não há espaço suficiente no frasco para que as esferas de moagem possam mover-se com eficiência e produzir a velocidade necessária para produzir impactos de alta energia (Stolle *et al.*, 2011).

1.9.2. Vantagens

Primeiramente, é importante fazer uma comparação entre moagem de bolas e outros métodos para entender o processo e também para fornecer informações sobre o caráter ambiental destas tecnologias. A primeira e mais comum comparação é, entre a moagem por moinho de bolas e a moagem tradicional em almofariz com pilão. A utilização do moinho de bolas na moagem reúne as seguintes vantagens:

- Reprodutibilidade dos resultados,
- Manuseio muito mais seguro de reagentes,
- Método mais rápido e económico,
- Baixo consumo de energia e eficiente transferência de energia para a mistura,
- Permite evitar o desperdício, aumentando a eficiência e a seletividade,
- É possível usar produtos químicos menos nocivos ou menos tóxicos,
- Permite evitar o uso de solventes, reduzindo consideravelmente a quantidade de compostos voláteis,
- Eficiência de mistura supera as limitações de transporte de massa no estado sólido e, portanto, reduz significativamente os tempos de reação,
- Uso de condições menos exigentes do ponto de vista termodinâmico.

A partir destas considerações, fica claro que o método de moagem por moinho de bolas permite seguir quase todos os doze princípios da química verde.

Todos os tipos de moinhos de bolas são baseados em impactos, colisões, fricções e forças de cisalhamento, onde os materiais são formados através de colisões entre as esferas de moagem ou entre as esferas e a superfície do recipiente. A diferença geral entre moinhos de bolas planetários e de vibração, que são os dois tipos mais comuns para aplicações em laboratório, é a força motriz para o movimento dos frascos de moagem. No primeiro, o recipiente sofre rotações no plano horizontal, enquanto que, nos moinhos de vibração, o recipiente é acelerado por oscilações para a frente e para trás, no plano horizontal ou vertical. Isto significa que, ambos têm uma constituição física diferente e, por esse motivo, é complicado efetuar comparações rigorosas entre estas tipologias de moinhos de bolas (Stolle *et al.*, 2011).

1.10. Óxido de Cálcio (CaO)

O óxido de cálcio (CaO), por ser de baixo custo, facilmente disponível, não corrosivo, ecologicamente vantajoso, fácil de manusear, com baixa solubilidade e alta basicidade, que pode ser regenerado e reutilizado, é um dos catalisadores sólidos mais utilizados e eficientes na reação de transesterificação de diferentes matérias primas para obtenção de biodiesel. A atividade catalítica do CaO poderá ser melhorada através do aumento da sua área específica, reduzindo-a à forma nanométrica. O uso de nanocatalisadores tem sido recentemente foco de inúmeras pesquisas relacionadas com a produção de biodiesel (Kesic *et al.*, 2016; Marinković *et al.*, 2016; Miladinović *et al.*, 2014; Veljković *et al.*, 2009).

Entre os óxidos alcalinos e alcalino-terrosos, o CaO é um dos sólidos que tem apresentado maior atividade de transesterificação. Como qualquer outro catalisador básico, os seus centros ativos podem ser envenenados pela adsorção de CO₂ e H₂O presentes na atmosfera, originando carbonatos e grupos hidróxilos (Granados *et al.*, 2007). O óxido de cálcio (CaO) tem muitas aplicações industriais. As suas propriedades químicas e os usos relacionados estão listados na Tabela 9.

Tabela 9 – Propriedades do óxido de cálcio (Boey *et al.*, 2011).

Item	Descrição
Nome químico	Óxido de cálcio
Fórmula química	CaO
Nome comum	Cal, cal, cal viva, cal queimada, cal não lenhada, cal de fluxo, cáustica Lima
Densidade (g/cm ³)	3,40
Ponto de fusão (°C)	2572
Ponto de ebulição (°C)	2850
Calor de formação (kcal/mol)	151,9
Calor de hidratação (kcal/mol)	15,1
Solubilidade do Ca (OH) ₂ (g/100g H ₂ O)	0,219
Temperatura de decomposição (°C)	547
Aplicações	No revestimento do forno, fundição de metal, vidro, fertilizante, agente de secagem, produção de argamassa, papel e celulose, fluido de perfuração, controle de poluição, água de purificação, nas indústrias do açúcar e da celulose e, para fins medicinais (destrói verrugas, moles).

Vários investigadores reportaram o uso de CaO como catalisador heterogéneo na produção de biodiesel. Ao contrário de muitos outros catalisadores sólidos, o CaO pode ser facilmente preparado. Geralmente, Ca(NO₃)₂ ou Ca(OH)₂ são as matérias-primas utilizadas para produzir CaO. Além disso, existem várias fontes naturais de cálcio

provenientes de resíduos, como conchas de moluscos, cascas de ovos, camarão, etc. O uso de resíduos como matéria-prima para a síntese de catalisadores seria uma forma de reutilização desses mesmos resíduos e, simultaneamente, produzir-se-ia estes materiais catalíticos com maior custo-benefício (Viriya-empikula *et al.*, 2010).

À escala laboratorial, variadíssimos catalisadores heterogéneos foram desenvolvidos para promover a reação de transesterificação de óleos vegetais com metanol. Por exemplo, Suppes *et al.* obtiveram conversão de 78% a 240 °C e superiores a 95% a 260 °C na transesterificação de óleos vegetais, usando rocha de carbonato de cálcio como catalisador (Xie *et al.*, 2006). Nakatani *et al.* (2009) examinaram a transesterificação de óleo de soja catalisada por concha de ostra queimada e descobriram que ela é ativa para a produção de biodiesel. Wei *et al.* (2009) e Boey *et al.* (2009) relataram que cascas de ovos podem ser usadas como catalisadores para produção de biodiesel. Todos estes trabalhos revelaram que, materiais inorgânicos derivados de cascas de resíduos são potenciais catalisadores para a produção de biodiesel de baixo custo (Viriya-empikula *et al.*, 2010).

Alguns dos catalisadores heterogéneos alcalinos mais usados são o CaO e o MgO, inclusivamente, suportados em ZnO, Al₂O₃, MgO, TiO₂, zeólitos HY e Mordenite (Gao *et al.*, 2009; Patil e Deng, 2009; Mutreja *et al.*, 2011; Feng *et al.*, 2010; Suppes *et al.*, 2004). De entre outros estudos realizados utilizando o óxido de cálcio (CaO) como catalisador heterogéneo, destacam-se os de Colombo *et al.*, 2017; Borges e Díaz, 2012; Kouzu e Hidaka, 2012; Serio *et al.*, 2008; Demirbas, 2007.

Recentemente, tem sido dado muito interesse à aplicação de suportes de catalisadores que podem fornecer áreas de superfície e poros mais específicos para espécies ativas, nos quais os grupos O-H potencialmente se transformam em catiões de hidrogénio e iões metoxidados, e os iões metoxídicos reagem fortemente com as moléculas de triglicéridos que são de significativas dimensões (Zabeti *et al.*, 2009).

Várias conchas/cascas de resíduos de ovo, ostra, caranguejo de lama, mexilhão e camarão foram avaliadas para utilização na produção de biodiesel, atingindo bons rendimentos apenas quando os catalisadores foram pré-tratados por calcinação antes da reação de transesterificação (Boey *et al.*, 2009; Viriya-empikul *et al.*, 2010; Suryaputra *et al.*, 2013). O componente dominante destes resíduos é a calcite. Este mineral é geralmente composto de carbonato de cálcio e pequenas quantidades de alumina, sílica e ferrite. É usado em muitas aplicações industriais, como no “reforming”

e na gaseificação, por ser barato, ter alta basicidade e não ser nocivo ao meio ambiente (Yoosuk *et al.*, 2010). O carbonato de cálcio presente é facilmente transformado em óxido de cálcio por decomposição a alta temperatura através de calcinação a temperaturas que rondam os 850 °C (Nakatani *et al.*, 2009).

O mecanismo de reação para a transesterificação catalisada por CaO tem sido estudado por muitos investigadores. Como descrito na Figura 22, o ião metóxido que está ligado à superfície do catalisador ataca o carbonilo da molécula de triglicérido (passo 1). Isso resulta na formação do intermediário tetraédrico (passo 2). Em seguida, o intermediário é rearranjado para formar um anião diglicerídeo e um mole de éster metílico (passo 3). O anião carregado é então estabilizado por um protão a partir da superfície do catalisador para formar diglicerídeo e ao mesmo tempo regenera a espécie catalítica. O ciclo continua até que os três centros carbonílicos do triglicérido tenham sido atacados pelos iões metóxido para dar 1 mol de glicerol e 3 mol de ésteres metílicos. O digliceróxido de cálcio, um composto formado a partir da reação entre óxido de cálcio e glicerol, também foi reconhecido como catalisador desta reação (Boey *et al.*, 2011; Zabeti *et al.*, 2009).

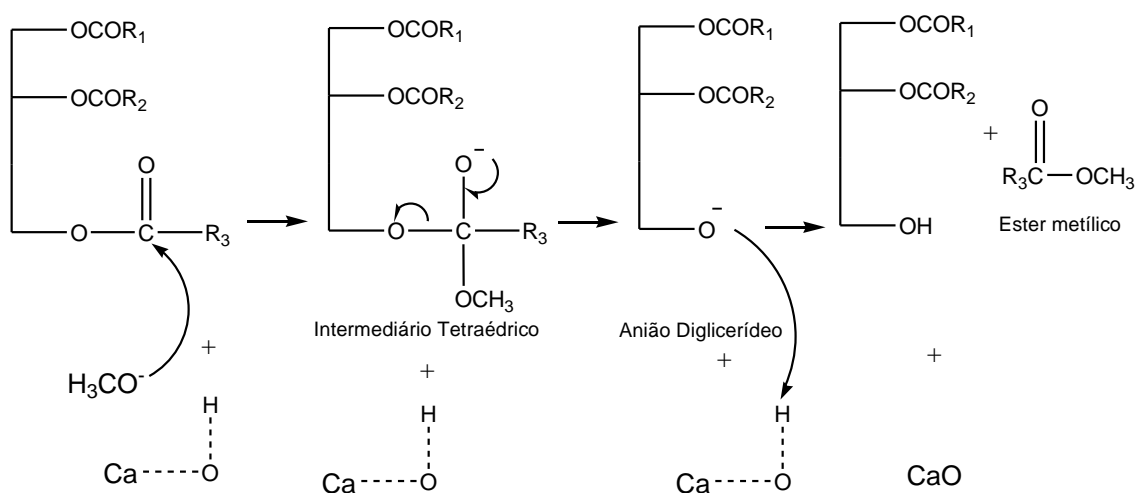
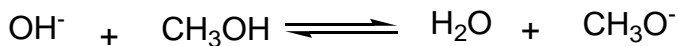
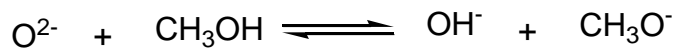


Figura 22 – Mecanismo da Transesterificação catalisada por CaO (Boey *et al.*, 2011; Boey *et al.*, 2009; Marinković *et al.*, 2016).

1.11. Técnicas de caracterização de catalisadores

As características físico-químicas dos catalisadores permitem explicar a sua atividade, seletividade e estabilidade em determinados sistemas catalíticos. Os principais métodos de caracterização de catalisadores são apresentados em seguida.

1.11.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

A técnica de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR) é uma das técnicas de espectroscopia mais aplicadas.

Esta técnica baseia-se na absorção de radiação na região do infravermelho por parte das moléculas. Ao irradiar uma molécula com ondas eletromagnéticas dentro da faixa de frequência infravermelha, uma frequência particular pode corresponder à frequência vibracional de determinada ligação na molécula, causando vibração molecular. Deste modo, esta técnica consiste basicamente em fazer incidir uma radiação infravermelha numa amostra, sendo que parte dessa radiação é absorvida e outra é transmitida. A análise do espectro obtido permite, através da análise das bandas existentes, fazer a identificação dos compostos.

A região do infravermelho do espectro eletromagnético está compreendida entre os 14000 e os 50 cm^{-1} e subdivide-se em três áreas: o infravermelho distante (FAR, 400-50 cm^{-1}); o infravermelho médio (MIR, 4000-400 cm^{-1}); e o infravermelho próximo (NIR, 14000-4000 cm^{-1}). Na região MIR é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e de vibração de determinados grupos funcionais, ao contrário da região NIR, onde raramente se obtêm bandas bem definidas, mas sim bandas largas e sobrepostas que raramente se podem atribuir a uma entidade química específica.

As frequências absorção na região MIR características de determinados grupos funcionais correspondentes às energias de vibração e de extensão entre os átomos existentes, constituem uma ferramenta útil na análise estrutural de compostos. A espectroscopia MIR é apropriada para a análise quantitativa através da lei de Lambert-Beer:

$$A = \epsilon.l.c \quad (\text{eq. 2})$$

Onde:

A – absorvância da banda;

ϵ – absorvidade molar, característica de cada grupo funcional;

l – comprimento do percurso ótico;

c – concentração do grupo funcional no composto a ser analisado.

A utilização da geometria de reflexão total atenuada (ATR) pode simplificar e tornar mais expeditas as medições de MIR. O ATR tem um percurso ótico bem definido, que depende do número de inter-reflexões quando a luz passa através do cristal, o que melhora a reprodutibilidade da análise espectral, e permite a análise estrutural da superfície catalítica.

Neste trabalho foi utilizado um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), no qual o disco de amostragem do acessório contém um cristal de ZnSe com 2 mm de diâmetro. Este tipo de acessório contém um espelho de transferência que direciona o feixe de radiação infravermelha para um extremo do cristal (que transmite essa mesma radiação), enquanto que, um segundo espelho direciona o feixe emitido na outra extremidade do espelho do detetor, tal como é possível de visualizar na Figura 23 (Bernardo, 2010).

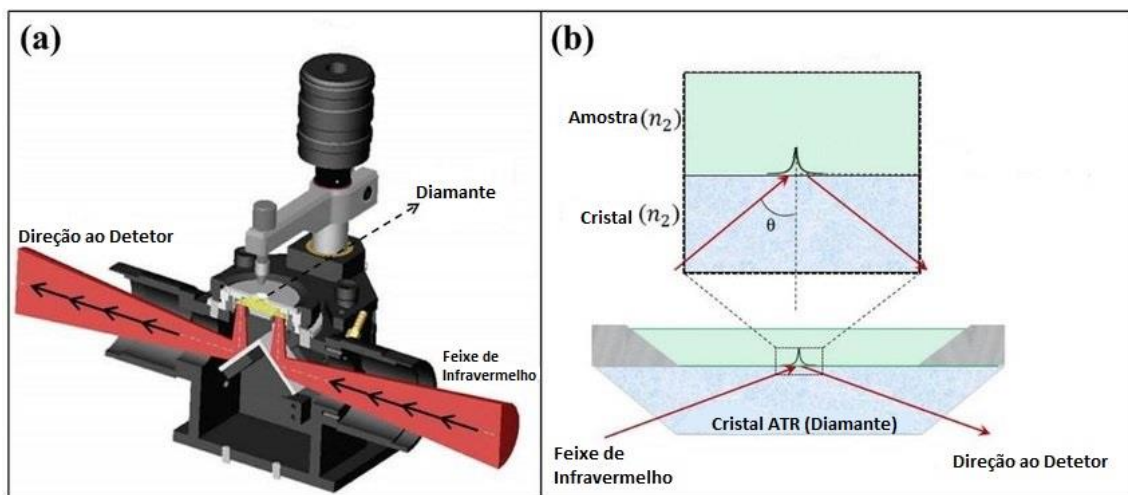


Figura 23 – (a) Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal e (b), o seu modo de funcionamento (Jafari, 2017).

1.11.2. Difração de Raios X

Atendendo às várias técnicas de caracterização de materiais considera-se que a Difração de Raios X é a mais adequada para a determinação das fases cristalinas.

Esta técnica tem como princípio, o facto de na maioria das estruturas sólidas cristalinas, os átomos estarem separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X (Perego, 1998).

A Difração de Raios X consiste em incidir um feixe de Raios X num cristal, que irá interagir com os átomos presentes, provocando a difração, que corresponde à decomposição da radiação eletromagnética de Raios X em vários feixes difratados (Honeycombe, 1982). Estas radiações são originadas por bombardeamento com eletrões, que se deslocam a uma velocidade muito rápida num tubo de vácuo, sobre um alvo, principalmente, metal (Cotrell, 1975). Para valores de tensão superiores a 50000 volts, a emissão intensa de radiação X monocromática ocorre quando os eletrões que bombardeiam o alvo têm energia suficiente para expulsar os eletrões dos átomos do metal (efeito fotoelétrico), correspondentes aos níveis de energia mais baixos (p. ex., 1s, 2s). Eletrões de níveis de energia superiores vão ocupar esses locais, ocorrendo transições eletrónicas que levam a libertações de energia (ΔE) sob a forma de radiações Raios X, traduzidas pela seguinte equação:

$$\Delta E = \frac{h \times c}{\lambda} \quad (\text{eq. 3})$$

onde:

h – constante de Max Planck = $6,62 \times 10^{-34}$ J.s

c – velocidade da luz no vazio = 3×10^8 m.s.¹

λ - comprimento de onda da radiação RX

Quando um cristal é sujeito a um feixe de Raios X, todos os seus átomos emitem ondas esféricas que se expandem e se sobrepõem umas às outras (Ramôa Ribeiro, 2007).

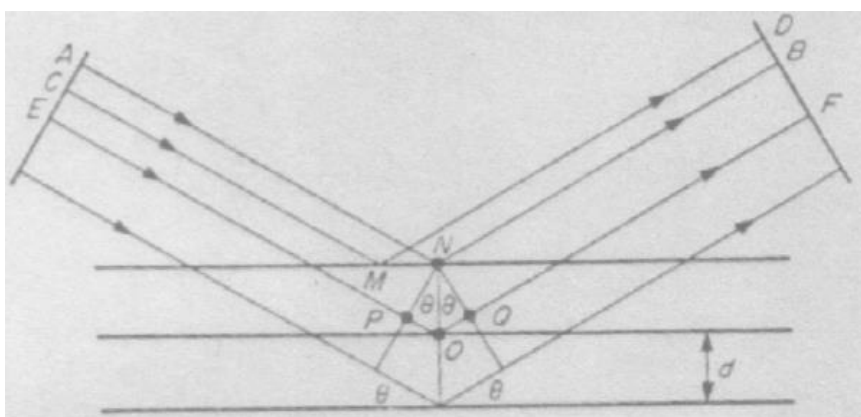


Figura 24 – Reflexão de Bragg (Ramôa Ribeiro, 2007).

A condição de difração corresponde à Lei de Bragg que é traduzida pela seguinte equação:

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (\text{eq. 4})$$

onde:

d – distância entre a mesma família de planos

θ – ângulos de Bragg

n – ordem de reflexão.

Nas estruturas cúbicas em que d é determinado pelos índices de Miller, aplica-se a seguinte equação (Ramôa Ribeiro, 2007):

$$\lambda = \frac{2 \times a \times \sin \theta}{\sqrt{n^2 \times (h^2 + k^2 + l^2)}} \quad (\text{eq. 5})$$

De modo a ocorrer radiações RX refletidas, o cristal deve ser submetido a uma rotação no feixe, sendo toda a estrutura cristalina submetida às radiações RX (método do cristal único) ou então, através da aplicação de um agregado policristalino pelo método de Bragg, também conhecido por método dos pó, ilustrado na Figura 25 (Ramôa Ribeiro, 2007).

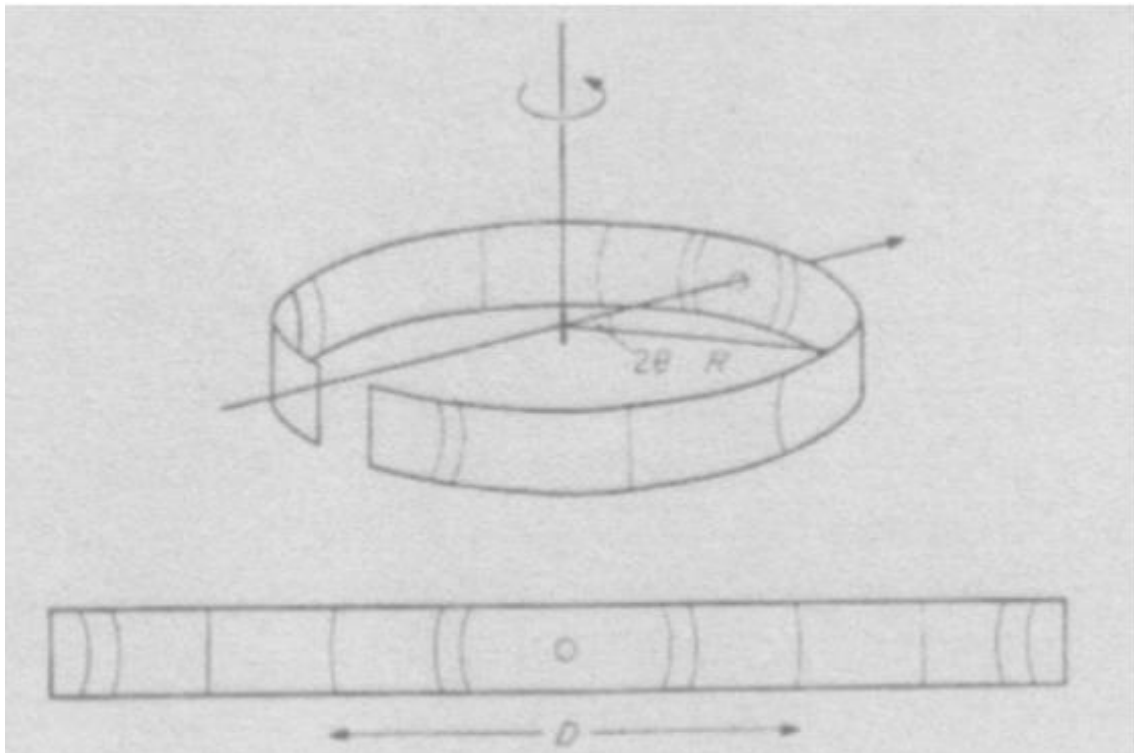


Figura 25 – Método de Bragg de DRX ou método dos pó (Ramôa Ribeiro, 2007).

A amostra sólida é reduzida a pó e posteriormente é feita a sua aglomeração no formato de um cilindro fino, que é colocado no eixo de uma câmara circular de raio R onde, na parede, existe uma tira de película fotográfica. A amostra é sujeita a rotação em torno de um eixo vertical e, entre o feixe incidente e os feixes difratados que saem da amostra, existem ângulos de 2θ . Nesta fase é importante associar cada feixe difratado aos índices de Miller e a uma reflexão de Raios X num determinado plano da rede cristalina do sólido (Ramôa Ribeiro, 2007).

A Figura 26 mostra um difratograma de RX, genérico obtido pelo método dos pós (X-Ray Powder Diffraction – XRPD). Em abcissas, o valor de 2θ e, em ordenadas, neste caso, a intensidade dos respetivos picos correspondentes às respetivas reflexões das radiações eletromagnéticas dos RX incidentes sobre a estrutura sólida cristalina (Puna, 2011).

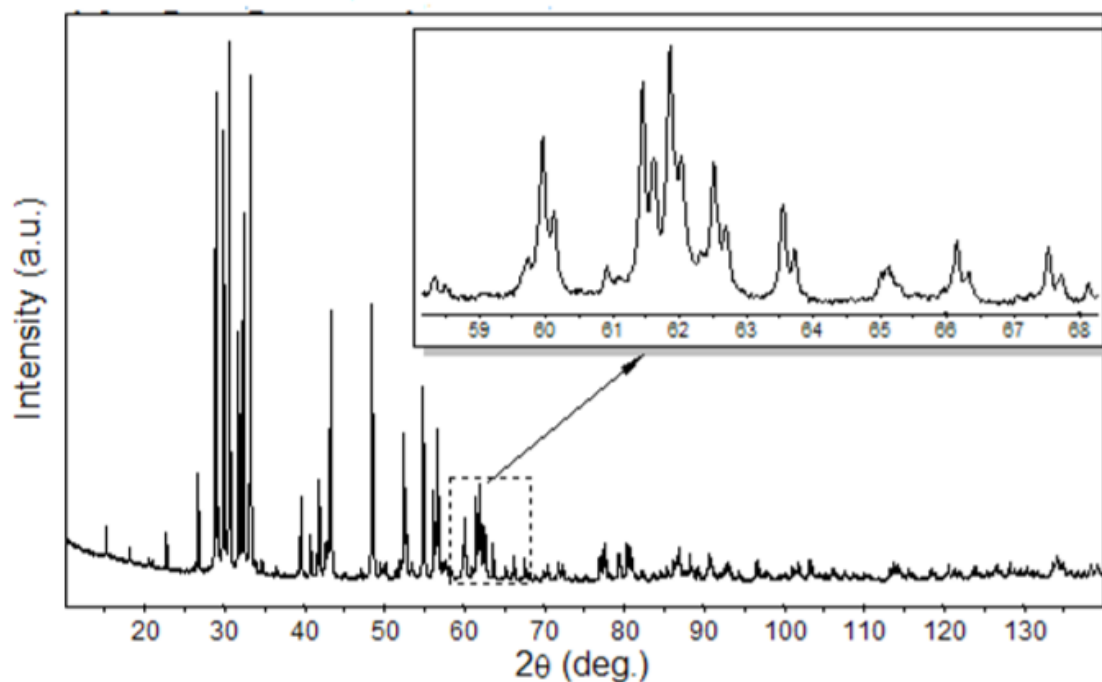


Figura 26 – Difratograma genérico de Raios X, pelo método dos pós (Puna, 2011).

Os parâmetros de caracterização de catalisadores sólidos são a dimensão e textura das cristalites, a simetria e dimensões da estrutura de rede e a porosidade nos cristais.

Através da posição angular das radiações incidentes de RX estuda-se a dimensão e a forma de cada célula estrutural da rede cristalina, enquanto que, pelas intensidades dessas radiações, conhece-se a simetria dessa rede cristalina e a densidade eletrónica existente derivada das posições e do tipo de átomos aí existentes.

1.11.3. Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite a caracterização morfológica de materiais heterogêneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm) através da obtenção de imagens tridimensionais da superfície dos materiais. Como resultado do bombardeamento por eletrões, também por esta técnica são emitidos Raios X característicos, que podem conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química elementar da amostra, por difração de eletrões (EDS) (Ramôa Ribeiro, 2007).

O equipamento utilizado em SEM consiste num grande microscópio com alto poder de resolução, que permite analisar imagens à escala nanométrica. Através deste equipamento é possível identificar fases e compostos adsorvidos à superfície de um catalisador, bem como identificar alterações morfológicas que ocorram à superfície do catalisador durante determinado processo reacional ou após ativação por calcinação. Adicionalmente, utilizando a ferramenta complementar EDS é possível quantificar quocientes atômicos entre átomos adsorvidos à superfície do catalisador e o metal caracterizador do suporte catalítico.

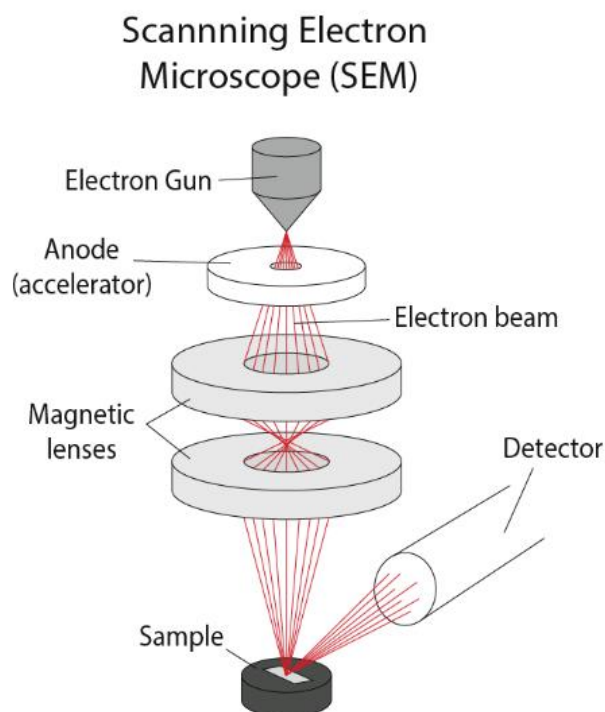


Figura 27 – Esquema do funcionamento de um microscópio eletrónico de varrimento (Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition 2015).

1.11.4. Análise granulométrica por dispersão de raios laser

O método de análise granulométrica por dispersão de raios laser baseia-se no facto de o ângulo de difração ser inversamente proporcional à dimensão da partícula. A distribuição de tamanho de partículas é obtida através da medição da variação angular na intensidade da luz difundida à medida que um feixe de laser interage com um conjunto de partículas dispersa.

O equipamento mais utilizado para esta técnica é o Malvern Mastersizer, sendo constituído por uma lente de transformada de Fourier, o qual é responsável por extrair informação de um conjunto de partículas em movimento e originar uma imagem estacionária da dispersão produzida por um conjunto de partículas no percurso do feixe de luz. Mede a variação angular na intensidade da luz à medida que um feixe de laser passa através de uma amostra de partículas dispersas. Os dados de dispersão angular da luz difratada são armazenados por um conjunto de fotodetectores colocados em diferentes ângulos obtendo-se a distribuição de tamanho de partículas por aplicação de um modelo físico (teoria de Mie) (Schorsch, 2012). Na Figura 28 é apresentado um esquema de funcionamento do Malvern Mastersizer.

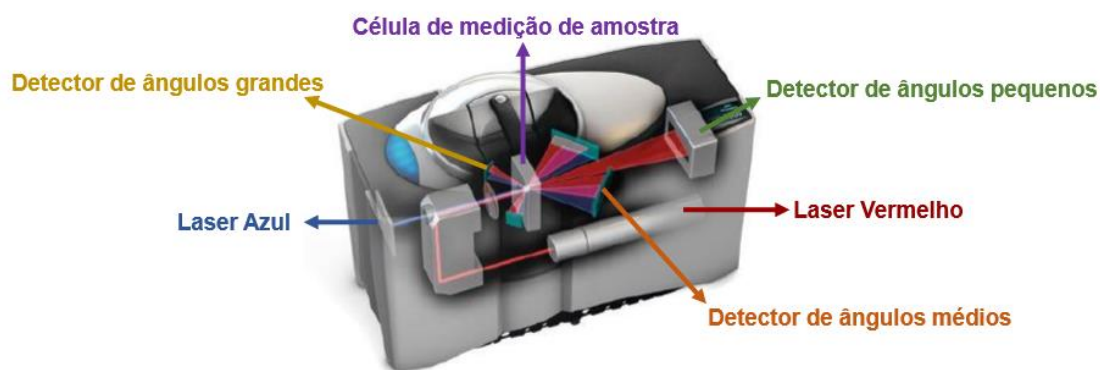
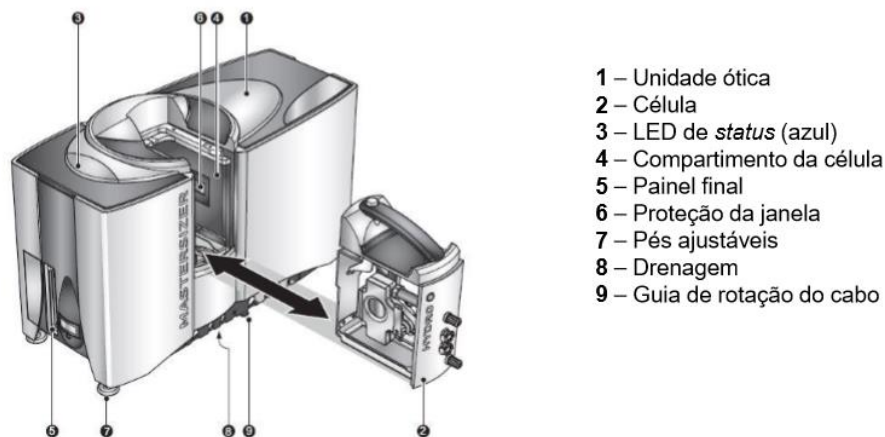


Figura 28 – Esquema genérico do Malvern Mastersizer (Mastersizer 3000 User Manual, Malvern).

A luz vermelha (633 nm) permite medir partículas com dimensões superiores a 1 μm enquanto que, a luz azul (470 nm) mede partículas com tamanhos inferiores a 1 μm .

A caracterização de partículas através de Malvern requer que a amostra seja analisada num tipo de dispersão, onde as partículas individuais encontrem-se separadas espacialmente. Existem 2 tipos de dispersão que podem ser utilizadas:

- Dispersão seca: partículas dispersas num gás (ar) com tamanho de 0.1 μm – 3500 μm ;
- Dispersão húmida: partículas dispersas num líquido com tamanho de 0.01 μm – 2000 μm .



- 1 – Unidade ótica
- 2 – Célula
- 3 – LED de *status* (azul)
- 4 – Compartimento da célula
- 5 – Painel final
- 6 – Proteção da janela
- 7 – Pés ajustáveis
- 8 – Drenagem
- 9 – Guia de rotação do cabo

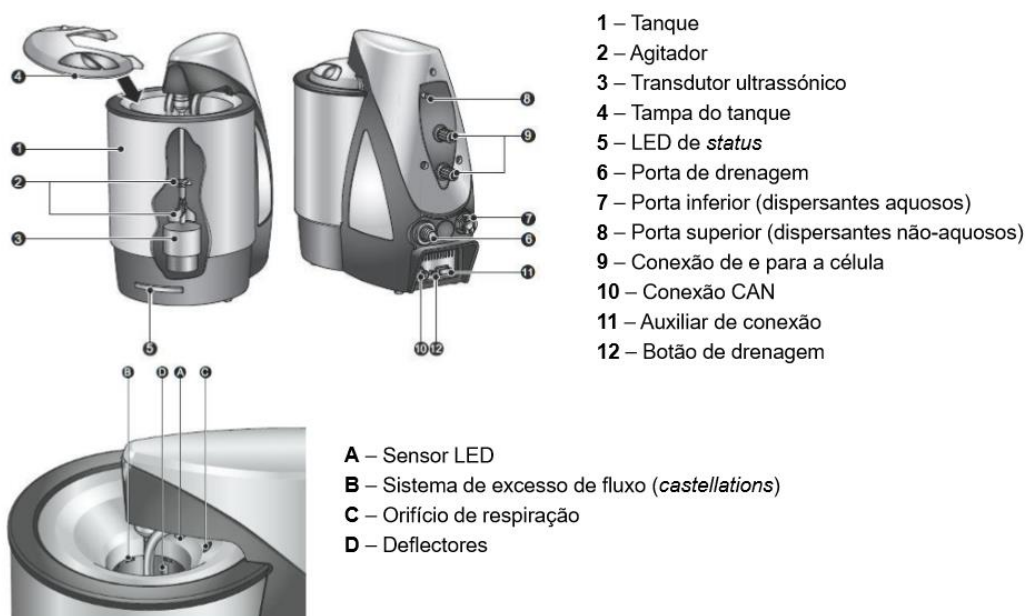
Figura 29 – Esquema detalhado do Malvern Mastersizer (Mastersizer 3000 Aero Series Dry Dispersion Units, Malvern)

Dispersão húmida:

A unidade de dispersão húmida utilizada neste trabalho, é constituída por um agitador que permite a utilização de velocidades variáveis e um sistema ultrassónico de potência variável que auxilia na desagregação dos aglomerados. A existência de velocidades de agitação variáveis torna esta via adequada para analisar uma vasta gama de materiais.

A unidade de dispersão é constituída por um tanque, no qual são introduzidos o dispersante, a amostra a analisar e a célula húmida.

A adição do dispersante é feita manualmente e diretamente ao tanque.



- 1 – Tanque
- 2 – Agitador
- 3 – Transdutor ultrassónico
- 4 – Tampa do tanque
- 5 – LED de *status*
- 6 – Porta de drenagem
- 7 – Porta inferior (dispersantes aquosos)
- 8 – Porta superior (dispersantes não-aquosos)
- 9 – Conexão de e para a célula
- 10 – Conexão CAN
- 11 – Auxiliar de conexão
- 12 – Botão de drenagem

- A – Sensor LED
- B – Sistema de excesso de fluxo (*castellations*)
- C – Orifício de respiração
- D – Deflectores

Figura 30 – Esquema detalhado da unidade de Dispersão Húmida (Mastersizer 3000 Hydro Series Wet Dispersion Units, Malvern)

Os resultados podem ser apresentados em volume, área superficial ou número de partículas. Existem diferentes formas de analisar os dados de distribuição de tamanho de partículas, sendo elas as seguintes:

Média aritmética (Number length mean **D[1,0]**): quando se pretende avaliar o número de partículas.

Diâmetro de Sauter (Surface area moment mean **D[3,2]**): quando se pretende avaliar a área superficial específica.

Diâmetro De Brouckere (Volume moment mean **D[4,3]**): reflete o tamanho das partículas que constituem a maior parte do volume da amostra (Malvern Instruments Limited, 2015).

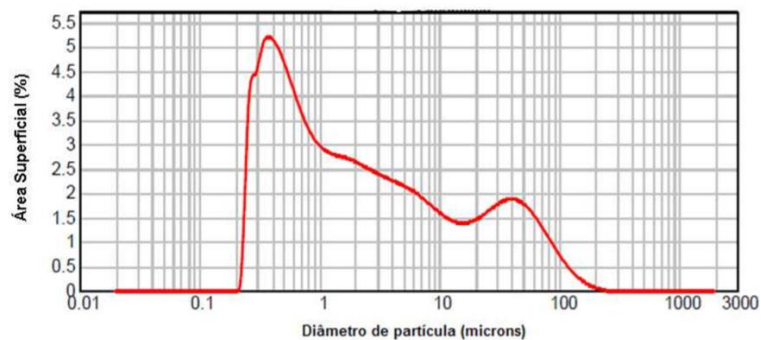


Figura 31 – Distribuição granulométrica típica com base na distribuição relativa da área superficial das partículas de um sólido, obtida por dispersão de raios laser (Malvern Mastersizer 2000).

1.11.5. Análise textural - Traçado de isotérmicas de adsorção/desorção

A área específica de um catalisador pode ser determinada através do traçado de isotérmicas de adsorção/desorção. Brunauer, Emmett e Teller desenvolveram um método (B.E.T.), com o objetivo de descrever quantitativamente a adsorção física de vapores. Este modelo consiste num equilíbrio dinâmico de adsorção e desorção e na possibilidade de originar multicamadas adsorvidas. Pelo método B.E.T e pela obtenção da capacidade da monocamada através da isotérmica de adsorção física determinada experimentalmente, é possível calcular a área específica de um catalisador (Nunes, 2015).

A área específica correlaciona área por unidade de massa e representa o somatório das áreas específicas externas e internas dos grãos de catalisador. A área específica de um catalisador pode ser afetada pelo uso de temperaturas muito elevadas

durante um determinado processo reacional, diminuindo o número de centros ativos e, por conseguinte, a sua atividade (Ramôa Ribeiro, 2007).

A área específica é um dos parâmetros mais importantes na caracterização textural dos catalisadores. Este parâmetro está diretamente relacionado com o volume poroso, ou seja, o volume de vazios por unidade de massa. A porosidade é definida através do diâmetro dos poros do catalisador e, segundo a IUPAC, é classificada da seguinte forma (Nunes, 2015):

- Macroporos ($d_p > 50 \text{ nm}$);
- Mesoporos ($2 \leq d_p \leq 50 \text{ nm}$);
- Microporos ($d_p < 2 \text{ nm}$).

O método B.E.T. consiste na adsorção de moléculas de um determinado composto (adsorbato), com dimensões inferiores às dos poros do catalisador. O adsorbato mais utilizado é o azoto líquido a $-195 \text{ }^\circ\text{C} \approx 77 \text{ K}$. A adsorção ocorre por multicamadas nas zonas de poros já recobertas, antes de ocorrer a formação de uma monocamada correspondente ao recobrimento total dos poros (Ramôa Ribeiro, 2007). A equação B.E.T. é representada através da expressão seguinte (Nunes, 2015):

$$\frac{\frac{p}{p_0}}{n^a \left(1 - \frac{p}{p_0}\right)} = \frac{1}{n_m^a \times c} + \frac{c-1}{n_m^a \times c} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{eq. 6})$$

Onde:

n_m^a – capacidade da monocamada;

$\frac{p}{p_0}$ – pressão relativa;

c – constante do processo que depende dos calores de adsorção e de condensação do adsorbato;

n^a – número de moles adsorvidas.

Com a capacidade da monocamada calculada, é possível de calcular a área (S_{BET}) específica do sólido, através da seguinte equação (Nunes, 2015):

$$S_{BET} = n_m^a \times N_A \times a_m \quad (\text{eq. 7})$$

Onde:

a_m – área ocupada por uma molécula de adsorvato (0,162 nm² para o N₂ a 77K);

N_A – número de Avogadro (6,023 x 10²³ mol⁻¹);

n_m^a – capacidade da monocamada (mol g⁻¹).

1.12. Técnicas de caracterização do Biodiesel

Uma vez que é possível produzir biodiesel a partir de diferentes matérias-primas e tecnologias, o controlo de qualidade do produto final é de grande preocupação e a norma europeia EN 14214, estabelece 25 parâmetros que têm de ser analisados para certificar a qualidade do biodiesel.

As análises ao biodiesel são muito caras e demoradas e a espectroscopia ATR-FTIR aparece como uma alternativa mais barata e rápida para a realização do controlo de qualidade do biodiesel (Felizardo *et al.*, 2007).

Não havendo necessidade de se determinarem todos os parâmetros de qualidade do biodiesel, de acordo com as normas internacionais de qualidade, optou-se por caracterizar, como propriedade representativa da qualidade do biocombustível, o teor em ésteres metílicos (FAME), que está diretamente relacionado com o rendimento da reação em ésteres e, na ausência de reações paralelas à reação de transesterificação, coincidindo com o grau de conversão da reação (Puna *et al.*, 2010).

A técnica analítica utilizada para quantificar a %FAME foi a refratometria e, para além disso, determinou-se ainda outros parâmetros de qualidade do biodiesel obtido, como a massa volúmica, a viscosidade cinemática a 40 °C, por viscosimetria capilar, o índice de acidez por titulação com solução etanólica de KOH 0,1 M e, o teor de água por titulação coulométrica Karl-Fischer.

Durante este trabalho, procedeu-se à seguinte metodologia experimental, a qual está detalhadamente descrita nos seguintes capítulos:

1. Testar vários potenciais catalisadores alcalinos heterogéneos;
2. Ir selecionando os catalisadores que levaram à obtenção de um produto final com uma %FAME muito elevada, estudando a variação das condições de preparação dos catalisadores no moinho de bolas e, as condições reacionais da transesterificação;

3. Caracterizar os melhores catalisadores testados;
4. Com os catalisadores finais selecionados, efetuar ensaios de estabilidade catalítica, ensaios cinéticos e, utilizar o mais adequado para produção de biodiesel usando um óleo alimentar usado.

Capítulo 2

Materiais e Métodos

2.1. “Screening” de catalisadores

Na primeira parte do trabalho experimental, procedeu-se à seleção dos catalisadores sólidos que apresentaram melhor performance catalítica na reação de transesterificação de triglicéridos para a produção de biodiesel de 1ª geração. A atividade catalítica foi avaliada através da determinação do teor em ésteres metílicos (%FAME). Posteriormente, os catalisadores selecionados foram avaliados relativamente à sua estabilidade catalítica, através da utilização do catalisador em sucessivas etapas de reação em “batch”.

Iniciaram-se as preparações dos catalisadores heterogéneos alcalinos para produção de biodiesel, a partir de matérias-primas oleaginosas de soja refinadas. O desenvolvimento de vários catalisadores alcalinos esteve relacionado com o facto de se pretender selecionar um ou mais catalisadores para produção de biodiesel a partir de matérias-primas de reduzida acidez. Nestas condições, os catalisadores alcalinos permitem obter elevadas conversões em ésteres metílicos sob condições operatórias mais “suaves”, como temperatura mais baixa, tempos de reação inferiores aos obtidos por catálise ácida, etc.

A primeira etapa de seleção (“Screening”), correspondeu à avaliação dos 24 catalisadores apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Catalisadores utilizados na 1ª fase do *Screening*. (*Grafite alcalinizada)

Código	Óxido metálico	Aditivo	Razão molar (%)	Código	Óxido metálico	Aditivo	Razão molar (%)
CAT1	CaO	-	100	CAT13	-	Na ₂ SO ₄	100
CAT2	CaO	C _{activado}	95-5	CAT14	CaO	Na ₂ SiO ₃	95-5
CAT3	CaO	C _{activado}	75-25	CAT15	CaO	Na ₂ SiO ₃	50-50
CAT4	CaO	C _{activado}	67-33	CAT16	CaO	Na ₂ SO ₄	95-5
CAT5	CaO	SiO ₂	95-5	CAT17	CaO	Na ₂ SO ₄	50-50
CAT6	CaO	SiO ₂	50-50	CAT18	CaO	Na ₂ CO ₃	95-5
CAT7	CaO	Al ₂ O ₃	95-5	CAT19	CaO	Na ₂ CO ₃	50-50
CAT8	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	CAT20	CaO	CNT	99-1
CAT9	-	C _{activado}	100	CAT21	CaO	Grafite	95-5
CAT10	-	SiO ₂	100	CAT22	CaO	Grafite	99-1
CAT11	-	Al ₂ O ₃	100	CAT23	CaO	Grafite _{alc} *	95-5
CAT12	-	Na ₂ SiO ₃	100	CAT24	CaO	Grafite _{alc} *	99-1

Relativamente aos catalisadores suportados usados na 1ª fase de *Screening*, as condições para a sua preparação, são apresentadas na tabela 11.

Tabela 11 – Condições de preparação dos catalisadores suportados usados na 1ª fase de *Screening*.

Código	Tempo de Milling (h)	Número de Esferas de Milling	Rotação (rpm)	Temperatura de Calcinação (°C)	Código	Tempo de Milling (h)	Número de Esferas de Milling	Rotação (rpm)	Temperatura de Calcinação (°C)
CAT1	2	10	500	550	CAT13	2	10	500	550
CAT2	2	10	500	-	CAT14	2	10	500	550
CAT3	2	10	500	-	CAT15	2	10	500	550
CAT4	2	10	500	-	CAT16	2	10	500	550
CAT5	2	10	500	550	CAT17	2	10	500	550
CAT6	2	10	500	550	CAT18	2	10	500	550
CAT7	2	10	500	550	CAT19	2	10	500	550
CAT8	2	10	500	550	CAT20	2	10	500	-
CAT9	2	10	500	-	CAT21	2	10	500	-
CAT10	2	10	500	550	CAT22	2	10	500	-
CAT11	2	10	500	550	CAT23	2	10	500	-
CAT12	2	10	500	550	CAT24	2	10	500	-

Na realização dos testes catalíticos, durante as várias etapas de seleção, foram empregues as seguintes condições reacionais:

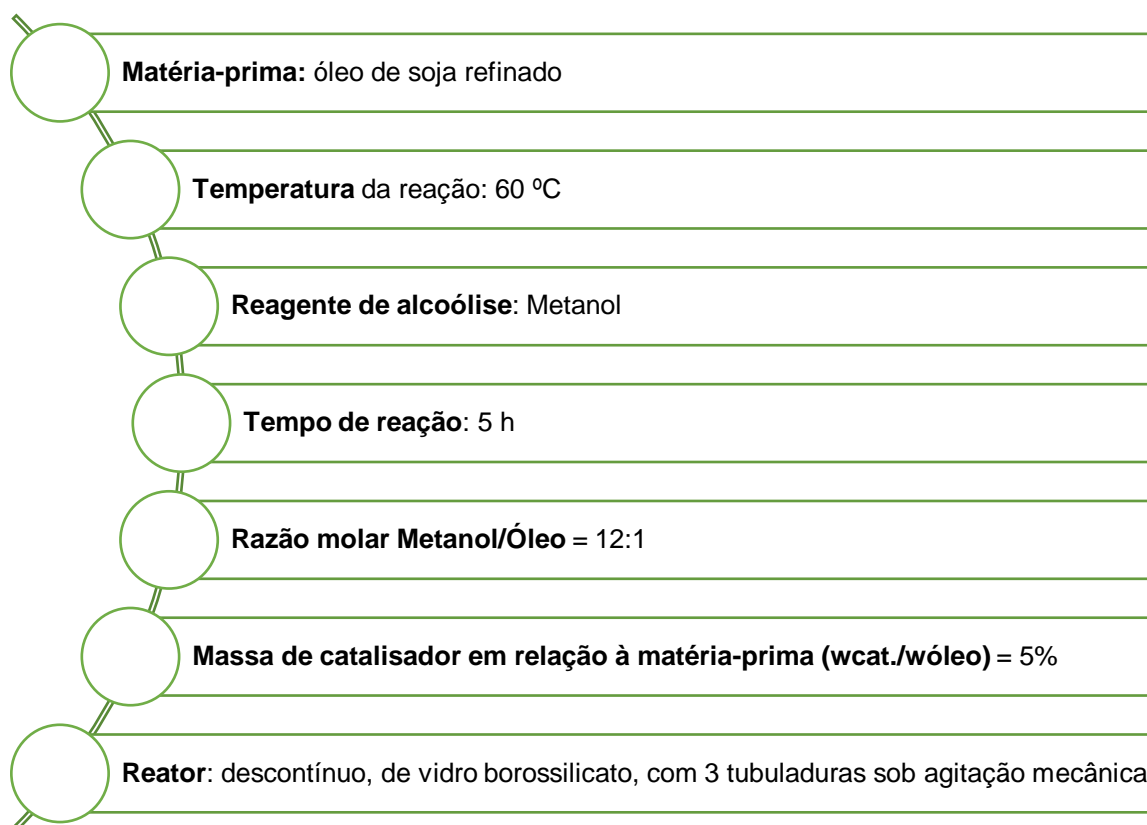


Figura 32 – Condições reacionais usadas nos testes catalíticos.

Para selecionar os catalisadores que passariam para a fase de seleção subsequente, referente ao estudo da estabilidade catalítica, teve-se em consideração, o facto de o uso do catalisador ter permitido produzir, na 1ª etapa de reação, um teor de FAME na fase de biodiesel, superior a 98%. Parâmetro este que está diretamente relacionado com o rendimento da reação de transesterificação, que corresponde ao valor da conversão dos triglicéridos nas moléculas de ésteres metílicos. Deste modo, os catalisadores que foram selecionados, foram os seguintes:

Tabela 12 – Catalisadores selecionados da 1ª fase do *Screening*.

Código	Óxido	Aditivo	Razão molar (%)
CAT1	CaO	-	100
CAT6	CaO	SiO ₂	50-50
CAT8	CaO	Al ₂ O ₃	50-50
CAT20	CaO	CNT	99-1
CAT23	CaO	Grafite _{alc}	95-5

É também importante referir que, nos testes catalíticos efetuados na etapa de seleção anterior, as perdas de massa de catalisador durante a filtração e, a diminuição observada de massa catalítica durante o ensaio reacional, indica que terá ocorrido lixiviação do mesmo na fase líquida dos produtos da reação, o que o torna numa má escolha como catalisador heterogéneo, visto que, nestas condições, a contribuição indesejável da catálise homogénea é relevante.

Na 2^a etapa de seleção, estudou-se o efeito da temperatura de calcinação e o efeito das condições de preparação do catalisador no moinho de bolas planetário. A tabela 13 identifica, para cada catalisador estudado, as condições experimentais utilizadas. Nesta fase foi também estudada a estabilidade catalítica, através da utilização dos catalisadores em sucessivas etapas reacionais de transesterificação, sem qualquer operação de calcinação intermediária, a não ser a secagem em estufa, a 110 °C, durante a noite.

Tabela 13 – Condições de preparação/ativação dos catalisadores estudados.

Código	Óxido	Aditivo	Razão molar (%)	Tempo de Milling (h)	Número de Esferas de Milling	Rotação (rpm)	Temperatura de Calcinação (°C)
CAT25	CaO	-	100	2	10	500	-
CAT26	CaO	-	100	2	10	500	850
CAT27	CaO	-	100	0,5	10	500	550
CAT28	CaO	-	100	1	10	500	550
CAT29	CaO	-	100	2	5	500	550
CAT30	CaO	-	100	2	20	500	550
CAT31	CaO	-	100	2	10	300	550
CAT32	CaO	SiO ₂	50-50	0,5	10	500	550
CAT33	CaO	SiO ₂	50-50	1	10	500	550
CAT34	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	0,5	10	500	550
CAT35	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	1	10	500	550

Os ensaios de estabilidade catalítica foram efetuados aos 5 catalisadores indicados na tabela 12, nas condições de preparação/ativação representadas na tabela 11.

2.2. Procedimento Experimental

2.2.1. Preparação de catalisadores

Nas etapas de seleção, foram utilizados catalisadores mássicos e catalisadores suportados, preparados pela técnica de *Ball Milling*.

O moinho de bolas é conhecido por ser um dispositivo ecologicamente vantajoso para várias aplicações. Neste trabalho vários compostos foram preparados mecanicamente por moinho de bolas em fase sólida, a fim de serem aplicados como catalisadores heterogéneos na produção de biodiesel. Para isso, foi utilizado um moinho de bolas planetário, o PM100, um equipamento moderno e de alto desempenho fabricado pela Retsch GmbH (Figura 33).



Figura 33 – Moinho planetário de bolas, modelo PM100 da marca Retsch.



Figura 34 – Recipientes e esferas de aço inoxidável.

O dispositivo de moinho de bolas funciona de uma forma simples, rápida e segura. Depois de se colocar o composto no recipiente de aço inoxidável, o recipiente deve ser fixado no equipamento de forma adequada, como mostrado na Figura 35.

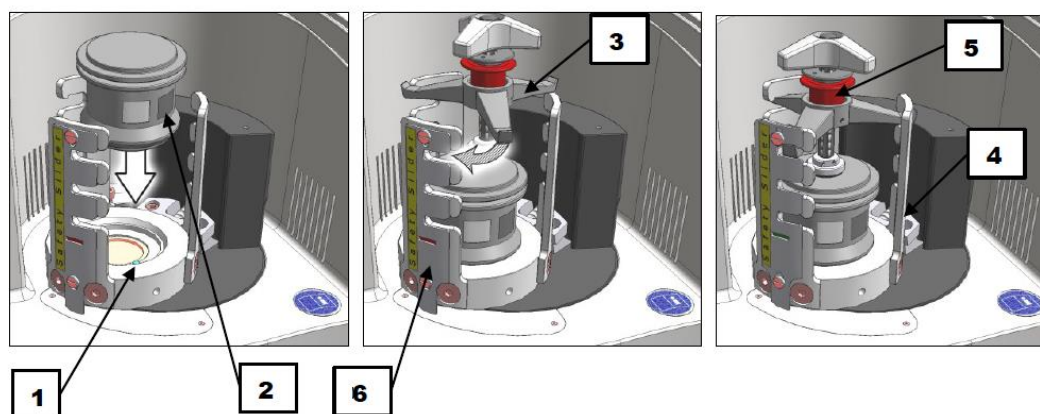


Figura 35 – Representação de como fixar o recipiente de aço inoxidável no equipamento.

A eventual ativação é feita em mufla, a uma temperatura de calcinação pré-definida.

O procedimento de preparação dos catalisadores está esquematizado na Figura seguinte.

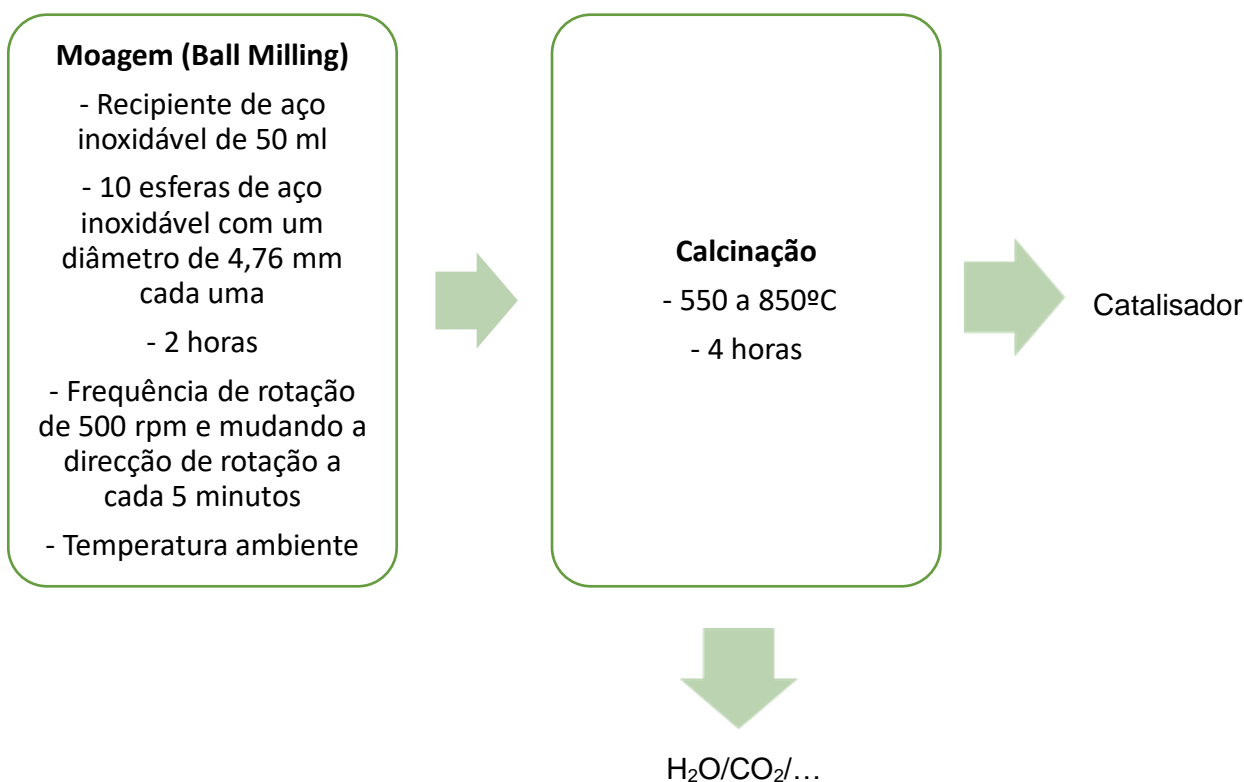


Figura 36 – Esquema processual das técnicas de preparação de catalisadores suportados, por *ball milling*.

A ativação do catalisador foi efetuada em Mufla da marca Heraeus Instruments (Figura 37).



Figura 37 – Mufla utilizada para a ativação de catalisadores.

Na Figura 38 é possível observar a diferença na textura do catalisador, antes e após ativação (calcinação).



Figura 38 – Catalisador antes (à esquerda) e após (à direita) ativação em mufla, a temperatura elevada.

No caso da Grafite alcalinizada o procedimento foi o seguinte:

1 g de grafite foi misturada com 20 g de hidróxido de potássio e a mistura foi ao moinho de bolas planetário durante 20 h com uma velocidade de rotação de 250 rpm, na presença de 10 esferas de aço inoxidável.

Terminado o tempo, a amostra foi lavada repetidamente até a água usada ficar com pH neutro, certificando-se assim da completa remoção de resíduos de hidróxido de potássio. A amostra foi então seca a 100 °C durante 24 h para remover a água destilada.

2.2.2. Caracterização de catalisadores

Seguidamente, será feita uma breve descrição experimental das técnicas de caracterização dos catalisadores e apresentado o respetivo equipamento utilizado:

- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR);
- Análise Granulométrica por Difração de Raios Laser;
- Difração de Raios X (DRX);
- Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS);
- Utilização de Isotérmicas de adsorção/desorção B.E.T..

2.2.2.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

O espectrofotómetro utilizado foi um espectrofotómetro FT-MIR Agilent Cary 630 da Agilent Technologies, equipado com uma fonte de luz de IR. A aquisição dos espectros foi feita utilizando o software Agilent Technologies na gama dos 4000 aos 650 cm^{-1} . Foi utilizada uma resolução de 8 cm^{-1} e o número de varrimentos por espectro escolhido foi de 32 scans. O acessório utilizado foi um dispositivo ATR de reflexão horizontal única (HATR), equipado com um cristal de ZnSe. A figura seguinte permite visualizar o aspeto do espectrofotómetro de infravermelho médio utilizado na caracterização das amostras catalíticas estudadas, juntamente com o dispositivo ATR referido anteriormente.



Figura 39 – Espectrofotómetro MIR da Agilent Technologies (FTIR-ATR).

2.2.2.2. Análise Granulométrica por Difração de Raios Laser

Para a análise da granulometria dos catalisadores foi utilizado o equipamento Malvern Mastersizer 3000. Este equipamento mede a distribuição do tamanho de partículas de uma determinada amostra catalítica. As curvas de distribuição de tamanho de partículas são obtidas por difração de raios laser nas amostras. Neste caso é utilizado um laser de cor vermelha com comprimento de onda de 633 nm.

De modo a garantir bons resultados é necessário assegurar que o equipamento e os seus acessórios se encontram limpos, os feixes de luz estão alinhados e a amostra está corretamente dispersa no meio adequado. Foram então efetuadas as análises granulométricas aos catalisadores estudados. As análises foram controladas manualmente através do software de controlo do equipamento. Na programação foi necessário escolher previamente o material da amostra, atendendo a que, os materiais caracterizados por esta técnica, eram catalisadores com base em óxido de cálcio. Pela base de dados de índices de refração disponibilizada pelo software do equipamento, o índice de refração do CaO utilizado correspondeu ao valor de 1,830. O dispersante utilizado foi metanol e o seu índice de refração considerado foi igual a 1,330.

A quantidade de amostra adicionada foi a suficiente para provocar entre 10 a 20% de obscuridade na célula de fluxo. Como a amostra forma aglomerados, foi necessário, utilizar ultrassons para ajudar a dispersão. Este pré-tratamento com ultrassons teve a duração de 30 segundos, para cada análise granulométrica efetuada. As curvas cumulativas ou diferenciais, foram obtidas, por defeito, em volume, sendo posteriormente convertidas para área superficial e número de partícula, através do software existente no equipamento. A Figura 40 apresenta o equipamento utilizado para a análise granulométrica das amostras catalíticas estudadas.



Figura 40 – Equipamento de análise granulométrica por dispersão de raios laser utilizado.

2.2.2.3. Difração de Raios X

Os catalisadores estudados foram caracterizados por Difração de Raios X (XRD) num difratómetro da marca Brucker, modelo D8 Advance, com geometria Bragg-Brentano e com recurso a um ânodo metálico de cobre como fonte emissora das radiações RX $K\alpha$ a 40 kV e 30 mA ($2^\circ/\text{min}$). A amplitude angular (2θ) utilizada nos difratogramas obtidos utilizada, foi, na generalidade, compreendida entre 20 e 70° . Na Figura seguinte é possível de visualizar este equipamento.

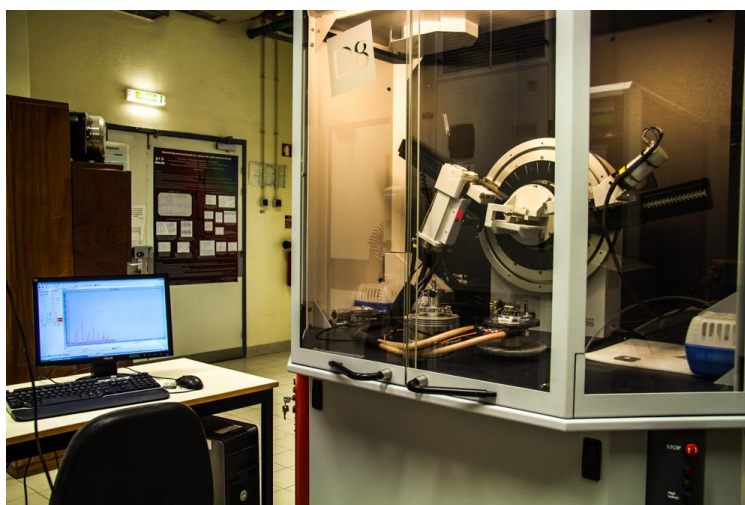


Figura 41 – Difratómetro de Raios X utilizado na caracterização das amostras catalíticas.

Antes da colocação da amostra no difractómetro, esta foi previamente preparada num suporte apropriado, de modo a ocupar toda a superfície livre do referido suporte. Após a obtenção e normalização de cada difratograma obtido, foi aplicado o processo de estimativa do diâmetro médio de partícula de catalisador, com recurso à equação de Debye-Scherrer, através do software existente no equipamento.

Os difratogramas obtidos foram analisados, quer por comparação com padrões de difração do ICDD (International Center for Diffraction Data), de modo a identificar estruturalmente, as espécies químicas presentes no catalisador (antes e após reação de transesterificação), quer por estimativa do diâmetro médio das cristalites, pela equação de Debye-Scherrer. O objetivo é identificar alterações na estrutura catalítica dos sólidos analisados, antes e após reação, bem como, por ação do tratamento térmico de calcinação.

2.2.2.4. Microscopia Eletrónica de Varrimento com Difração de Eletrões (SEM-EDS)

A microscopia eletrónica de varrimento (SEM) permite a observação e caracterização de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica (μm).

Através de SEM é possível obter imagens tridimensionais da superfície dos catalisadores analisados. No SEM são também emitidos Raios X característicos, como resultado do bombardeamento por eletrões. A análise da radiação X característica emitida das amostras pode conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química elementar da amostra em causa.

Pelas razões apresentadas recorreu-se a este método para compreender melhor as características responsáveis pelo comportamento catalítico dos catalisadores estudados. A caracterização das amostras, frescas e após reação, por SEM foi efetuada num microscópio eletrónico de varrimento HITACHI S2400 equipado com um detetor RONTEC de energia dispersiva (filamento W, E=25 kV). A Figura 42 permite visualizar o microscópio eletrónico de varrimento utilizado na caracterização das amostras catalíticas estudadas.



Figura 42 – Microscópio SEM utilizado na caracterização das amostras catalíticas.

2.2.2.5. Caracterização textural: Utilização de Isotérmicas de adsorção/desorção B.E.T

Dado que a catálise heterogénea é um processo superficial, é fundamental conhecer a área específica dos catalisadores estudados, nomeadamente, a do suporte catalítico considerado e comum a todos eles: o Óxido de Cálcio. Neste âmbito procedeu-se à medição da área específica de algumas amostras catalíticas, por serem representativas das restantes.

O traçado das isotérmicas de adsorção/desorção foi realizado através da adsorção com azoto líquido, a 77 K, num equipamento comercializado para este fim, designado por Micromeritics ASAP 2060. As amostras sólidas foram previamente aquecidas em câmara de vácuo a 130 °C durante 24 h, antes da sua análise no referido equipamento. A determinação da área específica dos sólidos analisados foi feita recorrendo ao método de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T.), enquanto que, a determinação do volume poroso e do tamanho médio de poro, foram efetuadas através do modelo de Barret-Joyner-Halenda (B.J.H.).

2.2.3. Ensaio catalíticos

Relativamente aos ensaios catalíticos, será feita uma breve descrição experimental da técnica utilizada para a produção do biodiesel e posterior purificação, bem como as técnicas de avaliação do produto final obtido, apresentando os equipamentos utilizados.

2.2.3.1. Técnica analítica para determinação do teor em ésteres metílicos, por refratometria

Como já foi referido anteriormente, a aferição da pureza do produto reacional obtido, é feita através da quantificação do teor em ésteres metílicos do biodiesel, referenciada através do parâmetro (%FAME), o qual está diretamente relacionado com o rendimento do processo e, também neste caso, com o grau de conversão da reação de transesterificação. Esta quantificação é obtida através de método de refratometria. O aparelho utilizado foi um refratómetro ATAGO que está equipado com uma fonte de luz de visível policromática. A Figura 43 permite visualizar o refratómetro utilizado.

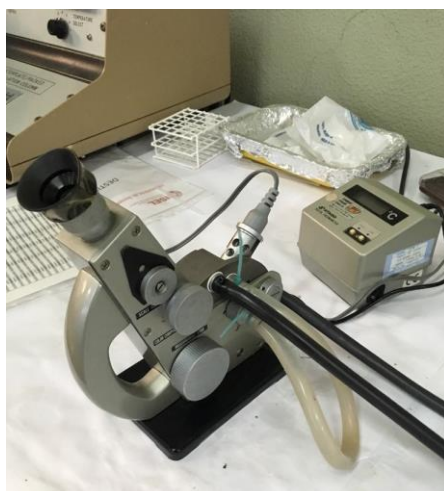


Figura 43 – Refratómetro d'Abbé utilizado para a quantificação da %FAME.

2.2.3.2. Técnica analítica para caracterização do biodiesel obtido, por FTIR-ATR

O espectrofotómetro utilizado foi um espectrofotómetro FT-MIR da INTERSPECTRUM Interspec 200-X, equipado com uma fonte de luz de IR em suporte cerâmico e um detetor DLATGS (Deuterated L-alanine doped triglycine sulfate) piroelétrico. A aquisição dos espectros foi feita utilizando o software Interspec no modo normal e a gama dos 4000 aos 600 cm^{-1} . Foi utilizada uma resolução de 4 cm^{-1} e o número de varrimentos por espectro escolhido foi de 32 scans. O acessório utilizado foi um dispositivo ATR de líquidos de reflexão total atenuada (PATRA) que é designado por reflexão horizontal única (HATR) da INTERSPECTRUM. As Figuras seguintes permitem visualizar o aspeto do espectrofotómetro de infravermelho médio utilizado na caracterização das amostras de biodiesel obtidas, juntamente com o dispositivo ATR referido anteriormente.



Figura 44 – Espectrofotómetro MIR da INTERSPECTRUM (FTIR-ATR) (esq.) e o dispositivo ATR (dir.).

2.2.3.3. Técnica de determinação do índice de acidez

O índice de acidez de um determinado óleo está diretamente relacionado com o teor em ácidos gordos na mistura de triglicéridos que compõem a matéria-prima. Trata-se de um parâmetro muito importante na caracterização da qualidade do biodiesel obtido, uma vez que, um excesso de ácidos gordos na composição do biocombustível, é prejudicial para os motores automóveis (Monteiro *et al.*, 2008). No conjunto das Normas Europeias de qualidade do biodiesel, definidas pela Norma EN14214, o teor máximo de índice de acidez permitido é de 0,5 mg KOH/g de óleo.

Como tal, foi necessário avaliar a qualidade do biodiesel obtido nas sínteses laboratoriais, bem como, das amostras de matéria-prima utilizada. A técnica para determinação do índice de acidez é efetuada por titulação ácido-base do seguinte modo (NP EN 14104):

1. Pesar cerca de 2g de amostra;
2. Diluir a amostra pesada num volume apreciável de acetona;
3. Adicionar 2 a 3 gotas de solução etanólica de fenolftaleína a 1% em peso;
4. Titular a amostra com solução etanólica de hidróxido de potássio 0,1 M até observar a viragem de cor para carmim;
5. Repetir o procedimento até se obterem 2 resultados concordantes.

2.2.3.4. Técnica de determinação do teor de água

Um outro parâmetro indesejável na qualidade do biodiesel a ser utilizado nos motores automóveis, é o teor de água em excesso. A água existente reage com os ésteres metílicos formados, convertendo-os em ácidos carboxílicos (Monteiro *et al.*, 2008).

A determinação do teor de água foi realizada com recurso a um titulador coulométrico Karl-Fischer (KF) da marca METHROM. De acordo com a Norma Internacional EN ISO 12937, o valor máximo permitido para a humidade, em óleos vegetais, onde se extrapola para o biodiesel de ésteres metílicos, é de 500 ppm (EN ISO 12937). Resumidamente, a determinação da humidade é efetuada da seguinte forma:

1. Medir aproximadamente, cerca de 200 μL de amostra analisar e pesar a seringa;
2. Adicionar esse volume de amostra ao titulador automático KF;
3. Pesar a seringa com o resíduo, fazer a diferença das massas obtidas e introduzir o resultado no titulador;
4. Quando a titulação chegar ao ponto final, registar o valor do teor de água na amostra analisada;
5. Repetir o procedimento até se obterem 2 resultados concordantes.

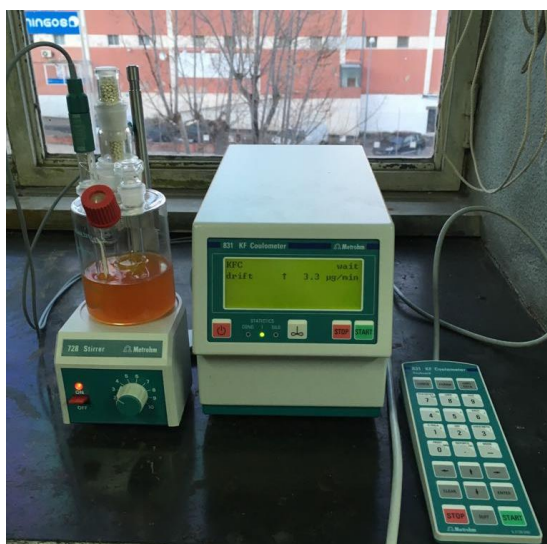


Figura 45 – Titulador coulométrico Karl-Fischer da METHROM.

2.2.3.5. Técnica de determinação da massa volúmica

A massa volúmica mede o grau de concentração de massa em determinado volume. Resumidamente, a determinação experimental da massa volúmica é feita pelo método do picnómetro da seguinte forma:

1. Regular o banho termostatzado para a temperatura de trabalho;
2. Introduzir no banho as soluções cuja densidade irão ser determinadas a fim de termoestatzarem;
3. Pesar o picnómetro limpo e seco;
4. Enche-lo com água termostatzada, tendo o cuidado de retirar eventuais bolhas de ar. Enxugar com papel absorvente a parte superior, com exceção do capilar. Coloca-lo no banho termostatzado.
5. Após 5-10 min absorver a gota de líquido que se forma na abertura do capilar, de forma a que o nível do líquido seja rasante.
6. Secar completamente o exterior do picnómetro e pesar novamente.
7. Lavar o picnómetro, passar por água desionizada e secar com acetona e ar frio, se necessário.
8. Repetir os pontos 4 a 7, substituindo a água por cada uma das amostras e registando a massa correspondente.

2.2.3.6. Técnica de determinação da viscosidade cinemática

Para determinar a viscosidade de um fluido é necessário medir o período de tempo que um volume específico de um fluido se movimenta através de um tubo, geralmente com um diâmetro muito reduzido (capilar), sob pressão constante, como mostra a Figura 46:

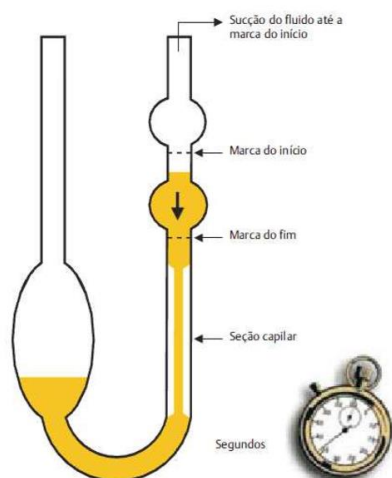


Figura 46 – Esquema de um viscosímetro capilar

Resumidamente, a determinação experimental de viscosidades usando um viscosímetro capilar é feita da seguinte forma:

1. Montar os viscosímetros verticalmente no banho termoestabilizado.
2. Pipetar 10mL de solução para o interior do viscosímetro, pela extremidade mais larga.
3. Adaptar cuidadosamente uma pera de aspiração ou pompete à extremidade mais estreita.
4. Após cerca de 5 min, exercer sucção na extremidade mais estreita do viscosímetro até o nível do líquido atingir cerca de 5 mm acima da marca de nível superior.
5. Deixar escoar livremente, acionando o cronómetro quando a base do menisco está ao nível da marca superior.
6. Parar o cronómetro quando a base do menisco toca a marca inferior e registar o tempo de escoamento.
7. Repetir a leitura.
8. Lavar o viscosímetro com água desionizada e secar com acetona e ar frio.
9. Determinar o tempo de escoamento para as restantes soluções. Lavar e secar sempre o viscosímetro antes de passar à solução seguinte.

2.2.4. Técnica utilizada para a reação de transesterificação

Descreve-se, em seguida, a metodologia experimental utilizada para a realização da reação de transesterificação dos triglicéridos existentes nos óleos vegetais, para produção de biodiesel, usando catalisadores heterogéneos. O procedimento, em causa, consistiu no seguinte:

1. Pesar 2,68 g de amostra sólida de catalisador (5% em peso);
2. Medir 50 mL de metanol, numa proveta (rácio molar metanol:óleo = 12:1);
3. Adicionar o catalisador e o metanol previamente medidos a um balão reacional de vidro, de 3 tubuladuras e, colocar esse balão sob aquecimento a 60°C, num banho de óleo termostabilizado, sob refluxo e agitação mecânica;
4. Paralelamente, pesar 89,3 g de óleo e aquecê-lo até 60 °C, numa placa de aquecimento. Quando for atingida esta temperatura, adicionar à mistura metanol-catalisador presente no balão reacional;

5. Fechar o balão reacional e iniciar a contagem do tempo de reação, mantendo a temperatura nos 60 °C, sob agitação mecânica e refluxo;
6. Quando terminar o tempo reacional, parar a agitação e retirar o balão do banho termostaticado;
7. Filtrar a mistura reacional para separação e reutilização do catalisador, através de uma filtração sob vácuo;
8. Lavar o catalisador recuperado no papel de filtro, com um pequeno volume de metanol e, colocar o sólido na estufa, a secar a 110 °C durante a noite;
9. Transferir a fase líquida para uma ampola de decantação e observar a separação de fases do biodiesel (menos densa) da glicerina (mais densa). Deixar repousar;
10. Separar as fases imiscíveis formadas, para posterior processo de purificação do biodiesel obtido. A fase de glicerina é armazenada, sem qualquer tratamento de purificação.

As condições reacionais utilizadas, encontram-se descritas na Figura 47 e algumas fases do processo estão representadas nas Figuras 48 na qual também se ilustra a separação de fases do biodiesel e da glicerina, numa ampola de decantação.

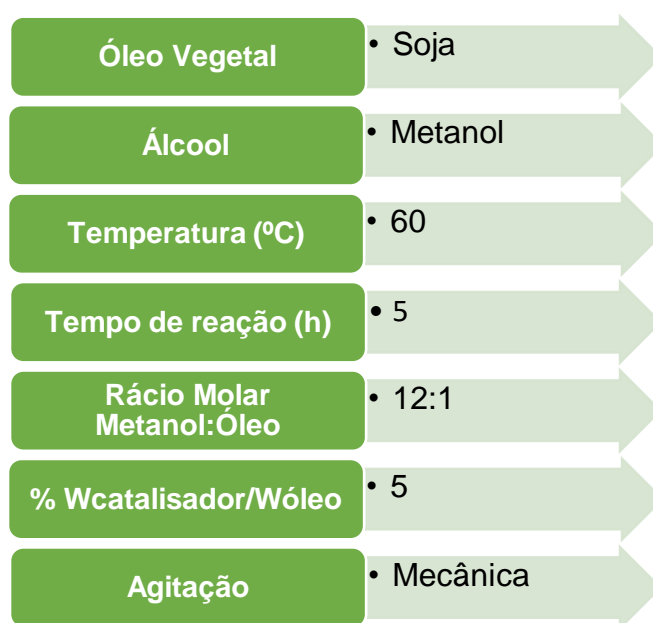


Figura 47 – Condições experimentais da reação de transesterificação.

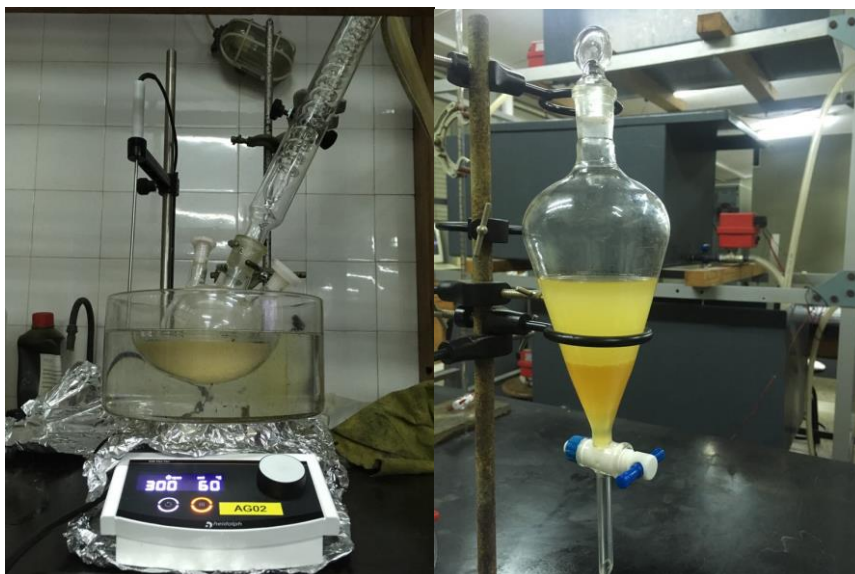


Figura 48 – Montagem da reação de transesterificação (esquerda) e separação de fases (direita).

2.2.4.1. Técnica de purificação do biodiesel obtido

Após a separação de fases, importa agora descrever o procedimento de purificação da fase de ésteres metílicos e posterior quantificação do seu teor por refratometria.

Esta técnica consiste numa primeira lavagem com água para remoção de impurezas solúveis neste solvente, seguida de uma lavagem com solução aquosa diluída de ácido nítrico a 1,5% em massa, com vista à neutralização de vestígios de catalisador alcalino, seguida novamente de lavagem com água para remover os vestígios de solução ácida usada anteriormente. Para além disso, a secagem final, completa o processo, em que, esta última operação visa assegurar a completa remoção de água que possa subsistir, das lavagens anteriores. O procedimento (Figura 49), em causa, consistiu no seguinte:

1. Separar as duas fases imiscíveis, rejeitando a fase mais densa;
2. Lavar a fase menos densa que permanece na ampola de decantação, com 15 mL de água destilada e, após algum tempo, rejeitar a fase aquosa;
3. Lavar a fase orgânica com 10 mL de solução aquosa de 1,5% (w/w) de ácido nítrico e, após algum tempo, rejeitar a fase aquosa;
4. Lavar a fase orgânica com 20 mL de água destilada e, após algum tempo, decantar a fase aquosa;
5. Centrifugar a fase orgânica, caso permaneçam alguns sabões na mesma;
6. Secar a amostra lavada/centrifugada, a 120 °C, durante 45 min.;
7. Recolher a amostra seca de biodiesel formado, para posteriormente determinar o teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (%FAME – Fatty Acid Methyl Esters).

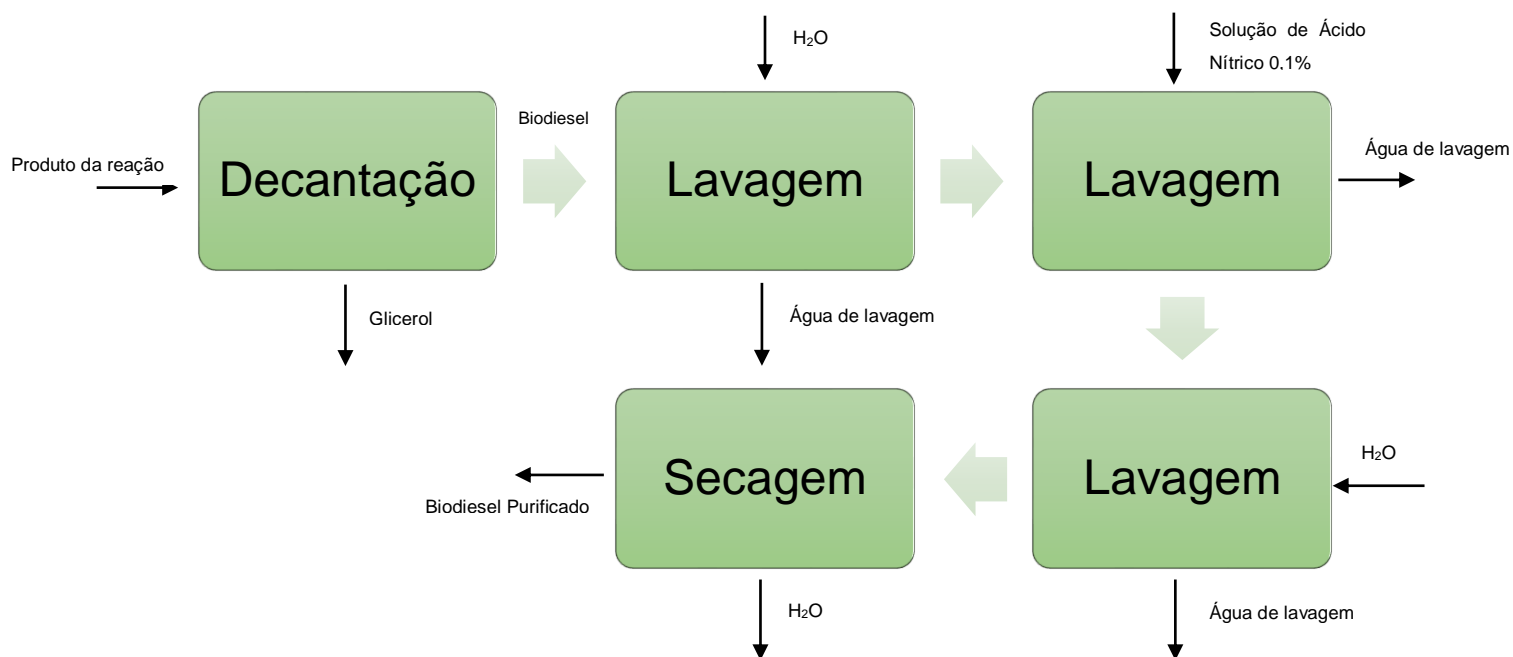


Figura 49 – Procedimento utilizado na purificação do biodiesel obtido após separação do glicerol.

Se ocorrer formação de sabões, poderá ser necessário recorrer à técnica de centrifugação antes de seguir para a secagem. Aquando do uso de óleo alimentar usado recorreu-se a essa técnica e foi utilizada a centrífuga HERMLE Z 300 sob 4000 rpm durante 10 minutos.



Figura 50 – Centrífuga HERMLE Z 300 utilizada.

No capítulo seguinte, serão abordados os resultados experimentais obtidos referentes, quer à caracterização dos catalisadores estudados, quer aos testes catalíticos efetuados, onde será feita a respetiva análise e discussão.

Capítulo 3

Apresentação e Discussão dos Resultados

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, referentes às diversas técnicas utilizadas para caracterizar os catalisadores estudados e aos testes catalíticos. A comparação de resultados, nas amostras catalíticas, antes e após reação de transesterificação, permitirá correlacionar as características físico químicas com a atividade, estabilidade catalíticas e a desativação.

Como referido em capítulo anterior, as técnicas de caracterização de catalisadores aplicadas foram as seguintes:

- Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR);
- Análise Granulométrica por Difração de Raios Laser;
- Difração de Raios X (DRX);
- Microscopia eletrónica de varrimento com difração de eletrões (SEM-EDS);
- Utilização de Isotérmicas de adsorção/desorção B.E.T.

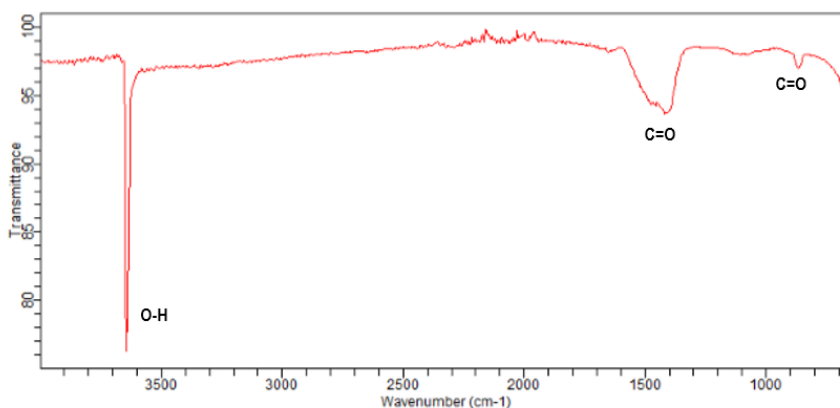
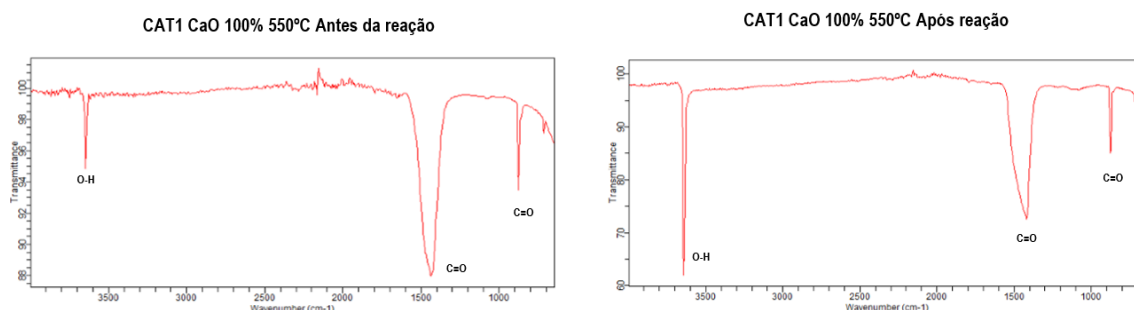
3.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

Os espectros recolhidos e tratados no software Agilent Technologies são apresentados nas Figuras seguintes, para os principais catalisadores estudados nas fases de *Screening*.

Nos catalisadores de óxido de cálcio (CaO) testados, foi estudado o efeito da calcinação. Posteriormente, para os catalisadores de CaO suportados, foi estudado o teor do suporte.

3.1.1. Catalisador CaO

As Figuras seguintes apresentam os espectros de infravermelho das amostras de CaO utilizadas nos ensaios catalíticos.

CAT1 CaO 100% Sem Calcinação Antes da reação

Figura 51 – Espectro FTIR do catalisador CaO, sem calcinação (CAT25).

Figura 52 – Espectros FTIR do catalisador CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), antes e após 1ª etapa reacional.

De acordo com as figuras anteriores, é possível concluir que os espectros apresentam bandas de absorção entre 3700 e 3900 cm^{-1} e, a 1500 cm^{-1} , que, muito provavelmente, serão devidas a adsorções de moléculas de água e de dióxido de carbono na superfície do catalisador, respetivamente.

No catalisador de óxido de cálcio calcinado a 550 °C, observa-se uma banda de absorção de baixa intensidade, na região entre os 1400-1500 cm^{-1} , correspondente à vibração da ligação (C=O) dos carbonatos (Kouzu *et al.*, 2008; Kouzu *et al.*, 2010), formada durante a calcinação, devido à presença de dióxido de carbono na atmosfera da mufla.

A temperaturas superiores a formação de carbonatos será menor, porque para temperaturas bastante elevadas (>800 °C), os carbonatos, nomeadamente, o carbonato de cálcio, convertem-se quimicamente nos respetivos óxidos acompanhado de libertação de CO_2 .

Na Figura 51, procurou-se, através dos espectros de infravermelho, explicar a razão da menor atividade catalítica do CaO, na reação de transesterificação, em termos da conversão de ésteres metílicos. Tal facto pode ser explicado pelo forte carácter

higroscópico do óxido de cálcio, com adsorção de moléculas de água à superfície do catalisador, desativando-o, isto porque, quer a água, quer o dióxido de carbono são considerados, em muitas situações, como agentes de envenenamento de catalisadores (Ramôa Ribeiro, 2007) inibindo as reações em que participam. As moléculas de hidratação do CaO podem ser observadas na banda de número de onda compreendida entre os 3900 e os 3300 cm^{-1} .

Adicionalmente, é possível observar na Figura 52, correspondente ao espectro após reação com conversão em ésteres metílicos elevada, uma banda de absorção intensa correspondente à ligação (O-H) do $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (aproximadamente nos 3600 cm^{-1}).

3.1.2. Catalisador CaO-SiO_2

Os espectros de infravermelho observados nas figuras 53 e 54 apresentam semelhanças com o espectro do CaO comercial utilizado. Pelos espectros é possível verificar que o catalisador encontra-se hidratado devido à banda correspondente à vibração da ligação (O-H) detetada entre os 3600-3700 cm^{-1} , e carbonatado devido à banda correspondente à vibração das ligações (C=O) do ião carbonato detetadas entre os 1400-1500 cm^{-1} e, perto dos 800-850 cm^{-1} , e além de apresentar as bandas características das ligações Si-O-Si e Si-O referentes à presença de sílica.

Por outro lado, para as amostras pós-reação, apresentam bandas de absorção de maior intensidade devido às moléculas de óleo adsorvidas à superfície do catalisador.

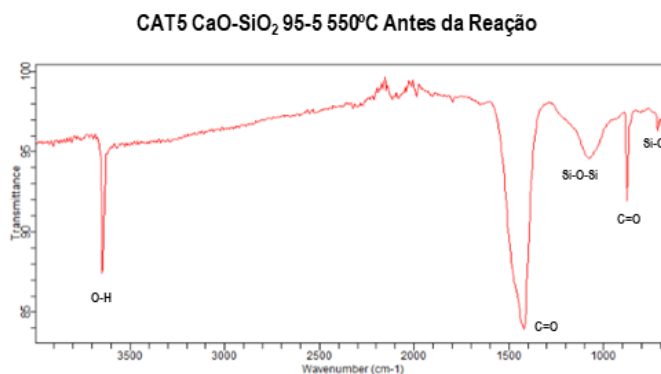


Figura 53 – Espectro FTIR do catalisador CaO-SiO_2 (95:5) (CAT5).

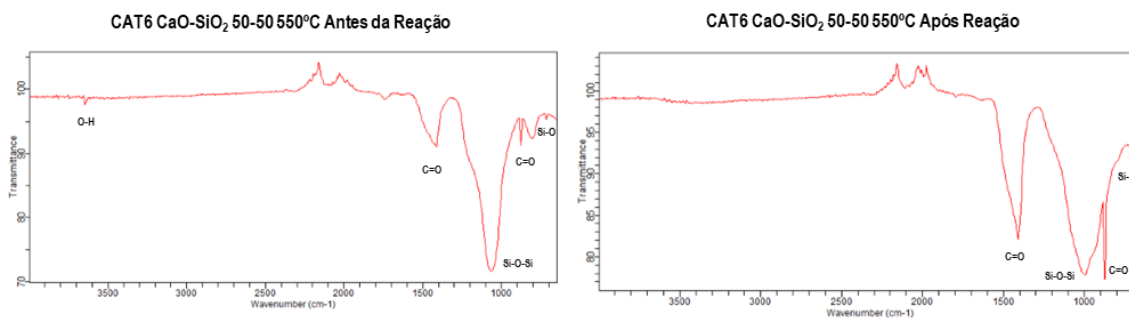


Figura 54 – Espectros FTIR do catalisador CaO-SiO₂ (50:50), calcinado a 550°C (CAT6), antes da reação e após 1º ciclo catalítico.

3.1.3. Catalisador CaO-Al₂O₃

Relativamente a este catalisador, o objetivo era aferir do aumento da atividade catalítica do CaO, por adição de alumina. De acordo com os resultados obtidos, quer com a variação do teor molar de Al₂O₃ quer com a atividade catalítica do sólido na reação de transesterificação, não existe substancial diferença relativamente aos catalisadores obtidos por adição de sílica (3.1.2.).

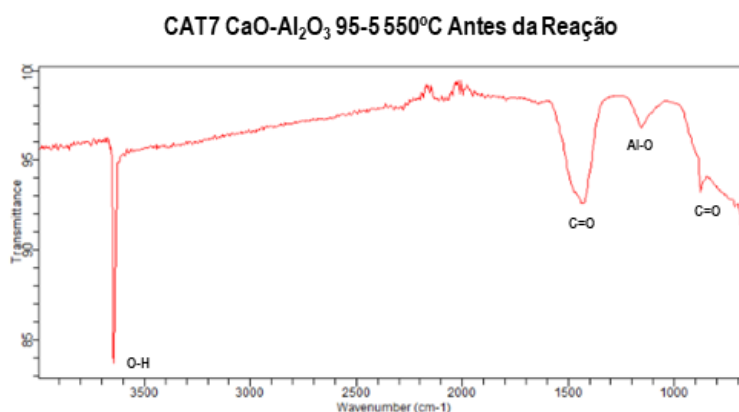


Figura 55 – Espectro FTIR do catalisador CaO-Al₂O₃ (95:5) (CAT7).

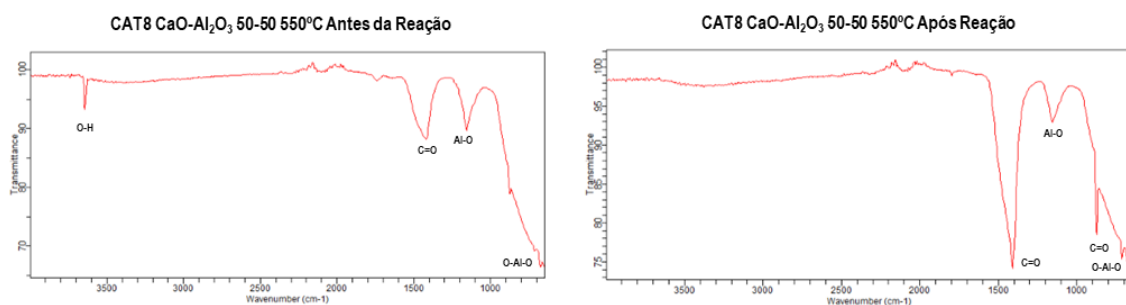


Figura 56 – Espectros FTIR do catalisador CaO-Al₂O₃ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), antes da reação e após 1º ciclo catalítico.

Nos catalisadores CaO-SiO₂ e CaO-Al₂O₃, foi estudada a variação do teor molar destes compostos. Comparando as Figuras 55 e 56, um maior teor de alumina no catalisador parece conduzir a uma diminuição da intensidade das bandas de absorção a 1400-1500 cm⁻¹ e a 3600 cm⁻¹.

Tomando em consideração as duas figuras anteriores, pode concluir-se, em 1º lugar, que na maioria dos catalisadores suportados em alumina, calcinados a 550 °C e, após primeiro ciclo catalítico, observa-se o aumento de intensidade de bandas de absorção. A maioria dessas bandas de absorção correspondem a bandas de absorção coincidentes com o espectro de infravermelho do óleo de soja, pelo que, se pode concluir que o catalisador adsorve moléculas de óleo à sua superfície (Mahamuni *et. al.*, 2009). A maior ou menor intensidade dos picos observados nos espectros parece corresponder, respetivamente, a uma maior ou menor superfície do catalisador, ocupada pelas moléculas de óleo adsorvidas. Essa intensidade está também diretamente relacionada com a conversão em ésteres metílicos obtida e, por conseguinte, com a atividade catalítica do catalisador. De facto, a uma maior conversão em ésteres metílicos, vai corresponder uma menor intensidade da banda de absorção referente ao óleo.

A temperatura de calcinação é uma variável importante. De facto, um aumento desta temperatura reduz a intensidade das bandas com ligações (O-H) da água e (C=O) do dióxido de carbono adsorvidos, nas bandas próximas dos 3600 cm⁻¹ (O-H), entre os 1400-1450 cm⁻¹ (C=O) e, próximo dos 800 cm⁻¹ (C=O). Este fenómeno pode ser explicado pelas transformações termoquímicas que ocorrem durante a calcinação (Yoosuk *et. al.*, 2010; Kouzu *et. al.*, 2010). Assim, em 1º lugar, ocorrem:

- a carbonatação do CaO: $\text{CaO} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3$
- a hidratação do CaO: $\text{CaO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca(OH)}_2$

Entre os 750 °C e os 850 °C e, entre os 500 e os 550 °C, ocorre a calcinação propriamente dita do carbonato de cálcio e do hidróxido, respetivamente:



A partir dos (850-900) °C, ocorre a sinterização do CaO que conduz a uma perda total de atividade catalítica do óxido de cálcio, tal como acontece com a larga maioria dos catalisadores, quando ocorre este fenómeno (Ramôa Ribeiro, 2007). É importante referir que os carbonatos e hidróxidos podem sofrer as transformações termoquímicas descritas anteriormente, a diferentes temperaturas.

Isto explica a diferença de intensidade das bandas correspondentes a estas espécies das amostras catalíticas a diferentes temperaturas de calcinação. Assim, a 800 °C, as bandas de absorção a 3600 cm^{-1} , a 1400-1450 cm^{-1} e a aproximadamente 800 cm^{-1} , correspondentes às ligações O-H e C=O devem ser menos intensas do que a 550 °C. Nas proporções utilizadas, a 550 °C, não se detetam diferenças significativas nos espectros do CaO versus CaO suportado, podendo-se concluir que os espectros de infravermelho são todos coincidentes com o espectro do óxido de cálcio.

3.2. Difração de Raios X

Os resultados do XRD para cada amostra são apresentados de seguida. As medidas foram realizadas ao longo do ângulo de difração (2-theta) entre 20 - 70 °. Os parâmetros das células unitárias foram obtidos pelo método dos mínimos quadrados dos dados de XRD em pó. Todos os estudos foram confirmados com base no respetivo ficheiro padrão JCPDS e índices cristalográficos. Nenhuma das amostras estudadas apresenta tamanho do cristalito abaixo dos 100 nm, logo descartando a possibilidade de serem nanocatalisadores. O tamanho do cristalito foi medido usando a equação de Debye-Scherrer. Na maior parte dos casos não há alteração cristalográfica da estrutura cúbica do CaO em pó pela adição de um segundo óxido (Al_2O_3 ou SiO_2). Em nenhum dos espectros se observa a formação de compósitos $\text{Ca}_x\text{M}_y\text{O}_z$ (em que M_y representa o Al ou o Si) de óxidos associados à temperatura de calcinação.

3.2.1. Catalisador CaO, calcinado a 850°C

O estudo de XRD mostrou que os picos de difração (2-theta) para o CaO antes (a) e depois da reação (b) são 32.24°, 37.39°, 53.88°, 64.18° e 67.40°. Observa-se para o caso da amostra de catalisador após a reação (b) a presença de 2 picos a 29.35° e 47.12° associados à calcite (CaCO_3).

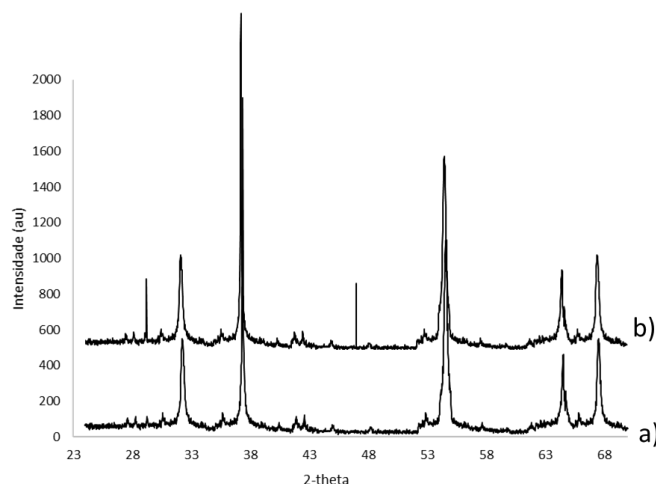


Figura 57 – Espectros de XRD para o catalisador CaO calcinado a 850°C (CAT26), antes da reação a) e depois da reação (b).

3.2.2. Catalisador CaO, calcinado a 550°C

O estudo de XRD mostrou que os picos de difração (2-theta) para o catalisador CaO antes (a) e depois da reação (b) são 32.24°, 37.39°, 53.88°, 64.18° e 67.40°. Observa-se para o caso da amostra de catalisador após a reação (b) a presença de vários picos a 28.55°, 34.18°, 47.51° e 50.71° associados hidróxido de cálcio (Ca(OH)₂).

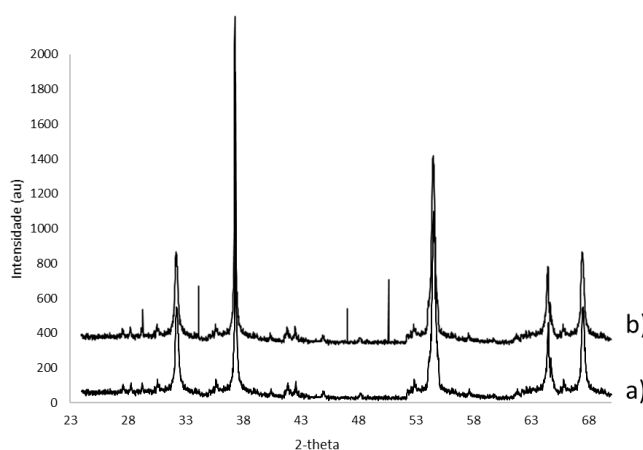


Figura 58 – Espectros de XRD para o catalisador CaO calcinado a 550°C (CAT1), antes da reação a) e depois da reação (b).

3.2.3. Catalisador CaO-Al₂O₃ (50:50), calcinado a 550 °C

Os valores de 2 theta da mistura de CaO-Al₂O₃ (50:50) (Figura 65) foram comparados com os respetivos padrões para determinar a pureza, composição da mistura e se uma nova fase foi formada. O alumínio combinado com o cálcio pode formar a fase Ca₃Al₂O₆ quando calcinado a aproximadamente 600 °C devido à forte interação

Al-O (Yu *et al.*, 2011). No entanto não se observa os picos de difração atribuídos à nova fase. Os picos característicos do Al_2O_3 são $23,3^\circ$, $26,7^\circ$, $33,2^\circ$, $34,8^\circ$, $37,2^\circ$, $40,8^\circ$, $41,4^\circ$, $44,8^\circ$, $48,8^\circ$, $49,6^\circ$ e $49,9^\circ$ correspondentes aos planos (400), (241), (440), (351), (602), (444), (362), (454), (464), (472) e (536), respetivamente.

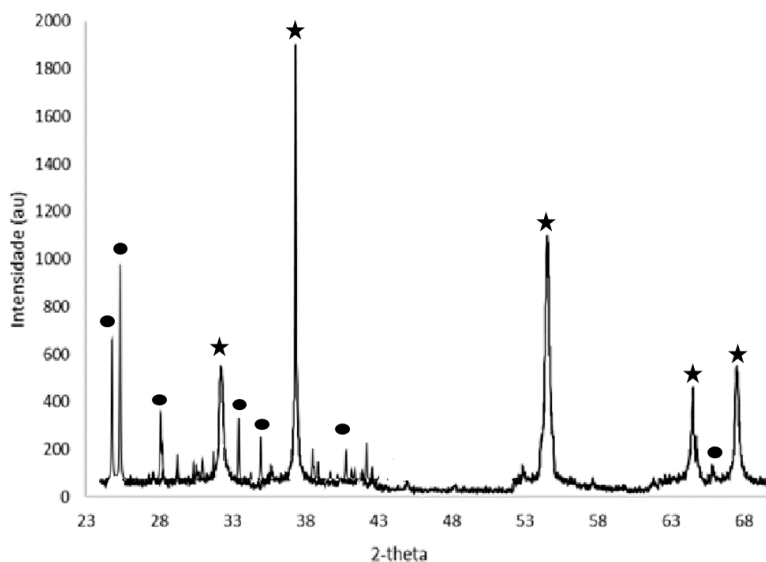


Figura 59 – Espectro de XRD para o catalisador $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50), calcinado a 550°C (CAT8), antes da reação de transesterificação, ★ - CaO e ● Al_2O_3

Após a reação (Figura 60) observa-se uma diminuição na intensidade dos picos, o que indica uma perda de cristalinidade. O catalisador após a reação torna-se mais amorfo, logo diminuindo os graus de difração existentes.

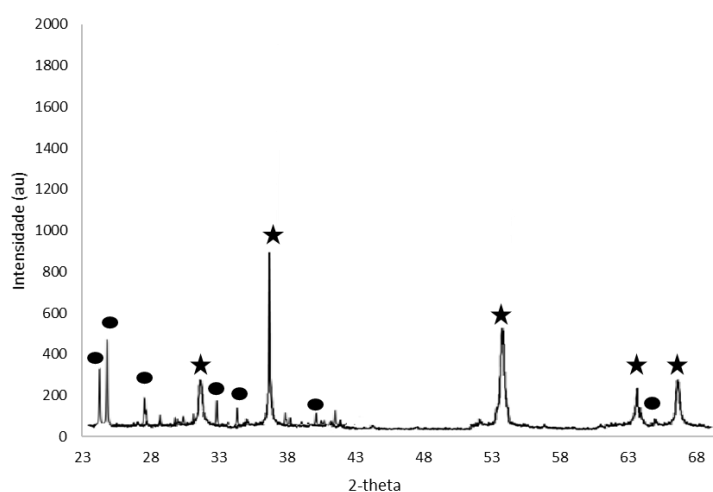


Figura 60 – Espectro de XRD para o catalisador $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50) (CAT8), depois da reação, ★ - CaO e ● Al_2O_3

3.2.4. Catalisador CaO-SiO₂ (50:50), calcinado a 550 °C

Os espectros de XRD do catalisador CaO-SiO₂ (50:50) antes (a) e após (b) reação de transesterificação estão representados nas Figuras 61 e 62. A partir desses gráficos, podemos observar que as partículas de SiO₂ mantêm a estrutura cristalina hexagonal, típica das partículas micrométricas. Os picos para o SiO₂ (Quartzo), revelam a formação de partículas com a reflexão de (100), (110), (102), (111), (200) e (201) planos, correspondentes aos valores de 2-theta de 39, 470, 40, 296, 42, 457 e 45,800 da amostra.

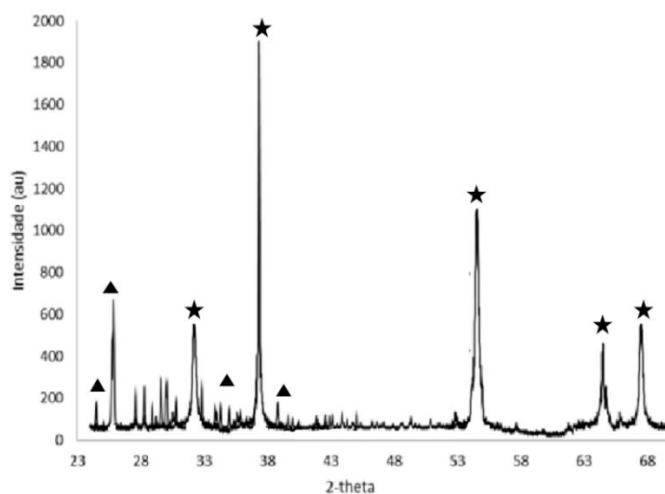


Figura 61 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO₂ (50:50) (CAT6), antes da reação, ★ - CaO e ▲ SiO₂

Após a reação observou-se uma redução na intensidade dos picos de difração do CaO, mas a intensidade dos picos do SiO₂ mantém-se (Figura 62). Esta diferença pode ser explicada pela estrutura da sílica (quartzo) ser mais resistente a agressões químicas, como as que ocorrem durante a reação.

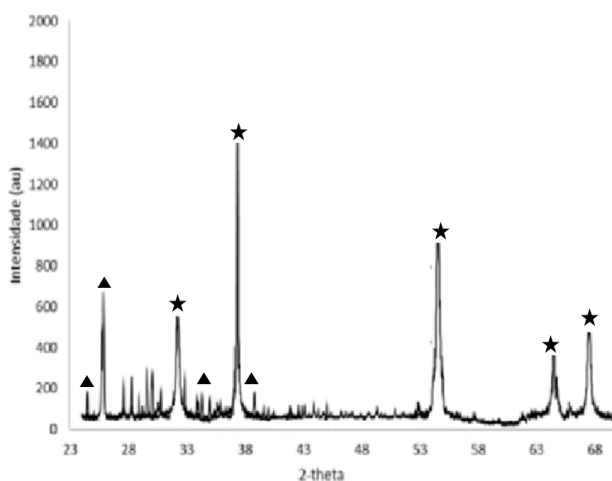


Figura 62 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO₂ (50:50) (CAT6), depois da reação, ★ - CaO e ▲ SiO₂.

3.2.5. Catalisador CaO-SiO₂ (95:5), calcinado a 550°C

A grande diferença na percentagem presente de sílica, implica que alguns dos picos de difração deixam de estar visíveis.

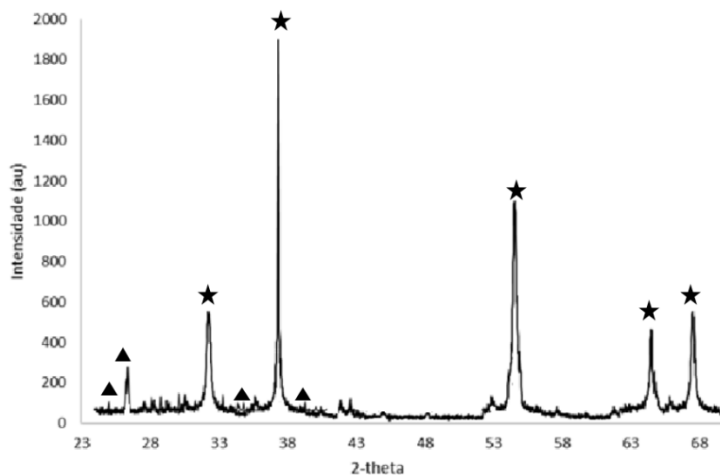


Figura 63 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-SiO₂ (95:5) (CAT5), depois da reação, ★ - CaO e ▲ SiO₂

3.2.6. Catalisador CaO-Al₂O₃ (95:5), calcinado a 550°C

A grande diferença na percentagem presente de alumina, implica que alguns dos picos de difração deixam de estar visíveis.

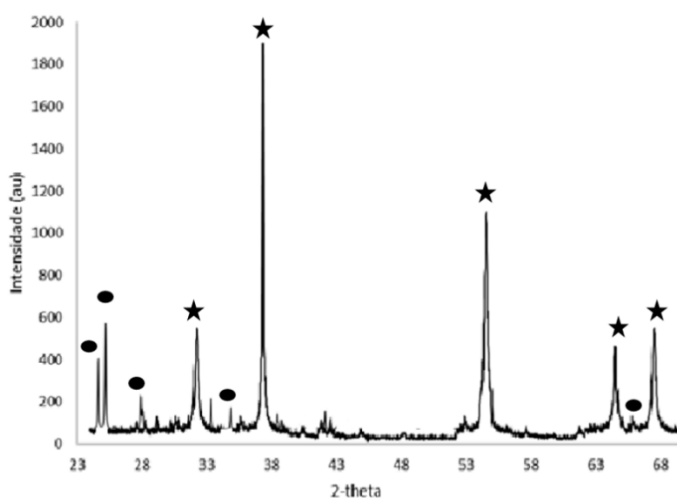


Figura 64 – Espectro de XRD para o catalisador CaO-Al₂O₃ (95:5) (CAT7), antes da reação, ★ - CaO e ● Al₂O₃

3.3. Microscopia Eletrónica de Varrimento (SEM-EDS)

A morfologia dos catalisadores (forma e tamanho dos agregados de cristalites) foi analisada por microscopia eletrónica de varrimento (S.E.M.). Mediante a aquisição de imagens, procedeu-se à análise elementar por espectroscopia de difração de eletrões (E.D.S.). Neste trabalho foram caracterizadas por SEM-EDS as seguintes amostras catalíticas:

- CaO;
- CaO-SiO₂ e CaO-Al₂O₃, para duas razões molares de suporte versus CaO, antes e após uma etapa reacional de transesterificação.

As imagens seguintes apresentam micrografias retiradas em vários pontos da superfície catalítica do sólido, juntamente com os gráficos de distribuição quantitativa atómica molar, obtidos por EDS, através da visualização dos correspondentes espectros de difração de eletrões.

3.3.1. Catalisador CaO

A Figura 66 apresenta imagens obtidas por SEM, em dois pontos da superfície catalítica do CaO sem calcinação, para distintas ampliações, enquanto que a Figura 65 apresenta alguns espectros de difração de eletrões, por EDS, para este catalisador. Na Figura 66, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

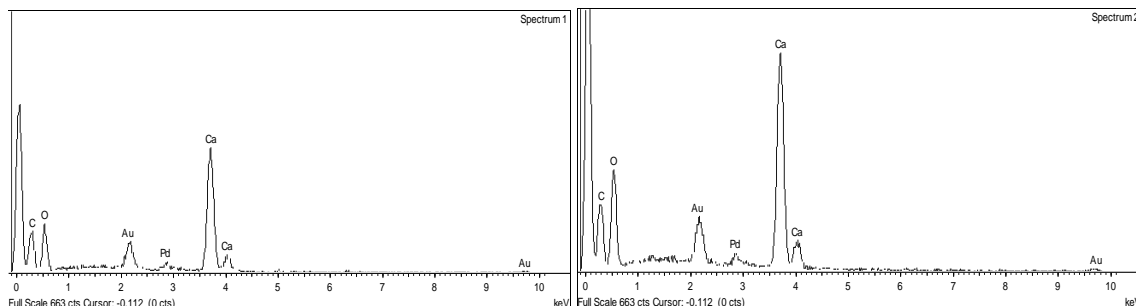


Figura 65 – Espectros EDS de CaO, sem calcinação (CAT25), obtidos em dois pontos da superfície catalítica.

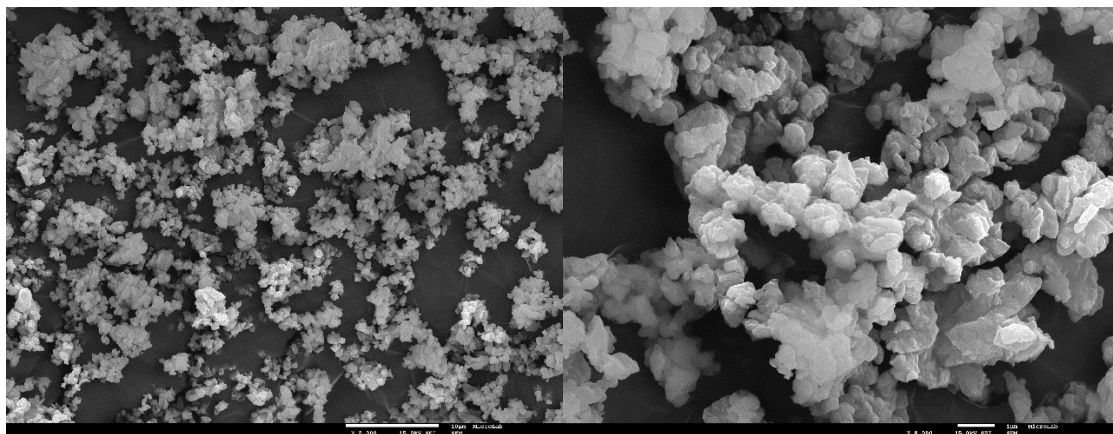


Figura 66 – Micrografias SEM de CaO, sem calcinação (CAT25).

A Figura 68 apresenta imagens obtidas por SEM, em dois pontos da superfície catalítica do CaO com calcinação a 850 °C, enquanto que a Figura 67 apresenta os espectros de difração de eletrões, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 68, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

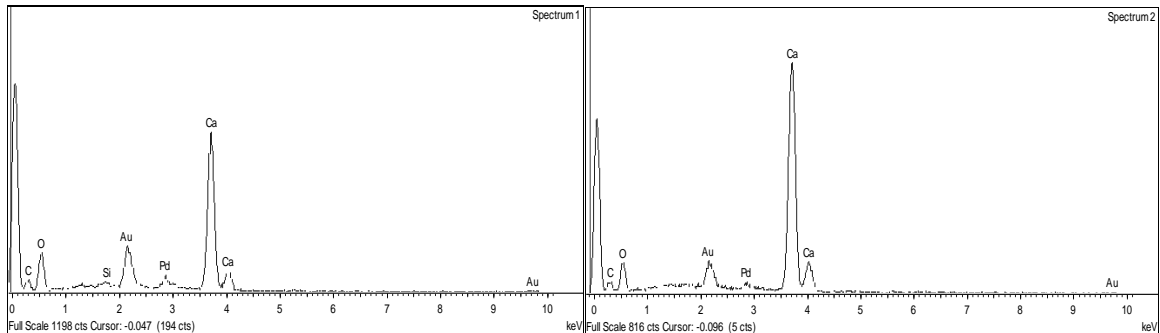


Figura 67 – Espectros EDS de CaO, calcinado a 850 °C (CAT26), obtidos em dois pontos da superfície catalítica.

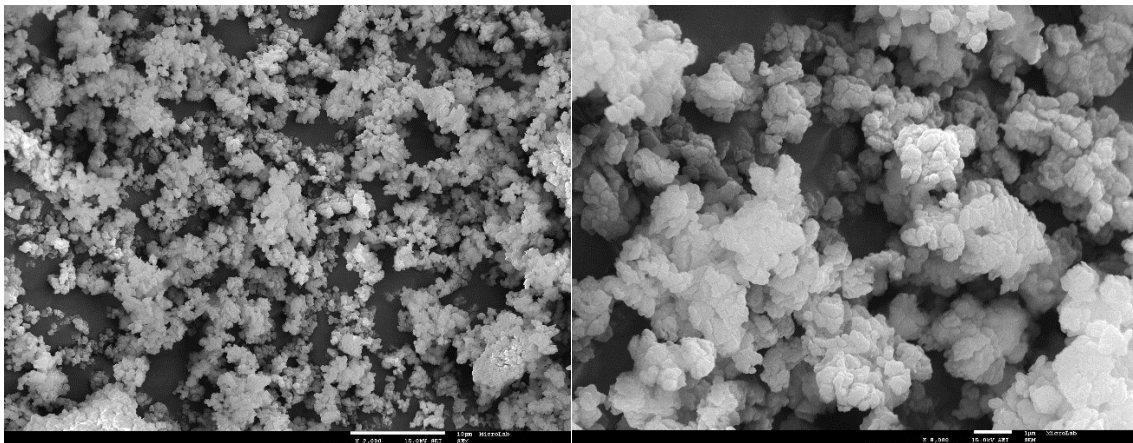


Figura 68 – Micrografias SEM de CaO, calcinado a 850 °C (CAT26).

A Figura 69 apresenta uma imagem obtida por SEM da superfície catalítica do CaO com calcinação a 550 °C, e o respetivo espectro de difração de eletrões, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 69, a imagem tem x8000 de ampliação.

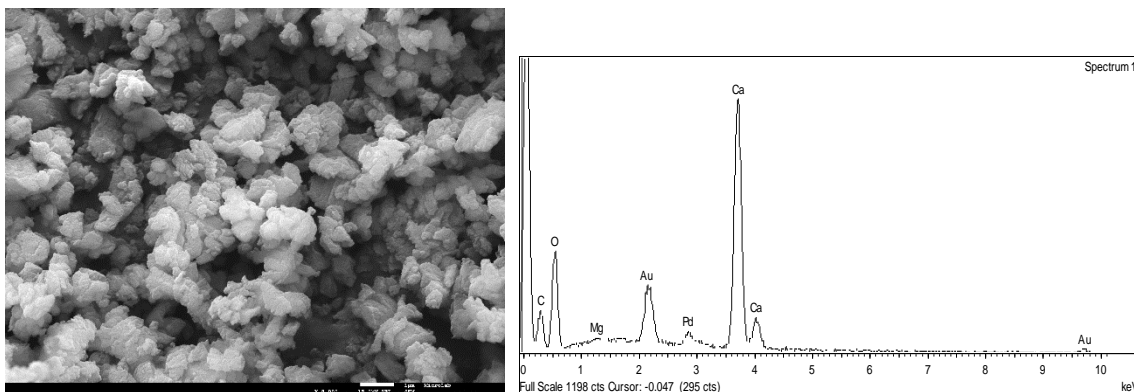


Figura 69 – Micrografia SEM (esquerda) e espectro EDS (direita) de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), antes da reação.

A Figura 71 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície catalítica do CaO após a 1^o ciclo catalítico, enquanto que a Figura 70 apresenta o espectro de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 71, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

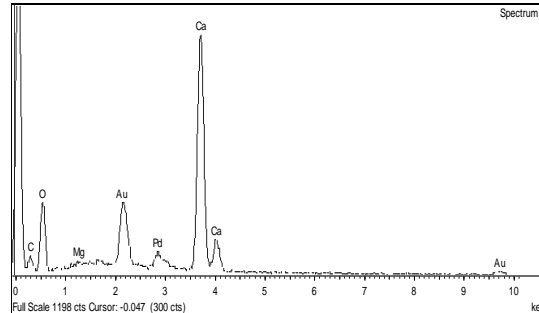


Figura 70 – Espectro EDS de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), após 1^a etapa de reação.

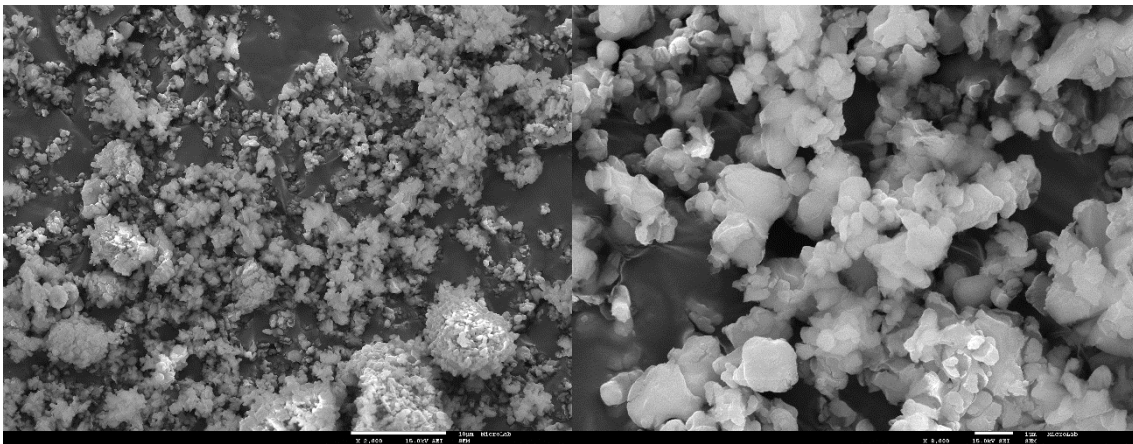


Figura 71 – Micrografias SEM de CaO, calcinado a 550 °C (CAT1), após 1^a etapa de reação.

A tabela 14 apresenta as percentagens Atómicas obtidas por EDS para o catalisador de CaO, em diversos pontos analisados da superfície catalítica, em diferentes etapas.

Tabela 14 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO, em diversos pontos analisados da superfície catalítica.

CaO, sem calcinação			CaO, calcinação 850 °C			CaO, calcinação 550 °C Antes da Reação		CaO, calcinação 550 °C Após Reação	
Elemento	Ponto		Elemento	Ponto		Elemento	Ponto	Elemento	Ponto
	1	2		1	2		1		1
	%Atômica			%Atômica			%Atômica		%Atômica
C	23,84	19,41	C	4,87	3,90	C	9,75	C	7,05
O	56,28	62,26	O	64,94	54,90	O	67,56	O	61,65
Ca	19,88	18,33	Ca	29,61	41,20	Ca	22,33	Ca	27,40
-	-	-	Si	0,58	-	Mg	0,36	Mg	0,25

Da análise das imagens anteriores tem-se, para a amostra catalítica de CaO, antes e após uma etapa de transesterificação, que não se observam significativas alterações na morfologia superficial do catalisador. De facto, não são observadas, zonas não cristalinas que conduzem a uma diminuição da atividade catalítica, o que é corroborado pela elevada conversão em ésteres metílicos obtida nesta etapa reacional. As micrografias obtidas do CaO, antes e após reação, assemelham-se às observadas por Kouzu et. al. (2008 e 2010); Sánchez-Cantú et. al., (2011); Urasaki et. al., (2012), Viriya-Empikul et. al. (2012) e Khemtong et. al. (2012).

Relativamente à influência da calcinação, visualiza-se através das micrografias, na amostra calcinada a 550 °C, a presença de algumas cristalites de forma hexagonal do Ca(OH)₂, misturadas com as cristalites cúbicas do CaO. O mesmo observou-se para a amostra calcinada a 850 °C, o que leva a concluir que a esta temperatura não ocorreu total conversão deste hidróxido no correspondente óxido. Estes resultados estão de acordo com os obtidos na Difração de Raios X (DRX).

Relativamente à tabela 14, é possível concluir que a percentagem atómica do Carbono no catalisador diminui à medida que se aumenta a temperatura de calcinação de 550°C para 850°C. Consequentemente, a percentagem atómica de Cálcio aumenta com o aumento da temperatura de calcinação, uma vez que o catalisador torna-se mais puro.

Após a reação, as percentagens atómicas do catalisador, mantem-se semelhantes.

3.3.2. Catalisadores CaO-SiO₂ (95:5) e CaO-SiO₂ (50:50)

No caso dos catalisadores de CaO suportados com SiO₂, foram analisados por SEM, os catalisadores CaO-SiO₂ (95:5) (CAT5) (Figuras 72 e 73) e CaO-SiO₂ (50:50) (CAT6) (Figuras 74 a 77).

A Figura 73 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície catalítica do CaO-SiO₂ (95:5) (CAT5) com calcinação a 550 °C, enquanto que, a Figura 72 apresenta o espectro de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 73, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

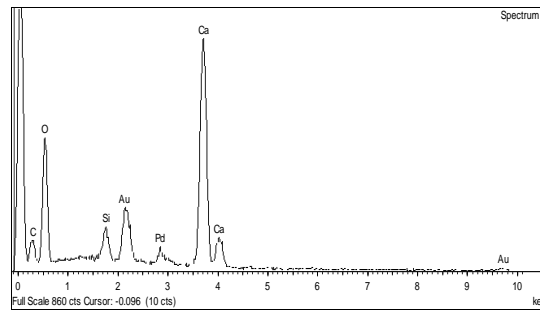


Figura 72 – Espectro EDS de CaO-SiO₂ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT5), antes da reação.

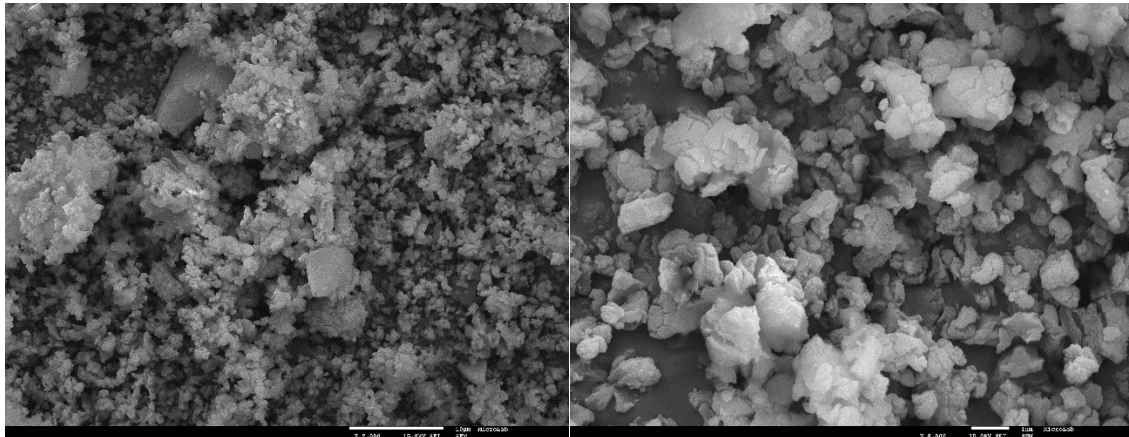


Figura 73 – Micrografias SEM de CaO-SiO₂ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT5), antes da reação.

A Figura 75 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície do catalisador CaO-SiO₂ (50:50) (CAT6) com calcinação a 550 °C, enquanto que a Figura 74 apresenta o correspondente espectro de difração de elétrons, por EDS.

Na Figura 75, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

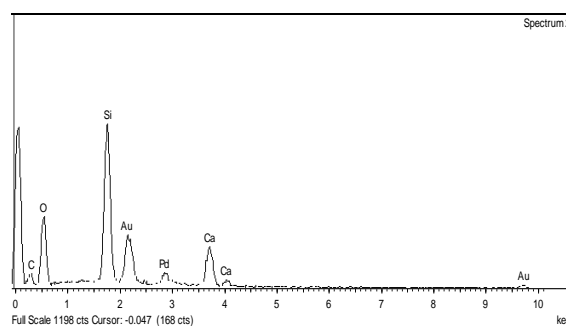


Figura 74 – Espectro EDS de CaO-SiO₂ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), antes da reação.

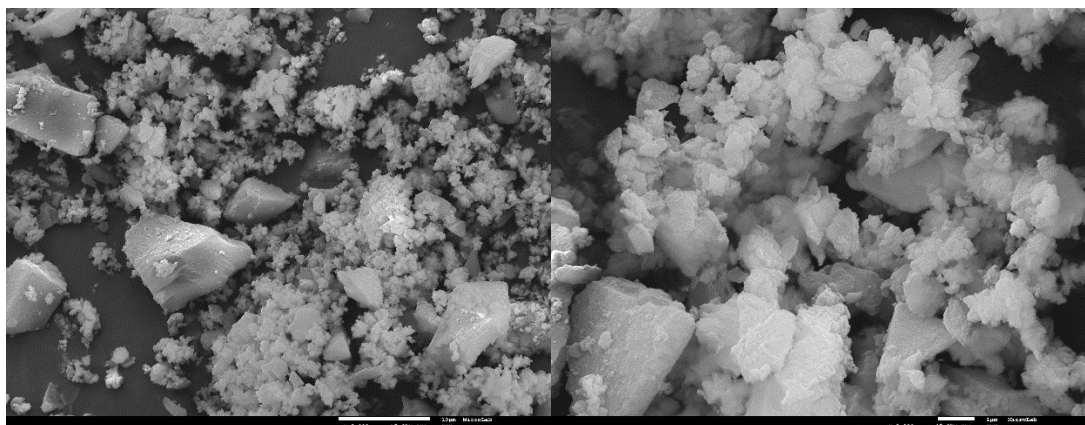


Figura 75 – Micrografias SEM de CaO-SiO_2 (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), antes da reação.

A Figura 76 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície do catalisador CaO-SiO_2 (50:50) (CAT6) com calcinação a 550 °C após 1º ciclo catalítico, enquanto que a Figura 77 apresenta os espectros de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 76, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

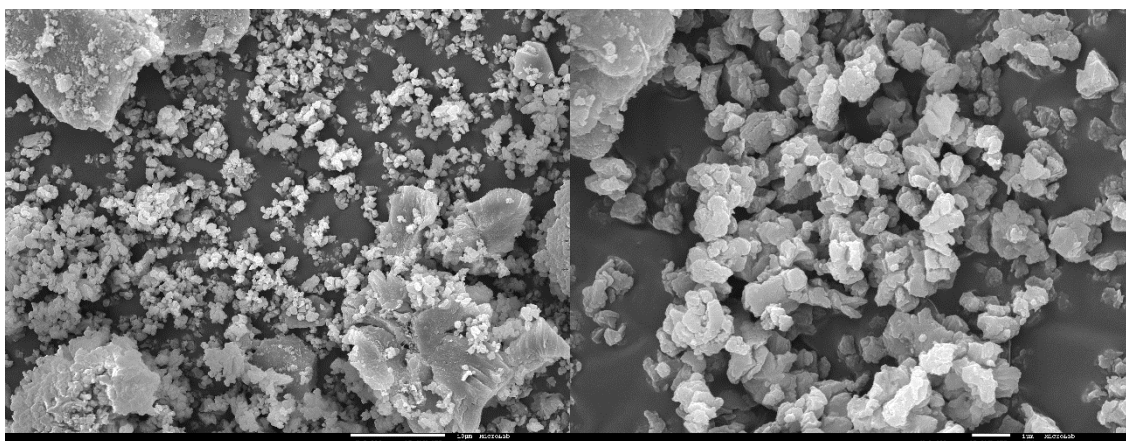


Figura 76 – Micrografias SEM de CaO-SiO_2 (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), após 1º ciclo catalítico.

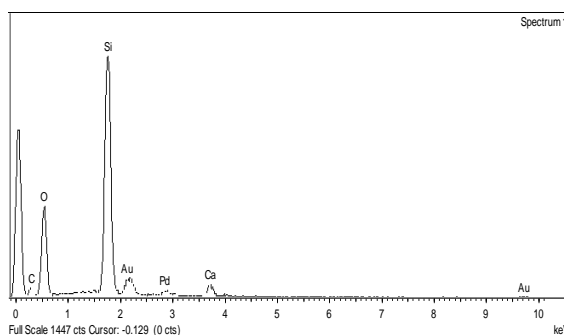


Figura 77 – Espectro EDS de CaO-SiO_2 (50:50), calcinado a 550 °C (CAT6), após 1º ciclo catalítico.

Tabela 15 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO-SiO₂.

CaO-SiO ₂ (95:5), calcinação 550 °C Antes da Reação		CaO-SiO ₂ (50:50), calcinação 550 °C Antes da Reação		CaO-SiO ₂ (50:50), calcinação 550 °C Após Reação	
Elemento	Ponto	Elemento	Ponto	Elemento	Ponto
	1		1		1
	%Atómica		%Atómica		%Atómica
C	7,50	C	17,68	C	8,86
O	71,36	O	57,24	O	59,54
Ca	19,21	Ca	6,55	Ca	2,02
Si	1,93	Si	18,54	Si	29,58

As micrografias do CaO-SiO₂ calcinadas a 550 °C antes da reação (Figura 75) mostram a presença de estruturas irregulares de Ca(OH)₂ e CaO, o que está de acordo com o observado por DRX. Esta observação vem reforçar o que já foi dito anteriormente, sobre a diferença estrutural dos catalisadores de CaO, observada aos 550 °C e aos 850 °C, isto é, neste intervalo de temperatura, ocorreu a desidratação parcial do hidróxido a óxido de cálcio. No entanto, esta estrutura é alterada durante a reação de transesterificação. De facto, na Figura 76, visualiza-se que a amostra calcinada a 550 °C, após reação, já apresenta estruturas amorfas na sua superfície, provavelmente devidas à formação de Digliceróxido de Cálcio (Kouzu et. al, 2010).

3.3.3. Catalisador CaO-Al₂O₃

No caso dos catalisadores de CaO suportados com Al₂O₃, foram analisados por SEM, os catalisadores CaO-Al₂O₃ (95:5) (CAT7) (Figuras 78 e 79) e CaO-Al₂O₃ (50:50) (CAT8) (Figuras 80 a 83).

A Figura 78 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície catalítica do CaO-Al₂O₃ (95-5(%)) com calcinação a 550 °C, enquanto que a Figura 79 apresenta os espectros de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador.

Na Figura 78, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.



Figura 78 – Espectro EDS de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT7), antes da reação.

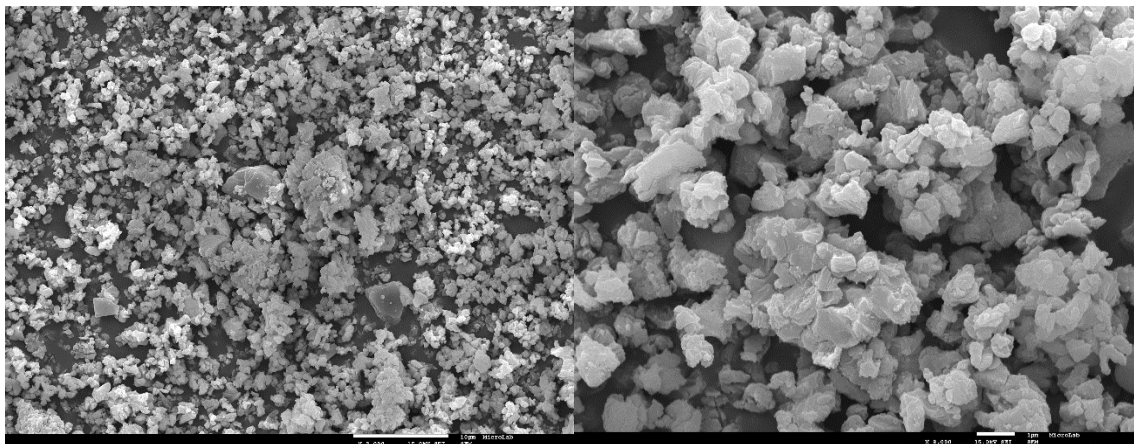


Figura 79 – Micrografias SEM de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (95:5), calcinado a 550 °C (CAT7), antes da reação.

A Figura 80 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície catalítica do $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50) (CAT8) com calcinação a 550 °C, enquanto que a Figura 81 apresenta os espectros de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador. Por sua vez, a Figura 82 apresenta imagens obtidas por SEM da superfície catalítica do $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50) (CAT8) com calcinação a 550 °C após 1º ciclo catalítico, enquanto que a Figura 83 apresenta os espectros de difração de elétrons, por EDS, para este catalisador. Na Figura 80, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

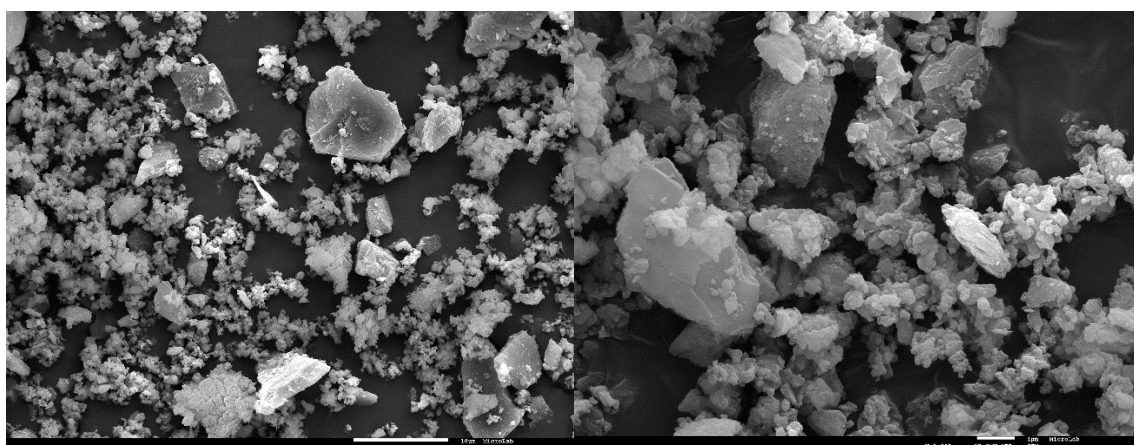


Figura 80 – Micrografias SEM de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50), calcinado a 550 °C (CAT8), antes da reação.

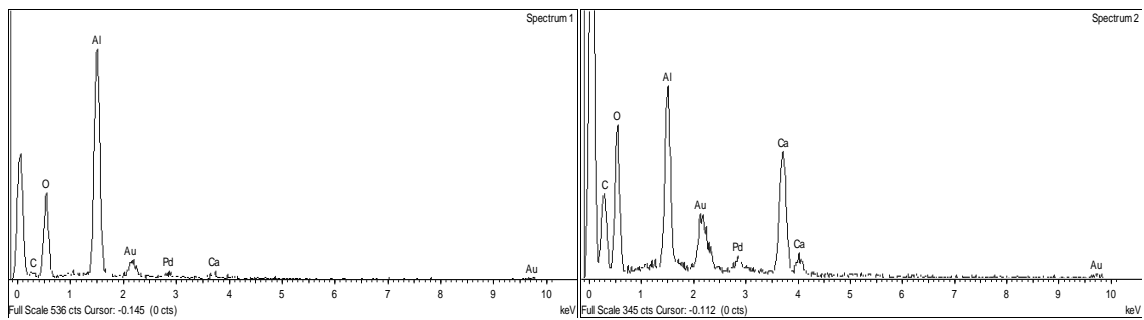


Figura 81 – Espectro EDS de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50-50), calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (CAT8), antes da reação.

Na Figura 83, à esquerda a imagem tem x2000 de ampliação e à direita x8000.

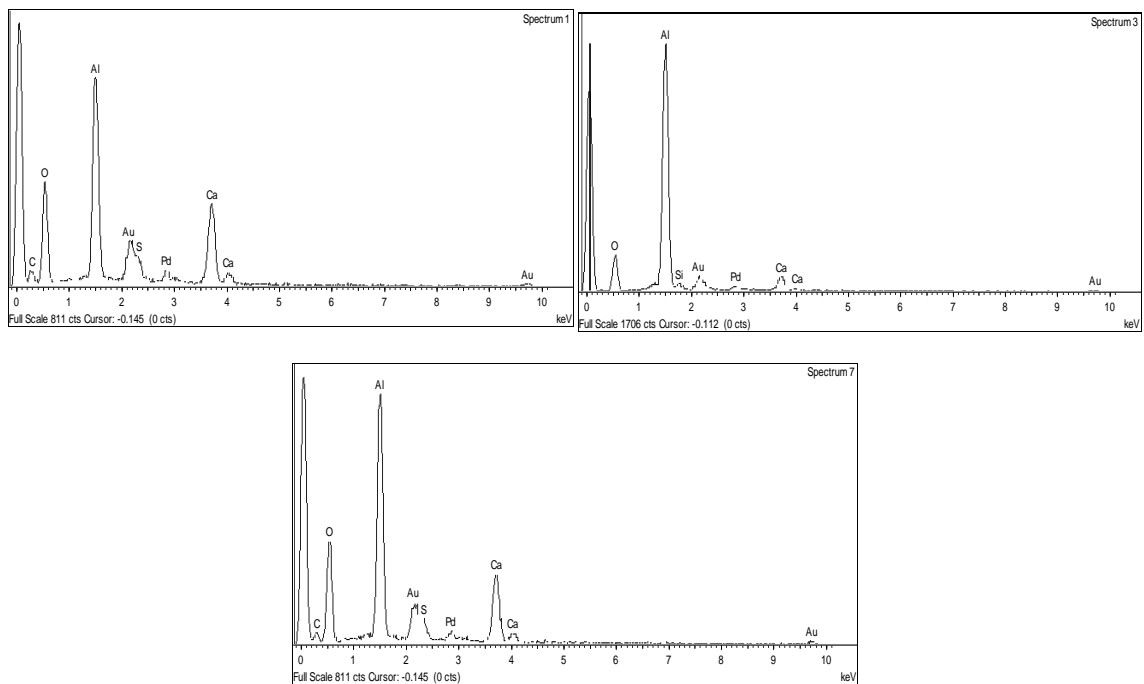


Figura 82 – Espectro EDS de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50), calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (CAT8), após 1º ciclo catalítico.

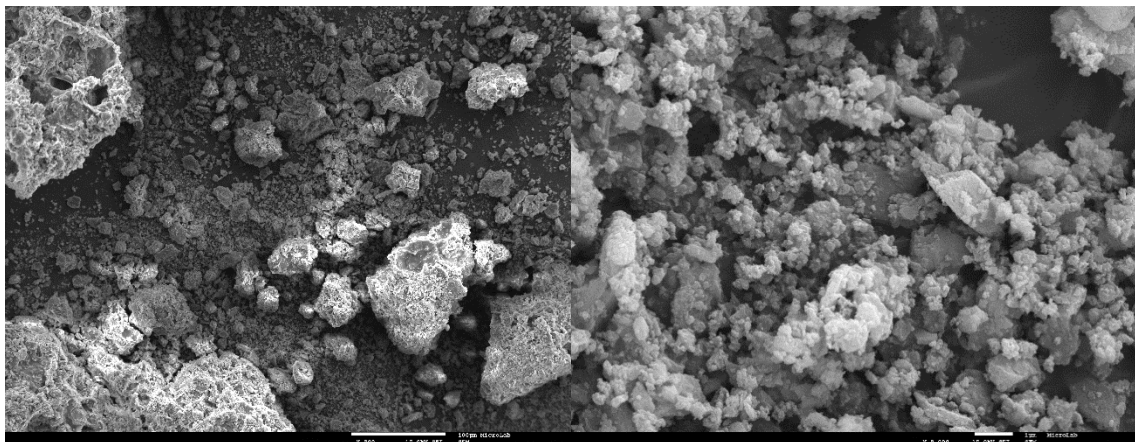


Figura 83 – Micrografias SEM de $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ (50:50), calcinado a $550\text{ }^\circ\text{C}$ (CAT8), após 1º ciclo catalítico.

Das micrografias e dos espectros EDS apresentados nas Figuras anteriores, observam-se vários cristais depositados sobre as superfícies do catalisador, maioritariamente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Na amostra pós-reacional, observam-se algumas estruturas amorfas, similares ao que se tinha observado no óxido de cálcio e nos catalisadores suportados com SiO_2 , após reação. Estas estruturas podem resultar da deposição de óleo sobre a superfície catalítica ou, eventualmente, da interação do glicerol formado na reação de transesterificação, com a superfície catalítica de CaO , originando digliceróxido de cálcio. A deposição deste digliceróxido em superfícies de CaO está documentada na literatura consultada (Kouzu et. al., 2010).

Tabela 16 – Percentagens atómicas obtidas por EDS para o CaO-SiO_2 .

CaO-Al ₂ O ₃ (95:5), calcinação 550 °C Antes da Reação			CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinação 550 °C Antes da Reação			CaO-Al ₂ O ₃ (50:50), calcinação 550 °C Após Reação			
Elemento	Ponto		Elemento	Ponto		Elemento	Ponto		
	1	2		1	2		1	2	3
	%Atómica			%Atómica			%Atómica		
C	21,95	18,15	C	2,81	29,48	C	7,52	-	4,58
O	44,45	52,82	O	58,83	53,06	O	61,09	45,58	61,28
Ca	6,65	20,93	Ca	0,99	8,66	Ca	10,09	4,56	8,72
Al	24,90	3,03	Al	37,37	8,80	Al	17,63	48,04	21,69
Si	2,05	-	-	-	-	Si	1,99	-	2,05

As tabelas 14, 15 e 16 anteriormente apresentadas são uma compilação das percentagens atómicas calculadas pela difração de elétrons (E.D.S.), para os vários catalisadores com base em CaO . Verifica-se que a distribuição dos cristais não é uniforme em toda a superfície catalítica, uma vez que, a quantidade dos mesmos varia em diversos pontos.

O aumento da temperatura de calcinação mostra, por comparação das correspondentes micrografias, aquilo que, no geral, já se tinha observado nas amostras catalíticas estudadas anteriormente, que resulta numa diminuição de zonas superficiais com contornos irregulares, típicos da sobreposição de cristais de óxido de cálcio com hidróxido de cálcio.

Como já foi referido anteriormente, o aumento da temperatura de calcinação promove a gradual conversão termoquímica do referido hidróxido no correspondente óxido de cálcio, por comparação com os respetivos difratogramas DRX. De referir ainda que, um aumento acentuado para elevadas temperaturas ($T > 850^\circ\text{C}$) conduz à

sinterização dos catalisadores, como acontece na larga maioria dos catalisadores, quando sujeito a temperaturas demasiadamente elevadas (Ramôa Ribeiro, 2007).

Mais uma vez observam-se, nas amostras pós-reação, zonas de carácter amorfo, as quais, conduzem, à deposição superficial de compostos orgânicos, nomeadamente, algum óleo e, porventura, algum digliceróxido de cálcio, tal como referido anteriormente e, provado por Kouzu et. al. (2010). Este facto foi também comprovado experimentalmente, por visualização dos espectros de FTIR-ATR.

Como seria de esperar, por visualização das Figuras 75 e 80, quanto maior a percentagem de suporte no CaO, melhor se visualiza a presença de pequenos aglomerados na superfície catalítica, nas amostras calcinadas a 550 °C. No entanto, essa mesma distribuição por toda a superfície catalítica, não se processou de forma homogénea. É possível de concluir que, essa mesma distribuição foi heterogénea ao longo da superfície do catalisador, o que é confirmado pela análise EDS, representada nas tabelas 15 e 16, onde os valores de %Atómica, na maior parte das amostras analisadas, são muito díspares entre si. Tal facto não seria esperado, dado que as amostras foram preparadas por *Ball Milling*, a qual conduz, geralmente, a uma distribuição uniforme. Provavelmente, as condições de operação no moinho de bolas não potenciaram que tal distribuição homogénea acontecesse, no tempo decorrido.

Por outro lado, analisando as percentagens atómicas das amostras calcinadas, antes e após recção, em algumas amostras é possível concluir que tenha ocorrido lixiviação, visto que ainda se observam valores baixos de alguns elementos, na superfície catalítica após recção.

3.4. Análise Granulométrica por Dispersão de Raios Laser

Esta técnica de caracterização consiste em efetuar uma análise granulométrica das amostras sólidas, isto é, traça o perfil percentual da variação da área superficial, ou da variação do volume das partículas de catalisador, ou ainda, da variação do n.º de partículas, em função da gama de variação dos seus diâmetros.

Desta análise granulométrica obtém-se diversa informação, como, por exemplo, a percentagem de partículas finas, médias e grossas, no total da massa de amostra analisada, bem como, determinar a área superficial média dessas mesmas partículas e, o Diâmetro de Sauter (D[3;2]). Este parâmetro está relacionado com a “disponibilidade” das partículas de um determinado sólido para ocorrerem fenómenos de transferência

de massa, nomeadamente, como catalisador de uma determinada reação química (Malvern Instruments, 2000). Permite ainda, por comparação da curva granulométrica do catalisador, antes e após reação, perceber se ocorreu lixiviação (solubilização de partículas no meio reacional) e, em caso positivo, qual a granulometria das mesmas.

Para esta técnica foram caracterizadas diversas amostras catalíticas, a saber:

- CaO, não calcinado e calcinado (antes e após reação);

Como neste trabalho os sólidos vão ser utilizados em processos de catálise heterogénea, que vão envolver reação à sua superfície, serão apresentadas unicamente as curvas de distribuição granulométrica em superfície, a área superficial média e, o diâmetro de Sauter, que é um diâmetro superficial médio (Malvern Instruments, 2000).

3.4.1. Catalisador CaO

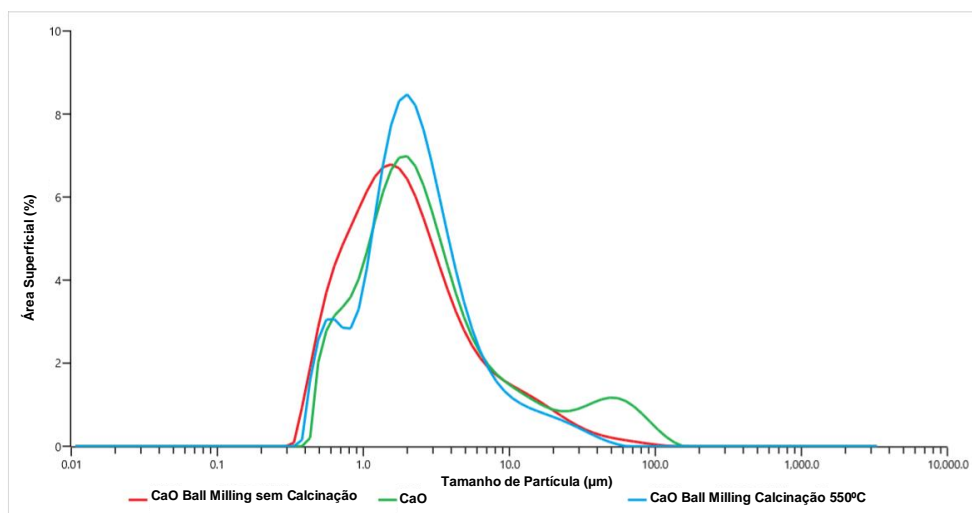


Figura 84 – Curvas granulométricas de variação de área superficial, obtidas para CaO, em função do *Ball Milling* e calcinação.

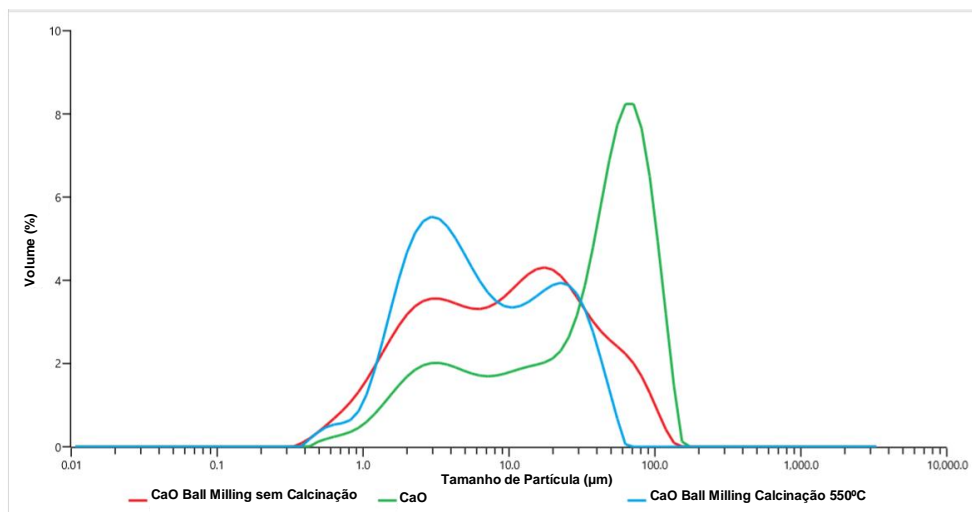


Figura 85 – Curvas granulométricas de variação de volume, obtidas para CaO, em função do *Ball Milling* e calcinação.

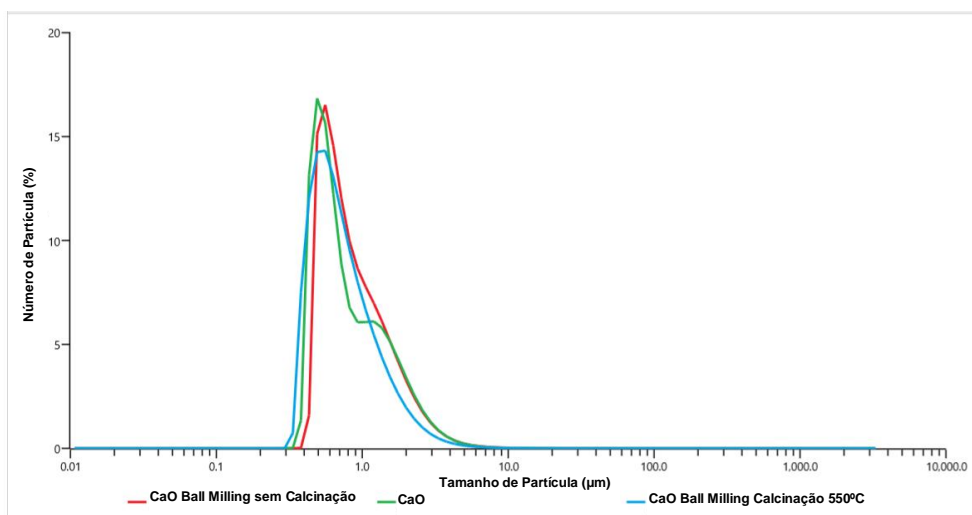


Figura 86 – Curvas granulométricas de variação de número de partículas, obtidas para CaO, em função do *Ball Milling* e calcinação.

As Figuras 84, 85 e 86 apresentam as curvas granulométricas para o catalisador CaO, com e sem calcinação e com e sem *Ball Milling*, enquanto que, as Figuras 87, 88 e 89 reportam às curvas granulométricas das amostras de CaO, antes e após reação de transesterificação, respetivamente, em termos de variação da área superficial, volume e n.º de partículas.

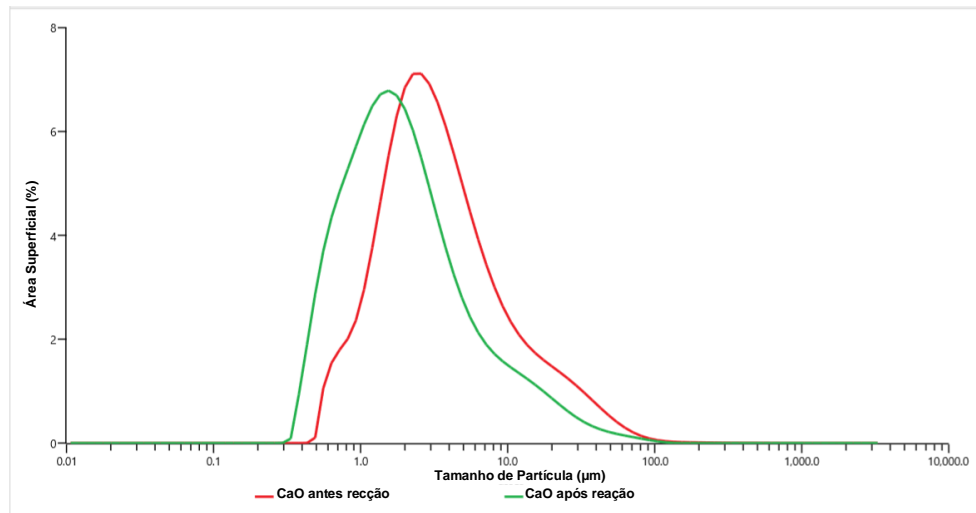


Figura 87 – Curvas granulométricas de variação de área superficial, obtidas para CaO, antes e após reação.

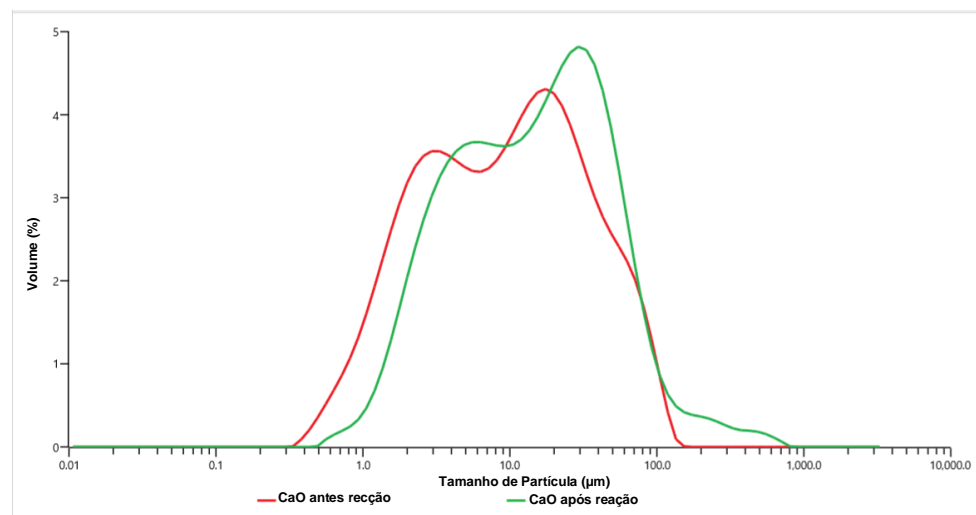


Figura 88 – Curvas granulométricas de variação de volume, obtidas para CaO, antes e após reação.

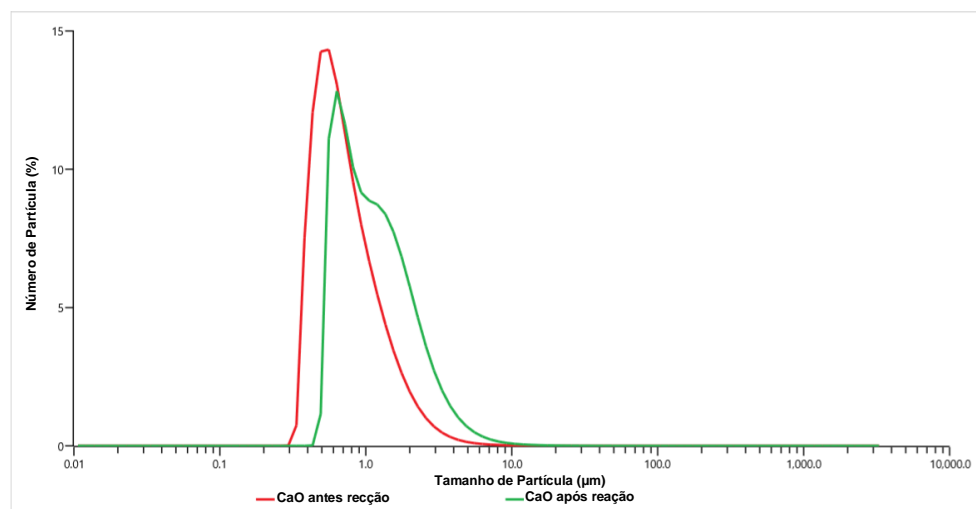


Figura 89 – Curvas granulométricas de variação de número de partículas, obtidas para CaO, antes e após reação.

Tabela 17 – Dados obtidos na análise granulométrica efetuada, para o catalisador CaO.

Catalisador	D [3,2] (μm)	Área superficial (m^2/Kg)
CaO	8,26	726,4
CaO <i>Ball Milling</i>	4,07	1475
CaO <i>Ball Milling</i> Calcinação 550 °C	2,16	2775
CaO Após Reação	6,70	894,9

A Figura 84 e a tabela 17 mostram que a amostra não calcinada apresenta um diâmetro médio de Sauter superior ao da amostra calcinada a 550 °C. Esta redução do diâmetro, com a calcinação, com o conseqüente aumento da área superficial, pode ser explicada pela libertação da água adsorvida à superfície do CaO e, pelas reações químicas que ocorreram durante o processo de calcinação, anteriormente referidas.

Através desta análise foi possível confirmar que para o catalisador de CaO, o tamanho da partícula era de aproximadamente 2 μm , não se tendo conseguido atingir a escala nanométrica através da técnica de Ball Milling.

Nenhum estudo foi encontrado relatando o uso da técnica de Ball Milling na preparação de nanocatalisadores de CaO, e até mesmo, por outros métodos são poucos os estudos envolvendo CaO nanoestruturados.

Em 2010, Yoosuk *et al.* desenvolveram CaO nanoestruturado através do método de hidratação-desidratação. O uso deste catalisador na produção de biodiesel usando óleo de palma permitiu obter 95,7% de FAME, com 7% catalisador (em peso), uma razão molar metanol:óleo de 15, uma temperatura de reação de 60 °C e um tempo de reação de 45 min (Yoosuk *et al.*, 2010).

Dois anos mais tarde, Isahak *et al.*, desenvolveram CaO nanoestruturado através do método de decomposição térmica. O uso deste catalisador na produção de biodiesel usando óleo de palma permitiu obter 94% de FAME, com 2,5% catalisador (em peso), uma razão molar metanol:óleo de 15, uma temperatura de reação de 65 °C e um tempo de reação de 150 min (Marinković *et al.*, 2016).

No ano seguinte, Zaho *et al.* produziram biodiesel através do óleo de canola, usando um nanocatalisador de óxido de cálcio comercial. A reação de transesterificação foi efetuada a 65 °C, obtendo-se 99,85% de rendimento de biodiesel às 2 h quando se utilizou 3% em peso do catalisador nano CaO com razão molar metanol:óleo de 9 (Zaho *et al.*, 2013).

Mais recentemente, Reddy *et al.* desenvolveram um nanocatalisador de CaO altamente ativo com diâmetro e área superficial de 66 ± 3 nm e $90,61$ m²/g, respetivamente, que foi sintetizado a partir de conchas por meio de uma técnica de calcinação-hidratação-desidratação. O desempenho da catálise do nano-CaO foi verificada na reação de transesterificação usando óleo bruto de *Jatropha*, tendo como condições operatórias 0,02% de catalisador (em peso), 133 min de tempo de reação e uma razão molar metanol:óleo de 5. Assim foi possível obter uma %FAME de 98,54% (Reddy *et al.*, 2016).

Relativamente, ao desenvolvimento de catalisadores de CaO suportados, Kumar and Ali, desenvolveram pelo método de impregnação dois nanocatalisadores suportados, o Zn/CaO e o K/CaO, obtendo %FAME>98 e usando reduzidos tempos de reação (Marinković *et al.*, 2016).

Avaliando os resultados de %FAME obtidos nestes três estudos e comparando com os resultados obtidos no presente trabalho, pode-se verificar que os resultados foram similares. No entanto, verifica-se que usando o nanocatalisador de CaO, os tempos de reação necessários para obter altos valores de %FAME são muito mais reduzidos, bem como a quantidade de catalisador e a razão molar metanol:óleo são menores.

A possível causa para não se ter conseguido preparar nanocatalisadores de CaO através da técnica de Ball Milling deve-se à dureza deste composto. O CaO tem uma dureza próxima da calcite (CaCO₃), ou seja, de aproximadamente 3 na escala de Mohs.

Segundo um estudo feito ao carbonato de cálcio, realizado no mesmo equipamento usado no desenvolvimento deste trabalho, o tamanho de partícula atingido foi de aproximadamente 1µm (Retsch Report No.: 10549). Este estudo confirma os resultados de tamanho de partícula obtidos.

3.5. Caracterização Textural com recurso a Isotérmicas de Adsorção/Desorção (Isotérmicas B.E.T. e B.J.H.)

O traçado das isotérmicas de adsorção B.E.T. e de adsorção B.J.H., permitem determinar a área específica dos catalisadores estudados, bem como, o seu volume poroso e distribuição porosa (Ramôa Ribeiro, 2007).

Neste trabalho, foram traçadas, isotérmicas para os catalisadores CaO, CaO-SiO₂ e CaO-Al₂O₃.

3.5.1. Catalisador CaO

A figura 90 apresenta as isotérmicas de adsorção e desorção, nas condições experimentais anteriormente referidas.

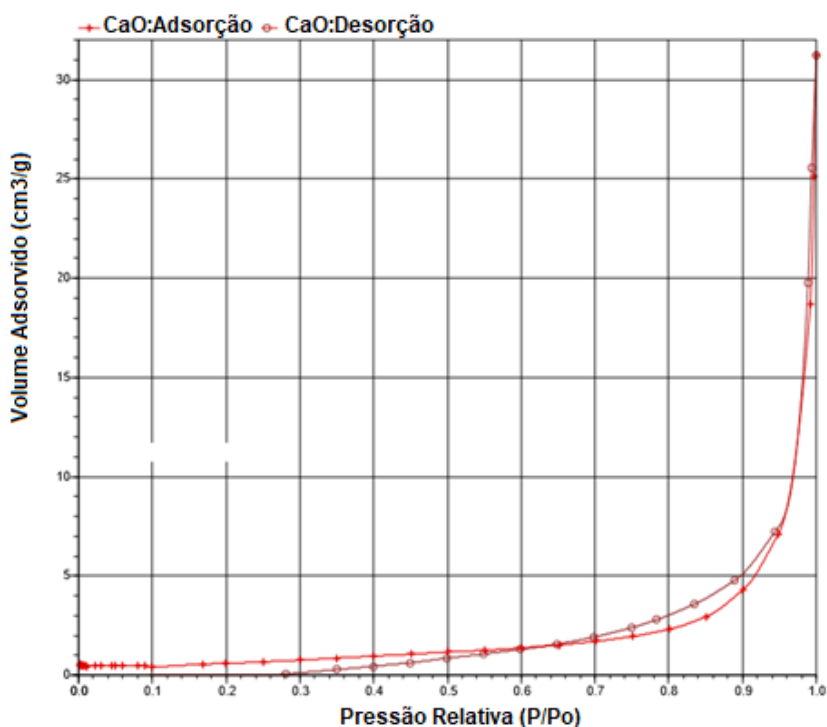


Figura 90 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador CaO

A tabela 18 mostra os parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO e área superficial específica obtida pelo método B.E.T.

Tabela 18 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO

	Catalisador CaO
Slope (g/cm³)	1,318474
Y-intercept (g/cm³)	0,169182
C	8,793223
Qm (cm³/g)	0,6722
Área Superficial Específica B.E.T. (m²/g)	2,9258

A figura 91 apresenta a linearização da curva de adsorção do gráfico da figura 90, na zona de P/P_0 compreendida entre os valores de 0.05 e 0.65, para determinação da área específica do sólido pelo método B.E.T.

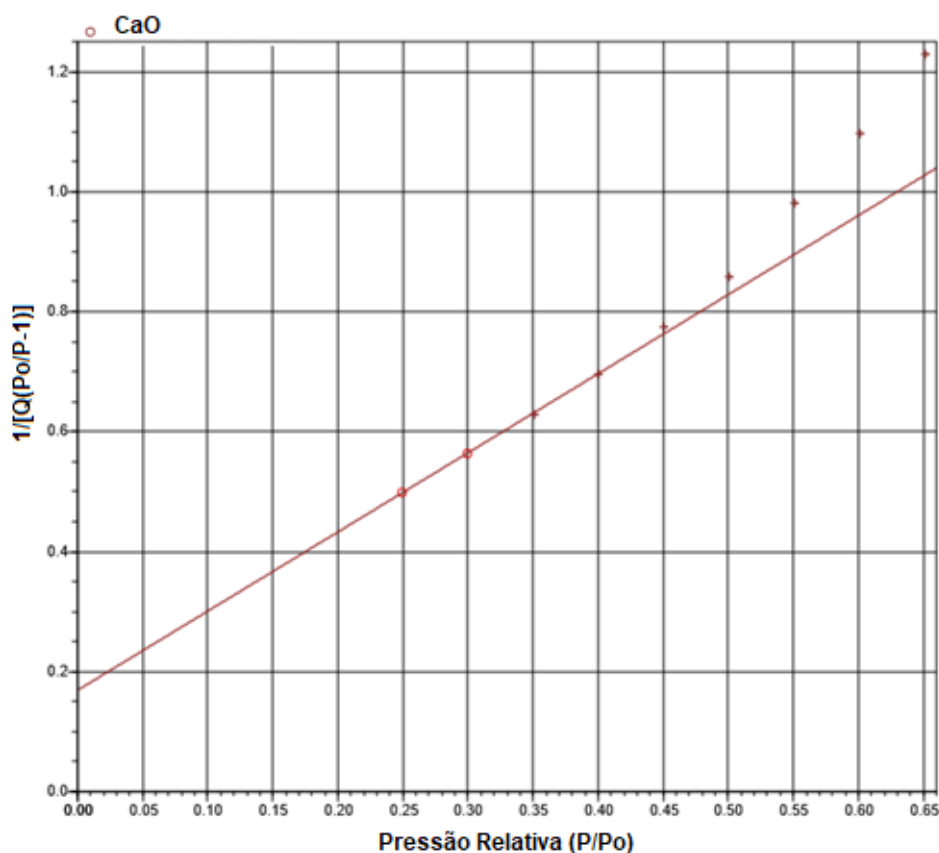


Figura 91 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO

A tabela 19 mostra os resultados de volume e tamanho de poro obtidos através do método de B.J.H. para o catalisador CaO.

Tabela 19 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO

	Catalisador CaO
Volume poroso acumulado (cm³/g)	0,0341355
Tamanho médio de poro (Å)	276,629

A figura 92 apresenta a isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.J.H., para cálculo do volume poroso acumulado e do tamanho médio de poro.

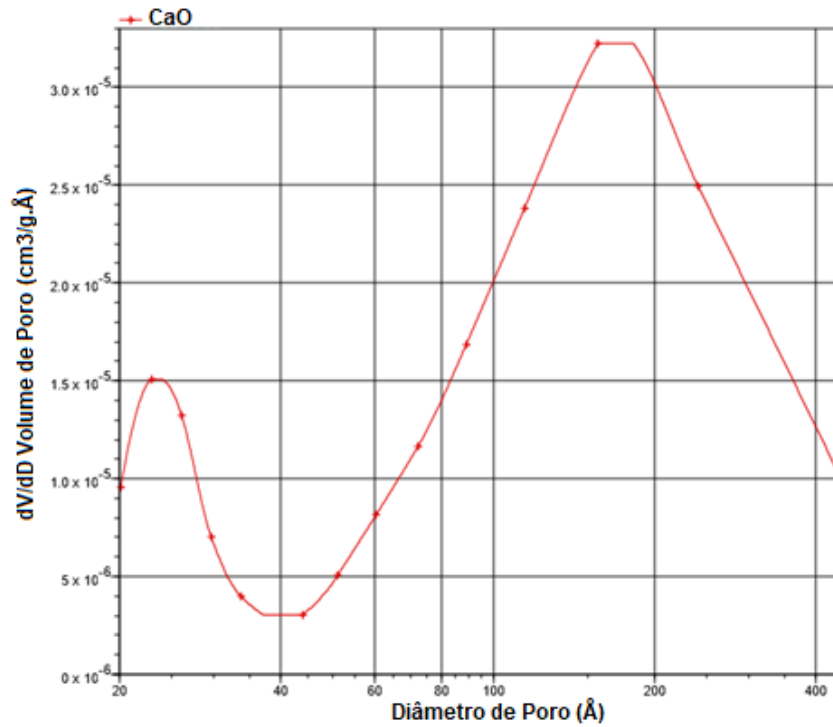


Figura 92 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO

3.5.2. Catalisador CaO-SiO₂

A figura 93 apresenta as isotérmicas de adsorção e desorção, nas condições experimentais anteriormente referidas.

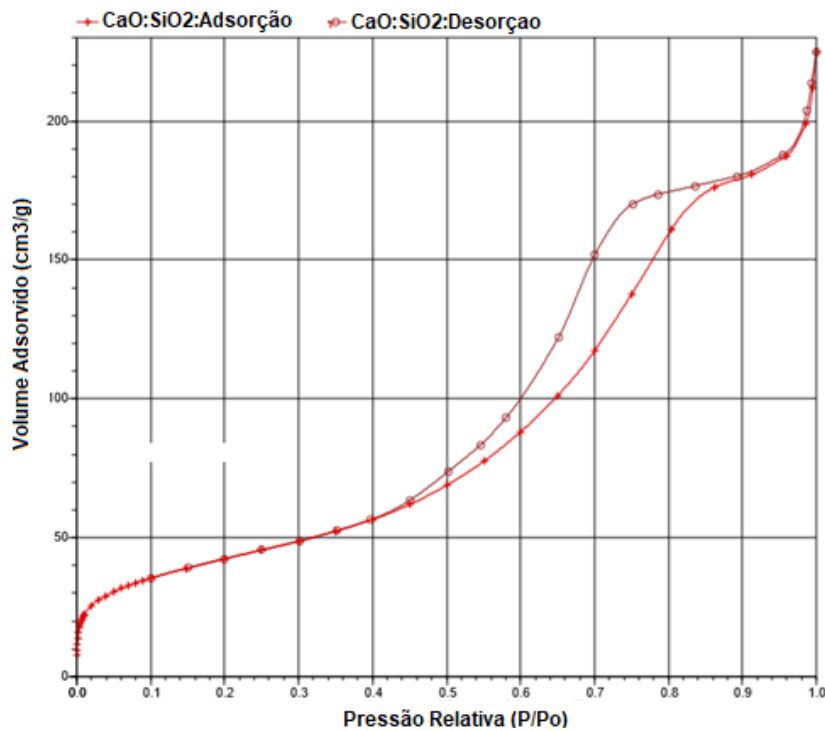


Figura 93 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador CaO:SiO₂

A tabela 20 mostra os parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:SiO₂ e área superficial específica obtida pelo método B.E.T..

Tabela 20 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:SiO₂

	Catalisador CaO:SiO ₂
Slope (g/cm³)	0,027875±0,000060
Y-intercept (g/cm³)	0,000341±0,000008
C	82,857917
Qm (cm³/g)	35,4415
Área Superficial Específica B.E.T. (m²/g)	154,2619±0,3337

A figura 94 apresenta a linearização da curva de adsorção do gráfico da figura 93, na zona de P/P₀ compreendida entre os valores de 0.05 e 0.25, para determinação da área específica do sólido pelo método B.E.T.

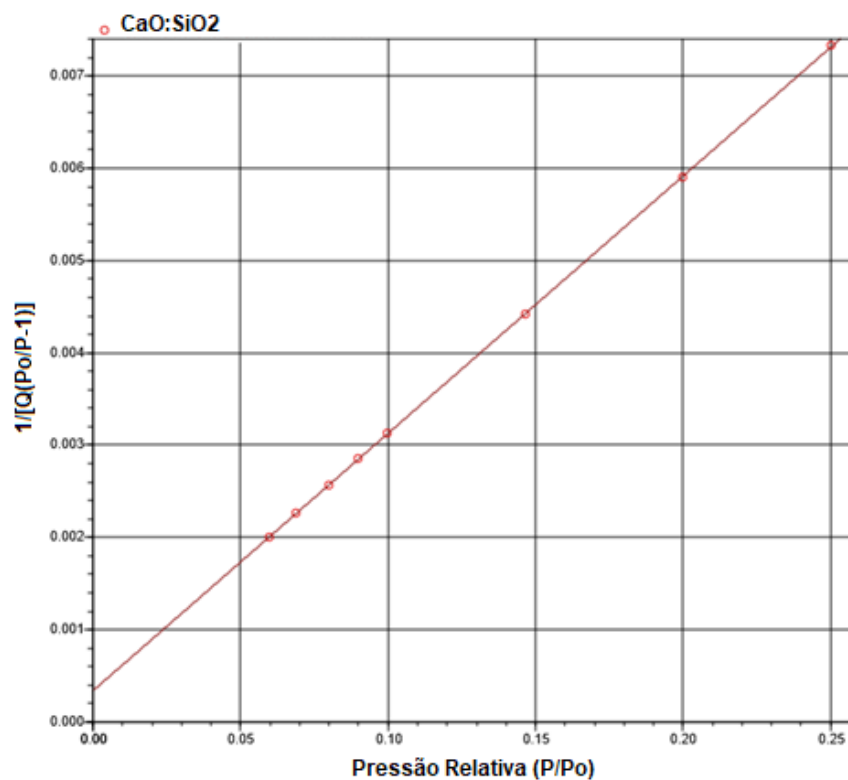


Figura 94 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:SiO₂

A tabela 21 mostra os resultados de volume e tamanho de poro obtidos através do método de B.J.H. para o catalisador CaO:SiO₂.

Tabela 21 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO:SiO₂

	Catalisador CaO:SiO ₂
Volume poroso acumulado (cm ³ /g)	0,33341
Tamanho médio de poro (Å)	69,245

A figura 95 apresenta a isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.J.H., para cálculo do volume poroso acumulado e do tamanho médio de poro.

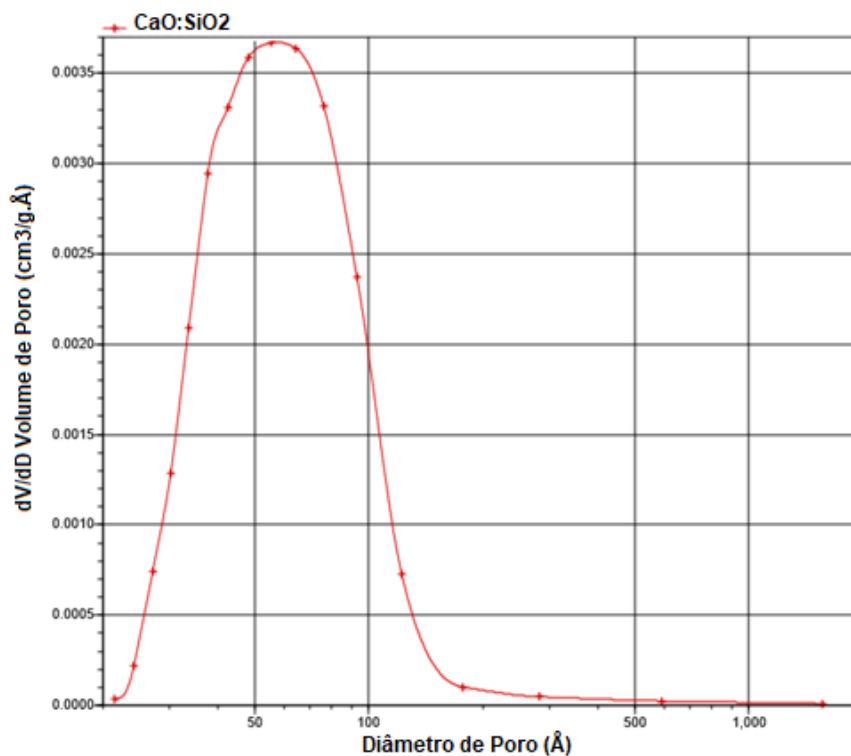


Figura 95 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO:SiO₂

3.5.3. Catalisador CaO-Al₂O₃

A figura 96 apresenta as isotérmicas de adsorção e desorção, nas condições experimentais anteriormente referidas.

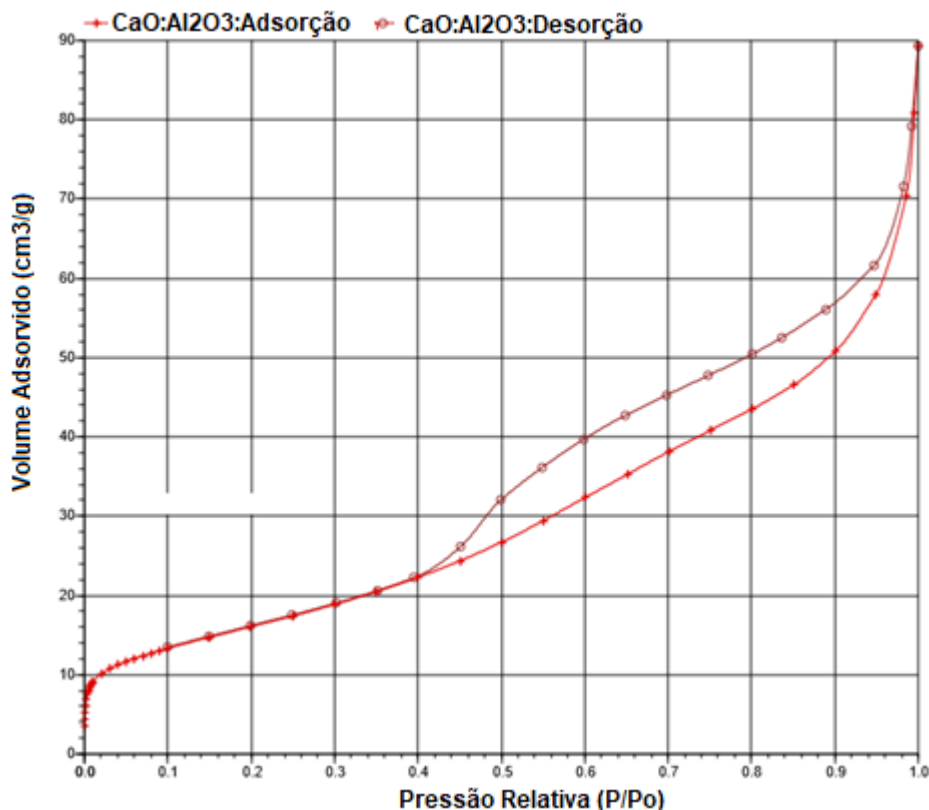


Figura 96 – Isotérmicas de adsorção e desorção para o catalisador $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$

A tabela 22 mostra os parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$ e área superficial específica obtida pelo método B.E.T..

Tabela 22 – Parâmetros referentes à linearização da curva de adsorção para o catalisador $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$

	Catalisador $\text{CaO:Al}_2\text{O}_3$
Slope (g/cm^3)	0,072331±0,000238
Y-intercept (g/cm^3)	0,001047±0,000039
C	70,081855
Qm (cm^3/g)	13,6281
Área Superficial Específica B.E.T. (m^2/g)	59,3174±0,1951

A figura 97 apresenta a linearização da curva de adsorção do gráfico da figura 96, na zona de P/P_0 compreendida entre os valores de 0.05 e 0.40, para determinação da área específica do sólido pelo método B.E.T.

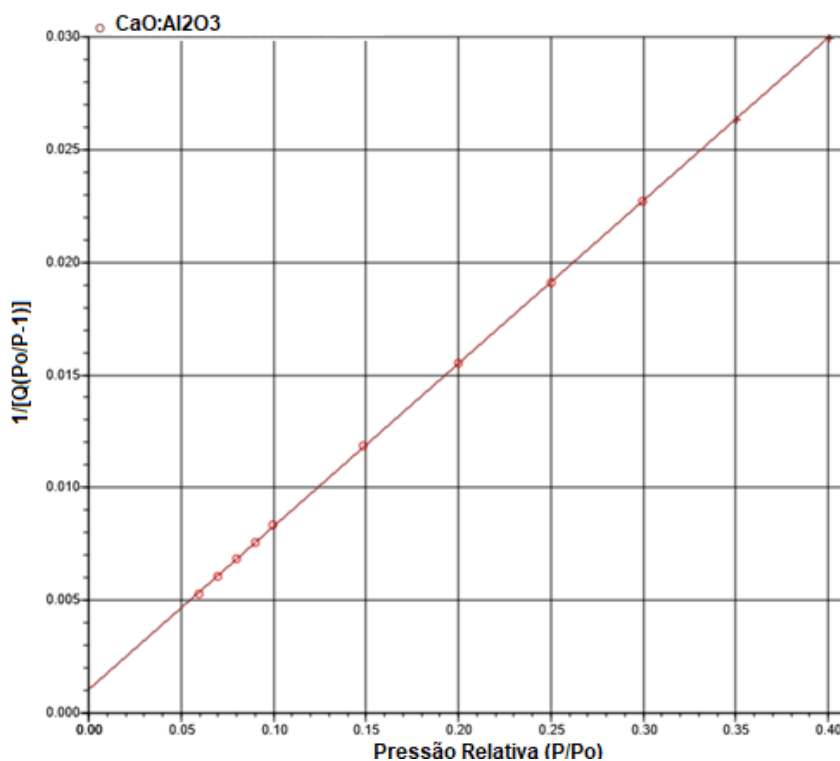


Figura 97 – Linearização da curva de adsorção para o catalisador CaO:Al₂O₃

A tabela 23 mostra os resultados de volume e tamanho de poro obtidos através do método de B.J.H. para o catalisador CaO:Al₂O₃.

Tabela 23 – Resultados de volume e tamanho de poro determinados pelo método de B.J.H. para o catalisador CaO:Al₂O₃

Catalisador CaO:Al₂O₃	
Volume poroso acumulado (cm³/g)	0,1184875
Tamanho médio de poro (Å)	67,493

A figura 98 apresenta a isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.J.H., para cálculo do volume poroso acumulado e do tamanho médio de poro.

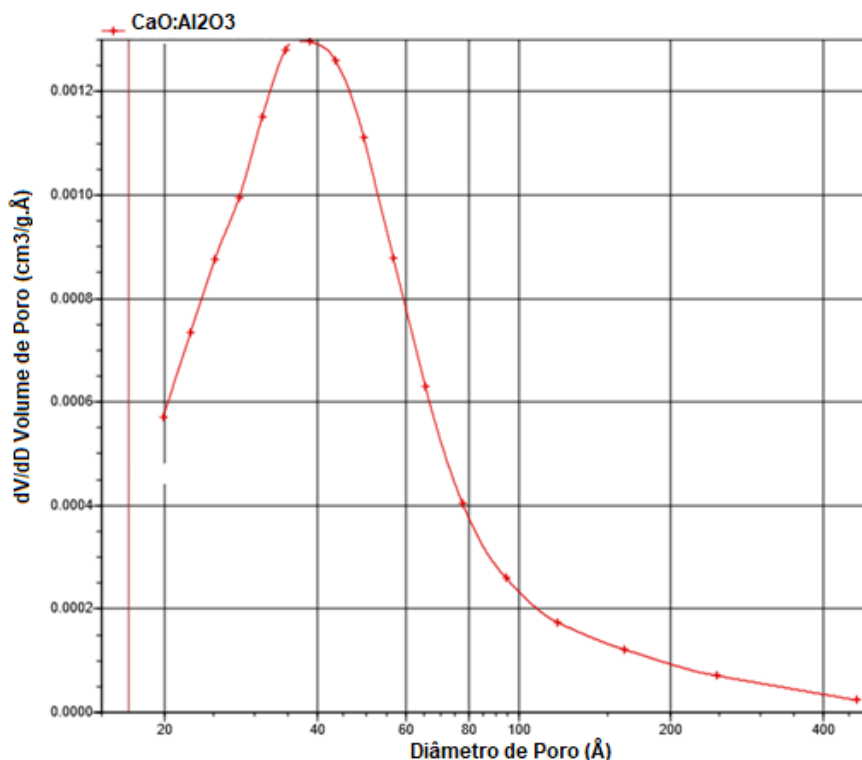


Figura 98 – Isotérmica de adsorção adaptada para o modelo B.H.J. para o catalisador CaO:Al₂O₃

Analisando as isotérmicas de adsorção/desorção, apresentadas nas figuras anteriores, referentes aos catalisadores CaO, CaO:SiO₂ e CaO:Al₂O₃, verifica-se a existência de isotérmica Tipo III para o CaO e isotérmicas Tipo II para o CaO:SiO₂ e CaO:Al₂O₃, características de adsorção em multicamada e atribuída a sólidos macroporosos ou sólidos não porosos (poros com diâmetro a tender para “infinito”) (Ramôa Ribeiro, 2007; Deshmane *et al.*, 2013; Reyerer *et al.*, 2014).

Através da análise das figuras 90, 93 e 96, é possível prever a existência de mesoporos, em quantidade reduzida, devido à existência de um pequeno anel de histerese entre as curvas de adsorção e desorção, característico de sólidos com este tipo de poros. Esse anel de histerese, foi verificado nas isotérmicas dos catalisadores de CaO, bem como nos catalisadores CaO:SiO₂ e CaO:Al₂O₃ (Baláz et al. 2015).

A afirmação referente à existência de alguns mesoporos, pode ser fundamentada pela determinação do diâmetro médio de poro. A determinação desse diâmetro médio de poro (D_p), apresentada nas tabelas 19, 21 e 23, pertence, para todos os catalisadores estudados, ao intervalo correspondente aos mesoporos (20 Å ≤ D_p ≤ 500 Å), de acordo com a classificação adotada pela I.U.P.A.C., embora, existam microporos (maioritariamente no CaO:SiO₂) e macroporos (maioritariamente no CaO).

Ainda nas figuras 90, 93 e 96, observa-se que, para elevados valores de P/P_0 , ocorre um aumento acentuado do volume de azoto adsorvido, a que corresponde a formação de uma nova camada de adsorção, típica em adsorções multicamada, característica do tipo de adsorção física, causada por Forças de Van der Waals (Teixeira et. al., 2001). Por se tratar de adsorção em multicamada, aplica-se o modelo de B.E.T. para a determinação da área específica do catalisador. Os microporos correspondem a elevados valores de área específica (A_{BET}), enquanto que os macroporos corresponde a baixos valores de (A_{BET}) (Teixeira et. al., 2001). Segundo as tabelas 18, 20 e 22, os catalisadores estudados correspondem a macroporos.

Vujicic et. al. (2010) apresentaram o valor de $4,6 \text{ m}^2/\text{g}$, para o CaO calcinado a 500°C , o que comprova os resultados obtidos neste trabalho.

A área de superfície BET desempenha um papel crucial na atividade catalítica de catalisadores heterogéneos. Uma grande área de superfície facilita o acesso das moléculas dos compostos a locais básicos na superfície e nos poros do catalisador. A área específica BET do catalisador de CaO foi muito baixa, levando a concluir que a reação ocorreu, maioritariamente à superfície deste óxido, de natureza macroporosa. Consequentemente, tal fato leva a uma desativação deste catalisador devido à obstrução dos poros pelas moléculas do óleo, tal como foi observado nos testes de estabilidade catalítica.

Os resultados revelam que o CaO é um composto denso devido à sua área de superfície muito baixa e volume de poros muito alta, que deve torná-lo ativo para a reação de transesterificação (Khemthong *et al.*, 2012 e Miladinović *et al.*, 2014).

Relativamente aos catalisadores de $\text{CaO}:\text{SiO}_2$ e $\text{CaO}:\text{Al}_2\text{O}_3$, os valores de área específica obtidos pelo modelo BET, levam a concluir da existência de sólidos de natureza microporosa, com alguma mesoporosidade, sendo que, a maior área específica obtida se refere ao catalisador de $\text{CaO}:\text{SiO}_2$, com maior microporosidade.

De seguida, serão apresentados os resultados experimentais referentes aos vários testes catalíticos efetuados na reação de transesterificação de triglicéridos, para produção de biodiesel, com catalisadores alcalinos heterogéneos de CaO. O objetivo principal é entender se os catalisadores conseguem comportar-se, nesta reação, como catalisadores heterogéneos, ou seja, onde não ocorre a lixiviação/solubilização no meio reacional líquido. Além disso, será feita uma análise crítica dos vários resultados experimentais obtidos.

Primeiramente, são apresentados os resultados da atividade catalítica na reação de transesterificação de triglicéridos de óleos vegetais, em ésteres metílicos de ácidos gordos, para os vários catalisadores estudados. Esta atividade catalítica foi medida no biodiesel, através da determinação do teor em ésteres metílicos, por refratometria, com base numa calibração previamente efetuada. Este parâmetro de medição da atividade catalítica, para os diversos catalisadores estudados, é um parâmetro bastante aproximado do grau de conversão da reação, se for considerada a ausência de reações químicas paralelas ao processo de transesterificação.

Todos os testes catalíticos efetuados, nas várias etapas de *Screening*, foram realizados num balão de vidro esmerilado, de 500mL, com 3 tubuladuras utilizando, como matéria-prima, óleo de soja de fábrica, nas seguintes condições, apresentadas no Capítulo 2. De referir que, na síntese de catálise homogénea realizada, em que o catalisador utilizado foi uma solução metanólica de hidróxido de sódio com 30% em massa, para efeitos comparativos com as restantes sínteses de catálise heterogénea, as mesmas foram realizadas, nas seguintes condições reacionais:

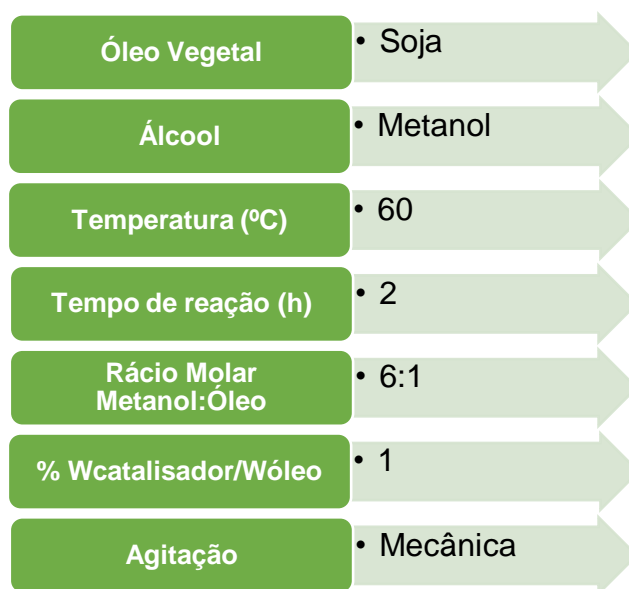


Figura 99 – Condições experimentais utilizadas no teste de catalise homogénea.

3.6. Resultados da Atividade Catalítica nos Testes de *Screening*

3.6.1. Escolha dos catalisadores mais promissores

A tabela 18 mostra os resultados de atividade catalítica efetuados na 1ª fase de seleção de catalisadores, através da determinação do teor em ésteres metílicos no biodiesel (%FAME), consoante o tempo de reação e as condições experimentais anteriormente enunciadas. De referir que, na tabela 18, para além dos teores em FAME, estão também apresentados os valores de variação percentual de massa de catalisador, antes ($m_{cat.1}$) e após ($m_{cat.2}$) a respetiva etapa reacional de transesterificação depois de filtrados a vácuo. Esses valores foram calculados, de acordo com a expressão seguinte:

$$\Delta m(\%) = \left(\frac{m_{cat.1} - m_{cat.2}}{m_{cat.1}} \right) \times 100 \quad (\text{eq. 8})$$

Da tabela 18 é possível verificar que os catalisadores que apresentaram maior atividade catalítica (maior teor em FAME) foram os catalisadores de CaO, CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-CNT e CaO-Grafite. Nestes casos, o teor obtido em ésteres metílicos (%FAME) no biodiesel produzido foi semelhante ao obtido nos ensaios com catalisador homogéneo, apesar da necessidade de utilização de tempos de reação superiores.

Tabela 24 – Testes catalíticos realizados na 1ª etapa de *Screening*.

Código	Óxido	Aditivo	Razão Molar (%)	Tempo de Milling (h)	Número de Esferas Milling	Rotação (rpm)	Temperatura de Calcinação (°C)	Δm (%)	FAME (%)
CAT1	CaO	-	100	2	10	500	550	-80,2	98,5
CAT2	CaO	C _{activado}	95-5	2	10	500	-	-103,7	< 5,0
CAT3	CaO	C _{activado}	75-25	2	10	500	-	-108,1	< 5,0
CAT4	CaO	C _{activado}	67-33	2	10	500	-	-110,3	< 5,0
CAT5	CaO	SiO ₂	95-5	2	10	500	550	-94,8	95,6
CAT6	CaO	SiO ₂	50-50	2	10	500	550	-69,0	98,5
CAT7	CaO	Al ₂ O ₃	95-5	2	10	500	550	-90,3	98,5
CAT8	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	2	10	500	550	-73,9	≥ 99,0
CAT9	-	C _{activado}	100	2	10	500	-	-154,5	< 5,0
CAT10	-	SiO ₂	100	2	10	500	550	-71,6	< 5,0
CAT11	-	Al ₂ O ₃	100	2	10	500	550	-63,8	< 5,0
CAT12	-	Na ₂ SiO ₃	100	2	10	500	550	-16,4	6,8
CAT13	-	Na ₂ SO ₄	100	2	10	500	550	-19,8	< 5,0
CAT14	CaO	Na ₂ SiO ₃	95-5	2	10	500	550	-89,6	80,8
CAT15	CaO	Na ₂ SiO ₃	50-50	2	10	500	550	-20,1	57,1
CAT16	CaO	Na ₂ SO ₄	95-5	2	10	500	550	-36,9	97,1
CAT17	CaO	Na ₂ SO ₄	50-50	2	10	500	550	-49,3	95,6
CAT18	CaO	Na ₂ CO ₃	95-5	2	10	500	550	-72,8	89,7
CAT19	CaO	Na ₂ CO ₃	50-50	2	10	500	550	-92,2	95,6
CAT20	CaO	CNT	99-1	2	10	500	-	-113,1	≥ 99,0
CAT21	CaO	Grafite	95-5	2	10	500	-	-171,6	77,8
CAT22	CaO	Grafite	99-1	2	10	500	-	-170,2	98,5
CAT23	CaO	Grafite _{alc}	95-5	2	10	500	-	-239,2	≥ 99,0
CAT24	CaO	Grafite _{alc}	99-1	2	10	500	-	-184,3	≥ 99,0

Para seleção dos catalisadores a testar na 2ª fase de *Screening*, usou-se como critério de escolha os que tivessem permitido obter uma conversão em ésteres metílicos (%FAME) superior a 98%. Nesta 2ª fase, estudou-se o efeito da variação do teor, temperatura de calcinação e as condições de preparação do catalisador por *Ball Milling*. De referir que, na tabela 19, para além dos teores em FAME, estão também apresentados os valores de variação percentual de massa de catalisador, tal como na tabela anterior.

Dos resultados da tabela 24, verifica-se que, os catalisadores de CaO, CaO-SiO₂, CaO-Al₂O₃, CaO-Grafite e CaO-CNT apresentaram melhores resultados, com rendimentos em ésteres metílicos superiores a 98%.

Tabela 25 – Testes catalíticos realizados na 2^a etapa de *Screening*.

Código	Óxido	Aditivo	Razão Molar (%)	Tempo de Milling (h)	Número de Esferas de Milling	Rotação (rpm)	Temperatura de Calcinação (°C)	Δm (%)	FAME (%)
CAT25	CaO	-	100	2	10	500	-	-38,8	97,1
CAT26	CaO	-	100	2	10	500	850	-70,9	98,5
CAT27	CaO	-	100	0,5	10	500	550	-72,0	98,5
CAT28	CaO	-	100	1	10	500	550	-81,3	98,5
CAT29	CaO	-	100	2	5	500	550	-198,1	98,5
CAT30	CaO	-	100	2	20	500	550	-68,3	63,0
CAT31	CaO	-	100	2	10	300	550	-195,9	98,5
CAT32	CaO	SiO ₂	50-50	0,5	10	500	550	-118,7	24,6
CAT33	CaO	SiO ₂	50-50	1	10	500	550	-167,9	26,0
CAT34	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	0,5	10	500	550	-125,0	≥ 99,0
CAT35	CaO	Al ₂ O ₃	50-50	1	10	500	550	-146,6	≥ 99,0

Relativamente às fases de glicerina observadas para as amostras onde ocorreu reação de transesterificação, a maioria apresentou uma coloração límpida, praticamente incolor, indiciadoras de que o processo catalítico foi, unicamente, resultado da contribuição heterogénea.

No que toca à diminuição percentual das partículas de menores dimensões, esta deve estar relacionada com a sua perda para o produto final durante a operação de filtração a vácuo, para recolha da amostra de catalisador, após reação.

3.6.2. Índice de acidez

A determinação do índice de acidez está diretamente relacionada com o teor de ácidos gordos livres (AGL) e é determinado por titulação desses AGL, com uma solução etanólica 0,1 M de hidróxido de potássio (KOH), em presença do indicador de solução alcoólica de fenolftaleína, a 1% em massa.

A expressão seguinte permite calcular o valor do índice de acidez (IA):

$$IA = \frac{56,1 \times V_i \times 0,1}{m_i} \quad (\text{eq. 9})$$

(Vi) e (mi) correspondem, respetivamente, ao volume titulado de KOH (mL) da amostra (i) e, à massa (g) dessa mesma amostra.

Os resultados obtidos da atividade catalítica e o respetivo índice de acidez, expresso em mg KOH/g óleo do produto final obtido pela reação de transesterificação, estão apresentados na tabela 20.

Tabela 26 – Índice de Acidez das amostras de biodiesel obtidas.

Catalisador	% FAME	Índice de acidez (mg KOH/g óleo)
CAT25	98,5	0,28
CAT1	98,5	0,28
CAT26	98,5	0,28
CAT5	95,6	0,42
CAT6	98,5	0,14
CAT7	98,5	0,14
CAT8	> 99,0	0,14
CAT20	> 99,0	0,27
CAT21	> 99,0	0,28
CAT23	> 99,0	0,28
Óleo de soja	< 2,0	0,55
Catalisador homogéneo	> 99,0	0,13
Óleo usado	< 2,0	1,68

3.6.3. Massa Volúmica

A expressão seguinte permite calcular o valor da massa volúmica:

$$\rho = \frac{(m' - m_0) \times \rho_{referência}}{m - m_0} \quad (\text{eq. 10})$$

Em seguida, na tabela 21 são apresentados os resultados obtidos de massa volúmica para as amostras que apresentaram %FAME>98,5%

Tabela 27 – Massas volúmicas das amostras obtidas.

15 °C			40 °C		
Catalisador	% FAME	Massa Volúmica (Kg/m ³)	Catalisador	% FAME	Massa Volúmica (Kg/m ³)
CAT25	98,5	863	CAT25	98,5	849
CAT1	98,5	861	CAT1	98,5	846
CAT26	98,5	867	CAT26	98,5	852
CAT5	95,6	863	CAT5	95,6	848
CAT6	98,5	862	CAT6	98,5	847
CAT7	98,5	861	CAT7	98,5	847
CAT8	> 99,0	861	CAT8	> 99,0	846
CAT20	> 99,0	862	CAT20	> 99,0	847
CAT21	> 99,0	861	CAT21	> 99,0	846
CAT23	> 99,0	860	CAT23	> 99,0	845
Óleo de soja	< 2,0	888	Óleo de soja	< 2,0	874
Catalisador homogéneo	> 99,0	861	Catalisador homogéneo	> 99,0	837

Os valores obtidos de massa volúmica afetam diretamente a viscosidade, portanto quanto maior a massa volúmica do biodiesel, maior será a sua viscosidade. Como é possível verificar através das tabelas 21 e 22.

Para todas as amostras analisadas, a massa volúmica estava dentro dos valores padrão estabelecidos, que são definidos entre 860 e 900 Kg/m³. Os valores variaram de 845 a 852 kg/m³.

3.6.4. Viscosidade Cinemática

As medições de viscosidade consistem em medir o tempo (t) necessário para que o menisco do líquido passe entre as marcas do viscosímetro. O tempo de escoamento de uma série de soluções de concentrações crescentes deverá ser comparado com o tempo de escoamento de uma substância de referência. A expressão para determinar a viscosidade é a seguinte:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \times \frac{\rho}{\rho_0} \quad (\text{eq. 11})$$

onde η é a viscosidade da solução, η_0 a viscosidade da substância padrão (óleo de soja refinado), t e t_0 são os respetivos tempos de escoamento e ρ e ρ_0 as densidades da amostra analisada e, da substância de referência. A tabela 22 apresenta os resultados obtidos de viscosidade cinemática para as amostras que apresentaram %FAME>98,5%.

Tabela 28 – Viscosidade cinemática das amostras obtidas.

Viscosidade Óleo Soja = 32,9 mm ² /s (Leung <i>et al.</i> , 2010)		
40°C		
Catalisador	% FAME	Viscosidade (mm ² /s)
CAT25	98,5	4,6
CAT1	98,5	4,4
CAT26	98,5	4,6
CAT5	95,6	4,4
CAT6	98,5	4,2
CAT7	98,5	4,2
CAT8	> 99,0	4,2
CAT20	> 99,0	4,4
CAT21	> 99,0	4,3
CAT23	> 99,0	4,2
Óleo de soja	< 2,0	30,4
Catalisador homogéneo	> 99,0	4,2

O principal problema associado ao uso de óleos vegetais puros como combustível para motores a diesel é a alta viscosidade do combustível na ignição por compressão. Assim sendo, a viscosidade é a propriedade mais importante do biodiesel, uma vez que afeta a sua fluidez na operação de injeção do combustível, especialmente com baixas temperaturas. Se a viscosidade for muito baixa, o combustível pode não fornecer lubrificante suficiente para a bomba de injeção de combustível, no entanto, se a viscosidade do combustível for muito alta ou muito viscosa, leva a impactos negativos no desempenho do injetor de combustível, o que consequentemente afetará a combustão, levando à deposição de carbono nos injetores (Suryaputra *et al.*, 2013, Dias *et al.*, 2008).

Portanto, os óleos vegetais são convertidos em ésteres metílicos por transesterificação, o que faz diminuir acentuadamente os valores de viscosidade. Os valores de viscosidade dos óleos vegetais estão entre 27,2 e 53,6 mm²/s, enquanto que os dos ésteres metílicos de óleo vegetal estão entre 3,5 e 5,0 mm²/s (Demirbas, 2009). Os valores de viscosidade obtidos nas amostras de biodiesel obtidas estão todos compreendidos neste intervalo de valores.

3.6.5. Teor de humidade

O teor de humidade do biodiesel dificultará a combustão e causará a corrosão dos componentes vitais do sistema de combustível, bombas de combustível, bombas injetoras, tubos de combustível, entre outros, por isso é importante controlo deste parâmetro (Demirbas, 2009). A tabela 23 apresenta os resultados obtidos de teor de água para as amostras que apresentaram %FAME > 98,5%.

Tabela 29 – Teor de água das amostras obtidas.

Catalisador	% FAME	H ₂ O (ppm)	H ₂ O (%)
CAT25	98,5	480,6026	0,05
CAT1	98,5	274,6511	0,03
CAT26	98,5	450,2086	0,05
CAT5	95,6	371,2474	0,04
CAT6	98,5	183,6364	0,02
CAT7	98,5	258,9531	0,03
CAT8	> 99,0	237,8613	0,02
CAT20	> 99,0	354,4444	0,04
CAT21	> 99,0	256,7493	0,03
CAT23	> 99,0	206,0386	0,02
Óleo de soja	< 2,0	< 100	< 0,01
Catalisador homogéneo	> 99,0	77,8008	0,01

O teor máximo de humidade de acordo com o padrão europeu de qualidade do biodiesel é de 500 ppm (0,05% em peso). O teor de humidade das amostras de biodiesel variou de 0,02 a 0,05 (% em peso) satisfazendo o limite estabelecido.

3.6.6. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)

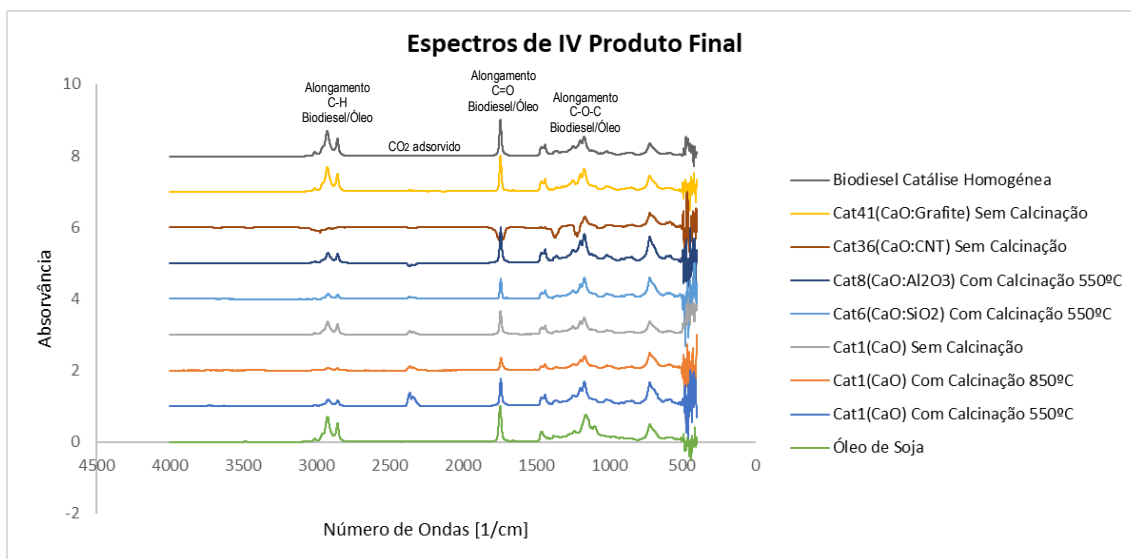


Figura 100 – Espectros de IV do Produto Final obtido.

A Figura 91 apresenta os espectros de IV do produto final obtidos, bem como o espectro do óleo de soja utilizado como matéria prima.

As bandas centradas em 2921 cm^{-1} e 2852 cm^{-1} são atribuídas às vibrações de alongamento antissimétricas e simétricas, respetivamente, de C-H alifático nos grupos CH_2 e CH_3 terminal. A banda forte aos 1743 cm^{-1} é atribuída à vibração de alongamento C=O dos grupos carbonilo dos triglicerídeos. As bandas na região 1400 e 1200 cm^{-1} são principalmente atribuídas às vibrações de flexão de grupos alifáticos CH_2 e CH_3 como dobramento simétrico de HCH a 1377 cm^{-1} e dobramento angular de CH_2 a 1462 cm^{-1} . As bandas na região 1125 e 1095 cm^{-1} são atribuídas à vibração de alongamento dos grupos ésteres C-O e vibração de balanço de CH_2 . A banda a 721 cm^{-1} é devida à sobreposição da vibração de balanço de $(\text{CH}_2)_n$. Os espectros de FT-IR do óleo de soja e do biodiesel obtidos são semelhantes entre si devido às semelhanças na natureza química dos triglicerídeos e dos ésteres metílicos. No entanto, é possível observar diferenças muito pequenas que suportam claramente a conversão do óleo de soja em biodiesel (Farooq *et al.*, 2013).

3.6.7. Estabilidade Catalítica

A capacidade de reutilização do catalisador é um parâmetro significativo, uma vez que é benéfico para os custos industriais de produção e reduz o consumo de

catalisador. Para aferir da estabilidade dos catalisadores estudados ao longo de várias etapas reacionais de transesterificação, os catalisadores selecionados foram sendo reutilizados entre etapas sucessivas. Todos os catalisadores foram recuperados após cada etapa reacional, por filtração a vácuo, lavados com metanol e posteriormente secos, em estufa, durante a noite, antes de iniciar nova etapa de reação. A Figura 101 permite visualizar o estudo da estabilidade catalítica dos catalisadores que obtiveram %FAME>98,5% na primeira reação.

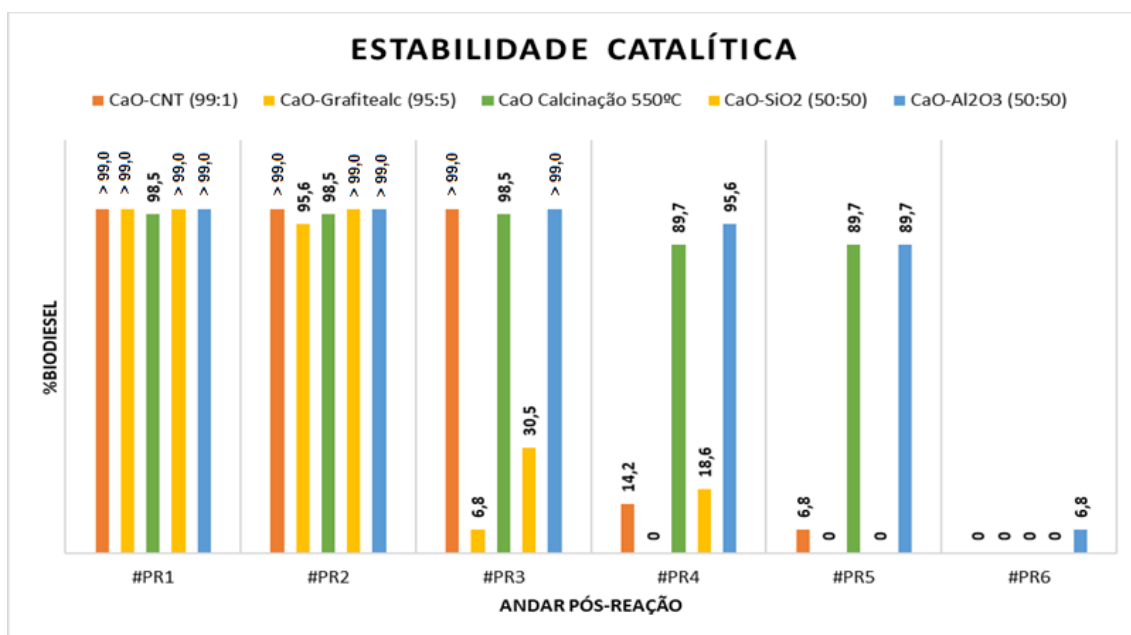


Figura 101 – Representação gráfica da estabilidade catalítica.

Foi possível de verificar, com base na Figura 101 que, alguns catalisadores, como os CaO-Grafite_{alc} (95:5) e CaO-SiO₂ (50:50) permitiram obter elevadas conversões em ésteres metílicos no 1^o e 2^o andares de reação, mas foram inativos no 3^o andar. Verifica-se ainda que, os catalisadores de CaO e CaO-Al₂O₃ apresentaram maior estabilidade catalítica, com rendimentos em ésteres metílicos superiores a 89% em mais do que três etapas reacionais consecutivas, o que não se verificou nos restantes. Ao longo das sucessivas reações, poderá ter ocorrido o envenenamento cumulativo dos centros ativos como resultado da adsorção do meio de reação, ou seja, espécies orgânicas como triglicéridos e glicerol revestiram e inibiram os locais ativos do catalisador.

A atividade dos catalisadores diminuiu ao longo das reações no estudo da estabilidade catalítica. O desempenho descendente foi devido às perdas de catalisador durante a filtração para recuperação do produto e à lixiviação do componente ativo (Ca²⁺) do catalisador que eventualmente reduziu o número de centros ativos e a reatividade do catalisador, levando à redução do rendimento de FAME (Lee *et al.*, 2011).

3.6.8. Teste da atividade catalítica do óxido de cálcio, na utilização de um óleo alimentar usado, como matéria-prima

Neste teste, pretendeu-se averiguar a atividade catalítica do óxido de cálcio, na transesterificação de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel. O objetivo consistiu em perceber se, para matérias-primas não nobres, caracterizadas, essencialmente, por possuírem maior índice de acidez e, maior humidade, o óxido de cálcio consegue catalisar a reação de transesterificação, nas mesmas condições operacionais, sem diminuir consideravelmente a conversão em ésteres metílicos. As condições experimentais utilizadas neste teste, foram as mesmas usadas anteriormente, usando como matéria-prima: óleo alimentar usado, com índice de acidez igual a 1,68 mg KOH/g óleo e, com um teor mássico de humidade, determinado por titulação coulométrica de Karl Fischer, igual a 0,07% (720 ppm), o qual, após secagem, reduziu-se para 0,04% (443 ppm).

Atendendo a que, o teor de água existente no óleo alimentar usado, foi muito baixo, a influência deste parâmetro na atividade catalítica do óxido de cálcio não se refletiu na conversão em ésteres metílicos obtida. No entanto, observa-se que, o índice de acidez do óleo usado, implicou uma menor conversão em ésteres metílicos, comparativamente com o ensaio realizado para o óleo refinado.

A diminuição dessa conversão, para as mesmas condições experimentais realizadas, deveu-se à utilização parcial da massa do óxido de cálcio para neutralizar os ácidos gordos livres existentes na matéria-prima, sendo apenas o restante utilizado como catalisador na reação de transesterificação.

Outra diminuição observada foi no valor do índice de acidez, após etapa reacional, o que clarifica a progressiva neutralização de ácidos gordos livres ainda existentes, pelo CaO. Quer os valores de humidade, quer os valores de índice de acidez, pós reação, são inferiores aos respetivos valores limite máximos, definidos nas Normas Europeias de Qualidade do Biodiesel (EN 14214).

Neste ponto, procedeu-se à elaboração de um balanço mássico, para estas condições experimentais, com vista a estimar o rendimento em massa (η) deste processo reacional de transesterificação, com catalisador de CaO, através da equação seguinte:

$$\eta = \frac{m_{\text{biodiesel experimental}}}{m_{\text{biodiesel teórico}}} \times 100 \quad (\text{eq. 12})$$

Tabela 30 – Resultado do teste catalítico, com CaO, na transesterificação de óleo alimentar usado (O.A.U.).

Matéria-Prima	m_{óleo} (g)	m_{biodiesel teórica} (g)	m_{biodiesel experimental} (g)	η (%)	FAME (%)
Óleo Alimentar usado	89,6	90	33,5	37,2	92,6

A tabela 24 permite visualizar o rendimento e %FAME referentes à reação de transesterificação usando um óleo alimentar usado (O.A.U.).

Enquanto que, o parâmetro %FAME diz respeito, especificamente, ao teor formado de ésteres metílicos na reação de transesterificação, o rendimento em massa (η) traduz, por sua vez, eventuais perdas de massa que tenham ocorrido no processo reacional. Estas têm maior preponderância quando se está a transesterificar matérias-primas com maior índice de acidez, devido à saponificação dos ácidos gordos livres pelo catalisador alcalino de CaO, como acontece com os óleos alimentares usados. Este facto justifica a menor conversão em ésteres e o baixo rendimento em massa obtidos, com óleo alimentar usado, de índice de acidez de 1,68 mg KOH/g de óleo.

A perda de rendimento em massa, por consequência, está associada, a perdas de massa que ocorrem, essencialmente no processo de purificação da fase de biodiesel, principalmente nos processos em que ocorre saponificação. Nesta situação, os sabões formados, dificultam a separação das fases de biodiesel/glicerina, na medida em que ao serem separados por centrifugação, arrastam consigo alguma quantidade de biodiesel, o suficiente para que o rendimento em massa diminua e, seja inferior, no geral, ao rendimento em ésteres metílicos.

Para finalizar este ponto, é importante sublinhar, como conclusão importante que, os resultados obtidos de atividade catalítica do CaO na metanólise de óleos alimentares usados (O.A.U.) e semi-refinados, indicam que, este catalisador alcalino conseguiu produzir ésteres metílicos com conversões a partir de 90% na 1ª etapa reacional. Resultados semelhantes foram reportados por Nair et al. (2012), usando CaO de conchas e moluscos como catalisador da metanólise de O.A.U. para produção de biodiesel. O processo homogéneo catalisado com KOH, também permitiu obter rendimentos semelhantes em ésteres metílicos.

3.7. Resultados Experimentais dos Estudos Cinéticos efetuados

Os testes catalíticos para a análise cinética, na gama de temperaturas 55-62 °C, realizaram-se usando uma razão molar metanol/óleo de 12, um teor mássico catalisador/óleo de 5%, óleo de soja refinado como matéria-prima e tempos de recção inferiores a 5h.

Nesta secção, são apresentados os resultados experimentais, referentes ao estudo cinético da reacção em estudo, sob catalisador sólido de CaO. Os referidos resultados foram quantificados por refratometria, como aplicado anteriormente no estudo da atividade catalítica destes catalisadores para a determinação do teor percentual mássico em ésteres metílicos de ácidos gordos (%FAME). Este parâmetro de medição é uma boa medida do grau de conversão da reacção, a qual, coincide com o rendimento da mesma. No entanto, este último pressuposto só é válido se for admitida a inexistência de reacções químicas paralelas à própria recção de transesterificação.

Na Figura 102 é possível visualizar a evolução temporal da curva cinética reacional, sob o catalisador de óxido de cálcio.

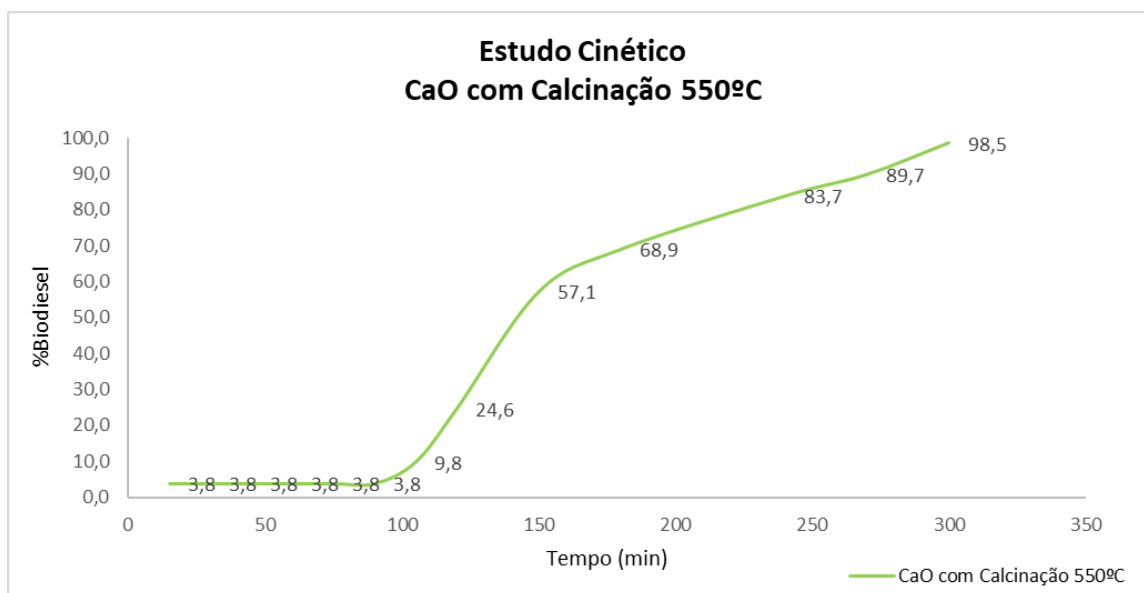


Figura 102 – Representação gráfica dos resultados experimentais referentes ao estudo cinético do CaO.

Numa análise mais pormenorizada da figura anterior, é possível dividir o gráfico, em 3 patamares distintos: um 1º patamar, em que, sensivelmente até aos 100 minutos

da reação, não se observa qualquer conversão dos reagentes em produtos reacionais; um 2º patamar, onde, em cerca de 50 minutos, ocorre a conversão máxima dos triglicéridos em ésteres metílicos e, finalmente, um 3º patamar, onde se verifica uma estabilização dos valores do teor destes ésteres, para conversões máximas de 98,5%.

O 1º patamar, que se refere a um intervalo de tempo longo, prévio à ocorrência da transformação química dos triglicéridos nos ésteres metílicos, pode advir de duas situações. Por um lado, o processo difusional de transferência de massa externa, dos reagentes, desde o seio da mistura líquida reacional até à superfície catalítica, ser demorado, comparativamente à reação química propriamente dita (Veljkovic et al., 2009). Tal facto implica que, a etapa limitante (mais lenta) de todo o processo, seja, marcadamente, a difusão externa dos reagentes, em contraponto com a reação química, a qual é relativamente rápida. Por outro lado, o mesmo 1º patamar das curvas cinéticas anteriormente apresentadas, pode também ser explicado pelo processo de adsorção à superfície do catalisador de CaO, das moléculas de metanol. Tal processo implica a transformação do óxido de cálcio em metóxido de cálcio, a qual aparenta ser um processo demorado, com uma energia de adsorção significativa (Kouzu et al., 2010).

Nesta consideração, faz sentido que, o metanol, ao entrar previamente em contacto com a superfície do CaO, “ocupe” em 1º lugar esses centros ativos. Após a adsorção do álcool metílico à superfície do catalisador e, a posterior conversão do óxido, numa 1ª fase, no ião metóxido (CaOCH_3^-), de forte carácter alcalino, ocorre seguidamente a reação de transesterificação dos triglicéridos, sob a catálise deste ião adsorvido. No final do processo reacional, espera-se a regeneração do catalisador, mas sob a forma de hidróxido de cálcio.

O 2º patamar da curva cinética com o CaO, evidencia, uma rápida e significativa taxa de conversão reacional, onde foi possível obter um teor em ésteres metílicos próximo dos 60%, em cerca de 50 minutos.

Finalmente, o 3º patamar, o qual corresponde à situação de equilíbrio químico, alcançado com valores em ésteres metílicos na ordem dos 98,5%. De referir que, só um tratamento matemático, com modelos cinéticos apropriados e, comparando esses resultados com os experimentais, será possível de tecer considerações mais pormenorizadas sobre o mecanismo reacional envolvido neste processo de catálise heterogénea.

A Figura 103 mostra os espectros de infravermelho médio (FTIR-ATR) respeitantes às amostras de catalisador CaO recolhidas ao longo do tempo reacional da reação de transesterificação.

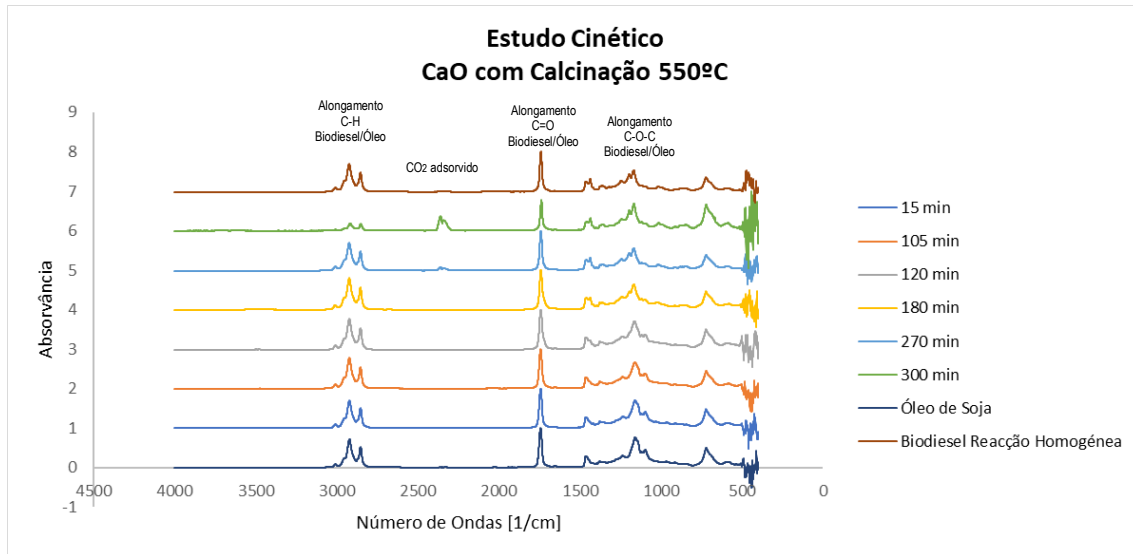


Figura 103 – Espectros FTIR-ATR referentes ao estudo cinético experimental, com catalisador de CaO.

A Figura 104 permitem visualizar a evolução das curvas cinéticas experimentais, em função da temperatura reacional, sob o processo catalítico de óxido de cálcio.

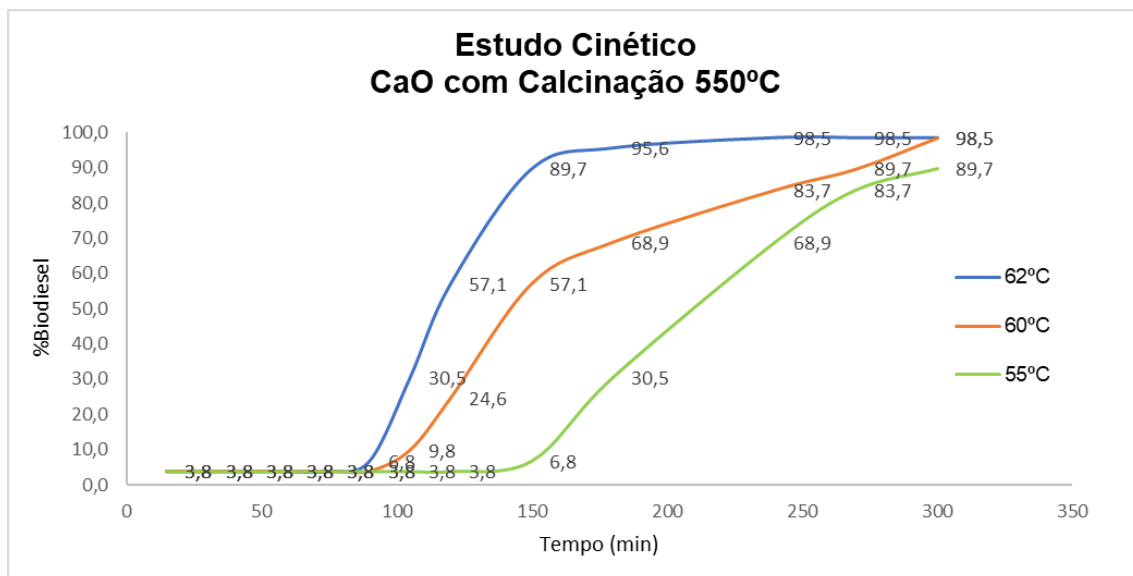


Figura 104 – Curvas cinéticas experimentais, em função da temperatura, sob catalisador de CaO.

Para determinação da lei cinética, foi averiguada a adaptabilidade dos dados experimentais obtidos, a leis cinéticas de pseudo 1^a e 2^a ordem, que relacionam o teor de ésteres metílicos dos ácidos gordos em função do tempo de reação. Com base nas correlações lineares obtidas, obtiveram-se as constantes de velocidades (k) correspondentes e, os respetivos coeficientes de correlação (R^2).

A opção pela lei cinética que mais se assemelha aos resultados experimentais, deriva, naturalmente, da correlação que obtiver um coeficiente mais próximo da unidade. Os vários resultados foram analisados ainda, à luz da variação da temperatura reacional

(55, 60 e 62 °C). De referir ainda que, sendo o óleo, o reagente limitante, as leis cinéticas terão de ser expressas, inevitavelmente, em função da concentração de triglicéridos existente. A tabela 31 permite agrupar os resultados obtidos.

Pela análise dos valores de coeficiente de correlação determinados, no geral, verifica-se que são mais próximos da unidade, na linearização da lei cinética de 1ª ordem. Como tal, considera-se que, a reação de transesterificação de triglicéridos em biodiesel, com recurso a catalisador heterogéneo alcalino de CaO, se assemelha a uma reação de 1ª ordem.

Tabela 31 – Determinação das constantes de velocidade e dos coeficientes de correlação, através da linearização das leis cinéticas de 1ª e 2ª ordem.

1ª ordem ($r = k \cdot C_{\text{óleo}}$)			2ª Ordem ($r = k \cdot (C_{\text{óleo}})^2$)		
T (°C)	k (min. ⁻¹)	R ²	T (°C)	k (min. ⁻¹)	R ²
55	0,0116	0,977	55	0,0002	0,952
60	0,0376	0,954	60	0,0017	0,814
62	0,0709	0,947	62	0,0043	0,837

Legenda: r – velocidade da reação; $C_{\text{óleo}}$ – concentração do óleo (transformada em %FAME).

Assim sendo, para o cálculo da energia de ativação da reação, através da linearização da equação de Arrhenius, utilizam-se os valores de constante de velocidade (k), a várias temperaturas (T), considerando uma cinética de primeira ordem em relação ao óleo, visto que se utilizou metanol em largo excesso. Os resultados obtidos e apresentados na tabela 32 e na Figura 105, permitem determinar a Energia de Ativação Aparente.

$$k = k_0 \times e^{\left(\frac{-E_a}{RT}\right)} \quad (\text{eq. 13})$$

Tabela 32 – Constantes de velocidade em função da temperatura.

T (°C)	T (K)	1/T (K ⁻¹)	k (min. ⁻¹)	Ln k
55	328	0,003049	0,0116	-4,457
60	333	0,003003	0,0376	-3,281
62	335	0,002985	0,0709	-2,646

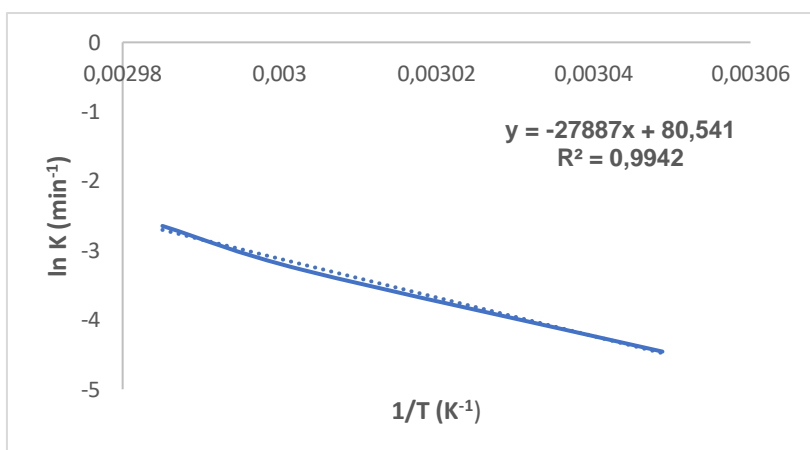


Figura 105 – Linearização da equação de Arrhenius, sob catalisador de CaO.

Conclui-se, portanto, que para além da reação em análise, sob catálise heterogénea de óxido de cálcio, seguindo uma lei cinética de 1.^a ordem, o valor da energia de ativação (E_a) é igual a 55,5 kcal/mol. Trata-se de um valor considerável, o que implica que, o processo é controlado pela reação química, uma vez que a energia de ativação é superior a 20 kcal/mol (Ramôa Ribeiro, 2007).

Vujicic et al. (2010) obtiveram um valor de energia de ativação igual a 24,2 kcal/mol na transesterificação do óleo de girassol com catalisador de CaO.

Capítulo 4

Conclusões e Perspetivas futuras

Neste capítulo, pretende-se indicar as principais conclusões sobre a caracterização dos catalisadores estudados e a sua estabilidade e atividade catalítica, na reação de transesterificação de triglicéridos, para produção de biodiesel, bem como referir algumas conclusões sobre a cinética do processo. Pretende-se ainda referir algumas perspetivas futuras que podem ser desenvolvidas a curto prazo.

4.1. Conclusões Finais

Apresentam-se as seguintes conclusões obtidas com a realização do presente trabalho:

- Após as etapas de “*Screening*” dos catalisadores, o CaO (CAT1), CaO-SiO₂ (50:50) (CAT6), CaO-Al₂O₃ (50:50) (CAT8) e CaO-CNT (95:1) (CAT20) foram os catalisadores que mostraram melhor atividade e estabilidade catalíticas, sendo muito fáceis de separar da mistura líquida;
- CaO pode ser reutilizado, é facilmente obtido de forma barata, tendo potencial para ser utilizado como catalisador heterogéneo na produção de biodiesel;
- Como desvantagem do uso destes catalisadores, a exposição prolongada do óxido de cálcio ao ar, provoca a adsorção à sua superfície, de dióxido de carbono e moléculas de água, as quais, provocam o seu “envenenamento”, desativando-o progressivamente;
- A ativação dos catalisadores, por calcinação, permite libertar dióxido de carbono e moléculas de água, desobstruindo os centros ativos e, aumentando o diâmetro das cristalites do óxido de cálcio;
- O óxido de cálcio é um sólido de natureza macroporosa, de acordo com as isotérmicas de adsorção/desorção aplicadas segundo o método B.E.T.;

- A adsorção de moléculas de óleo/biodiesel à superfície do catalisador após reação (confirmadas pelos espectros FTIR-HATR e, pelas zonas amorfas nas micrografias SEM) que vai obstruindo progressivamente, os centros ativos existentes e disponíveis para nova etapa reacional, permite depreender que, o processo catalítico ocorre, maioritariamente, na superfície catalítica. Através da progressiva adsorção destas moléculas, de dimensões significativas, a estrutura catalítica torna-se cada vez menos cristalina, ocorrendo assim, a diminuição progressiva da sua atividade;
- Os catalisadores foram preparados recorrendo à técnica de “Ball Milling”, e não foi possível atingir a escala nanométrica, tendo-se conseguido catalisadores com tamanho de partícula de aproximadamente 2 μm . Posto isto, a possível causa deve-se à dureza deste composto;
- Avaliando estudos realizados por outras técnicas, os resultados de %FAME obtidos foram similares. No entanto, verifica-se que usando o nanocatalisador de CaO, os tempos de reação necessários para obter altos valores de %FAME são muito mais reduzidos, bem como a quantidade de catalisador e a razão molar metanol: óleo são menores;
- Com o uso de matérias-primas menos nobres, como óleos alimentares usados com baixo índice de acidez, o óxido de cálcio consegue assegurar a sua função catalítica na reação de transesterificação, sem comprometer seriamente a conversão final em ésteres metílicos;
- O catalisador de CaO foi eficiente na catálise de óleos usados com baixo índice de acidez, para a mesma reação, obtendo-se uma boa conversão em ésteres metílicos, embora menor que as obtidas com óleo refinado. Contudo, uma 2ª etapa reacional, nomeadamente com mais tempo, maior teor de catalisador ou com maior temperatura reacional, poderão vir a aumentar a conversão final obtida;
- A formação de sabões que ocorre com matérias-primas menos nobres, dificulta o processo de separação de fases. Porém, este problema pode ser minorizado, utilizando misturas de O.A.U. com óleo refinado;

- Constatou-se que, a diminuição da área superficial e a diminuição da porosidade dos catalisadores estudados, diminuem o rendimento da reação e, por sua vez, diminuem o teor em ésteres metílicos;
- Os catalisadores CaO (CAT1), CaO-Al₂O₃ (50:50) (CAT8), e CaO-CNT (95:1) (CAT20) mostraram uma boa atividade catalítica na reação de transesterificação de triglicéridos em biodiesel. Os testes de estabilidade catalítica com estes catalisadores pressupõem 3 etapas reacionais, com conversões em ésteres metílicos superiores a 98,5%;
- A transformação química do óxido de cálcio em hidróxido e metóxido de cálcio, resulta da adsorção de moléculas de água ou de metanol, ativando a superfície catalítica com centros ativos em grupos hidróxido (⁻OH) e/ou metóxido (⁻OCH₃). Consequentemente, esta etapa reacional, juntamente com as limitações difusionais externas, constitui o passo limitante da reação e, por sua vez, permite explicar o tempo de indução observado nas curvas cinéticas;
- O processo é maioritariamente heterogéneo em todos os testes catalíticos realizados, desde que, os tempos de contacto entre catalisador e mistura reacional líquida não sejam muito significativos. A coloração praticamente incolor das respetivas glicerinas, para estes catalisadores, confirma esta análise;
- Para o catalisador CaO estudado, a reação de transesterificação de triglicéridos em biodiesel, através de catálise heterogénea, segue uma lei cinética de pseudo 1^a ordem. O valor considerável de energia de ativação tende a indicar que, o processo é controlado pela reação química;
- Como seria expectável, à medida que o tempo de reação aumenta vai aumentando a conversão em ésteres metílicos (biodiesel) até se encontrar o ponto de equilíbrio químico, com conversões constantes ao longo do tempo;
- A fácil preparação e o baixo custo são fatores incentivadores à utilização de CaO, à escala industrial;

- São muitas as vantagens do uso de catalisadores heterogéneos, em detrimento dos catalisadores homogéneos convencionais utilizados na produção de biodiesel. Desde logo, o facto de potenciarem uma redução dos custos de produção de biodiesel, por esta via, o que se pode traduzir, em termos práticos, numa eventual redução do preço do biocombustível produzido, à saída de fábrica.

4.2. Perspetivas futuras

Apresentam-se em seguida algumas perspetivas futuras que merecem ser exploradas a curto prazo:

- Explorar a utilização de novos materiais catalíticos heterogéneos, de natureza alcalina, para a produção de biodiesel, como outros óxidos e Hidrotalcites;
- Investigar a utilização de outras matérias-primas menos nobres, com estes catalisadores, numa perspetiva de valorização dessas matérias-primas e, de redução do preço final do biocombustível em função do valor da matéria-prima utilizada;
- Explorar a utilização de outros metais dopantes no CaO de modo a averiguar um incremento da atividade e estabilidade catalíticas;
- Explorar outras técnicas que permitam a obtenção de catalisadores nanoestruturados, como a técnica de impregnação e decomposição térmica;
- Desenvolver outros materiais catalíticos que sejam possíveis transformar em nanocatalisadores através da técnica de *Ball Milling*.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Alba-Rubio, A. (2012), “A new and efficient procedure for removing calcium soaps in biodiesel obtained using CaO as a heterogeneous catalyst”, *Fuel*, **95**, 464-470

Albuquerque (2009), “Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts”, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, **300**, 19-24

Anastas, T., Warner, J., (1998), “Green chemistry: theory and practice.”, Oxford, New York: Oxford University Press.

Andrade, J., Pérez, A., Sebastian, P., Eapen, D. (2011), “A review of bio-diesel production processes” *Biomass and Bioenergy*, **35**, 1008-1020

Atabani (2012), “A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2070-2093.

Atadashi, I., Aroua, M., Aziz, A., Sulaiman, N. (2011), “Membrane biodiesel production and refining technology A critical review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 5051-5062.

Avhad, M., Marchettin, J. (2015), “A review on recent advancement in catalytic materials for biodiesel production”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **50**, 696-718

Azócar, L., Ciudad, G., Heipieper, H., Navia, R. (2010), “Biotechnological processes for biodiesel production using alternative oils”, *Applied Microbiology and Biotechnology*, **88**, 621–636

Baláž, M., Zorkovská, A., Fabián, M., Girman, V., Briančin, J. (2015), “Eggshell biomaterial: Characterization of nanophase and polymorphs after mechanical activation”, *Advanced Powder Technology*, **26**, 1597–1608

Baláž, M. (2018), “Ball milling of eggshell waste as a green and sustainable approach: A review”, *Advances in Colloid and Interface Science*, **256**, 256–275

Banković-Ilić, I., Miladinović, M., Stamenković, O., Veljković, V. (2017), “Application of nano CaO-based catalysts in biodiesel synthesis”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **72**, 746-760

Baroutian, S., Aroua, M., Raman, A., Sulaiman, N. (2010), “Potassium Hydroxide catalyst supported on palm shell activated carbon for transesterification of palm oil”, *Fuel Processing Technology*, **91**, 1378–1385

Belenguer, A., Lampronti, G., Wales, D., Sanders, J. (2014), “Direct observation of Intermediates in a Thermodynamically Controlled Solid-State Dynamic Covalent Reaction”, *Journal American Chemical Society*, **136**, 16156–16166.

Bernardo, J. (2010), “Catalisadores heterogéneos básicos para a produção de biodiesel”, In Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior Técnico, Lisboa, Março 2010

Bet-Moushoul, E., Farhadi, K., Mansourpanah, Y., Nikbakht, A., Molaei, R., Forough, M. (2016), “Application of CaO-based/Au nanoparticles as heterogeneous nanocatalysts in biodiesel production”, *Fuel*, **164**, 119-127

Boey, P., Maniam, G., Hamid, S. (2009), “Biodiesel production via transesterification of palm olein using waste mud crab (*Scylla serrata*) shell as a heterogeneous catalyst”, *Bioresource Technology*, **100**, 6362–6368

Boey, P., Maniam, G., Hamid, S. (2011), “Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review”, *Chemical Engineering Journal*, **16**, 15-22

Borges, M., Díaz, L. (2012), “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 2839-2849

Borugadda, B., Goud, V. (2012), “Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 4763-4784

BP (2018), BP Statistical Review of World Energy. Disponível: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2018-full-report.pdf>. Acedido a Dezembro 2018

Can, O. (2014), “Combustion characteristics, performance and exhaust emissions of a diesel engine fueled with a waste cooking oil biodiesel mixture”, *Energy Conversion and Management*, **87**, 676–686

Cai, S., Wang, D., Niu, Z., Li, Y. (2013), “Progress in organic reactions catalyzed by bimetallic nanomaterials”, *Chinese Journal of Catalysis*, **34**, 1964–1974

Chouhan, A., Sarma, A. (2011), “Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 4378-4399

Colombo, K., Ender, L., Barros, A. (2017), “The study of biodiesel production using CaO as a heterogeneous catalytic reaction”, *Egyptian Journal of Petroleum*, **26**, 341–349

Cottrell, A. (1975), “Introdução à Metalurgia (2ª Edição)”. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian

Cravotto, G., Gaudino, E. (2015), “Oxidation and Reduction by Solid Oxidants and Reducing Agents using Ball-Milling”, *Ball Milling Towards Green Synthesis: Applications, Projects, Challenges*, Achim Stolle, Brindaban Ranu, 58–80

Demirbas, A. (2003), “Biodiesel fuels from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical alcohol transesterifications and other methods: a survey”, *Energy Conversion and Management*, **44**, 2093–2109

Demirbas, A. (2007), “Biodiesel from sunflower oil in supercritical methanol with calcium oxide”, *Energy Conversion and Management*, **48**, 937–941

Demirbas, A. (2009), “Progress and recent trends in biodiesel fuels”, *Energy Conversion and Management*, **50**, 14–34

Deshmane, V., Adewuyi, Y. (2013), “Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalysed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound”, *Fuel*, **107**, 474–482.

DGEG (2018), Direção-Geral de Energia e Geologia. Disponível: <http://www.dgeg.gov.pt/>. Acedido a Dezembro 2018

Dias, J., Alvim-Ferraz, M., Almeida, M. (2008), "Comparison of the performance of diferente homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality", *Fuel*, **87**, 3572–3578

Dorado, M., Ballesteros, E., Arnal, J., Gómez, J., López, F. (2003), "Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil", *Fuel*, **82**, 1311–1315

Endalew, A., Kiros, Y., Zanzi, R. (2011), "Heterogeneous catalysis for biodiesel production from *Jatropha curcas* oil (JCO)", *Energy*, **36**, 2693-2700

Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition (2015). Disponível: <https://www.eng-atoms.msm.cam.ac.uk/Images/SEM/view>. Acedido a Maio 2019

European Biodiesel Board (2018). Disponível: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>. Acedido a Dezembro 2018

European Commission (2006), Reducing emissions from the energy and transport sectors – EU Action against Climate Change, ©European Communities. Disponível: https://ec.europa.eu/clima/citizens/eu_en. Acedido a Dezembro 2018

Farobie, O., Matsumura, Y. (2015), "A comparative study of biodiesel production using methanol, ethanol and tert-butyl methyl ether (MTBE) under supercritical conditions", *Bioresource Technology*, **191**, 306-311

Farooq, M., Ramli, A., Subbarao, D. (2013), "Biodiesel production from waste cooking oil using bifunctional heterogeneous solid catalysts", *Journal of Cleaner Production*, **59**, 131-140

Feng, Y., He, B., Cao, Y., Li, J., Liu, M., Yan, F., Liang, X. (2010), "Biodiesel production using cation-exchange resin as heterogeneous catalyst", *Bioresource Technology*, **101**, 1518–1521

Felizardo, P., Baptista, P., Uva, M., Menezes, J., Neiva Correia, M. (2007), "Monitoring biodiesel fuel quality by near infrared spectroscopy", *Journal of Near Infrared Spectroscopy*, **15**, 97-105

SINDMILHO & SOJA (2018), Sindicato da Indústria do Milho, Soja e seus Derivados no Estado de São Paulo. Disponível: <http://sindmilhosoja.com.br/>. Acedido a Dezembro 2018

Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. (2001), “Biodiesel Fuel Production by Transesterification of Oils”, *Journal of Bioscience and Bioengineering*, **92**, 405–416

Galp Energia Biocombustíveis (2018). Disponível: <https://www.galp.com/corp/pt/sobre-nos/o-que-fazemos/refinacao-distribuicao/biocombustiveis>. Acedido a Dezembro 2018

Gao, Y., Chen, W., Lei, H., Liu, Y., Lin, X., Ruana, R. (2009), “Optimization of transesterification conditions for the production of fatty acid methyl ester (FAME) from Chinese tallow kernel oil with surfactant-coated lipase”, *Biomass and Bioenergy*, **33**, 277–282

Gao, L., Teng, G., Lv, J., Xiao, G. (2010), “Biodiesel Synthesis Catalyzed by the KF/Ca-Mg-Al Hydrotalcite Base Catalyst”, *Energy Fuels*, **24**, 646–651

Gerpen, J. (2005), “Biodiesel processing and production”, *Fuel Processing Technology*, 2005, **86**, 1097–1107

Gomes, R. (2006), Manual do Biodiesel, Uma Energia Alternativa, Uma Solução Energética, Litexa Editora

Granados, M., Poves, M., Alonso, D., Mariscal, R., Galisteo, F., Moreno-Tost, R., Santamaría, J., Fierro, J. (2007), “Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide”, *Applied Catalysis B: Environmental*, **73**, 317-326

Greyt, I. (2011), “Introduction on Glycerol as co-product from biodiesel plants. In Conference of Innovative Uses of Glycerol from Biodiesel plants”, Brussels

Guldhe, A., Singh, B., Mutanda, T., Permaul, K., Bux, F. (2015), “Advances in synthesis of biodiesel via enzyme catalysis: Novel and sustainable approaches”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **41**, 1447-1464

Haber, J. (1991), “Manual on Catalyst Characterization (Recommendations 1991)”, *Pure & Applied Chemistry*, **63**, 1227-1246

Hameed, B., Goh, C., Chin, L. (2009), “Process optimization for methyl ester production from waste cooking oil using activated carbon supported potassium fluoride”, *Fuel Processing Technology*, **90**, 1532–1537

Hernández-Hipólito, P., Juárez-Flores, N., Martínez-Klimova, E., Gómez-Cortés, A., Bokhimi, X., Escobar-Alarcón, L., Klimova, T. (2015), “Novel heterogeneous basic catalysts for biodiesel production: Sodium titanate nanotubes doped with potassium”, *Catalysis Today*, **250**, 187-196

Honeycombe, R. (1982), “Aços, microestrutura e propriedades”, Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian

Hussein, A. (2015), “Applications of nanotechnology in renewable energies – A comprehensive overview and understanding”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **42**, 460-476

IPA, Lda. (2004), “Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados”, IPA. Disponível: <http://www.ipa.pt/>. Acedido a Dezembro 2018

Kango, S., Kalia, S., Celli, A., Njuguna, J., Habibi, Y., Kumar, R. (2013), “Surface modification of inorganic nanoparticles for development of organic-inorganic nanocomposites – A review”, *Progress in Polymer Science*, **38**, 1232-1261

Kesić, Ž., Lukić, I., Zdujčić, M., Mojović, L., Skala, D. (2016), “Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review”, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, **22**, 391-408

Khemthong, P., Luadthong, C., Nualpaeng, W., Changsuwan, P., Tongprem, P., Viriyaempikul, N., Faungnawakij, K. (2012), “Industrial eggshell wastes as the heterogeneous catalysts for microwave-assisted biodiesel production”, *Catalysis Today*, **190**, 112-116

Kim, H., Kang, B., Kim, M., Park, Y., Kim, D., Lee, J., Lee, K. (2004), “Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst”, *Catalysis Today*, **93-95**, 315-320

Knothe, G. (2006), “Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods”, *Journal of the American Oil Chemists' Society*, **83**, 823-833.

Komolafe, O. Orta, S., Monje-Ramirez, I., Noguez, I., Harvey, A., Ledesma, M. (2014), “Biodiesel production from indigenous microalgae grown in wastewater”, *Bioresource Technology*, **154**, 297-304

- Kouzu, M., Kasuno, T., Tajika, M., Sugimoto, Y., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2008), "Calcium Oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production", *Fuel*, **87**, 2798–280
- Kouzu, M., Tsunomori, M., Yamanaka, S., Hidaka, J. (2010), "Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel", *Advanced Powder Technology*, **21**, 488-494
- Kouzu, M., Hidaka, J. (2012), "Transesterification of vegetable oil into biodiesel catalyzed by CaO: A review", *Fuel*, **93**, 1–12
- Lee, H., Yunus, R., Juan, J., Taufiq-Yap, Y. (2011), "Process optimization design for Jatropha-based biodiesel production using response surface methodology", *Fuel Processing Technology*, **92**, 2420–2428
- Leung, D., Wu, X., Leung, M. (2010), "A review on biodiesel production using catalyzed transesterification", *Applied Energy*, **87**, 1083–1095
- Lin, C., Lin, H., Hung, L. (2006), "Fuel structure and properties of biodiesel produced by the peroxidation process", *Fuel*, **85**, 1743–1749
- Lin, C., Li, R. (2009), "Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish", *Fuel Processing Technology*, **90**, 130–136
- Ma, F., Hanna, M. (1999), "Biodiesel production: a review", *Bioresource Technology*, **70**, 1–15
- Mahamuni, N., Adewuyi, Y. (2009), "Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR) Method To Monitor Soy Biodiesel and Soybean Oil in Transesterification Reactions", *Petrodiesel Biodiesel Blends and Blend Adulteration with Soy Oil*, *Energy & Fuels*, **23**, 3773–3782
- Malvern Instruments Limited, 2015. Disponível: https://www.cif.iastate.edu/sites/default/files/uploads/Other_Inst/Particle%20Size/Particle%20Characterization%20Guide.pdf. Acedido a Fevereiro 2019
- Malvern Mastersizer 2000 User Manual, Malvern. Disponível: https://www.labmakelaar.com/fjc_documents/mastersizer-2000-2000e-manual-eng1.pdf. Acedido a Fevereiro 2019

Manzano-Agugliaro, F., Sanchez-Muros, M., Barroso, F., Martínez-Sánchez, A., Rojo, S., Pérez-Bañón, C. (2012), "Insects for biodiesel production", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **16**, 3744–3753

Marinković, D., Stanković, M., Veličković, A., Avramović, J., Miladinović, M., Stamenković, O., Veljković, V., Jovanović, D. (2016), "Calcium oxide as a promising heterogeneous catalyst for biodiesel production: Current state and perspectives", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **56**, 1387-1408

Mastersizer 3000 User Manual, Malvern. Disponível: <https://www.atascientific.com.au/wp-content/uploads/2017/01/MRK1872.pdf>. Acedido a Fevereiro 2019

Mastersizer 3000 Aero Series Dry Dispersion Units, Malvern. Disponível: <https://www.malvernpanalytical.com/br/learn/knowledge-center/user-manuals/MAN0481EN>. Acedido a Fevereiro 2019

Mastersizer 3000 Hydro Series Wet Dispersion Units, Malvern. Disponível: <https://www.malvernpanalytical.com/en/learn/knowledge-center/user-manuals/MAN0479EN>. Acedido a Fevereiro 2019

Mateus, M., Bordado, J., Santos, R. (2016), "Potential biofuel from liquefied cork – Higher heating value comparison", *Fuel*, **174**, 114-117.

Math, M., Kumar, S., Chetty, S. (2010), "Technologies for biodiesel production from used cooking oil – A review", *Energy for Sustainable Development*, **14**, 339–345

Miladinović, M., Krstić, J., Tasić, M., Stamenković, O., Veljković, V. (2014), "A kinetic study of quicklime-catalyzed sunflower oil methanolysis", *Chemical Engineering Research and Design*, **92**, 1740–1752

Mira, M., (2012), "Produção de Biohidrogénio a Partir de Diferentes Fontes de Carbono por Fermentação Anaeróbia", In Tese de Mestrado, Universidade de Lisboa

Monteiro, M., Ambrozin, A, Lião, L. e Ferreira, A. (2008), "Critical review on analytical methods for biodiesel characterization", *Talanta*, **77**, 593-605.

- Muppaneni, T., Reddy, H., Ponnusamy, S., Patil, P., Sun, Y., Dailey, P., Deng, S. (2013), "Optimization of biodiesel production from palm oil under supercritical ethanol conditions using hexane as co-solvent: A response surface methodology approach", *Fuel*, **107**, 633–640
- Mutreja, V., Singh, S., Ali, A. (2011), "Biodiesel from mutton fat using KOH impregnated MgO as heterogeneous catalysts", *Renewable Energy*, **36**, 2253-2258
- Nakatani, N., Takamori, H., Takeda, K., Sakugawa, H. (2009), "Transesterification of soybean oil using combusted oyster shell waste as a catalyst", *Bioresource Technology*, **100**, 1510–1513
- Nas, B., Berkday, A. (2007), "Energy Potential of Biodiesel Generated from Waste Cooking Oil: An Environmental Approach", *Energy Sources, Part B: Economics, Planning, and Policy*, **21**, 63-71
- OPEC (2018), Organization of the Petroleum Exporting Countries. Disponível: <https://asb.opec.org/index.php/interactive-charts/oil-prices>. Acedido a Dezembro 2018
- Pandit, P., Fulekar, M. (2017), "Egg shell waste as heterogeneous nanocatalyst for biodiesel production: Optimized by response surface methodology", *Journal of Environmental Management*, **198**, 319 – 329
- Patil, P., Deng, S. (2009), "Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils", *Fuel*, **88**, 1302–1306
- Pelkmans, L., Govaerts, K., Bekiaris, E., Portouili, E., Georgopoulos, P. (2007), "European biofuels strategy", *International Journal of Environmental Studies*, **64**, 325-346
- Perego, G. (1998), "Characterization of heterogeneous catalysts by X-ray diffraction techniques", *Catalysis Today*, **41**, 251-259
- Pinto, A., Guarieiro, L., Rezende, M., Ribeiro, N., Torres, E., Lopes, W., Pereira P., Andrade, J., Braz. J. (2005), "Biodiesel: An overview", *Chemical Society*, **16**, 1313-1330
- Puna J., Gomes, J., Neiva Correia, M., Soares Dias, A., Bordado, J. (2010), "Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel", *Fuel*, **89**, 3602-3606

Puna, J. (2011), “Difracção de raios X aplicada na caracterização de catalisadores heterogéneos aplicados para a produção de biodiesel”, In Monografia apresentada na disciplina de Técnicas Experimentais Avançadas do Programa Doutoral em Eng.^a Química, pelo IST/UTL, Abril 2011

Puna, J., Gomes, J., Bordado, J., Neiva Correia, M., Dias, A. (2014), “Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation”, *Applied Catalysis A: General*, **470**, 451-457.

Rahmat, N., Abdullah, A. e Mohamed A. (2010), “Recent progress on innovative and potential technologies for glycerol transformation into fuel additives: A critical review”, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **14**, 987-1000

Rai, M., Silva, S., “Nanotechnology for Bioenergy and Biofuels production”, *Springer, Green Chemistry and Sustainable Technology*, **8**, 2017

Ramôa Ribeiro, F., Figueiredo, J. (2007), “Catálise Heterogénea (2ª Edição)”, Fundação Calouste Gulbenkian

Ranu, B., Stolle, A. (2016), “Ball milling towards green synthesis applications, projects, challenges”, *Johnson Matthey Technology Revision*, **60**, 148–150

Reddy, A., Saleh, A., Islam, M., Hamdan, S., Maleque, M., (2016), “Biodiesel Production from Crude Jatropha Oil using a Highly Active Heterogeneous Nanocatalyst by optimizing transesterification reaction parameters”, *Energy Fuels*, **30**, 334–343

Reyero, I., Arzamendi, G., Gandía, L. (2014), “Heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis: CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts”, *Chemical Engineering Research and Design*, **92**, 1519-1530

Sanchez-Cantu, M. et. al. (2011), “Commercial Hydrated Lime as a Cost-Effective Solid Base for the Transesterification of Wasted Soybean Oil with Methanol for Biodiesel Production”, *Energy Fuels*, **25**, 3275–3282

Santacesaria, E., Vicente, G., Serio, M., Tesser, R. (2012), “Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges”, *Catalysis Today*, **195**, 2–13

- Satyanarayana, K., Mariano A., Vargas, J. (2011), "A review on microalgae, a versatile source for sustainable energy and materials", *International Journal of Energy Research*, **35**, 291–311
- Schorsch, S., Vetter, T., Mazzotti, M. (2012), "Measuring multidimensional particle size distributions during crystallization", *Chemical Engineering Science*, **77**, 130–142
- Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. (1998), "Transesterification of Vegetable Oils: a Review", *Journal of Brazilian Chemical Society*, **9**, 199-210
- Semwal, S., Arora, A., Badoni, R., Tuli, D. (2011), "Biodiesel production using heterogeneous catalysts" *Bioresource Technology*, **102**, 2151–2161
- Semwal, S., Arora, A., Badoni, R., Tuli, D. (2011), "A continuous process for biodiesel production in a fixed bed reactor packed with cation-exchange resin as heterogeneous catalyst", *Bioresource Technology*, **102**, 3607–3609
- Serio, M. (2006), "Transesterification of soybean oil to biodiesel by using heterogeneous basic catalysts", *Industrial and Engineering Chemistry Research*, **45**, 3009-3014
- Serio, M., Tesser, R., Pengmei, L., Santacesaria, E. (2008), "Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production", *Energy & Fuels*, **22**, 207–217
- Shuit, S., Ong, Y., Lee, K., Subhash, B., Tan, S. (2012), "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production: A review", *Biotechnology Advances*, **30**, 1364-1380
- Sims, R., Mabee, W., Saddler, J. e Taylor, M. (2010), "An overview of second generation biofuel technologies", *Bioresource Technology*, **101**, 1570-1580
- Stolle, A., Szuppa, T., Leonhardt, S., Ondruschka, B. (2011), "Ball milling in organic synthesis: solutions and challenges" *Chemical Society Reviews*, **40**, 2317-2329.
- Suppes, G., Dasari, M., Doskocil, E., Mankidy, P., Goff, M. (2004), "Transesterification of soybean oil with zeolite and metal catalysts", *Applied Catalysis A: General*, **257**, 213–223
- Suryaputra, W., Winata, I., Indraswati, N., Ismadji, S. (2013), "Waste capiz (*Amusium cristatum*) shell as a new heterogeneous catalyst for biodiesel production", *Renewable Energy*, **50**, 795-799

- Tan, K., Lee, K. (2011), "A review on supercritical fluids (SCF) technology in sustainable biodiesel production: Potential and challenges", *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **15**, 2452–2456
- Tan, Y., Abdullah, M., Nolasco-Hipolito, C., Taufiq-Yap, Y. (2015), "Waste ostrich- and chicken-eggshells as heterogeneous base catalyst for biodiesel production from used cooking oil: Catalyst characterization and biodiesel yield performance", *Applied Energy*, **160**, 58–70
- Taufiq-Yap, Y., Lee, H., Hussein, M., Yunus, R. (2011), "Calcium-based mixed oxide catalysts for methanolysis of *Jatropha curcas* oil to biodiesel", *Biomass and Bioenergy*, **35**, 827-834
- Teo, S., Rashid, U., Taufiq-Yap, Y. (2014), "Biodiesel production from crude *Jatropha Curcas* oil using calcium based mixed oxide catalysts", *Fuel*, **136**, 244–252
- Timilsina, G., Shrestha, A. (2011), "How much hope should we have for biofuels?", *Energy*, **36**, 2055-2069
- Urasaki et. al. (2012), "Effect of the kinds of alcohols on the structure and stability of calcium oxide catalyst in triolein transesterification reaction", *Applied Catalysis A: General*, **411-412**, 44-50
- Veljković, V., Stamenković, O., Todorović, Z., Lazić, M., Skala, D. (2009), "Kinetics of sunflower oil methanolysis catalysed by calcium oxide", *Fuel*, **88**, 1554–1562
- Viriya-empikul, N., Krasae, P., Puttasawat, B., Yoosuk, B., Chollacoopb, N., Faungnawakij, K. (2010), "Waste shells of mollusk and egg as biodiesel production catalysts", *Bioresource Technology*, **101**, 3765–3767
- Vujcic, D., Comic, D., Zarubica, A., Micic, R., Boskovic, G. (2010), "Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst", *Fuel*, **89**, 2054-2061
- Wei, Z., Xu, C., Li, B., (2009) "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production", *Bioresources Technology*, **100**, 2883–2885.
- Wen, L., Wang, Y., Lu, D., Hu, S., Han, H., (2010), "Preparation of KF/CaO nanocatalyst and its application in biodiesel production from Chinese tallow seed oil", *Fuel*, **89**, 2267–2271

- Westphal, G., Krahl, J., Munack, A., Rosenkranz, N., Schröder, O., Schaak, J., Pabst, C., Brüning, T., Bünge, J. (2013), "Combustion of Hydrotreated Vegetable Oil and Jatropha Methyl Ester in a Heavy Duty Engine: Emissions and Bacterial Mutagenicity", *Environmental Science Technology*, **47**, 6038–6046
- Wu, D., Li, C., Kong, Q., Shi, Z., Zhang, D., Wang, L., Han, L., Zhang, X., Lin, Q. (2018), "Photocatalytic activity of $\text{Lu}^{3+}/\text{TiO}_2$ prepared by ball milling method", *Journal of Rare Earths*, **36**, 819–825
- Xie, W., Peng, H., Chen, L. (2006), "Transesterification of soybean oil catalyzed by potassium loaded on alumina as a solid-base catalyst", *Applied Catalysis A: General*, **300**, 67-74
- Yan, S., Lu, H., Liang, B. (2008), "Supported CaO Catalysts Used in the Transesterification of Rapeseed Oil for the Purpose of Biodiesel Production", *Energy & Fuels*, **22**, 646–651
- Yoosuk, B., Udomsap, P., Puttasawat, B., Krasae, P. (2010), "Modification of calcite by hydration-dehydration method for heterogeneous biodiesel production process: The effects of water on properties and activity", *Chemical Engineering Journal*, **162**, 135-141
- Yu, J., Ge, Q., Fang, W., Xu, H. (2011), "Influences of calcination temperature on the efficiency of CaO promotion over CaO modified Pt/ γ - Al_2O_3 catalyst", *Applied Catalysis A*, **395**, 114–119
- Zabeti, M., Daud, W., Aroua, M. (2009), "Optimization of the activity of CaO/ Al_2O_3 catalyst for biodiesel production using response surface methodology", *Applied Catalysis A: General*, **366**, 154–159
- Zhang, Y., Dubé, M., McLean, D., Kates, M. (2003), "Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis", *Bioresource Technology*, **90**, 229–240
- Zhao, L., Qiu, Z., Stagg-Williams, S. (2013), "Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide", *Fuel Processing Technology*, **114**, 154–162
- Zhou, B., Han, S., Raja, R., Somorjai, G. "Nanotechnology in Catalysis", Nanostructure Science and Technology, FRSC National Research Council of Canada, Volume 3, Springer, 2007