

Universidade Eduardo Mondlane

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema:

***USO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE *Jatropha curcas* L.***



Autor: Cláudio Rogério Bregueje

Maputo, Abril de 2013



Universidade Eduardo Mondlane

Faculdade de Ciências

Departamento de Química

TRABALHO DE LICENCIATURA

Tema:

***USO DE CATALISADORES HETEROGÊNEOS NA OBTENÇÃO DE
BIODIESEL A PARTIR DO ÓLEO DE *Jatropha curcas* L.***



Autor: Cláudio Rogério Bregueje

Supervisor: Professor Doutor Viktor Skripets

Maputo, Abril de 2013

"O temor ao Senhor é o princípio da sabedoria, e o conhecimento do Santo é entendimento".

Pv 09:10

DEDICATÓRIA

À minha mãe, Rosália M. D. Chicuamba, por me ter trazido ao mundo, pela educação e pelo amor.

À minha pastora, Laura Novele, e meus irmãos em Cristo Jesus, por me terem consolado e exortado perante as adversidades que tentaram cogitar para o insucesso.

AGRADECIMENTOS

Este trabalho não é só fruto do meu esforço, mas também foi resultado de muitas contribuições de pessoas a quem desde já endereço os meus agradecimentos:

Em primeiro lugar a DEUS, O Todo Poderoso, pelo dom da vida e pela salvação da minha alma por meio do seu Filho Unigénito, JESUS CRISTO, se cheguei até aqui foi porque ELE permitiu.

Ao meu Supervisor, Professor Doutor Victor Skripets, pelo acompanhamento.

Ao director do curso, dr. Arão Manhique, e ao dr. Eutilério Cháuque por terem envidado esforços para a caracterização dos catalisadores.

A todos os docentes do departamento de química que contribuíram para a minha formação através da transmissão de seus conhecimentos.

À minha tia, Adelaide Bela Agostinho, pelo seu apoio desde o início até ao fim do curso.

Ao meu grande amigo e irmão em Cristo, João Januário Bila, pelo apoio psicológico e pela transmissão da sua sabedoria.

Declaração de Honra

Declaro, por minha honra, que o presente trabalho é da minha autoria, tendo sido elaborado com uso dos recursos aos quais faço referência ao longo do texto.

O Autor

(Cláudio Rogério Bregueje)

Maputo, Abril de 2013

Resumo

O impacto ambiental resultante do processamento e queima de combustíveis fósseis tem preocupado a comunidade científica e a sociedade em geral. Entre as fontes não-renováveis, o petróleo constitui a fonte de energia mais processada a nível mundial, durante o uso dos seus derivados produzem-se substâncias que danificam o meio ambiente. Neste contexto, a comunidade científica tem investigado continuamente a viabilidade de produção de combustível a partir de fontes renováveis. O uso do biodiesel como alternativa ao óleo diesel vem crescendo aceleradamente no mundo inteiro, pois a cadeia de produção deste combustível tem um potencial promissor em vários sectores, tais como, social, ambiental e tecnológico.

Este trabalho fala do uso de catalisadores heterogéneos na produção de biodiesel a partir do óleo de *Jatropha curcas* L. Óxido de cálcio foi obtido a partir de resíduos sólidos e um óxido misto de cálcio e alumínio foi obtido a partir do método de coprecipitação. Após a sua preparação, os catalisadores foram caracterizados através do método de difracção de raios-X (DRX), posteriormente foram usados na catálise da reacção de transesterificação do óleo de *Jatropha curcas* L. Fez-se o monitoramento da reacção com uso do método de cromatografia em camada fina (CCF) e, com base neste método constatou-se que o óxido de cálcio derivado dos resíduos promoveu a conversão de 99.0 e 99.1% do óleo em biodiesel; e o óxido misto promoveu a conversão de 100% do óleo em biodiesel.

Palavras-chave: *Jatropha curcas* L., catalisadores heterogéneos, transesterificação, biodiesel.

ÍNDICE GERAL

Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrónimos.....	ix
Lista de Figuras.....	xi
Lista de Tabelas	xiii
I. Introdução.....	1
1.1. Objectivos.....	2
1.1.1. Geral	2
1.1.2. Específicos.....	2
1.2. Justificativa.....	3
II. Revisão Bibliográfica.....	4
2.1. História do Biodiesel.....	4
2.2. Biodiesel.....	6
2.3. Produção Mundial de Biodiesel	7
2.4. Produção de Biodiesel em Moçambique.....	8
2.5. <i>Jatropha curcas</i> L.	9
2.6. Reacção de Transesterificação	12
2.6.1. Métodos Usados para o Monitoramento da Reacção de Transesterificação	15
2.6.1.1. Cromatografia em camada Fina (CCF)	16
2.7. Catálise Heterogénea.....	16
2.7.1. Classificação e Propriedades de Catalisadores Heterogéneos.....	17
2.7.2. Métodos de Preparação de Catalisadores Heterogéneos	19
2.7.3. Métodos Usados para a Caracterização de Catalisadores Heterogéneos.....	19
2.7.4. Alguns Catalisadores Heterogéneos Usados na Produção de Biodiesel.....	21
2.7.4.1. Zeólitos	22
2.7.4.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)	25
2.7.4.3. Óxidos Metálicos e Catalisadores Suportados.....	28
2.7.4.4. Heteropoliácidos (HPA).....	34
2.7.4.5. Líquidos Iónicos.....	37
2.8. Propriedades de Biodiesel	41
2.8.1. Densidade	44

2.8.2.	Valor de Acidez	45
2.8.3.	Teores de Glicerina Livre e Total	45
2.8.4.	Viscosidade Cinemática	45
2.8.5.	Operação a Baixa Temperatura	46
2.8.6.	Calor de Combustão	47
2.8.7.	Estabilidade Oxidativa do Biodiesel.....	47
2.8.8.	Contaminantes	48
2.8.9.	Ponto de Inflamação	49
2.8.10.	Número de Cetano	49
2.8.11.	Lubricidade	50
III.	Parte Experimental.....	50
3.1.	Determinação das Propriedades do Óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	50
3.2.	Preparação dos Catalisadores	51
3.2.1.	Preparação de CaO a partir de Resíduos sólidos	51
3.2.2.	Síntese do Óxido Misto de Al-Ca com a Razão Mássica de 0.6	52
3.3.	Caracterização dos Catalisadores com uso de DRX	54
3.4.	Redução do Índice de Acidez.....	54
3.5.	Obtenção de Biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L.	55
3.6.	Monitoramento da Reacção de Transesterificação.....	58
3.6.1.	Reagentes e Solventes (para CCF)	58
3.6.3.	Regeneração e Reciclagem dos Catalisadores.....	59
3.6.4.	Determinação das densidades e dos pontos de névoa do Biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L.	59
IV.	Resultados e Discussão	59
4.1.	Caracterização dos Catalisadores com uso de DRX	59
4.2.	Monitoramento da Reacção de Transesterificação.....	62
4.3.	Obtenção de Biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L.	65
4.4.	Regeneração e Reciclagem dos Catalisadores	67
4.5.	Determinação das densidades e dos pontos de névoa do Biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L. 68	
V.	Conclusões	69

VI. Recomendações.....	70
Referências Bibliográficas	72
ANEXOS	81

Lista de Siglas, Abreviaturas e Acrónimos

AGL – Ácidos Gordos Livres

AOCS – American Oil Chemists Society

ASTM – American Standards and Testing Materials

ATG – Análise Termogravimétrica

BET – Brunauer, Emmett e Teller

[BMI][BF₄] – Tetrafluoroborato de 1-n-butil-3-metilimidazolium

[BMI]X ou [BMIm]X – Haleto de 1-n-butil-3-metilimidazolium

[BSPy][CF₃SO₃] – Trifluorometanossulfonato de 1-(4-ácido sulfónico)-butilpiridínio

[BMI][CH₃SO₃] – metanossulfonato de 1-n-butil-3-metilimidazolium.

[BSPy][HSO₄] – Hidrogenossulfato de 1-(4-ácido sulfónico)-butilpiridínio

CCF – Cromatografia em Camada Fina

DRX – Difracção de Raios X

EMAG – Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos

FRX – Fluorescência de Raios X

FTIR – Fourier Transform Infrared Spectroscopy (Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier)

HDL – Hidróxidos Duplos Lamelares

HPA – Heteropoliácidos

HPLC – High Performance Liquid Chromatography

GPC – Gel Permeation Chromatography

IMC₂OH – Dihidróxido de bis-(3-metil-1-imidazolium)-etileno

kGy – Kilogray, 1 gray é definido como a absorção de 1J de radiação ionizante por 1Kg de matéria

MET – Microscopia Electrónica de Transmissão

MEV – Microscopia Electrónica de Varredura

NC – Número de Cetano

PEFBT – Ponto de entupimento do filtro a baixa temperatura

RMN – Ressonância Magnética Nuclear

RPE – Ressonância paramagnética electrónica

TBD – 1,5,7-triazabicyclo[4.4.0.]dec-5-eno

TMA – Trimetilamina

3-APTES – 3-Aminopropil-trietoxissiloxano

Lista de Figuras

Figura 2.1 – Motor diesel apresentado na exposição de Paris em 1900 (Henning, 2009).....	5
Figura 2.2 – Diferentes partes da planta <i>Jatropha curcas</i> L.: a – ramo florescendo, b – casca, c – nervuras da folha, d – pistilo da flor masculina, e – flor feminina com estames, f- córtex de frutos verdes, g – frutas, h – corte longitudinal dos frutos (Jongschaap <i>et al.</i> , 2007).....	10
Figura 2.3 – Indicação global das condições adequadas para o crescimento de <i>Jatropha curcas</i> L. (Jongschaap <i>et al.</i> , 2007, Henning, 2009; Britaine & Lutaladio, 2010).....	11
Figura 2.4 – Equação da reacção de transesterificação entre um triglicérido e um álcool (Knothe <i>et al.</i> , 2005; Chand, 2008).....	13
Figura 2.5 – Equações das reacções consecutivas e reversíveis que englobam a reacção de transesterificação (Chand, 2008).	14
Figura 2.6 – Fenómenos de interacção em catalisadores heterogéneos de Brønsted-Lowry: (a) interacção de álcoois com a superfície de um zeólito básico; (b) adsorção de álcoois na superfície de sólidos ácidos contendo sais de amónio quaternário; (c) protonação do grupo carbonilo de materiais gordos por um ácido de Brønsted-Lowry (Cordeiro <i>et al.</i> , 2011).....	22
Figura 2.7 – Representação esquemática da modificação de zeólitos Y e MCM-41. (a) Reacção dos zeólitos Y ou MCM-41 com 3-APTES seguido pela reacção com HDMS. (b) Reacção do zeólito MCM-41 com TBD seguido da reacção com HDMS (Payawan Jr. <i>et al.</i> , 2010).....	24
Figura 2.8 – Representação esquemática da estrutura das argilas aniónicas, em que <i>a</i> representa a distância entre dois catiões metálicos, <i>c</i> varia de acordo com o tamanho do anião e o grau de hidratação e <i>d</i> a distância interlamelar (Gonçalves, 2009).	26
Figura 2.9 – Separação magnética do catalisador da fase contendo o biodiesel (Guo <i>et al.</i> , 2011).	32
Figura 2.10 – Representações esquemáticas de polioxometalatos ($M = Mo^{VI}$, W^{VI}) (Timofeeva, 2003).	35
Figura 2.11 – Estruturas de líquidos iónicos usados na obtenção de biodiesel a partir de óleo de <i>Jatropha curcas</i> L. (Li <i>et al.</i> , 2010).....	39
Figura 2.12 – Líquidos iónicos usados na obtenção de biodiesel a partir de AGL (i) e triglicéridos (ii) presentes no óleo de colza (Andreani & Rocha, 2012).	40

Figura 2.13 – Estrutura do líquido iónico dihidróxido de bis-(3-metil-1-imidazolium)-etileno (Andreani & Rocha, 2012).....	40
Figura 2.14 – Estruturas de líquidos iónicos usados na conversão de gordura animal (Earle <i>et al.</i> , 2008).	41
Figura 3.1 – (a) Resíduos sólidos usados para obtenção de CaO; (b1) CaO derivado das carapaças de caranguejo (CaO-C.C); (b2) CaO derivado das cascas de ovos (CaO-C.O).	52
Figura 3.2 – CaO-Al ₂ O ₃ sintetizado através do método de coprecipitação.	54
Figura 3.3 – Diferentes aspectos do óleo durante as fases de redução do índice de acidez: (a) óleo não neutralizado, (b) óleo após neutralização e, (c) óleo após neutralização e purificação. 55	
Figura 3.4 – Aparelhagem usada para obtenção de biodiesel.....	57
Figura 4.1 – Difractogramas de raios X para: (a) CaO derivado das carapaças de caranguejo, (b) CaO derivado das cascas de ovos e (c) CaO-Al ₂ O ₃	621
Figura 4.2 – Cromatogramas obtidos por CCF (em função do tempo) na catálise da reacção de transesterificação com uso de: (A) CaO-Lab, e (B) CaO-Al ₂ O ₃ como catalisadores.	643
Figura 4.3 – Separação das fases de catalisador e produtos da reacção de transesterificação usando: (a) CaO-C.C, (b) CaO-Lab, (c) CaO-C.O, e (d) CaO-Al ₂ O ₃ como catalisadores.	65
Figura 4.4 – Separação das fases de biodiesel e glicerina após a reacção de transesterificação usando: (a) CaO-Lab, (b) CaO-C.C, (c) CaO-C.O e (d) CaO-Al ₂ O ₃ como catalisadores.....	66
Figura 4.5 – Biodiesel purificado obtido com uso de: (a) CaO-Lab, (b) CaO-C.C, (c) CaO-C.O e (d) CaO-Al ₂ O ₃ como catalisadores.	676
Figura 4.6 – Gráfico correspondente às taxas de conversão obtidas nos vários ciclos de reacção.	68

Lista de Tabelas

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens do biodiesel face ao diesel.....	6
Tabela 2.2 – Principais operações unitárias usadas na preparação de catalisadores.....	19
Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas e alguns métodos usados para a caracterização de catalisadores.....	20
Tabela 2.4 – Padrão de biodiesel segundo ASTM D6751 (EUA).	42
Tabela 2.5 – Especificações para o biodiesel segundo EN 14214.	43
Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	50
Tabela 4.1 - R_f 's das manchas dos componentes usados no monitoramento da reacção de transesterificação (com uso de CaO-Lab) por CCF.....	64
Tabela 4.2 - R_f 's das manchas dos componentes usados no monitoramento da reacção de transesterificação (com uso de CaO-Al ₂ O ₃) por CCF.....	64
Tabela 4.3 – Taxas de conversão obtidas com o uso dos catalisadores.	67
Tabela 4.4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de <i>Jatropha curcas</i> L.	68

I. Introdução

A energia desempenha um papel vital no nosso quotidiano. É um dos insumos vitais para o desenvolvimento sócio-económico de qualquer país. A produção de energia sempre foi uma preocupação para investigadores assim como para políticos (Dermibas, 2009). Actualmente a maioria da energia globalmente usada provém dos combustíveis fósseis (petróleo, carvão e gás natural), representando mais de 80% do total das fontes de energia no mundo (Dermibas, 2008). A queima destes combustíveis resulta na libertação de dióxido de carbono e outros gases poluentes na atmosfera (Soetaert & Vandamme, 2011). Cerca de 98% das emissões de carbono resultam da combustão de combustíveis fósseis (Dermibas, 2008). A acumulação de dióxido de carbono na atmosfera é uma das causas do aquecimento global. Os efeitos, a longo prazo, do aquecimento global serão severos, com mudanças drásticas no clima e nos níveis dos mares (Scragg, 2009; Soetaert & Vandamme, 2011). Em contrapartida, a sociedade moderna requer quantidades crescentes de energia. A maioria desta energia é obtida a partir de combustíveis fósseis. Por conseguinte, a humanidade está quase totalmente confiante nos combustíveis fósseis para a obtenção de electricidade, aquecimento e combustíveis para transporte. Esta confiança pode ser confirmada pelos acontecimentos que se têm verificado em certos países quando o fornecimento de petróleo é interrompido por guerras, embargos e ataques (Soetaert & Vandamme, 2011). Devido a estes acontecimentos têm se verificado um rápido aumento dos preços de combustíveis que é visto como sendo o começo de uma nova era na qual estes preços permanecerão altos por um longo período de tempo (Mitchell, 2010). O crescente aumento da demanda energética nos países em desenvolvimento como a China e Índia é outro factor que contribui para o rápido aumento dos preços de combustíveis (Mitchell, 2010; Worldwatch Institute, 2012). Em 2008, o mundo sofreu rápidos aumentos nos preços de combustíveis, os quais afectaram os preços de muitas mercadorias (Soetaert & Vandamme, 2011). Prevê-se também que será difícil garantir o fornecimento de energia devido ao esgotamento das reservas de petróleo bruto (Dermibas, 2008; Mitchell, 2010). Portanto, é necessária a adopção de fontes alternativas para a produção de energia e combustíveis para transporte (Soetaert & Vandamme, 2011). Por conseguinte, tem-se verificado um interesse em biocombustíveis como uma alternativa e fontes renováveis de combustíveis levando muitos países a adoptar políticas que encorajam a sua produção e consumo (Mitchell, 2010). Biocombustíveis são fontes de energia

derivados de materiais biológicos, que se distinguem de outras fontes de energia renováveis como a energia das ondas e a energia eólica. Os biocombustíveis podem ser sólidos, líquidos ou gasosos, e todas as três formas de energia são sustentáveis e renováveis porque são produzidas a partir de plantas e animais, e portanto podem ser substituídas em curto intervalo de tempo. Em contraste, os combustíveis fósseis levaram de 10 a 100 milhões de anos para serem produzidos naturalmente (Tomes *et al.*, 2010). O rápido aumento da demanda e de preços de combustíveis para o transporte em países africanos também criam oportunidades para a produção de biocombustíveis e uso doméstico (Mitchell, 2010). Em África, tem-se promovido esforços para expandir a produção e uso de biocombustíveis em numerosos países, incluindo Quênia, Malawi, Zimbabwe, Gana, Etiópia, Benim, Moçambique, Senegal, Guiné-Bissau, Nigéria e África do Sul. Actualmente, o biodiesel é um dos biocombustíveis mais largamente usados para transporte (Worldwatch Institute, 2012). Biodiesel é um combustível alternativo quimicamente modificado para uso em motores a diesel (Kemp, 2006). É tecnicamente competitivo e oferece vantagens técnicas em relação ao combustível diesel derivado do petróleo. Pode ser produzido a partir da reacção entre óleo vegetal ou gordura e um álcool de cadeia curta na presença de um catalisador, processo denominado transesterificação (Dermibas, 2008). As vantagens ecológicas são o principal atractivo para o aumento da produção e do consumo do biodiesel porque é renovável e biodegradável, reduzindo sensivelmente as emissões de gases tóxicos durante a combustão que ocorre nos motores (Wang *et al.*, 2008; Padilha & Gollo, 2012).

1.1. Objectivos

1.1.1. Geral

Estudo da obtenção de biodiesel a partir do óleo das sementes de *Jatropha curcas* L. usando catalisadores heterogéneos.

1.1.2. Específicos

- Preparar CaO a partir de resíduos sólidos;
- Preparar um óxido misto de alumínio e cálcio com a razão mássica de 0.6.

- Fazer a caracterização dos materiais obtidos usando o método de difracção de raios X;
- Monitorar a reacção de transesterificação usando a cromatografia em camada fina;
- Testar a eficiência catalítica dos catalisadores preparados.

1.2. Justificativa

A escolha de um catalisador é fundamental, pois esta depende das propriedades e natureza dos reagentes e define as condições de reacção, e os passos de purificação que são necessários no processo (Pandey *et al.*, 2011).

Um processo catalítico homogéneo é aquele no qual o catalisador se encontra na mesma fase que a dos reagentes e produtos. Em contraste, um processo catalítico heterogéneo é aquele em que o catalisador se encontra numa fase diferente da dos reagentes (Ross, 2012).

Actualmente, os catalisadores básicos homogéneos (geralmente NaOH, KOH, ou metóxidos de sódio e potássio) são os mais usados no processo de transesterificação de óleos vegetais ou de gorduras para a produção de biodiesel à escala industrial (Ueki *et al.*, 2008; Wang *et al.*, 2008; Kafuku *et al.*, 2010; Pandey *et al.*, 2011). Outros catalisadores homogéneos que têm sido usados são H₂SO₄, H₃PO₄, HCl, ácido *p*-toluenossulfúrico, BuSn(OH)₃, Al(OR)₃, etc (Chai *et al.*, 2007). A indústria adoptou estes catalisadores (principalmente os básicos homogéneos) devido ao seu baixo custo, altos rendimentos e devido às elevadas taxas de conversão obtidas em pouco tempo (Chai *et al.*, 2007; Pandey *et al.*, 2011). Contudo, estes catalisadores possuem muitos inconvenientes, incluindo uma alta sensibilidade à água, e à AGL (somente para os catalisadores básicos homogéneos) presentes na matéria-prima. A presença de água pode levar à hidrólise dos ésteres sob condições alcalinas (McMillan *et al.*, 2006). Matérias-primas com altos teores de AGL causam a formação de sabões durante a reacção de transesterificação por catálise básica homogénea levando à redução do rendimento, difíceis separação e purificação do produto. Canakci e Van Gerpan (citado por Chai *et al.*, 2007) reportaram que a reacção de transesterificação, por catálise básica homogénea, não ocorre se o teor de AGL for maior ou igual a 3.0%, e para que a reacção tenha melhores resultados a concentração deve ser menor do que 0.5%. Nos casos em que se usa óleos de frituras e gorduras como matéria-prima é necessário submeter a matéria-prima à pré-esterificação dos AGL com álcoois (ex: metanol, etanol) (McMillan *et al.*, 2006; Kondamudi *et al.*, 2010). É sabido também que geralmente o óleo de

Jatropha curcas L. possui um alto teor de AGL que está para além do limite do teor que permite a conversão do óleo em biodiesel através do processo de transesterificação por catálise básica homogénea (Kafuku *et al.*, 2010). A produção de biodiesel através da reacção de transesterificação por catálise básica homogénea deve passar pelos processos de separação, neutralização e lavagem (McMillan *et al.*, 2006), gerando grandes quantidades de água residual (altamente básica ou ácida) que carecem de um tratamento (Kafuku *et al.*, 2010). A maior desvantagem dos catalisadores homogéneos reside no facto de após a reacção estes se encontrarem misturados com o subproduto (glicerina). Como se não bastasse, o catalisador não pode ser reciclado (McMillan *et al.*, 2006). Estes passos adicionais certamente incrementam os custos de toda a cadeia de produção de biodiesel (McMillan *et al.*, 2006; Chai *et al.*, 2007; Asakura *et al.*, 2012) sem contar com o elevado custo para purificação da glicerina (Sabonnadire, 2010). Os custos de produção de biodiesel, através da catálise homogénea, têm sido alvo de muitos comentários. O primeiro está relacionado com o impacto significativo do preço das matérias-primas, especialmente óleos. Dependendo do tamanho da unidade industrial, este custo representa entre 76 e 84% do custo total de produção (Sabonnadire, 2010). Alternativamente, existem muitos artigos que reportam o uso de catalisadores heterogéneos ácidos e básicos para a produção de biodiesel que para além de promoverem processos de produção ambientalmente amigáveis, possuem as vantagens de fáceis separação da mistura reaccional, regeneração e reciclagem (Kondamudi *et al.*, 2010; Refaat, 2010; Pandey *et al.*, 2011; Asakura *et al.*, 2012). Os custos de produção de biodiesel através de catálise heterogénea são ligeiramente mais baixos do que os custos de produção através de catálise homogénea, com as mesmas capacidades de produção. Os lucros aumentam ainda mais com a venda de glicerina de melhor qualidade, com pureza de no mínimo 98% (Kondamudi *et al.*, 2010; Refaat, 2010; Sabonnadire, 2010).

II. Revisão Bibliográfica

2.1. História do Biodiesel

Em 1893, Rudolph Christian Karl Diesel publicou o seguinte artigo: “*Teoria e construção de um motor térmico racional para substituir o motor a vapor e o motor de combustão contemporânea*”. O artigo descrevia a sua invenção como um “motor de ignição por

compressão” que podia queimar (virtualmente) qualquer combustível, inflamado não por uma faísca mas pela temperatura extremamente elevada resultante da elevada compressão do ar antes da injeção do combustível na câmara de combustão. A brilhante ideia deste engenheiro mecânico fez com que ele procedesse com uma série de investigações na tentativa de tornar a sua ideia numa realidade. Após três anos, Rudolph Diesel testou um terceiro protótipo do almejado motor e verificou que este funcionava perfeitamente. Assim que a notícia da sua invenção se espalhou, Diesel começou a vender licenças para empresários que quisessem fabricar o seu motor fora da Alemanha (Pahl, 2008). Em 1900, uma versão do seu motor, figura 2.1, fabricado pela companhia francesa Otto foi exibida na exposição de Paris. Aproximadamente 50000 pessoas puderam acompanhar a demonstração da habilidade do motor em operar com vários combustíveis, para tal foi usado óleo de amendoim (Dunn & Knothe, 2001; Pahl, 2008). Anos mais tarde, Diesel realizou testes semelhantes com outros óleos vegetais. Nos seus últimos anos de vida Diesel era inquestionavelmente um adepto do uso de combustíveis renováveis tais como óleos de sementes. No dia 13 de Março de 1912, durante um discurso em St. Louis, ele proferiu as seguintes palavras: *“o uso de óleos vegetais como combustíveis pode parecer insignificante hoje mas tais óleos poderão, ao longo do tempo, tornar-se tão importantes como o petróleo e os produtos do alcatrão da hulha do presente tempo... Força motriz pode ser produzida a partir do calor do sol, sempre disponível, mesmo quando as reservas naturais de combustíveis líquidos e sólidos se esgotarem completamente”* (Pahl, 2008).

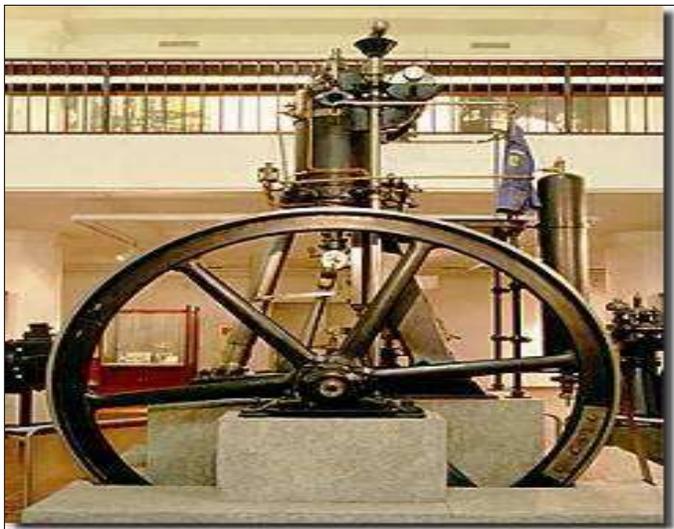


Figura 2.1 – Motor diesel apresentado na exposição de Paris em 1900 (Henning, 2009).

Após a sua morte, a indústria do petróleo desenvolveu um tipo de combustível denominado óleo Diesel que foi largamente utilizado devido ao seu preço atractivo em relação aos outros combustíveis. A abundância do petróleo, associado ao baixo custo dos seus derivados, fez com que a teoria do uso de óleos vegetais fosse esquecida e rapidamente ultrapassada pelo uso do combustível diesel, derivado do petróleo. Na altura, os aspectos ambientais que hoje privilegiam os combustíveis renováveis não foram considerados importantes (Gonçalves, 2009).

2.2. Biodiesel

Biodiesel é um combustível constituído pela mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, de origem animal ou vegetal (Dermibas, 2008; Wang *et al.*, 2008; Gonçalves, 2009) que pode ser utilizado como combustível puro, designado por B100, ou misturado com óleo diesel. Foi adoptada mundialmente uma nomenclatura para identificar a concentração do biodiesel na mistura. O biodiesel é designado por BX, onde X é a percentagem em volume do biodiesel na mistura. Por exemplo, B20 correspondente a uma mistura que contém 20% em volume de biodiesel e 80% de óleo diesel (Gonçalves, 2009). Na tabela 2.1 resumem-se as vantagens e desvantagens da utilização do biodiesel como combustível em comparação com a utilização do diesel.

Tabela 2.1 – Vantagens e desvantagens do biodiesel face ao diesel (Gonçalves, 2009).

Parâmetros	Vantagens	Desvantagens
Ambientais	Diminuição das emissões dos gases de efeito estufa	Aumento das emissões de NO _x
	Menos emissões de SO ₂ e de partículas	
	Redução da emissão dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	Riscos de poluição das águas por pesticidas e do solo por nitratos
	Redução das emissões de CO ₂	

	Menor poluição dos oceanos devido a extracção, transporte e principalmente derramamento de petróleo	
	Biodegradabilidade	
Operacionais	Pode ser usado directamente em motores diesel de injeção directa	A baixas temperaturas pode ocorrer o congelamento do biodiesel
	Desempenho e durabilidade do motor equivalentes	
	Possui ponto de inflamação elevado e não é tóxico	Corrosão/dissolução de componentes de borracha e entupimento de filtros
	Ótimo lubrificante	
		Susceptibilidade à degradação durante armazenamento por longos períodos de tempo
Económicos	Utilização de uma grande variedade de matérias-primas, tais como óleos puros, óleos alimentares usados e produtos excedentes de outras indústrias (como gorduras animais)	Baixa competitividade face aos elevados custos de produção caso não haja incentivos fiscais
		Dependência da disponibilidade e variações no mercado de óleos vegetais

2.3. Produção Mundial de Biodiesel

Países de quase todo o mundo iniciaram actividades ligadas à produção de biodiesel; os países que lideram a produção de biodiesel são também os que produzem grandes quantidades de óleos

vegetais (Soetaert & Vandamme, 2011). Os países da UE e os EUA são os maiores produtores e consumidores de biodiesel. Outros países, tais como Argentina, Austrália, Canadá, Filipinas, Japão, Índia, Malásia e Taiwan, têm feito significativos esforços para o desenvolvimento de suas indústrias de biodiesel (Lima, 2007). O biodiesel representa aproximadamente três quartos da produção total de biocombustíveis na Europa, e em 2006 a região contou com 73% de produção mundial de biodiesel, principalmente a partir de óleos de canola e girassol. Nos EUA, verificou-se um rápido aumento da capacidade de produção de biodiesel a nível mundial. Em 1995 a produção de biodiesel, principalmente a partir de óleo de soja, foi de 1.9 milhões de litros (500 000 galões); em 2005 aumentou para 284 milhões de litros (75 milhões de galões); e em 2006 triplicou, para 852 milhões de litros (22 milhões de galões); em meados de 2006, a capacidade de produção era de quase 1.2 bilhões de litros por ano (Worldwatch Institute, 2012).

2.4. Produção de Biodiesel em Moçambique

Em Moçambique estão sendo envidados esforços para a expansão da produção de biocombustíveis (Worldwatch Institute, 2012). Milhões de hectares de terra em desuso foram identificados como adequados para o plantio de culturas que podem ser usadas para a produção de biocombustíveis. Houve numerosos pedidos ao governo moçambicano para a concessão de cerca de 5 milhões de acres de terra para a produção de biodiesel a partir de *Jatropha curcas* L. e côco (Pahl, 2008). Em 2009, o Governo moçambicano aprovou a estratégia de energia, a política de desenvolvimento das energias renováveis e a política e estratégia dos biocombustíveis, instrumentos orientadores que estabelecem os princípios e objectivos no desenvolvimento sustentável dos biocombustíveis. Nesta estratégia, o Governo elegeu quatro culturas para a produção de biocombustíveis de forma a evitar o conflito com a produção de alimentos. Assim, foram identificados o côco, jatrofa, cana-de-açúcar e mapira doce. Segundo o coordenador de programas de biocombustíveis no Centro para a Promoção da Agricultura (CEPAGRI), até 2011 existiam 33 projectos em curso, num investimento acima de 100 milhões de dólares, e a partir de 2012, estava previsto a mistura de 10% do etanol com 90% da gasolina, e 3% do biodiesel com 97% de diesel (Portal do Governo de Moçambique, 2011).

Cerca de 68 milhões de dólares norte-americanos deverão ser aplicados até 2018, na província do Niassa, para a produção de biodiesel através da plantação de jatrofa numa área estimada em

pouco mais de 32 mil hectares de terra atribuídos pelo Governo moçambicano em 2011. O projecto, contando com 4 anos, está sendo desenvolvido por um consórcio de capitais da Suécia, Holanda, Estados Unidos da América (EUA) e Moçambique, denominado *Chikwetii Forest of Niassa*, segundo um estudo conjunto da Justiça Ambiental e União Nacional de Camponeses (UNAC) intitulado *Análise Preliminar do Fenómeno de Usurpação de Terras em Moçambique em 2011* (Moçambique para todos, 2012).

No dia 27 de Agosto de 2007, o ministro da energia Dr. Salvador Namburete inaugurou a primeira unidade de produção de biodiesel na cidade da Matola [Petromoc (a), 2012]. A unidade foi resultado do projecto Ecomoz Energias Alternativas Renováveis resultante de uma parceria entre as empresas Petromoc, Biomoz e Bio-energia em cooperação com a Biodiesel One da África do Sul. A unidade possui a capacidade de produção de 40 milhões de litros de biodiesel por ano. A produção do primeiro milhão de litros foi alcançada na primeira quinzena de Março de 2012, sendo um dos principais constrangimentos, o fornecimento da matéria-prima (óleos vegetais) a preços acessíveis [Petromoc (b), 2012].

No dia 28 de Julho de 2009, foi celebrado na Petromoc sede em Maputo um Memorando de Entendimento entre a Petromoc S.A e a organização alemã MAN Ferrostaal AG. MAN (organização que está direccionada aos biocombustíveis de segunda geração na construção de plantas de biodiesel e de bioetanol). Este memorando consistia na construção de um complexo industrial de Biodiesel em Moçambique, visando juntar-se a outros, do género, que estão em curso na constituição de ferramentas consistentes no desenvolvimento da economia e combate à pobreza, para além de se alinhar como alívio apropriado aos níveis de preços do petróleo e derivados [Petromoc (c), 2012].

2.5. *Jatropha curcas* L.

Jatropha curcas L., figura 2.2, planta da família euphorbiaceae, é frequentemente mencionada como a nova “planta milagrosa” para a produção de biodiesel. Possui muitos nomes vernaculares incluindo: physic nut or purging nut (Inglaterra), pinhão-manso ou mundubi-assú (Brasil), pourghère (França), purgeernoot (Holanda), Purgiernuss (Alemanha), purgueira (Portugal), fagiola d’India (Italiano), galamaluco (Moçambique), safed arand (Índia), sabudam (Tailândia),

bagani (Costa do Marfim), butuje (Nigéria), makaen (Tanzania), piñoncillo (México), tempate (Costa Rica) e piñon (Guatemala) (Britaine & Lutaladio, 2010).

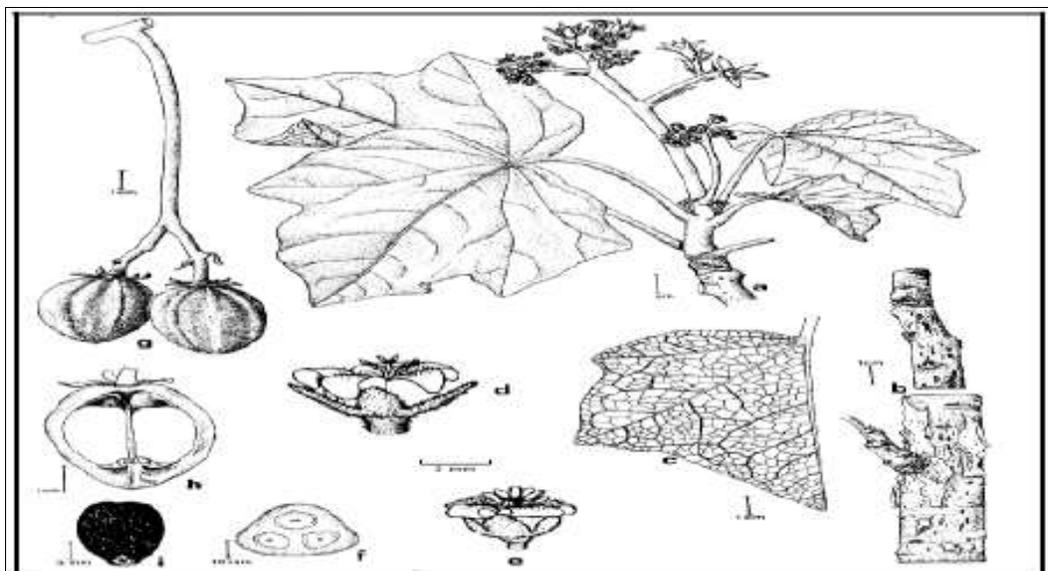


Figura 2.2 – Diferentes partes da planta *Jatropha curcas* L.: a – ramo florescendo, b – casca, c – nervuras da folha, d – pistilo da flor masculina, e – flor feminina com estames, f- córtex de frutos verdes, g – frutas, h – corte longitudinal dos frutos (Jongschaap *et al.*, 2007).

Esta planta tropical desenvolve-se facilmente em regiões áridas e semi-áridas assim como em áreas com precipitação no intervalo de 200-1500 mm por ano, e também em solos pobres ou marginais (El Bassam, 2010; Ramavat, 2010). É uma planta nativa na América tropical, mas actualmente é abundantemente encontrada em muitas regiões tropicais e subtropicais da África e Ásia (El Bassam, 2010), com limites de cultivo definidos pelas coordenadas 30°N e 35°S, figura 2.3 (Jongschaap *et al.*, 2007; Henning, 2009; Britaine & Lutaladio, 2010). Leva três anos para atingir 3 a 5 m de altura e pode viver mais de 50 anos. Dependendo do solo e da disponibilidade de água, pode-se obter 0.5 a 12 ton/ha de sementes durante um ano (El Bassam, 2010; Schubert, 2010). *Jatropha curcas* L. é relativamente resistente a pestes, doenças e gado (incluindo o caprino). A torta (bagaço) resultante da extracção do óleo das sementes é tóxica, mas pode ser usada como fertilizante, no controle de pestes (El Bassam, 2010; Ramavat, 2010; Schubert, 2010), ou na produção de biogás (Ramavat, 2010).



Figura 2.3 – Indicação global das condições adequadas para o crescimento de *Jatropha curcas* L. (Jongschaap *et al.*, 2007, Henning, 2009; Britaine & Litaladio, 2010).

O teor de óleo nas sementes pode se encontrar na faixa de 18 a 42.3%, mas geralmente encontra-se na faixa de 30 a 35% (Britaine & Litaladio, 2010). O elevado teor de óleo nas sementes e a capacidade que a planta possui de prevenir a erosão (devido às suas raízes profundas) fazem com que a planta seja uma possibilidade interessante para a produção de biodiesel (Schubert, 2010). A descoberta de que o óleo de *Jatropha curcas* L. pode ser usado para a produção de biodiesel levou ao surgimento de um interesse no cultivo desta planta ao redor do mundo mais pelo ponto de vista do potencial em evitar as interferências na segurança alimentar visto que o óleo da planta não é comestível (Ramavat, 2010). Até 2008 mais de 95% da produção mundial de biodiesel era resultante do uso de óleos comestíveis. Contudo, o uso destes óleos para a produção de biodiesel a larga escala pode ameaçar a disponibilidade de alimentos e causar um aumento do preço de biodiesel no mercado devido ao crescente aumento da competição por recursos (Mitchell, 2010; Kafuku *et al.*, 2010). Segundo Britaine & Litaladio (2010), os estágios iniciais das plantações de *Jatropha curcas* L. cobriam uma área global estimada em 900 000 ha. Mais do que 85% destas plantações encontravam-se na Ásia, maioritariamente em Myanmar, Índia, China e Indonésia. África contava com cerca de 12% (aproximadamente 120 000 ha), maioritariamente em Madagáscar e Zâmbia, mas também em Tanzânia e Moçambique. A América Latina possuía aproximadamente 20 000 ha, maioritariamente em Brasil.

O óleo das sementes de *Jatropha curcas* L. foi usado como substituto do combustível diesel durante a segunda guerra mundial e na forma de mistura (com combustível diesel) em Madagáscar, Benim e Cabo Verde (Dermibas, 2008; Britaine & Lutaladio, 2010), e o seu subproduto, glicerina, era importante para a produção de nitroglicerina (Britaine & Lutaladio, 2010). Porém o uso de óleos vegetais em motores diesel é extremamente limitado de tal modo que os óleos vegetais carecem de modificação de suas propriedades (Sastry, 2008). A viscosidade cinemática dos óleos vegetais é muito superior à do diesel. A alta viscosidade resulta numa fraca atomização do combustível nas câmaras de combustão do motor diesel gerando problemas operacionais (Knothe *et al.*, 2005). Considerando a existência de glicerina nas moléculas dos óleos vegetais, se usados sem nenhuma adaptação em motores projectados para queimar óleo diesel, observa-se problemas de carbonização e desgaste prematuro de peças. Além do mais, surgem outros problemas relacionados a diluição do óleo lubrificante, dificuldade de arranque a baixas temperaturas, queima irregular, eficiência térmica reduzida, odor desagradável dos gases de descarga e emissão de acroleína. Estas inconveniências levaram a que se evitasse o uso dos óleos vegetais “*in natura*” como substitutos em larga escala do óleo diesel, principalmente em motores de injeção directa de pequeno porte, utilizados em automóveis e *pick-ups* onde estes problemas são mais acentuados (Fernandes *et al.*, 2008). Foram desenvolvidos esforços para desenvolver métodos de conversão dos óleos vegetais gerando derivados que se assemelhassem às propriedades e desempenho dos combustíveis diesel (Sastry, 2008).

2.6. Reacção de Transesterificação

Dos vários métodos disponíveis para a conversão dos óleos vegetais em biodiesel, a reacção de transesterificação, figura 2.4, é actualmente o maior método de escolha. O propósito do uso deste método é de baixar a viscosidade e aumentar a volatilidade dos óleos vegetais (Dermibas, 2008; Ramavat, 2010).

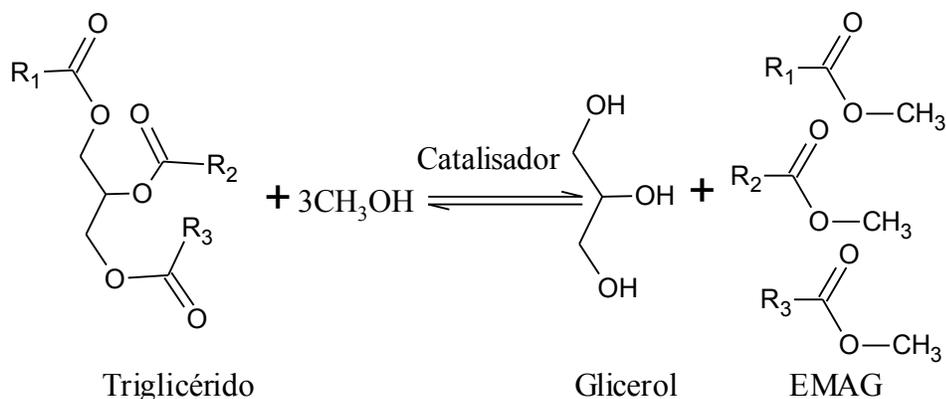


Figura 2.4 – Equação da reacção de transesterificação entre um triglicérido e um álcool (Knothe *et al.*, 2005; Chand, 2008).

A transesterificação, também chamada de alcólise, é um termo usado para descrever uma reacção orgânica importante que consiste na transformação de um éster noutro através da troca de grupos alquílicos. É uma reacção de equilíbrio, mas a presença de um catalisador acelera consideravelmente o estabelecimento do equilíbrio. Os constituintes básicos dos óleos vegetais são os triglicéridos. Os óleos vegetais possuem 90 a 98% de triglicéridos e pequenas quantidades de monoglicéridos, diglicéridos e ácidos gordos livres. Durante a reacção de transesterificação de óleos vegetais, um triglicérido reage com um álcool na presença de um catalisador, produzindo uma mistura de ésteres alquílicos de ácidos gordos e glicerina. O processo global é composto por três reacções consecutivas e reversíveis nas quais di- e monoglicéridos são formados como intermediários, figura 2.5. Estequiometricamente, a reacção ocorre com uma mol de triglicérido e três moles de álcool. Contudo, usa-se um excesso do álcool para aumentar os rendimentos dos ésteres alquílicos (Sastry, 2008).

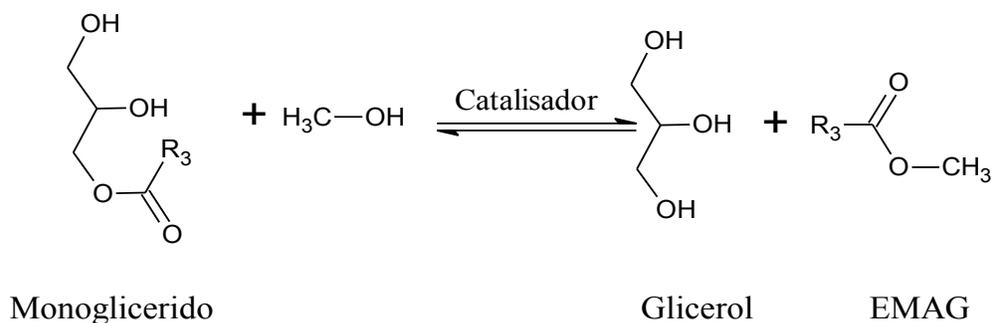
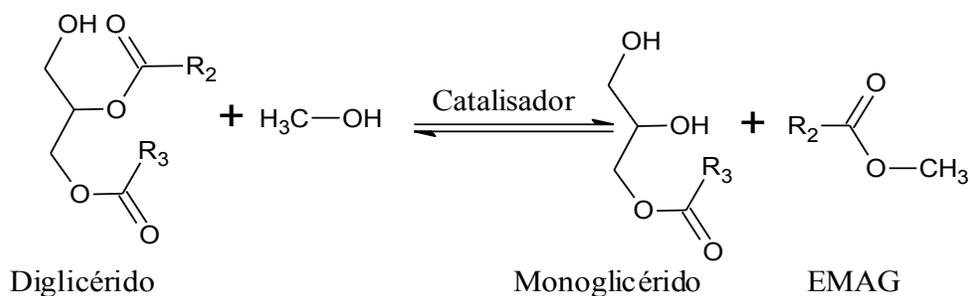
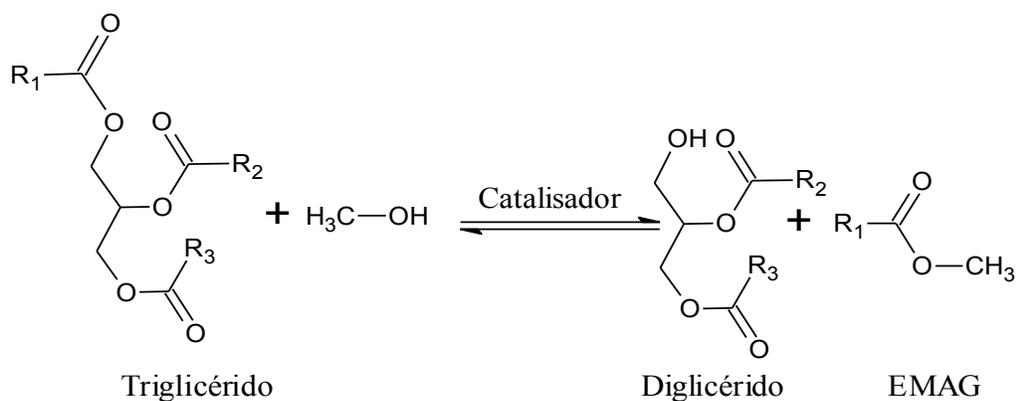


Figura 2.5 – Equações das reacções consecutivas e reversíveis que englobam a reacção de transesterificação (Chand, 2008).

Vários aspectos, incluindo o tipo de catalisador, proporção molar álcool/óleo vegetal, temperatura, pureza dos reagentes e o teor de AGL exercem uma influência na velocidade da

reação (Dermibas, 2008; Sastry, 2008). Segundo Ueki *et al.* (2008), a velocidade da reação aumenta com o aumento do tamanho da cadeia do álcool que é usado e a partir de álcoois com 6 átomos de carbono verifica-se um impedimento estérico. O metanol é o álcool mais usado para a produção de biodiesel porque é o mais barato.

Além disso, é mais fácil remover a água do metanol (durante a recuperação do álcool) do que remover a água do etanol porque o etanol forma uma mistura azeotrópica com água que torna difícil o processo de purificação (Dermibas, 2008).

A adição de co-solventes tais como tetrahidrofurano (THF) ou metil *tert*-butil éter (MTBE) à reação de metanólise de óleos vegetais resulta na solubilização do metanol no óleo vegetal levando a uma aceleração significativa da reação a uma velocidade comparável à reação de butanólise. Para tal, deve-se escolher um co-solvente cujo ponto de ebulição está próximo do ponto de ebulição do álcool que é usado. Outra possibilidade para aumentar a velocidade da reação de transesterificação é o uso de microondas ou de irradiação ultrassônica (Knothe *et al.*, 2005).

2.6.1. Métodos Usados para o Monitoramento da Reação de Transesterificação

Os métodos que têm sido usados para detectar o fim da reação de transesterificação são as cromatografias com fase gasosa (GC), líquida de alta eficiência (HPLC), de permeação em gel (GPC), e em camada fina (CCF); e os métodos espectroscópicos como espectroscopia do infravermelho próximo (NIR) e ressonância magnética nuclear de ^1H (RMN ^1H) e de ^{13}C (RMN ^{13}C) (Romano & Sorichetti, 2011; Knothe *et al.*, 2005). Também foram reportados o uso de viscosimetria, titulação (para determinação de AGL) e um método enzimático para determinação de glicerol livre e total (Knothe *et al.*, 2005).

A cromatografia em camada fina (CCF) fornece essencialmente informação qualitativa acerca da composição da amostra, diferentemente dos métodos instrumentais que fornecem adicionalmente informação quantitativa. Contudo, a simplicidade, velocidade e baixo custo de CCF torna-a atractiva para controlos rotineiros, especialmente em fábricas de pequena e média escala de produção, e também para treinamento (Romano & Sorichetti, 2011).

2.6.1.1. Cromatografia em camada Fina (CCF)

A CCF é uma forma planar de cromatografia importante para análise qualitativa em larga escala. A fase estacionária é uma camada fina de um adsorvente finamente dividido suportado numa placa de vidro ou alumínio, ou ainda de plástico. Uma amostra é aplicada na placa com uma micropipeta (ou capilar) e em seguida, esta é colocada (parte inferior da placa) num solvente apropriado tendo em conta que os pontos de aplicação da(s) amostra(s) não ficam imersos no solvente. O solvente sobe pela placa, através de acção capilar, arrastando os componentes da mistura com velocidades diferentes, dependendo das suas solubilidades e o seu grau de retenção pela fase estacionária. Após o desenvolvimento do cromatograma, os componentes da amostra são comumente detectados através de manchas resultantes do tratamento com um reagente que forma derivados coloridos. Existem compostos que são coloridos no espectro visível e portanto podem ser detectados pela visão, não necessitando de tratamento. As manchas geralmente movem-se uma certa fracção da distancia percorrida pelo solvente, e essas fracções são chamadas de valores de R_f (do inglês: retention factor). O valor de R_f é determinado pela seguinte fórmula:

$$R_f = \frac{\text{Distância pelo componente}}{\text{Distância pela frente de solvente}}$$

As distâncias percorridas por cada componente são medidas a partir do ponto de aplicação das amostras (na parte inferior da placa) até aos respectivos centros das manchas de cada componente ou até onde a mancha estiver mais concentrada (no caso de se verificar manchas não circulares). O(s) valor(es) de R_f obtido(s) é/são característico(s) para uma dada fase estacionária e uma dada combinação de solventes (Christian, 2003).

2.7. Catálise Heterogénea

Por volta de 1830, o químico sueco Jöns Jakob Berzelius criou o termo catálise para descrever a capacidade que uma substância possui de aumentar a velocidade de uma reacção química, mas sem ser consumida pela reacção. Tal substância recebe o nome de catalisador. Em termos modernos, define-se catalisador como sendo uma substância que cria um caminho diferente do

normal para a ocorrência de uma reacção química, um caminho com energia de activação mais baixa, aumentando, por isso a velocidade da reacção (Ball, 2003).

Quando o catalisador e os reagentes se encontram em fases diferentes e a reacção ocorre maioritariamente na superfície do catalisador, o processo catalítico é denominado catálise heterogénea (Li, 2010; Ross, 2012). Fases condensadas (sólidas e líquidas) possuem superfícies (interfaces). Tais superfícies exibem algumas propriedades físicas e químicas notáveis. O estudo do fenómeno químico que ocorre em tais superfícies está ligado ao fenómeno de adsorção (Li, 2010). Essa adsorção pode ser relativamente fraca, fenómeno denominado de adsorção física ou de Van der Waals, ou pode ser mais forte, denominada adsorção química ou quimissorção. A diferença entre os dois tipos de adsorção pode ser medida, pois, já foi observado que durante a quimissorção a quantidade de calor libertado é maior que na adsorção física. A adsorção química é muito comum na catálise heterogénea, e ela normalmente, ocorre em determinados sítios da superfície, denominados sítios activos, cuja natureza pode ser complexa, em função dos defeitos de superfície existentes no catalisador. As etapas envolvidas neste tipo de catálise são: difusão dos reagentes, adsorção nos sítios activos presentes na superfície do catalisador, reacção química, dessorção dos produtos da superfície e difusão dos produtos (Silva *et al.*, 2008).

Na catálise heterogénea, a velocidade da reacção é directamente proporcional à área superficial de tais catalisadores, deste modo materiais com grandes áreas superficiais externas proporcionam reacções com altas velocidades. Portanto, a maioria dos métodos de preparação de catalisadores tem como objectivo a obtenção de áreas superficiais elevadas. Geralmente, pode-se preparar materiais com área superficial de 100 a 400 m².g⁻¹ a partir de alumina, sílica, ou carbono; e recentemente, tem-se usado óxidos (de Mg, Zr, Ti, e V), fosfatos, sulfuretos, ou carbonatos. Tais materiais são preparados de modo a serem cristalinos com microestruturas bem definidas e a comportarem-se como componentes activos do sistema catalítico, sendo deste modo designados suportes (Li, 2010).

2.7.1. Classificação e Propriedades de Catalisadores Heterogéneos

Os catalisadores heterogéneos de aplicação industrial podem ser classificados em dois grupos:

- *Catalisadores mássicos*, neste caso, o próprio material já é a fase activa.

- *Catalisadores suportados* (ou impregnados), em que as espécies activas são introduzidas, fixadas ou dispersas num sólido (comumente denominado suporte) já desenvolvido por um processo específico (Silva *et al.*, 2008; Gonçalves, 2009).

As substâncias activas incluem os agentes catalíticos propriamente ditos e os suportes são materiais que são usados para aumentar a actividade e a selectividade dos catalisadores mássicos. As partículas dos catalisadores também podem conter estabilizadores e ligantes conferindo-lhes boa resistência mecânica. A estrutura de um catalisador deve ser estável para lhe proporcionar uma vida útil longa. A actividade, selectividade e estabilidade são das principais propriedades dos catalisadores que definem o seu sucesso. A *selectividade* é uma propriedade que confere ao catalisador a capacidade de aumentar a velocidade de uma ou várias reacções químicas. Como na maior parte dos processos químicos industriais ocorrem geralmente reacções secundárias, a selectividade é frequentemente a propriedade mais importante do catalisador. A *actividade* do catalisador mede-se pelo seu efeito sobre a velocidade da reacção. Para comparar as actividades de diferentes catalisadores, podem ser usados parâmetros como, a temperatura necessária para atingir uma dada conversão, a temperatura necessária para obter uma determinada especificação do produto, a conversão obtida em condições pré-fixadas das variáveis processuais, o tempo de contacto para o qual se obtém uma conversão pré-fixada num dado reactor e as constantes cinéticas. A *estabilidade* do catalisador é determinada pela sua resistência aos diversos processos de desactivação, entre os quais a sinterização. Se os iões constituintes de um sólido tiverem mobilidade suficiente, podem ocorrer processos com tendência a minimizar a energia superficial, como alterações da forma das partículas e coalescência das partículas pequenas formando partículas maiores de menor razão área/volume. Estes processos são tanto mais rápidos quanto menores forem as partículas e maior for a temperatura e recebem a designação genérica de “sinterização”. Para impedir a sinterização do catalisador com a consequente diminuição da actividade e selectividade, suporta-se a fase activa sobre um material refractário (Silva *et al.*, 2008; Gonçalves, 2009).

Preço – mesmo que um catalisador possua todas as características citadas nos itens anteriores, ainda assim, ele precisa ter um custo de produção atractivo industrialmente. O desenvolvimento de catalisadores mais activos contribui com a redução dos gastos operacionais. Na maioria dos casos, uma redução operacional ocasionada pela diminuição desprezível da actividade de um

catalisador num processo catalítico, representa uma grande economia para a empresa (Silva *et al.*, 2008).

2.7.2. Métodos de Preparação de Catalisadores Heterogéneos

As principais propriedades dos catalisadores (actividade, selectividade, estabilidade, resistência mecânica e condutividade térmica) estão ligadas à sua composição e tecnologia de preparação. A escolha de um determinado método de preparação de um catalisador depende das características físico-químicas desejadas na composição final. A tabela 2.2 apresenta as principais operações usadas na preparação dos catalisadores. Na síntese da maioria dos catalisadores, combinam-se algumas ou todas as operações unitárias que se referem em seguida (Gonçalves, 2009).

Tabela 2.2 – Principais operações usadas na preparação de catalisadores (Gonçalves, 2009).

1. Precipitação	7. Calcinação
2. Gelificação	8. Dar forma
3. Transformações hidrotérmicas	9. Impregnação
4. Decantação, filtração, centrifugação	10. Moagem e peneiração
5. Lavagem	11. Mistura
6. Secagem	12. Activação

2.7.3. Métodos Usados para a Caracterização de Catalisadores Heterogéneos

Para se relacionar o desempenho de um catalisador, em uma dada reacção, com o método empregado na sua preparação, é necessário obter informações sobre a sua estrutura. Resumidamente, as características consideradas essenciais e que devem ser estudadas ou controladas são:

- Suporte – área total, estrutura porosa, estabilidade térmica, estabilidade química, estabilidade mecânica, acidez (ou basicidade) superficial, etc;
- Dispersão e localização da fase activa no suporte – avalia a área metálica, distribuição dos tamanhos e a localização dos cristalitos, dispersão etc.
- Componente activo – analisa a interacção metal-suporte, estados de oxidação, homogeneidade da superfície.

A Tabela 2.3 apresenta alguns métodos utilizados no estudo das propriedades físico-químicas de materiais catalíticos (Silva *et al.*, 2008).

Tabela 2.3 – Propriedades físico-químicas e alguns métodos usados para a caracterização de catalisadores (Silva *et al.*, 2008).

Propriedades	Métodos de Medidas
1 – Composição química	Métodos químicos clássicos, FRX, espectroscopia de emissão atómica, espectroscopia de absorção atómica, etc.
2 – Natureza e estrutura cristalina das composições químicas dos catalisadores.	DRX, difracção de electrões, RPE, RMN, espectroscopia de infravermelho, espectroscopia Raman, espectroscopia UV-Vis, métodos magnéticos, ATG, análise térmica diferencial.
3 – Textura do catalisador e do suporte (área específica, volume e distribuição do tamanho de poros)	Método BET, porosimetria, quimissorção, DRX, MEV, MET, métodos magnéticos, métodos químicos, microsonda electrónica
4 - Superfície activa	Cinética da quimissorção, calorimetria (calor de adsorção), ressonância paramagnética electrónica, espectroscopia de infravermelho.
5 – Propriedades electrónicas	RPE, condutividade e semi-condutividade.

2.7.4. Alguns Catalisadores Heterogéneos Usados na Produção de Biodiesel

Os catalisadores heterogéneos usados na produção de biodiesel são basicamente de três tipos: enzimáticos, ácidos ou básicos. O método particular em que estes catalisadores heterogéneos são utilizados é nomeado segundo o tipo de catalisador que é usado. Apesar dos catalisadores heterogéneos oferecerem as maiores vantagens de separação e purificação fáceis dos produtos finais, a maioria deles são ligeiramente caros ou difíceis de serem preparados. Estes factores limitam as suas adaptações rápidas e aplicação industrial (Kafuku *et al.*, 2010).

O uso de catalisadores enzimáticos (lipases) para a produção de biodiesel tem despertado grande interesse devido à afabilidade que estes apresentam ao meio ambiente. Mas alguns álcoois tais como o metanol desactivam consideravelmente a lipase e a actividade catalítica da enzima torna-se fraca. Além disso, a glicerina, que é o subproduto da transesterificação, adsorve facilmente na superfície da lipase inibindo a actividade enzimática (Li *et al.*, 2010).

Alguns catalisadores heterogéneos envolvidos na produção de biodiesel incluem óxidos de cálcio e magnésio, hidrotalcites, zeólitos, e compostos suportados em alumina. A actividade catalítica depende do carácter (ácido ou básico) do catalisador, tamanho dos poros, e área superficial. A influência de cada um destes factores na reacção de transesterificação tem sido estudada detalhadamente (Sanghi & Singh, 2012).

A actividade catalítica de sólidos que possuam sítios básicos de Brønsted-Lowry está relacionada à fenómenos de interacção entre o álcool usado como agente de transesterificação e a superfície do sólido catalítico. Desta forma, por exemplo, em um zeólito NaX, os alcóxidos são gerados na superfície através da troca de catiões como o sódio, com o hidrogénio do álcool empregado na reacção, figura 2.6a. No caso de sólidos básicos de Brønsted-Lowry, que possuam em sua superfície um grupo amónio quaternário (QN^+OH^-), também há a formação de alcóxidos, mediante a adsorção de álcool na superfície do catalisador, figura 2.6b. Já os catalisadores ácidos de Brønsted-Lowry, heterogéneos, são capazes de protonar o grupo carbonilo dos materiais gordos, levando à formação de carbocatiões figura 2.6c (Cordeiro *et al.*, 2011).

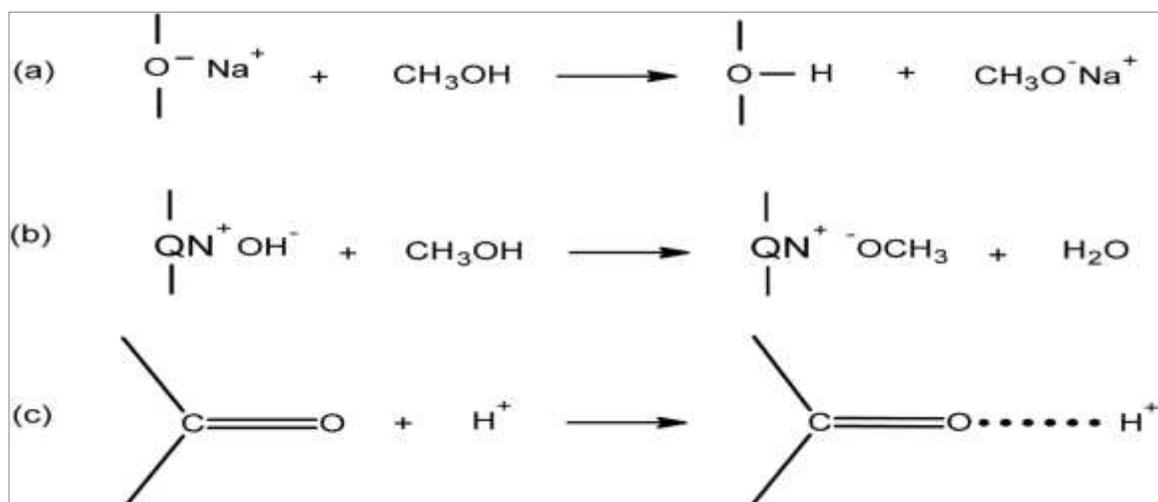


Figura 2.6 – Fenómenos de interação em catalisadores heterogêneos de Brønsted-Lowry: (a) interação de álcoois com a superfície de um zeólito básico; (b) adsorção de álcoois na superfície de sólidos ácidos contendo sais de amônio quaternário; (c) protonação do grupo carbonilo de materiais gordos por um ácido de Brønsted-Lowry (Cordeiro *et al.*, 2011).

2.7.4.1. Zeólitos

Os zeólitos foram descobertas em 1756 por um mineralogista sueco, Freiherr Axel Frederick Cronstedt, que denominou o grupo de minerais a partir das palavras gregas “*zeo*” (ferver) e “*lithos*” (pedra), ou seja, “pedras que fervem”, devido à sua característica típica de libertar bolhas ao serem imersas em água. Somente em 1926 a propriedade de adsorção e o termo “peneira molecular” – referente à inserção de pequenas moléculas e exclusão das maiores – foram atribuídos a um tipo de zeólito denominado cabazita (Shinzato, 2007). O termo zeólito vinha sendo aplicado a aluminossilicatos cristalinos hidratados de estrutura aberta, constituídos por tetraedros de SiO_4 e AlO_4 ligados entre si por átomos de oxigênio. No entanto, esta definição foi recentemente expandida para qualquer estrutura tridimensional contendo átomos tetraedricamente coordenados (átomos T) uns aos outros através de átomos de oxigênio compartilhados, onde a densidade estrutural é menor do que o limite de 21 átomos T por 1000 Å (Cordeiro *et al.*, 2011). Estes materiais podem ser aplicados como catalisadores em reações que envolvam moléculas com diâmetro cinético inferior ao tamanho de seus poros, que são da ordem

de 1 nm (Cordeiro *et al.*, 2011). Zeólitos têm sido, recentemente, aplicadas como potenciais catalisadores heterogéneos para a obtenção de biodiesel (Sanghi & Singh, 2012).

A difusão molecular sobre a superfície das zeólitos é imprescindível quando estes materiais são utilizados como catalisadores heterogéneos. A razão disso deve-se ao facto da grande maioria dos centros activos dos zeólitos estar situada no interior de seus poros, com base nisso a resposta catalítica de zeólitos em reacções de transesterificação depende do diâmetro de seus poros. Porém, Segundo Schuchardt e colaboradores (citado por Cordeiro *et al.*), o diâmetro dos poros de certos zeólitos é muito pequeno para permitir a difusão interna de triglicérido, fazendo com que o fenómeno ocorra maioritariamente na sua superfície (Cordeiro *et al.*, 2011).

Existem zeólitos que possuem a capacidade de catalisar reacções que necessitam de sítios básicos. A força dos sítios básicos aumenta com a electropositividade de um ião alcalino (e/ou alcalino-terroso) que neutraliza a carga negativa do sítio básico (Sanghi & Singh, 2012). Os sítios básicos dos zeólitos estão relacionados com a ponte Si(OH)Al. A permuta de iões H^+ por iões de metais alcalinos e/ou alcalino-terrosos é o que torna o sítio básico disponível. Desta forma, a impregnação de óxidos de metais alcalinos tem sido utilizada como estratégia para intensificar a força de seus sítios catalíticos básicos. Um exemplo disso é a impregnação do zeólito KL com K_2O , obtido da calcinação de KNO_3 . O material assim obtido forneceu rendimentos de 71,4% na transesterificação do óleo de semente de noz e de 77,2% na transesterificação do óleo de palma refinado. As reacções foram realizadas durante 4h a 200 °C com proporção molar de 6:1 e agitação orbital de 350 rpm (Cordeiro *et al.*, 2011). Zeólitos básicos, do tipo ETS-10 e NaX, foram utilizados por Suppes e colaboradores (citado por Cordeiro *et al.*, 2011) para a metanólise (transesterificação com uso de metanol) do óleo de soja. Conversões superiores a 90% em monoésteres metílicos foram obtidas para ambos os catalisadores. As reacções foram conduzidas durante 24 h a 150 °C para o zeólito NaX e a 120 °C para o zeólito ETS-10.

Certos zeólitos foram testados como catalisadores para a conversão de óleos com altos teores de AGL em biodiesel. Exemplo disso, são os zeólitos NaY (de natureza básica) e VO_x sobre zeólito Y ultra estável calcinada a 300 °C durante 3h mostraram conversões em apenas 10 e 50 minutos, respectivamente, e foram considerados como sendo potenciais alternativas de catalisadores homogéneos para a esterificação. A presença de água resultou numa influência positiva (no início da reacção) e negativa (mais tarde) durante o decurso da reacção levando a uma

diminuição na conversão final (Sharma *et al.*, 2010; Sanghi & Singh, 2012). Além disso, a presença de AGL causou uma redução significativa da taxa de conversão para menos de 13.7% mesmo após 4h de reacção (Sharma *et al.*, 2010). Borges *et al.* (2010), usaram uma rocha vulcânica, pumice, na obtenção de biodiesel a partir de óleo de frituras com índice de acidez de 2,02 mg_{KOH}/g. O catalisador foi pré-tratado com KOH_(aq) para aumentar a sua basicidade através de permuta de catiões entre Na⁺ e K⁺. Com este catalisador, os autores obtiveram um rendimento de 90% sob as condições óptimas: relação molar metanol:óleo 21:1, temperatura de 60°C, quantidade de catalisador igual a 20% da massa de óleo, e tempo de reacção de 4h. Segundo uma análise por espectroscopia de absorção atômica, os autores constataram que o teor de K no biodiesel não atingia 0.0029% enquanto que no biodiesel sintetizado por catálise básica alcalina o teor de K era de 0.38%. Após o primeiro ciclo de reacção, o catalisador foi lavado com etanol com vista a remover traços de triglicéridos e ésteres, em seguida foi submetido a uma nova troca iónica com KOH_(aq) e depois foi calcinado. Mesmo após 5 ciclos reaccionais a actividade catalítica do catalisador foi apreciável. Com vista a aumentar a basicidade de zeólitos, Payawan Jr. *et al.* (2010), desenvolveram três tipos de catalisadores sólidos, figura 2.7, através da modificação dos zeólitos Y e MCM-41 com 3-APTES, TBD, e hexametildissilazano. Deste modo os autores obtiveram 3 zeólitos, nomeadamente Y-NH₂, MCM-NH₂ e MCM-TBD.

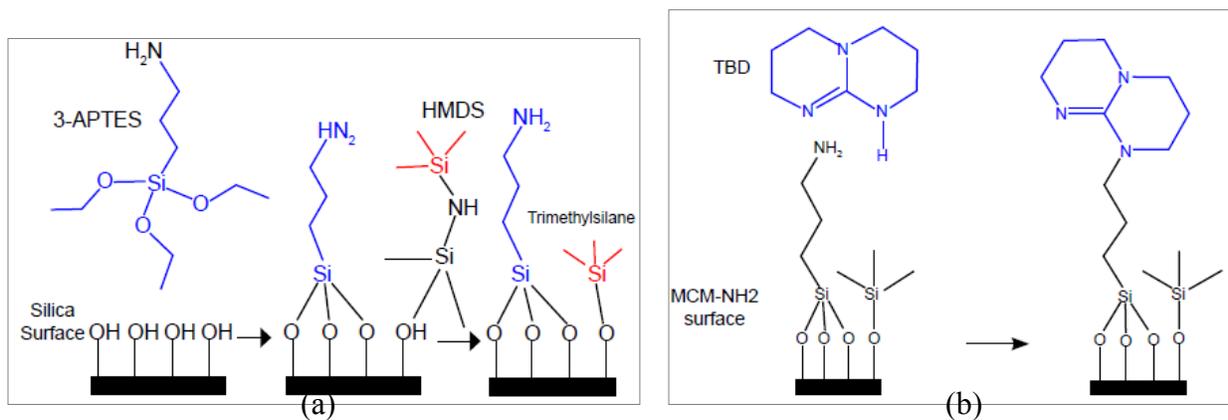
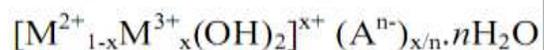


Figura 2.7 – Representação esquemática da modificação de zeólitos Y e MCM-41. (a) Reacção dos zeólitos Y ou MCM-41 com 3-APTES seguido pela reacção com HDMS. (b) Reacção do zeólito MCM-41 com TBD seguido da reacção com HDMS (Payawan Jr. *et al.*, 2010).

Em seguida, os catalisadores foram usados na catálise da transesterificação do óleo refinado de *Jatropha curcas* L., sob as condições ótimas: 10% de catalisador, relação molar metanol/óleo de 15:1 a 80°C e 2h de reacção. Os autores obtiveram rendimentos de 86.60%, 74.94% e 81.86% com uso de Y-NH₂, MCM-NH₂ e MCM-TBD respectivamente. A presença de iões sódio na matriz cristalina do zeólito Y resulta num incremento da basicidade do zeólito Y-NH₂, por isso esta forneceu maior actividade catalítica do que os outros dois zeólitos modificados (Payawan Jr. *et al.*, 2010).

2.7.4.2. Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL)

Também conhecidos por hidrotalcites, são minerais que pertencem à família das argilas aniónicas. As argilas dividem-se em dois principais grupos: catiónicas, são mais frequentes na natureza e aniónicas, menos frequentes na forma natural, mas relativamente simples de sintetizar. Argila aniónica é um termo utilizado para designar os HDL que contém espécies aniónicas no seu domínio interlamelar. Estes compostos apresentam a seguinte fórmula geral:



Onde M²⁺ representa os catiões metálicos divalentes (geralmente Mg, Fe, Co, Ni ou Zn), M³⁺ catiões trivalentes (Al, Cr, Mn, Fe, Co, Ni), Aⁿ⁻ são os aniões com n cargas negativas das lamelas e $x = M^{2+}/(M^{2+} + M^{3+})$, que pode variar entre 0,1-0,5. As unidades lamelares são formadas por octaedros que partilham as suas arestas, os seus centros contêm catiões metálicos e os vértices contêm grupos hidroxilos. A região interlamelar também contém moléculas de água, como se indica na figura 2.8 (Rives, 2001; Gonçalves 2009). As cargas positivas das lamelas são devidas a uma substituição isomórfica do M²⁺ por M³⁺ conduzindo ao excesso de carga positiva por unidade atómica substituída (Gonçalves, 2009).

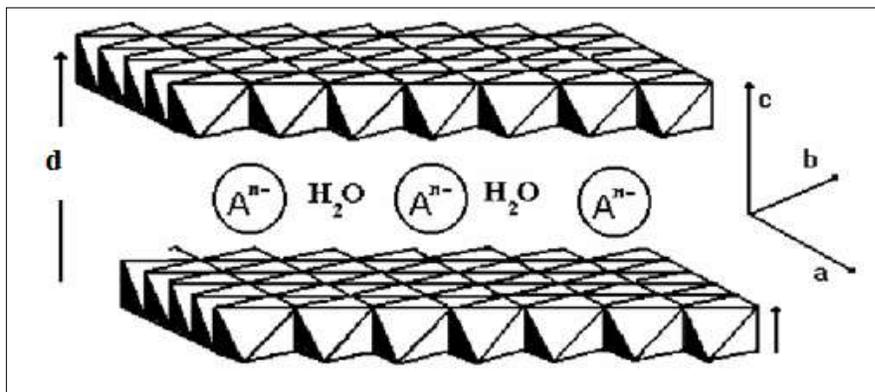


Figura 2.8 – Representação esquemática da estrutura das argilas aniônicas, em que a representa a distância entre dois cátions metálicos, c varia de acordo com o tamanho do anião e o grau de hidratação e d a distância interlamelar (Gonçalves, 2009).

HDL têm despertado interesse devido à habilidade que possuem de funcionar como catalisadores básicos (Rives, 2001; Jackson & Hargreaves, 2008; Gonçalves, 2009; Jackson & Hargreaves 2009). Quanto maior for a razão entre M^{3+} e M^{2+} de tal modo que exceda o valor de 0.33 faz com que o material seja bifuncional, isto é, com a capacidade de promover a catálise ácida e a catálise básica. Após calcinação a alta temperatura, a hidrotalcite decompõe-se gerando óxidos mistos de M^{3+} e M^{2+} com elevada área superficial (de 150 a 300 m^2/g) (Xiao & Gao, 2011; Sanghi & Singh, 2012).

Albuquerque *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) sintetizaram hidrotalcites usando o método de coprecipitação e, após calcinação obtiveram óxidos mistos de Mg-Al e Mg-Ca como catalisadores para a obtenção de biodiesel. Uma hidrotalcite comercial foi também tomada para comparação. Obteve-se um rendimento 66.3% usando os óxidos mistos de Mg-Al (proporção molar Mg/Al de 5:8). Usando os óxidos mistos de Mg-Ca (proporção molar Mg/Ca de 3:8), os autores obtiveram um rendimento de 92.4%, enquanto que o óxido misto proveniente da hidrotalcite comercial demonstrou actividade catalítica aproximadamente igual a zero. Usando a análise por DRX, os óxidos mistos de Mg-Ca demonstraram a formação de CaO cúbico (32.3,

37.5, e 54°) e MgO hexagonal (37, e 43°) correspondendo a óxido puro. No caso dos óxidos mistos de Mg-Al, obteve-se uma fase cristalina correspondendo àquela de MgO.

Gao *et al.* (citado por Xiao & Gao, 2011) estudaram hidrotalcites impregnadas com KF e descobriram que diferentes tipos e proporções de cátions (Mg, Ca e Al) resultaram em diferentes actividades catalíticas. Eles obtiveram um rendimento acima de 99% (com hidrotalcite KF/Ca-Mg-Al) em 10 minutos na transesterificação do óleo de palma com metanol a 65°C.

Cantrell *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) prepararam hidrotalcites contendo Mg e Al com x no intervalo de 0.25-0.55 (por um método de coprecipitação sem álcalis) para a obtenção de biodiesel. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ e NH_4OH foram usados como agentes de precipitação para a preparação dos catalisadores. Um elevado pH facilitou a incorporação de Mg no interior das hidrotalcites levando a um aumento de solubilidade de $\text{Mg}(\text{OH})_2$ em relação a $\text{Al}(\text{OH})_3$. As hidrotalcites possuíam poros com diâmetro de 20 nm, maiores do que Al_2O_3 e MgO. O teor (%_{p/p}) de Mg igual a 24% resultou numa taxa de conversão igual a 74.8% de gliceril tributirato de biodiesel.

Liu *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) usaram uma hidrotalcite com a fórmula molecular $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ para a transesterificação de gorduras de aves domésticas. Os autores reportaram que durante a calcinação é necessária uma temperatura suficiente para quebrar a estrutura ordenada, remover os aniões que balanceiam a carga positiva, e induzir transições de fase no interior da rede cristalina do óxido. Ao calcinar o catalisador a 550 °C durante 2h, obteve-se um alto rendimento de 94% e taxa de conversão de 98% em biodiesel. Contudo, os autores constataram que a temperatura de calcinação não deve ser extremamente elevada para prevenir a formação de MgAl_2O_4 e a segregação da fase de alumina. O catalisador foi desactivado após o primeiro ciclo de reacção. A razão para tal foi a desactivação dos sítios fortemente básicos. O pré-contacto do catalisador com a gordura de ave doméstica resultou na adsorção de espécies lipídicas no catalisador levando à redução da actividade catalítica. Este facto advoga o contacto prévio do catalisador com metanol para a formação de iões metóxido que contribuem para uma elevada actividade catalítica. O catalisador foi usado com a mesma eficiência após a sua re-calcinação. A análise do catalisador fresco e usado, por espectroscopia de absorção atómica, demonstrou lixiviação negligenciável na fase metanol-glicerina ou biodiesel.

Deng *et al.* (2011), prepararam uma hidrotalcite, através de um método de coprecipitação, com relação molar Mg-Al de 3:1. Após calcinação a 500°C durante 6h, o óxido misto foi usado para a

catálise da transesterificação ultrassônica do óleo refinado de *Jatropha curcas* L. Sob condições ótimas de 1% de catalisador, relação molar metanol/óleo de 4:1, temperatura de 45°C, radiação ultrassônica de 210 W, e tempo de reação de 1.5 h, os autores obtiveram rendimento de 95.2%. Segundo os autores, a provável razão para o elevado rendimento é o uso da radiação ultrassônica que ajuda na mistura dos reagentes. Foi possível usar o catalisador por 8 vezes.

Kondamudi *et al.* (2010), usando o método de coprecipitação, prepararam um mineral de ocorrência natural, a quintinite, cuja fórmula molecular é $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$. A quintinite é quimicamente similar às hidrotalcites. O material foi preparado misturando soluções aquosas dos nitratos de magnésio e de alumínio, e usando NaOH e NH_4OH como agentes precipitantes. Após calcinação a 773K, obteve-se um óxido misto (com relação molar Mg:Al de 1.75:1) que foi usado na obtenção de biodiesel a partir dos óleos de soja, de canola, de café e de frituras com índices de acidez de 0, 0, 15 e 33% respectivamente. Sob as condições ótimas: relação molar metanol/óleo de 12:1, temperatura de 75°C, quantidade de catalisador igual a 10% da massa do óleo, e tempo de reação de 2h, os autores obtiveram rendimentos de 100, 100, 96.6, 97.72% nas transesterificações dos óleos de canola, de soja, de café e de frituras, respectivamente. Os autores testaram a reciclagem do catalisador através da transesterificação do óleo de café por 5 ciclos reacionais e constataram que em todos eles o rendimento esteve acima de 96%.

2.7.4.3. Óxidos Metálicos e Catalisadores Suportados

Óxidos metálicos são extensivamente empregados ambos como catalisadores e suportes de catalisadores para uma variedade de reações (Jackson & Hargreaves, 2008). Estes têm sido amplamente investigados como catalisadores para produção de biodiesel, sendo comum o uso de óxidos simples ou mistos que podem ser obtidos pela calcinação de um sal na presença do óxido de interesse (Cordeiro *et al.*, 2011).

Uma série de catalisadores suportados foram estudados e aplicados na reação de transesterificação para a produção de biodiesel (Wang *et al.*, 2008). São propostos diferentes catalisadores, como metais alcalinos suportados em $\gamma-Al_2O_3$ e zeólitos, além de ácidos orgânicos e inorgânicos suportados em sólidos (Da Silveira, 2011). Catalisadores suportados em WO_3 têm despertado atenção devido às suas propriedades ácidas e capacidade de catalisar ambas as reações de esterificação e de transesterificação. Contudo, as velocidades de reação geralmente

são inaceitavelmente baixas. Consequentemente, os catalisadores sólidos básicos passaram a ser o centro das atenções. A catálise deste tipo inclui óxidos metálicos simples tais como MgO e CaO nas formas suportada ou não suportada, óxidos mistos de Zn e Al, guanidinas suportadas em polímeros, Na/NaOH/Al₂O₃ e óxidos de Al₂O₃, ZnO ou CaO impregnados com Li⁺ ou K⁺ (Jackson & Hargreaves, 2009).

Huaping *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) usaram CaO como catalisador na obtenção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* L. O óxido de cálcio foi tratado com uma solução de carbonato de amónio para aumentar a força de acidez, em seguida foi calcinado a 900°C resultando no surgimento de defeitos na sua estrutura cristalina. Os defeitos favoreceram a formação de metilóxido de cálcio, que é um intermediário que se forma na superfície do catalisador durante a reacção de transesterificação. Foi obtido um rendimento de 93% sob as seguintes condições óptimas: temperatura de 70°C, tempo de reacção de 2.5 h, 1.5% de catalisador, e proporção molar óleo/metanol 1:9. O catalisador foi reciclado três vezes e foi obtido um rendimento de 92%. Contudo, o íon cálcio lixiviou para o biodiesel.

Yan *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) prepararam um catalisador misto (CaO-La₂O₃) altamente activo. O catalisador foi preparado misturando as soluções de La(NO₃)₃ 2 M e Ca(Ac₂)₂ 1M. O catalisador sintetizado, na proporção molar 3:1 (La:Ca), apresentou uma basicidade total de 14 mmol/g e área superficial específica de 62.6 m²/g. Foi obtido rendimento de 96% na transesterificação de óleos de soja, de palma, e de frituras contendo altos teores de AGL e água em 3 h de reacção. Através de FTIR, constatou-se que as moléculas de metanol adsorvem na superfície do catalisador através das ligações –OH, resultando na formação de íons metóxido. Para avaliar a influência do teor de água na actividade catalítica, adicionou-se 4.0% de água na mistura reaccional, o rendimento em biodiesel não foi afectado substancialmente e atingiu 94.8% num tempo de reacção ligeiramente longo (90 min) em comparação a 60 min (sem adição de água). A adição de água não baixou a basicidade do catalisador, pelo contrário, aumentou ligeiramente de 14.0 para 14.4 mmol/g.

Um estudo da estabilidade e envenenamento superficial de óxido de cálcio (durante o uso como catalisador) feito por Granados *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) demonstrou que os sítios activos de CaO foram envenenados por dióxido de carbono e água atmosférica. Quando o CaO foi exposto ao ar durante 10 dias, transformou-se em Ca(OH)₂ sem traços de CaO. Esta inconveniência foi ultrapassada activando o catalisador através da remoção de grupos carbonato,

as principais espécies de envenenamento, e posteriormente evitando que o catalisador entrasse em contacto com o ar.

Sharma *et al.* (2012), prepararam o catalisador complexo $\text{CaO-Ca}_{12}\text{Al}_{14}\text{O}_{33}$ através da reacção entre hidróxido de cálcio e nitrato de alumínio nonahidratado. O catalisador foi usado na conversão do óleo refinado de *Jatropha curcas* L. em biodiesel. Com as condições reaccionais óptimas de 5% de catalisador, relação molar metanol/óleo 10:1, temperatura de 65 °C, e tempo de reacção de 3.5h, os autores obtiveram uma taxa de conversão máxima de 98.4%. Após 5 ciclos reaccionais, a taxa de conversão foi reduzida somente em algumas décimas.

Recentemente o CaO foi preparado a partir de conchas residuais de ostras e cascas de ovos de galinhas, ambos trabalhos constataram que o CaO presente nestas fontes possui alta actividade catalítica na conversão de óleos vegetais em biodiesel, semelhante ao CaO laboratorial (Boey *et al.*, 2009).

Em busca de catalisadores baratos, com alta actividade catalítica e recicláveis, Boey *et al.* (2009) usaram carapaças de caranguejo "de lama" (*Scylla serrata*) provenientes de aquicultura para preparar CaO que posteriormente foi usado como catalisador na conversão do óleo refinado de palma em biodiesel. A análise das carapaças por DRX, revelou que estas consistem em calcite-magnesita ($\text{CaCO}_3\text{-MgO}$) com ausência do pico correspondente a CaO, porém ao serem calcinadas a 900°C durante 2h, os autores obtiveram um material constituído por CaO como constituinte activo e traços de MgO na forma de periclase. Sob as condições óptimas: relação mássica metanol/óleo de 0.5:1, 4% de catalisador, temperatura de 65°C e, tempo de reacção 3h, foi possível obter um rendimento ligeiramente acima de 96%. O catalisador pôde ser reciclado durante muitos ciclos (mais de 11) sem decréscimo apreciável do rendimento.

Wei *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) usaram carbonato de cálcio derivado da casca de ovos e aproveitaram-se do seu potencial como catalisador heterogéneo. As cascas de ovos, calcinadas acima 800°C, resultaram na formação de CaO cristalino como fase activa e deu altas taxas de conversões na faixa de 97 – 99% sob as seguintes condições: proporção molar metanol/óleo 9:1, temperatura de 65°C, 3% (%_{p/p}) de catalisador (calcinado a 1000°C) e tempo de reacção de 3 h. O catalisador foi reciclado 13 vezes sem desactivação. A actividade catalítica foi reduzida após a 13ª rodada e foi totalmente desactivada após a 17ª rodada, após a qual o catalisador transformou-se em Ca(OH)_2 .

Embora a alumina (Al_2O_3) seja ácida, ela tem sido extensivamente usada na obtenção de biodiesel devido ao seu potencial como um catalisador heterogêneo básico após ser impregnada com uma base. Um sal de metal alcalino, K_2CO_3 impregnado em alumina, foi investigado por Ebiura *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) para a transesterificação de trioleína e resultou em 94% de rendimento (em ésteres metílicos), sob as condições de reação: temperatura de 60°C em 1h de tempo de reação. A presença de água acima de 0.5 mmol durante o uso de $\text{K}_2\text{CO}_3/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ não causou nenhuma diminuição significativa no rendimento do produto.

Xie *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) impregnaram KNO_3 em Al_2O_3 para a síntese de um catalisador heterogêneo ativo. A incorporação de KNO_3 em Al_2O_3 resultou na formação de uma fase de K_2O , que reforçou a atividade catalítica. 35% de KNO_3 (%_{p/p}) suportado em Al_2O_3 (depois de calcinada a 500°C por 5 h) forneceu uma elevada força de acidez. K_2O juntamente com a superfície de Al-O-K foram considerados como sendo os principais sítios ativos levando a uma taxa de conversão de 87.4% de óleo de soja em biodiesel, as condições ótimas de reação foram proporção molar óleo/álcool de 15:1 com uma quantidade de catalisador igual a 6.5% da massa do óleo durante 7h.

Vyas *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) usaram a mesma quantidade de KNO_3 (35%) para impregnar em Al_2O_3 . O catalisador foi usado para a transesterificação de óleo de *Jatropha curcas* L. com um elevado valor de acidez (185 mg de KOH/g). O catalisador foi calcinado a 500°C durante 4h. Foi obtida uma taxa de conversão de óleo de *Jatropha curcas* L. em biodiesel de 84% após transesterificação usando proporção molar óleo/metanol de 12:1 e 6% de catalisador durante 6h de reação a 70°C e velocidade de agitação de 600 rpm. Foram feitos estudos cinéticos das experiências e constatou-se que a energia de ativação (E_a) foi de 26.957 kcal, a qual foi suficientemente baixa para tornar a reação insensível à temperatura. A reciclagem do catalisador (após secagem e calcinação) resultou numa redução da conversão de ésteres metílicos de 75 a 72% no segundo e terceiro ciclos, respectivamente.

Xie *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) impregnaram 35% de KI em Al_2O_3 para preparar um catalisador heterogêneo ativo e reportaram que a força de acidez e a quantidade de sítios básicos são parâmetros importantes para a atividade do catalisador heterogêneo. O catalisador apresentou basicidade elevada, o que resultou em 87.4% de taxa de conversão do óleo de soja em biodiesel. O padrão DRX do catalisador mostrou picos de difração que foram característicos de alumina amorfa indicando uma boa dispersão de KI em alumina na forma de monocamada.

Assumiu-se que os iões K^+ provenientes de KI tenham ocupado os espaços vazios da estrutura de alumina.

Kim *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012) impregnaram sódio e hidróxido de sódio em $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ para preparar $\text{Na}/\text{NaOH}/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ como um catalisador heterogéneo para a obtenção de biodiesel. O catalisador foi preparado pelo tratamento de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ com hidróxido de sódio seguido de sódio a $320\text{ }^\circ\text{C}$ sob fluxo controlado de nitrogénio. Foi usado n-hexano como co-solvente. O sódio impregnado ionizou-se e dispersou-se completamente nos sítios de defeito de $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ que se formaram durante o pré-tratamento térmico. A habilidade de doação de um par de electrões de átomos de oxigénio presentes no catalisador foi aumentada tornando os sítios activos do catalisador fortemente básicos.

Guo *et al.* (2011), usando o método de coprecipitação, prepararam o catalisador ferromagnético $\text{Na}_2\text{SiO}_3/\text{Fe}_3\text{O}_4$ para uso na catálise da conversão do óleo refinado de algodão em biodiesel. Com as condições óptimas de reacção: relação molar metanol:óleo de 6:1, quantidade de catalisador igual a 5% da massa do óleo, temperatura de reacção de 60°C , tempo de reacção de 100 min e velocidade de agitação de 400 rpm, os autores obtiveram um rendimento de 99.6% e após 7 ciclos de reacção o rendimento excedeu os 90%. Foi possível separar o catalisador da mistura reaccional usando um íman, segundo a figura 2.9. A actividade catalítica do catalisador não foi afectada mesmo com o teor de 1.0% de água no óleo.

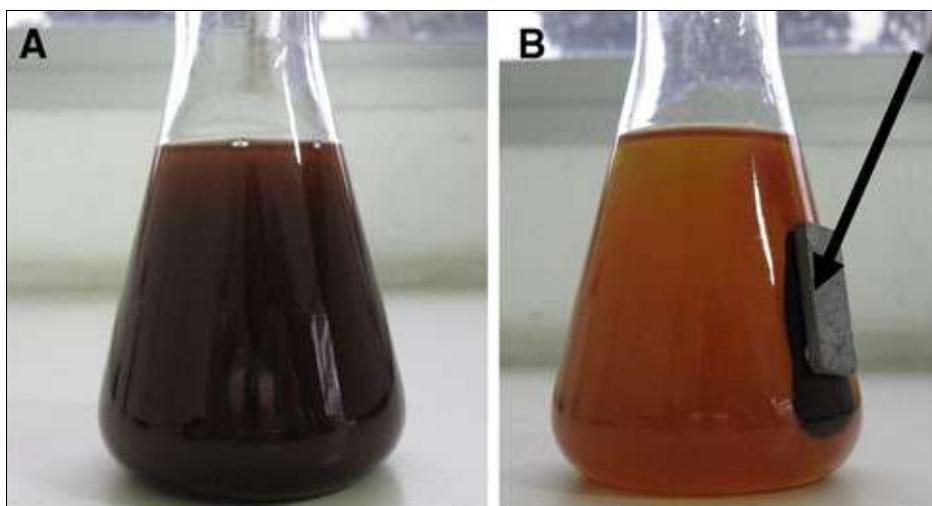


Figura 2.9 – Separação magnética do catalisador da fase contendo o biodiesel (Guo *et al.*, 2011).

Os autores testaram a eficiência catalítica do catalisador frente ao teor de AGL e constataram que este é sensível aos AGL.

Wang *et al.* (2008), usando os métodos de moagem e impregnação, prepararam o catalisador heterogêneo X/Y/MgO/ γ -Al₂O₃ e usaram-no na produção de biodiesel a partir do óleo refinado de *Jatropha curcas* L. Segundo os autores o melhor método de preparação foi a impregnação. Este catalisador exibiu alta basicidade e resistência mecânica. Além disso, proporcionou a obtenção de um rendimento de 96.5% sob as seguintes condições ótimas: relação molar metanol/óleo de 10:1, quantidade de catalisador igual a 1% da massa do óleo e temperatura de refluxo por 3h. Porém apresentou grande sensibilidade à água e AGL de tal modo que só pôde ser reciclado 5 vezes mediante imersão em metanol (10% do peso do catalisador) por 12h e calcinação a 500 °C. Por meio deste tratamento os autores obtiveram rendimento superior a 95% (em todos os 5 ciclos de reciclagem).

É possível constatar que a maioria dos catalisadores acima reportados torna indispensável o pré-tratamento (refinamento) dos óleos vegetais (principalmente os que possuem altos teores de ácidos gordos livres).

Contudo, o refinamento da matéria-prima resulta num aumento dos custos de produção devido à necessidade de equipamento adicional, tempo e mão-de-obra. Ultimamente, têm se usado catalisadores que não são destruídos por AGL como via alternativa à produção de biodiesel (Tomes *et al.*, 2010).

Yee *et al.* (2010), usando o método de impregnação húmida, prepararam óxido de zircônio sulfatado (ZrO₂/SO₄²⁻). Os autores usaram Al₂O₃ como suporte. Em seguida, o catalisador foi usado na obtenção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* L. com valor de acidez 22.7 mg_{KOH}/g. Com este catalisador, os autores obtiveram um rendimento de 90.32% sob as seguintes condições ótimas: quantidade de catalisador igual a 7.61% da massa do óleo, temperatura de 150°C, razão molar entre metanol e óleo igual a 9.88, e tempo de reacção de 4h.

Kafuku *et al.* (2010), usando também o método de impregnação húmida, prepararam óxido de estanho IV sulfatado (SnO₂/SO₄²⁻). Os autores usaram SiO₂ como suporte. O catalisador foi aplicado na obtenção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* L., como no caso anterior, este catalisador apresentou a habilidade de catalisar ambas reacções de esterificação e

transesterificação, deste modo o pré-tratamento do óleo pôde ser omissivo. Usando este catalisador, os autores obtiveram um rendimento ligeiramente acima de 97% sob as seguintes condições óptimas: 3% de catalisador (%_{m/m}), temperatura de reacção de 180 °C, tempo de reacção de 2h, relação molar metanol/óleo 15:1, e velocidade de agitação de 350-360 min⁻¹.

Bases orgânicas são outra classe interessante de catalisadores que podem ser sintetizados através da modificação de materiais poliméricos e suportes inorgânicos porosos para introduzir grupos de aminas primárias, secundárias ou terciárias. Os exemplos frequentemente investigados incluem grupos aminopropil ou bases fortes (ex: guanidina) impregnados em sílica (Crocker, 2010).

Ueki *et al.* (2008), sintetizaram um catalisador eficiente para a produção de biodiesel, a síntese consistiu na fixação de 4-clorometilostireno sobre uma fibra de polietileno (com diâmetro de 13µm) através de uma irradiação ionizante de até 100 kGy, o produto resultante foi posteriormente submetido a uma reacção com TMA, obtendo-se deste modo um catalisador com centros positivos (grupos amónio quaternário), com uma grande área de superfície específica, e com uma densidade de 3 mmol-TMA/g-catalisador. Este apresentou taxa de adsorção 10 a 100 vezes maior do que as resinas granulares convencionais (com respeito à adsorção de metais). O catalisador foi posteriormente pré-tratado com uma solução aquosa de NaOH para substituir os iões cloreto pelos iões hidroxilo. Em seguida, foi usado na etanólise de trioleína (pureza: 60%), decano foi usado como co-solvente, e o rendimento obtido foi de 95% em 4h, a 50°C, promovendo assim a transesterificação a uma velocidade pelo menos 3 vezes maior do que a resina granular de troca aniónica DAION PA306S, isto é, em 2h de reacção a análise cromatográfica por HPLC revelou um rendimento de 82% com o catalisador fibroso e 26% com a resina.

2.7.4.4. Heteropoliácidos (HPA)

HPA são compostos químicos com uma combinação particular de hidrogénio, oxigénio e certos metais e ametais. Para que um ácido seja classificado como HPA, ele deve conter:

- Um metal (como tungsténio, molibdénio ou vanádio), conhecido como o átomo adenda;
- Oxigénio;

- Um elemento, geralmente do bloco *p* da tabela periódica, como o silício, fósforo ou arsénio, conhecido como o hetero-átomo;

Os aniões conjugados de HPA são conhecidos como polioxometalatos, figura 2.10. Devido à possibilidade de existirem diferentes combinações entre átomos adenda e diferentes tipos de heteroátomos, existem muitos HPA. Os tipos mais conhecidos são os HPA de Keggin e os de Dawson (Timofeeva, 2003; Wikipedia, 2012).

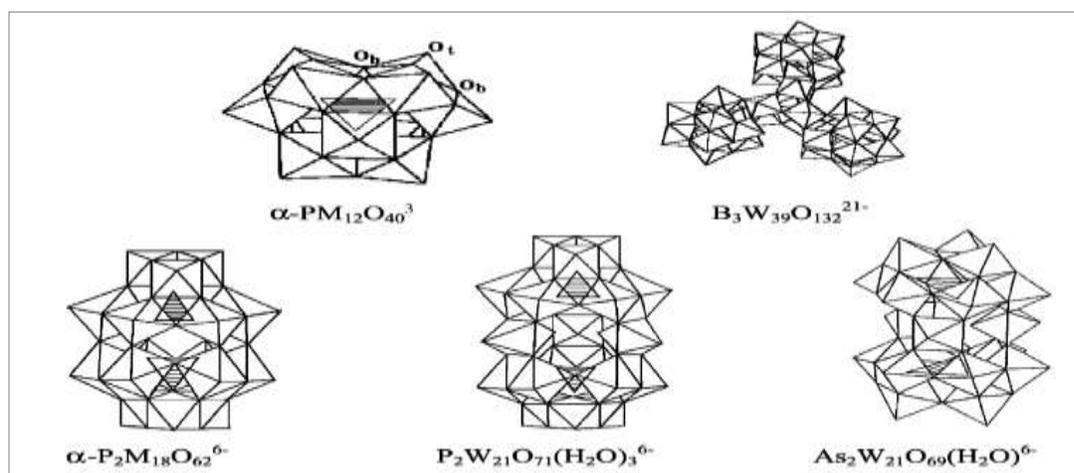


Figura 2.10 – Representações esquemáticas de polioxometalatos ($M = \text{Mo}^{\text{VI}}, \text{W}^{\text{VI}}$) (Timofeeva, 2003).

São conhecidos por serem catalisadores activos para reacções que carecem de catálise ácida heterogénea. Devido às suas vantagens inerentes como fáceis manuseamento e remoção, reciclagem, poucas reacções laterais, forte acidez de Brønsted-Lowry nos sítios super ácidos, elevada mobilidade dos protões, estabilidade e actividade catalítica, os HPA são considerados como sendo catalisadores sólidos ambientalmente benignos e economicamente adequados (Chai *et al.*, 2007; Jackson & Hargreaves, 2008). As características dos HPA dependem fortemente da temperatura e humidade relativa. Quando são usados em catálise heterogénea, muitas vezes é necessário suportá-los em óxidos de alta área específica ou em carvão activado com vista a aumentar a superfície de contacto com os reagentes. Estes materiais são principalmente usados na indústria para a catálise ácida da hidratação de alcenos e na síntese de metacroleína ou ácido isobutírico (catálise de reacções redox). Devido à disponibilidade de um número considerável de estruturas poli-aniónicas, é possível variar as suas propriedades ácidas e redox de acordo com

as necessidades de uma aplicação específica (Jackson & Hargreaves, 2008). Os HPA do tipo Keggin ($H_{8-x}X_xM_{12}^{VI}O_{40}$, $H_{8-x}^{+n}X_xM_{12.n}WnO_{40}$, onde $X = Si^{IV}, Ge^{IV}, P^V, As^V$; $M = Mo^{VI}, W^V$), são importantes em catálise pois possuem acidez de Brønsted significativamente elevada, comparada com a acidez de ácidos minerais. Muitos processos catalíticos para sínteses orgânicas foram desenvolvidos com base nestes HPA. A ordem de variação da actividade catalítica de diferentes HPA depende do tipo de reacção (Timofeeva, 2003; Anitha, 2012). A força de acidez de alguns HPA anidros de Keggin, medida por calorimetria de adsorção de amónia, varia na seguinte ordem $H_3PW_{12}O_{40} > H_4SiW_{12}O_{40} > H_3PMo_{12}O_{40} > H_4SiMo_{12}O_{40}$ e esta ordem de variação de acidez não está relacionada, por exemplo, com a actividade catalítica na reacção de transesterificação de óleo de colza com metanol e etanol. O aumento do número de protões nos de Keggin diminui a força de acidez. Segundo um estudo da acidez de HPA de Keggin suportados e não suportados em carvão activado, a acidez dos HPA de Keggin é ligeiramente reduzida comparada com as amostras brutas correspondentes, enquanto a de $H_{21}B_3W_{39}O_{132}$ aumenta quando este é suportado em carvão activado (Jackson & Hargreaves, 2008). Dentre os HPA, o ácido dodecatungstofosfórico, $H_3PW_{12}O_{40}$, é caracterizado pela sua forte acidez, sendo classificado como um super ácido, e tem sido usado como um catalisador comercial para a hidratação de alcenos (Chai *et al.*, 2007).

Anitha (2012) usou os HPA: dodeca-molibdofosfórico ($H_3PMo_{12}O_{40}$), dodeca-tungstofosfórico ($H_3PW_{12}O_{40}$), e um sal do ácido dodeca-tungstofosfórico mono-substituído por céσιο ($CsH_2PW_{12}O_{40}$) para catalisar a conversão do óleo de amendoim em biodiesel. A autora obteve rendimentos máximos de 83.8, 88 e 94% usando $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ e $CsH_2PW_{12}O_{40}$, respectivamente. As óptimas condições para os 3 casos foram: 0.04% de catalisador, relação molar metanol:óleo de 6.4:1, temperatura de 55 °C, e tempo de reacção de 1.5h. A autora testou a reciclabilidade dos catalisadores e constatou que os rendimentos variaram algumas décimas de percentagem nos primeiros 2, 4 e 5 ciclos de reacção usando $H_3PMo_{12}O_{40}$, $H_3PW_{12}O_{40}$ e $CsH_2PW_{12}O_{40}$ respectivamente (Anitha, 2012).

Um sal ácido de céσιο derivado de $H_3PW_{12}O_{40}$, $Cs_{2.5}H_{0.5}PW_{12}O_{40}$ com forte acidez, insolúvel em água e solventes orgânicos, que possui micro e mesoporos com uma alta área específica (cerca de $130 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), tem sido reportado como sendo eficiente na catálise ácida de reacções como alquilação, acilação, reacções de Diels-Alder, isomerização do esqueleto de n-butano, etc. É de salientar que a actividade catalítica deste sal, em reacções de hidrólise de ésteres e esterificação,

é maior do que as de outros sólidos inorgânicos como H-ZSM-5, $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$, e Nb_2O_5 . A acidez por unidade de sítio ácido deste sal foi superior à de Amberlyst-15, Nafion-H, H_2SO_4 , $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e ácido *p*-toluenossulfônico. O perfil deste sal motivou Chai *et al.* (2007) a empregá-lo como catalisador na transesterificação do óleo de *Eruca sativa* Gars (rúcula), com índice de acidez de 1.67% e teor de água de 0.077%, para a produção de biodiesel. A taxa de conversão e o rendimento obtidos foram respectivamente de 98 e 96% sob as seguintes condições ótimas: proporção molar metanol/óleo 5.3:1, temperatura de 60 °C, tempo de 1h, quantidade de catalisador igual a 0.02 mmol. O catalisador apresentou actividade catalítica maior do que H_2SO_4 a 100%. Segundo os autores, para além de ser tolerante a teores incomuns de água, o sal possui a capacidade de catalisar ambas as reacções de transesterificação e esterificação, de tal modo que estas capacidades foram estudadas com base em reacções com óleos (da mesma planta) possuindo diversos teores de água e índices de acidez. Com base nesses estudos os autores constataram que quando o teor de água é de 0.13% a taxa de conversão decresce para 90% e decresce bruscamente até 4% quando o teor é de 1.0% sob as mesmas condições ótimas acima citadas os autores constataram também que pode-se obter uma taxa de conversão de até 96% usando óleo com índice de acidez de 10.8% sob as mesmas condições reaccionais acima citadas. Com vista a promover a reacção de transesterificação numa única fase, os autores empregaram tetrahidrofurano (THF) como co-solvente e obtiveram a taxa de conversão de 99% sob as seguintes condições: 20 mL de óleo, 5 mL de metanol e 2 mL de THF, 0.1 g do catalisador e tempo de reacção de 45 min. A reciclabilidade também foi testada e os autores constataram que a actividade catalítica é estável, ou seja, o catalisador pôde ser reciclado no mínimo em 6 ciclos reaccionais.

2.7.4.5. Líquidos Iónicos

Líquidos iónicos são sais orgânicos que são líquidos à temperatura ambiente e com pontos de ebulição elevados (Andreani & Rocha, 2012).

São líquidos ambientalmente amigáveis usados como solventes e catalisadores. As propriedades particulares destes compostos que os tornam ambientalmente adequados para estes propósitos são a sua pressão de vapor baixa, alta actividade catalítica e possibilidade de reciclagem (Li *et al.*, 2010), as quais proporcionam vantagens significantes na substituição de solventes orgânicos

altamente voláteis (Li, 2010). Desde que certos líquidos iónicos com acidez de Brønsted-Lowry e com estabilidade à água foram desenvolvidos em 2002, muitas reacções orgânicas como esterificação, nitracção e acetilacção foram realizadas com o uso destes compostos proporcionando rendimentos e selectividade excelentes (Li *et al.*, 2010). O uso destes compostos como catalisadores ou solventes para processos de esterificação e transesterificação de óleos vegetais e gorduras animais para a produção de biodiesel tem sido objecto de relativamente poucos estudos na literatura. Isto é, até 2011, existiam apenas 133 publicações encontradas e, dentre estas, 34 já eram patenteadas. Líquidos iónicos constituídos pelo catião 1-n-butil-3-metilimidazolium são os compostos mais largamente estudados. Uma via sintética para a preparação destes sais começa com a alquilação de 1-metilimidazole com excesso de um haleto butílico, usualmente um cloreto ou um brometo, em refluxo durante 24 horas. O excesso é depois evaporado, obtendo-se assim cloreto (ou brometo) de 1-n-butil-3-metilimidazolium ([BMI]X ou [BMIm]X) que pode ser usado directamente (ou misturado com outras substâncias) como um líquido iónico, ou ainda pode ser submetido à reacção de metátese que consiste na troca de catiões e aniões dos compostos (reagentes) envolvidos. Um exemplo é a reacção entre cloreto de 1-n-butil-3-metilimidazolium e tetrafluorborato de sódio, em acetona à temperatura ambiente, gerando [BMI][BF₄] (Andreani & Rocha, 2012).

Li *et al.* (2010) sintetizaram uma série de líquidos iónicos com catiões piridínio, figura 2.11, para a catálise ácida das reacções de transesterificação e esterificação de óleo de *Jatropha curcas* L. com alto teor de ácidos gordos livres. Dentre os líquidos iónicos sintetizados, [BSPy][CF₃SO₃] apresentou a melhor actividade catalítica e comportamento bifásico. O produto foi facilmente separado do catalisador e proporcionou uma taxa de conversão de 99.1 % e rendimento de 92 % sob as seguintes condições reaccionais: relação molar metanol/óleo/catalisador 10:1:0.12, temperatura de 100 °C e tempo de reacção de 5h. O catalisador foi facilmente separado dos produtos. Para reciclá-lo, primeiramente fez-se a lavagem com acetato de etilo e, em seguida foi submetido à destilação atmosférica a 100 °C para a remoção de água e metanol em excesso, e por fim, para remover a glicerina, o catalisador foi submetido à destilação a vácuo numa faixa de temperaturas de 180 a 210 °C. Só após estes tratamentos é que o catalisador manteve a sua actividade catalítica mesmo depois de ser usado 7 vezes.

Han *et al.* (citado por Andreani & Rocha, 2012), propuseram o uso [BSPy][HSO₄], figura 2.11, para a produção de biodiesel a partir de óleos com elevados teores de ácidos gordos livres. O

desempenho do catalisador foi melhor a 170°C e 4 horas de reacção, fornecendo um rendimento de 93.5%.

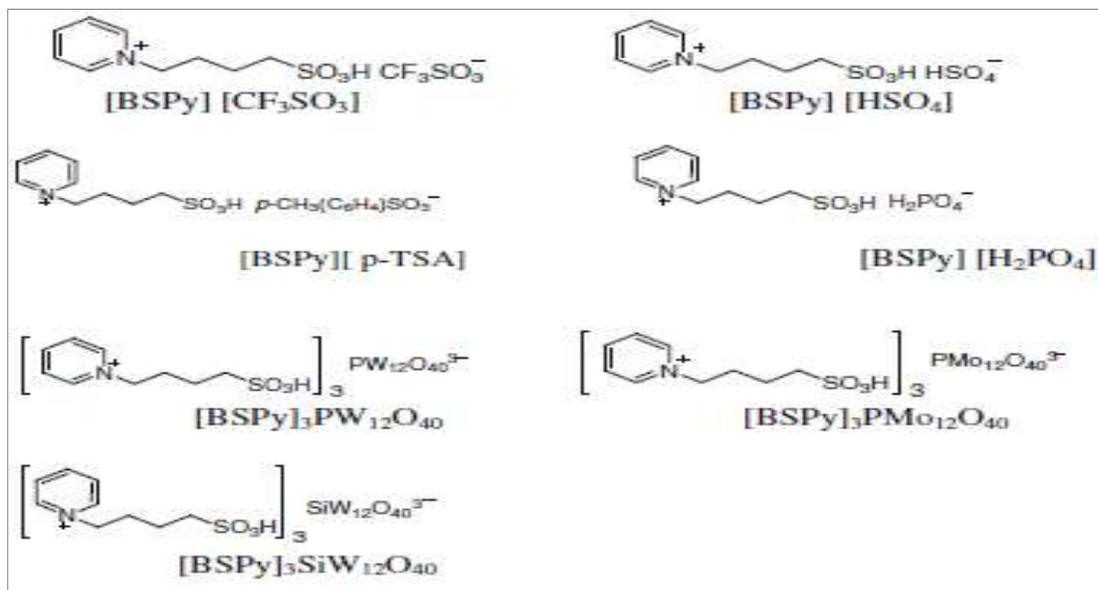


Figura 2.11 – Estruturas de líquidos iónicos usados na obtenção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* L. (Li *et al.*, 2010).

Fang *et al.* (citado por Andreani & Rocha, 2012), sintetizaram líquidos iónicos contendo dois grupos dialquilssulfónicos com amins acíclicas, variando o tamanho da cadeia hidrocarbónica entre os dois átomos de nitrogénio, figura 2.12i. Estes catalisadores foram usados para a esterificação de AGL a 70°C durante 6 horas, com um rendimento de 93 a 96% de biodiesel. O produto foi separado do sistema catalítico bifásico através de uma extracção líquida-líquida à temperatura ambiente e, após remoção de água através de destilação a vácuo, foi possível reciclar o catalisador pelo menos 6 vezes com decréscimo do rendimento em apenas 3%. Liang e Yang (citado por Andreani & Rocha, 2012) sintetizaram um líquido iónico, figura 2.12ii, contendo 4 grupos ácidos. Segundo os autores, este líquido iónico é altamente resistente a água. Usando este catalisador, os autores obtiveram um rendimento acima de 98% na transesterificação do óleo de colza depois de 7 horas de reacção a 70°C. Os 4 grupos ácidos levaram a uma elevada actividade catalítica para a obtenção de biodiesel e a elevada polaridade do catalisador tornou

simples a sua reciclagem. Após a reacção, o catalisador foi recuperado por centrifugação, e reciclado sem perda da eficiência catalítica, mesmo depois de 10 ciclos de reacção.

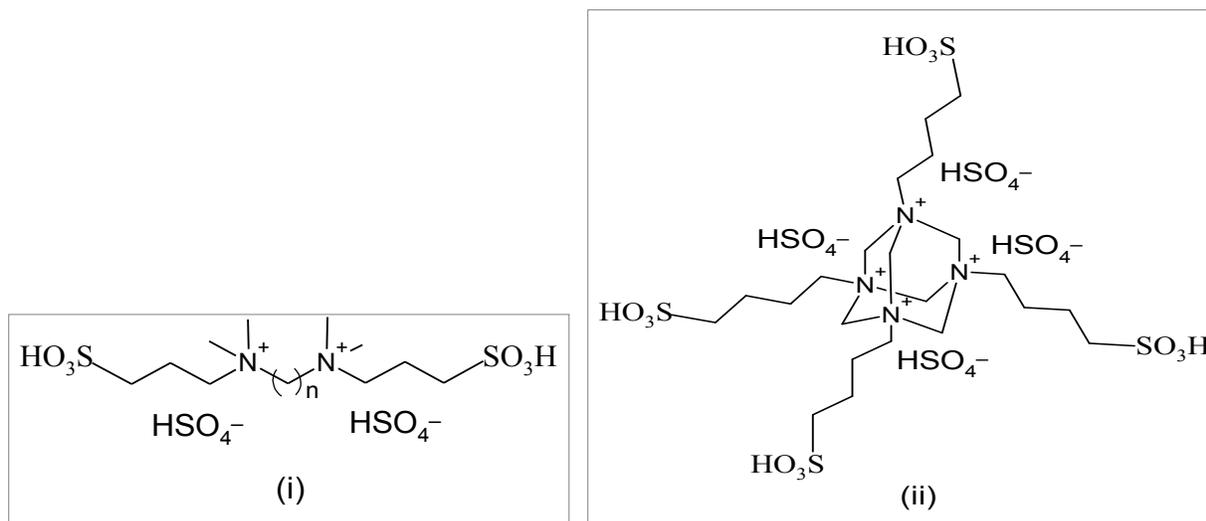


Figura 2.12 – Líquidos iónicos usados na obtenção de biodiesel a partir de AGL (i) e triglicéridos (ii) presentes no óleo de colza (Andreani & Rocha, 2012).

Liang *et al.* (citado por Andreani & Rocha, 2012), sintetizaram 5 líquidos iónicos binucleares, contendo grupos imidazolium, que foram usados como catalisadores na obtenção de biodiesel a partir do óleo de algodão. O catalisador que apresentou melhor actividade catalítica foi (IMC₂OH, figura 2.13). O melhor rendimento de biodiesel foi de 98.5%, obtido após 4 horas de reacção a 55°C, 0.4% de catalisador e relação molar metanol/óleo de 12:01. O catalisador foi reciclado 7 vezes e apresentou conversão constante de 96.2%.

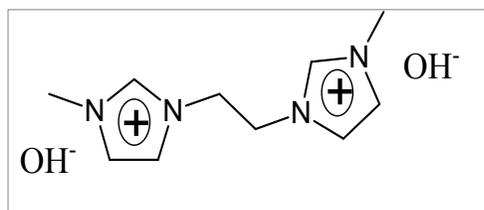


Figura 2.13 – Estrutura do líquido iónico dihidróxido de bis-(3-metil-1-imidazolium)-etileno (Andreani & Rocha, 2012).

Earle *et al.* (2008), sintetizaram 4 líquidos iônicos à base de [BMI]⁺, figura 2.14. Os autores usaram estes líquidos iônicos na transesterificação de gordura animal. Os melhores resultados foram obtidos com o uso dos líquidos iônicos (1) e (3) depois de uma reacção com uso de microondas, a 120°C e tempo de 30 minutos, fornecendo rendimentos ligeiramente acima de 95%.

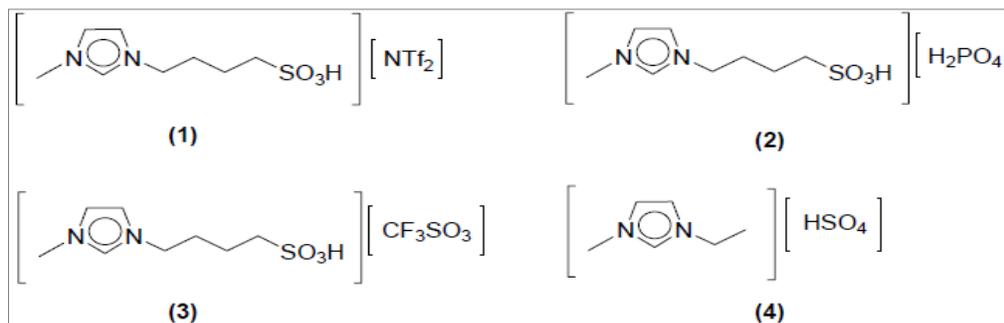


Figura 2.14 – Estruturas de líquidos iônicos usados na conversão de gordura animal (Earle *et al.*, 2008).

Guo *et al.* (2011), usaram [BMI][CH₃SO₃] na catálise da síntese de biodiesel a partir do óleo de *Jatropha curcas* L. com teor elevado de ácidos gordos livres (13 mg KOH/g). A 120 °C, numa relação molar metanol/óleo de 6:1, 5 horas de reacção. Os autores obtiveram um rendimento em biodiesel de apenas 12%. Porém, ao adicionar FeCl₃ ao catalisador, nas mesmas condições reaccionais, obtiveram rendimento máximo de de 99.7%. Segundo os autores, este aumento no rendimento foi devido à existência de sítios acídicos de Lewis (fornecido pelos iões Fe³⁺) no catalisador [BMI][CH₃SO₃]-FeCl₃.

2.8. Propriedades de Biodiesel

Embora se tenha feito um progresso substancial para o desenvolvimento de um combustível semelhante ao diesel a partir de triglicéridos, existem muitos aspectos que devem ser resolvidos antes que se viabilise a comercialização global do biodiesel (Dunn & Knothe, 2001). A substituição do combustível diesel pelo biodiesel carece de um pré-estabelecimento de propriedades-padrão do biodiesel para que se assegure a viabilidade do seu uso em motores diesel (Gerpen *et al.*, 2004). O critério primário para a qualidade de biodiesel é a adesão de um

padrão de qualidade apropriado. Geralmente, a qualidade do biodiesel depende de vários factores, incluindo a qualidade da matéria-prima, a composição do óleo vegetal ou gordura animal, o processo de produção, assim como outros materiais usados em tal processo, e parâmetros pós-produção. Quando as propriedades do biodiesel são compatíveis com as especificações definidas por um padrão de qualidade acreditado, o biodiesel pode ser usado nos motores a diesel mais modernos sem a necessidade de modificações. Embora algumas propriedades, nos padrões, tais como número de cetano e densidade reflectem as propriedades dos compostos químicos constituintes do biodiesel, outras propriedades fornecem indicações relacionadas com a qualidade do processo de produção. Geralmente, os parâmetros existentes em ASTM D6751 (tabela 2.4) são também estabelecidos por outras normas ASTM e aquelas existentes em EN 14214 (tabela 2.5) por outras normas Europeias ou internacional (ISO). Contudo, outros métodos, tais como aqueles desenvolvidos por organizações oleoquímicas, tais como a Sociedade de Químicos Peritos em Óleos (AOCS), podem também ser adequados (ou mesmo mais apropriados) porque eles foram desenvolvidos para gorduras e óleos e não para materiais derivados do petróleo encontrados nas normas ASTM (Knothe *et al.*, 2005).

Tabela 2.4 – Padrão de biodiesel segundo ASTM D6751 (EUA) (Knothe *et al.*, 2005).

Propriedade	Método de testagem	Limites	Unidade
Ponto de inflamação	D 93	Mínimo 130.0	°C
Água e sedimento	D 2709	Máximo 0.050	% _{v/v}
Viscosidade cinemática (40 °C)	D 445	1.9 – 6.0	mm ² /s
Cinzas sulfatadas	D 874	Máximo 0.020	% _{m/m}
Enxofre	D 5453	Máximo 0.0015 ou 0.05 ^a	% _{m/m}
Teste de corrosão de materiais de cobre	D 130	Máximo no. 3	
Número de cetano	D 613	Mínimo 47	
Ponto de névoa	D 2500		°C
Resíduo de carbono (100% da amostra)	D 4530	Máximo 0.050	% _{m/m}
Número de acidez	D 664	Máximo 0.80	mg KOH/g

Glicerina livre	D 6584	Máximo 0.020	% _{m/m}
Glicerina total	D 6584	Máximo 0.240	% _{m/m}
Teor de fósforo	D 4951	Máximo 0.001	% _{m/m}
Temperatura de destilação, temperatura atmosférica equivalente, 90% recuperado	D 1160	Máximo 360	°C

(a) Os limites são para as classes de biodiesel S15 e S500, respectivamente. S15 e S500 referem-se às especificações máximas para o enxofre (em ppm).

Tabela 2.5 – Especificações para o biodiesel segundo EN 14214 (Knothe *et al.*, 2005).

Propriedade	Método de testagem	Limites		Unidade
		Mínimo	Máximo	
Teor de ésteres	EN 14103	96.5		% _{m/m}
Densidade (15°C)	EN ISO 3675 EN ISO 12185	860	900	Kg/m ³
Viscosidade (40 °C)	EN ISO 3104 ISO 3105	3.5	5.0	mm ² /s
Ponto de inflamação (°C)	EN ISO 3679	120		°C
Teor de enxofre	EN ISO 20846 EN ISO 20884		10.0	mg/kg
Resíduo de carbono (10% do resíduo da destilação)	EN ISO 10370		0.30	% _{m/m}
Número de cetano	EN ISO 5165	5165	51	
Cinzas Sulfatadas	ISO 3987		0.02	% _{m/m}
Teor de água	EN ISO 12937		500	mg/kg
Contaminação total	EN 12662		24	mg/kg
Teste de corrosão de materiais de cobre (3h, 50°C)		1		

Estabilidade oxidativa (110 °C)	EN 14112	4.0		h
Valor de acidez	EN 14104		0.50	mg KOH/g
Valor de iodo	EN 14111		130	g de iodo/100 g
Teor de EMAG com 4 ou mais ligações duplas			1	% _{m/m}
Teor de metanol	EN 14110		0.20	% _{m/m}
Teor de monoglicéridos	EN 14105		0.80	% _{m/m}
Teor de diglicéridos	EN 14105		0.20	% _{m/m}
Teor de triglicéridos	EN 14105		0.20	% _{m/m}
Glicerina livre	EN 14105, EN 14106		0.02	% _{m/m}
Glicerina total	EN 14105		0.25	% _{m/m}
Metais alcalinos (Na e K)	EN 14108, EN 14109		5.0	mg/kg
Metais alcalinos-terrosos (Ca e Mg)	prEN 14538		5.0	mg/kg
Teor de fósforo	EN 14107		10.0	mg/kg

2.8.1. Densidade

A densidade é outra propriedade importante do biodiesel. Densidade é a massa por unidade de volume de qualquer material a uma certa temperatura. A densidade é importante no desempenho de um motor diesel porque a injeção do combustível se dá num sistema de medição de volume. Além disso, a densidade do produto líquido é necessária para a estimativa do índice de cetano. As densidades podem ser determinadas usando um medidor de densidade a 298K de acordo com norma ASTM D5002-94. O biodiesel é mais denso do que o diesel (Dermibas, 2009).

2.8.2. Valor de Acidez

Para o biodiesel, o valor de acidez é primeiramente um indicador do teor de AGL (produtos da degradação natural de gorduras e óleos) e o seu teor pode ser elevado se o biodiesel não for produzido propriamente ou se sofreu uma degradação oxidativa. Valores de acidez maiores do que 0.80 podem causar o aparecimento de depósitos nas peças do motor e vida reduzida de bombas de combustível e filtros (Tyson, 2009).

2.8.3. Teores de Glicerina Livre e Total

Fornecem as quantidades de lípidos não convertidos (ou parcialmente convertidos) presentes no biodiesel. A conversão incompleta de lípidos pode levar a um teor elevado de glicerina total. A remoção incompleta de glicerina pode levar a altos teores de glicerina livre e total. Quando estes teores são muito elevados, aparecem incrustações no tanque de armazenamento, no sistema de combustível e no motor. Combustíveis que excedem os limites estabelecidos são altamente prováveis de causar entupimento de filtros e outros problemas (Tyson, 2009).

2.8.4. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática (ν) é a resistência ao fluxo que um fluido apresenta sob acção da gravidade (Gerpen *et al.*, 2004). A viscosidade cinemática é a propriedade que sustenta a razão primária do biodiesel ser usado como um combustível alternativo em vez de óleos vegetais puros ou gorduras animais. O uso directo de óleos vegetais como combustíveis leva a problemas operacionais tais como depósitos no motor devido às elevadas viscosidades cinemáticas. A viscosidade cinemática do biodiesel é aproximadamente uma ordem de magnitude menor do que a dos óleos vegetais e gorduras animais típicos e é ligeiramente maior do que a do diesel. A viscosidade cinemática pode ser determinada segundo a norma ASTM D445 a 40°C (Tomes *et al.*, 2010). O biodiesel é mais viscoso do que o diesel. Dependendo da matéria-prima e o grau de oxidação, a viscosidade do biodiesel varia entre 4.0 e 6.0 (Gerpen *et al.*, 2004).

2.8.5. Operação a Baixa Temperatura

É normalmente determinada por 3 parâmetros comuns: ponto de névoa, ponto de fluidez e ponto de entupimento do filtro a baixa temperatura (PEFBT) (Tomes *et al.*, 2010). O ponto de névoa é definido como a temperatura na qual o crescimento de cristais é suficiente (diâmetro $\geq 0.5 \mu\text{m}$) para observar os cristais ao olho nu. Temperaturas abaixo do ponto de névoa causam a formação de aglomerações que eventualmente se tornam suficientemente extensas para impedir o fluxo do fluido (Tomes *et al.*, 2010). O PEFBT é a temperatura mínima na qual um certo volume de biodiesel pára de fluir completamente, a vácuo, através de um filtro (malha metálica) em 60 segundos (Tyson, 2009), ou seja, o PEFBT é a temperatura na qual os cristais de combustível se aglomeram em quantidades suficientes para causar o entupimento de um filtro (Tomes *et al.*, 2010). O PEFBT é menos limitado do que o ponto de névoa, e é considerado (por alguns) como sendo uma melhor indicação de funcionamento do motor a baixa temperatura (Tyson, 2009; Tomes *et al.*, 2010) porque a existência de sólidos no combustível, com tamanho suficiente para impedir o funcionamento do motor, é detectada pelo entupimento do filtro (Tyson, 2009). A temperatura mais baixa na qual o fluido flui é definida como ponto de fluidez. O ponto de névoa, o PEFBT, e o ponto de fluidez servem para avaliar o comportamento, a baixas temperaturas, de misturas complexas (como o biodiesel) que são compostas por constituintes que geralmente exibem uma larga faixa de pontos de fusão. Por exemplo, no caso do ponto de névoa, é muito provável que o crescimento inicial de cristais, que ocorre após o arrefecimento do biodiesel em condições sub-ambientais, é primeiramente um resultado da existência de constituintes com elevados pontos de fusão (Pf's). O comportamento a baixas temperaturas de compostos químicos é ditado pela estrutura molecular. Características estruturais tais como tamanho da cadeia, grau de instauração e a orientação das ligações duplas influenciam fortemente os Pf's dos constituintes químicos do biodiesel. O aumento do tamanho da cadeia de ésteres metílicos de ácidos gordos saturados de 12 (C12:0, laureato de metilo, pf 5°C) para 18 (18:0, estearato de metilo, pf 39°C) átomos de carbonos, resulta num crescimento correspondente no Pf. No que toca a insaturação, compostos com tamanhos de cadeias similares, mas elevados níveis de insaturação, possuem baixos pontos de fusão, segundo os Pf's de C18:0 (pf 39°C), C18:1 (oleato de metilo, pf -20 °C), C18:2 (linoleato de metilo, pf -35°C), e C18:3 (linolenato de metilo, -52°C) (Tomes *et al.*, 2010).

2.8.6. Calor de Combustão

O calor de combustão mede o teor de energia de um combustível. Esta propriedade é também referida como poder calorífico ou ainda valor energético. Embora o número de cetano determine o desempenho (qualidade de combustão), o calor de combustão, juntamente com o critério termodinâmico, estabelece a máxima possibilidade de geração de energia (Dermibas, 2009).

2.8.7. Estabilidade Oxidativa do Biodiesel

O biodiesel é susceptível a oxidação sob exposição ao ar e, está também potencialmente sujeito a degradação hidrolítica, causada pela presença de água que é emulsificada por mono- e diglicéridos (intermediários da reacção de transesterificação) ou glicerina. O processo de oxidação afecta a qualidade do combustível. Por isso, a estabilidade oxidativa do biodiesel tem sido objecto de considerável investigação. A questão da estabilidade oxidativa do biodiesel afecta mais o biodiesel durante um armazenamento por muito tempo. Foi investigada a influência de parâmetros, como a presença de ar, calor, traços de metais, antioxidantes, peróxidos, assim como a natureza do tanque de armazenamento, e descobriu-se que temperaturas elevadas, a presença de ar, luz ou traços de metais facilitam a oxidação do biodiesel. A razão para a auto-oxidação é a presença de ligações duplas nas cadeias dos ácidos gordos. A maioria dos combustíveis biodiesel contém quantidades consideráveis de ésteres dos ácidos oléico, linoléico, ou linolénico, que influenciam a estabilidade oxidativa dos combustíveis. No processo de oxidação, formam-se inicialmente hidroperóxidos, depois aldeídos, ácidos e outros compostos oxigenados. Contudo, as ligações duplas podem também dar origem a reacções de polimerização, formando-se produtos de alto peso molecular. As espécies formadas durante o processo de oxidação provocam a deterioração eventual do combustível (Knothe *et al.*, 2005).

A oxidação e envelhecimento do biodiesel levam a um aumento do número de acidez, viscosidade, e a formação de gomas e sedimentos que entopem os filtros do motor diesel (Knothe *et al.*, 2005; Tomes *et al.*, 2010). Se o biodiesel sofre uma degradação até o ponto do valor de acidez, viscosidade, ou teor de sedimentos, excederem os limites estabelecidos por padrões de qualidade (como o ASTM D6751), já não pode ser mais usado. Biodiesel com alta estabilidade oxidativa leva muito tempo (de armazenamento) para alcançar uma condição de impossibilidade de uso, enquanto o biodiesel com baixa estabilidade oxidativa leva pouco tempo. O

monitoramento do valor de acidez e viscosidade de B100 ao longo do tempo pode fornecer uma ideia acerca da oxidação do combustível. Além disso, a amostragem, logo após a recepção do B100 e periodicamente durante o armazenamento, pode fornecer informações muito importantes (Tomes *et al.*, 2010). Por outro lado, existe uma especificação para este parâmetro de qualidade que foi estabelecida pelos padrões europeus EN 14213 e EN 14214. O método que é usado para avaliar a estabilidade oxidativa tem como base um aparelho denominado Rancimat. Outro parâmetro que foi incluído em alguns padrões de qualidade para avaliar a estabilidade oxidativa do biodiesel é o valor de iodo. O valor de iodo é uma medida de instaurações de um material gorduroso expresso em g (de iodo)/100 g (de amostra). O valor de iodo de um óleo vegetal ou gordura animal é quase idêntico ao do biodiesel (Knothe *et al.*, 2005).

2.8.8. Contaminantes

Contaminantes em biodiesel incluem metanol, água, catalisador, glicerina, ácidos gordos livres, sabões, metais, monoglicéridos, diglicéridos, e triglicéridos. A contaminação do biodiesel com metanol é directamente medida através da determinação do ponto de inflamação segundo o padrão ASTM D93. Se o biodiesel estiver contaminado com metanol, não atingirá o ponto de inflamação mínimo especificado por padrões de qualidade. A contaminação com metanol normalmente resulta da insuficiente purificação do biodiesel após a reacção de transesterificação. A água é a maior fonte de contaminação de combustíveis. Após a produção, o combustível pode estar virtualmente livre de água, mas ao entrar na rede de armazenamento e distribuição, entrará em contacto com a água proveniente da humidade do ar. A água em biodiesel causa três problemas sérios: corrosão das peças do motor, promoção de proliferação de microorganismos, e hidrólise dos ésteres metílicos de ácidos gordos (Tyson, 2009; Tomes *et al.*, 2010). A água pode estar presente no biodiesel na forma livre ou dissolvida. O teor de água na forma dissolvida é determinado pelo método titulométrico de Karl Fisher em EN 14214 de acordo com EN ISO 12937. A água na forma livre resulta da saturação do biodiesel com água, o que resulta numa fase separada de água, seu teor pode ser determinado pelo método de centrifugação (ASTM D2709) em ASTM D6751 (Tomes *et al.*, 2010).

2.8.9. Ponto de Inflamação

O ponto de inflamação é uma propriedade chave para avaliação da flamabilidade de um combustível. O ponto de inflamação é a temperatura mínima na qual ao se aplicar uma fonte de ignição nos vapores de amostra resulta em inflamação. Portanto, é uma medida da tendência de uma amostra em formar uma mistura inflamável com o ar (Gerpen *et al.*, 2004). É mais seguro transportar e armazenar o biodiesel do que o diesel. Isto não é só devido à baixa toxicidade do biodiesel, mas também é devido ao elevado ponto de inflamação, ou temperatura de ignição. Isto significa que o biodiesel necessita de temperaturas acima de 126°C para que entre em ignição. O ponto de inflamação do diesel, em comparação, é cerca de 52°C. Esta é a razão pela qual o diesel é considerado um material perigoso (Pahl, 2008). Resíduos de metanol existentes no biodiesel podem reduzir consideravelmente o ponto de inflamação (Tyson, 2009).

2.8.10. Número de Cetano

O número de cetano é uma medida da qualidade de ignição (ou atraso de ignição) do combustível, e está relacionado com o tempo necessário para que o combustível se inflame depois da injeção na câmara de combustão. Baseia-se em dois compostos, nomeadamente hexadecano com um NC de 100 e 2,2,4,4,6,8,8-heptametilnonano com um NC de 15 (Dunn & Knothe, 2001; Dermibas, 2009). A escala NC também mostra que hidrocarbonetos saturados de cadeias longas possuem NC elevados comparativamente aos de cadeias ramificadas ou compostos aromáticos com pesos moleculares e número de átomos de carbono similares (Dermibas, 2009). Um número de cetano adequado é imprescindível para um bom desempenho do motor. Números de cetano elevados asseguram boas propriedades de arranque a baixas temperaturas e minimizam a formação de fumos brancos. O índice de cetano determinado pela norma ASTM D976 não fornece um prognóstico preciso do número de cetano para o biodiesel ou misturas de biodiesel e diesel porque é baseado num cálculo em que se usa a densidade e a curva de destilação, ambos parâmetros são diferentes para biodiesel e o diesel (Dermibas, 2009; Tyson, 2009).

2.8.11. Lubricidade

Biodiesel possui uma boa lubricidade, especialmente quando comparada com a do diesel. A baixa lubricidade do diesel leva ao uso de aditivos que aumentam a lubricidade, ou mistura com outros combustíveis com elevadas lubricidades. São várias as características estruturais (tais como a presença de heteroátomos, tamanho da cadeia, e insaturação) que influenciam a lubricidade do biodiesel. Combustíveis biodiesel possuem ao menos dois átomos de oxigênio que em grande parte explicam as suas elevadas lubricidades em comparação a combustíveis diesel. A lubricidade é determinada a 60°C de acordo com ASTM D6079 usando equipamento receptor de alta frequência. Durante o decurso da experiência, uma bola e um disco são submersos na amostra de um líquido e esfregados (um contra o outro) a 60 °C por 75 min a uma frequência de 50 Hz para gerar um desgaste. No final da experiência, determina-se a distância máxima do desgaste, e o valor representa a lubricidade da amostra. A lubricidade não é prescrita em ASTM D6751 ou EN 14214. Contudo, os padrões para o diesel (ASTM D975 e EN590) contêm como limites de desgaste 520 e 460 µm (Tomes *et al.*, 2010).

III. Parte Experimental

3.1. Determinação das Propriedades do Óleo de *Jatropha curcas* L.

O óleo de *Jatropha curcas* L. foi adquirido no distrito de Inharrime, província de Inhambane. Usando as técnicas analíticas do instituto Adolfo Lutz (ver no anexo I), determinou-se algumas propriedades do óleo. Os valores obtidos são apresentados na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Propriedades físico-químicas do óleo de *Jatropha curcas* L.

Propriedade	Valor	Unidade
Densidade a 25°C	0.917	g/cm ³
Índice de Acidez	1.92	% (m/m)
Teor de Humidade	0.0492	% (m/m)
Índice de Saponificação	196.19	mg _{KOH} /g

3.2. Preparação dos Catalisadores

3.2.1. Preparação de CaO a partir de Resíduos sólidos

3.2.1.1. Material Usado

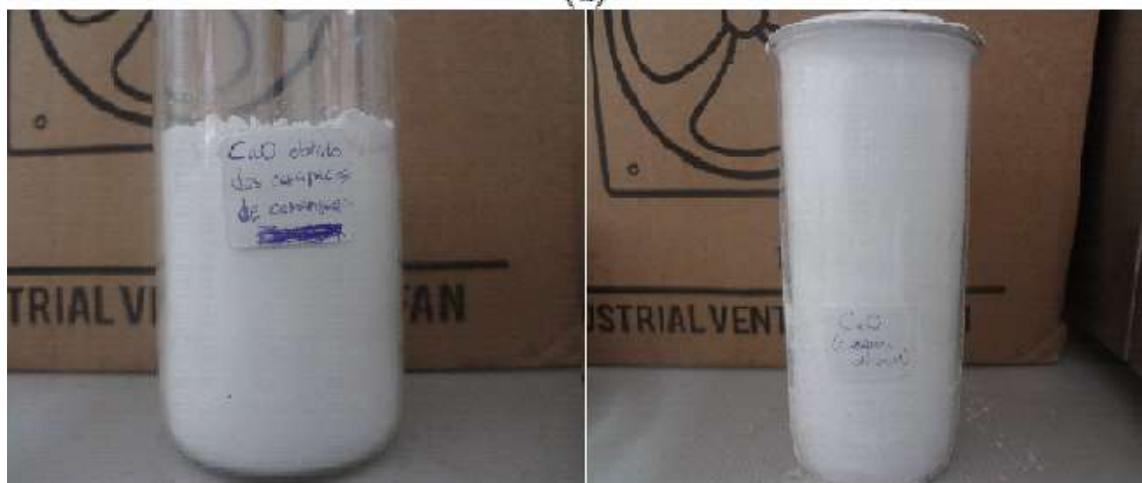
- Balança analítica (Denver Instrument, XS-210, e=0.001 g)
- Estufa, Bico de Bunsen e Mufla
- Almofariz e pistilo
- Moinho
- Cadinhos de porcelana
- Excicador
- Pinça metálica,
- Espátula
- Papel de caqui

3.2.1.2. Procedimento Experimental

Recolheu-se resíduos de cascas de ovos em pastelarias e resíduos de carapaças de caranguejo foram fornecidos pela PHILLIPS FOODS. Removeu-se todos os restos de matéria orgânica das cascas de ovos e das carapaças de caranguejo e, em seguida, colocou-se os resíduos sobre papel de caqui, figura 3.1 (a). As cascas de ovos foram submetidas à secagem na estufa a 110°C durante 2h, as carapaças de caranguejo foram submetidas à secagem à temperatura ambiente por 1 semana. Em seguida, os resíduos foram colocados em cadinhos de porcelana e posteriormente incinerados com bico de Bunsen até que não mais se observasse a libertação de fumos brancos e pretos. Após a incineração, submeteu-se os resíduos e CaO laboratorial à calcinação a 900°C durante 4h. No dia seguinte removeu-se os cadinhos da mufla e colocou-se no excicador. Com base neste tratamento obteve-se sólidos brancos. Os supostos catalisadores, figura 3.2 (b1 e b2), foram denominados óxido de cálcio laboratorial (CaO-Lab), óxido de cálcio das carapaças de caranguejo (CaO-C.C) e óxido de cálcio das cascas de ovos (CaO-C.O).



(a)



(b1)

(b2)

Figura 3.1 – (a) Resíduos sólidos usados para obtenção de CaO; (b1) CaO derivado das carapaças de caranguejo (CaO-C.C); (b2) CaO derivado das cascas de ovos (CaO-C.O).

3.2.2. Síntese do Óxido Misto de Al-Ca com a Razão Mássica de 0.6

O método usado foi a coprecipitação a pH variável, usando $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ como coprecipitante, e a técnica usada, com algumas modificações, foi a adotada por Kondamudi *et al* (2010).

3.2.2.1. Material usado

- Agitador magnético com aquecedor (Agimatic-E, P Selecta) e Pedra magnética

- Balança analítica (Denver Instrument, XS-210, e=0.001 g)
- Manta eléctrica, estufa, mufla
- 2 Erlenmeyers de 250 mL, proveta de 100 mL
- Espátula, vareta de vidro
- Termómetro, Papel indicador
- Funil de Buchner com trompa de vácuo

3.2.2.2. Reagentes

- $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$, técnico
- $\text{CaCO}_3(\text{s})$, M and B Laboratory Chemicals, > 98.5%
- $\text{HNO}_3(\text{aq})$ a 4.7 M
- $\text{NaOH}(\text{aq})$ a 6.5 M
- Fenolftaleína

3.2.2.3. Procedimento Experimental

Pesou-se 11.701g e 11.251 g de $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2(\text{s})$ e $\text{CaCO}_3(\text{s})$ respectivamente. As massas dos carbonatos foram escolhidas de modo a obter-se 2.7g e 4.5g de alumínio e cálcio respectivamente (ver no anexo II). Dissolveu-se os carbonatos usando o $\text{HNO}_3(\text{aq})$ (adicionado em pequenas porções e sob agitação), tendo-se obtido soluções límpidas em ambos os casos, com pH's em torno de 3 para a solução contendo iões Al^{3+} e 6 para a solução contendo iões Ca^{2+} . Em seguida, as soluções foram concentradas aquecendo-as a 100°C até que restasse apenas 100 mL de cada solução. Após a concentração, as soluções foram misturadas e deixou-se arrefecer até 60°C e o Erlenmeyer foi colocado no agitador magnético com o prato previamente aquecido à mesma temperatura da solução. Em seguida, colocou-se a pedra magnética no Erlenmeyer e ajustou-se a velocidade de agitação em 900 rpm, adicionou-se 100 mL de $\text{NaOH}(\text{aq})$ (de uma só vez) no Erlenmeyer e manteve-se o meio reaccional nessas condições durante 24h. Após 24h, obteve-se um precipitado branco o qual foi submetido à filtração por sucção acompanhada de lavagem com água destilada a 60°C . Durante a lavagem, adicionava-se, ao filtrado, algumas gotas de fenolftaleína para verificar se todos os iões OH^- (em excesso) foram removidos do precipitado. A lavagem foi interrompida só quando o pH do filtrado foi aproximadamente igual a

7.0 (facto que se constatou pela palidez da cor rosa). Após a lavagem, submeteu-se o precipitado à secagem a 120°C durante 10h e, em seguida, este foi calcinado a 500°C durante 6h de tempo. Com base neste procedimento foi possível obter 10.181g de um sólido branco (figura 3.2) que foi representado hipoteticamente por $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$. O rendimento foi de 89.2% (ver o cálculo no anexo II).



Figura 3.2 – $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ sintetizado através do método de coprecipitação.

3.3. Caracterização dos Catalisadores com uso de DRX

A análise dos materiais catalíticos por DRX foi feita por cortesia do laboratório de espectroscopia do Departamento de Química Aplicada da Universidade de Johannesburgo. A marca do difractómetro é Phillips, X'Pert PRO MPD. As condições da análise foram: temperatura de 25°C, radiação de $\text{CuK}\alpha$ (40kV e 40mA), sendo o intervalo $4.0054^\circ < 2\theta < 79.9784^\circ$.

3.4. Redução do Índice de Acidez

Devido ao facto do CaO ser um óxido básico, optou-se por reduzir o índice de acidez do óleo neutralizando os AGL com $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$. Para tal, usou-se a seguinte técnica:

Num copo de precipitação de 1000 mL colocou-se 600 mL de óleo e submeteu-se a um aquecimento até 65°C, em seguida, adicionou-se 100 mL de $\text{NaOH}_{(\text{aq})}$ a 8.0% e manteve-se o

meio reaccional sob agitação (600 rpm) constante durante 1 hora de tempo. Findo o tempo, desligou-se o agitador magnético e a fonte de aquecimento, removeu-se a pedra magnética do copo de precipitação e, num funil de decantação, separou-se as fases do óleo impuro e sabões de sódio. Em seguida, submeteu-se o óleo a 5 lavagens consecutivas com 150 mL de água destilada a 90°C. Após a lavagem, submeteu-se o óleo à secagem na estufa a 110°C durante 4 horas de tempo. Os aspectos do óleo durante as fases de neutralização são apresentados na figura 3.3. Com base neste tratamento foi possível reduzir o índice de acidez de 1.92% para 0.28%.

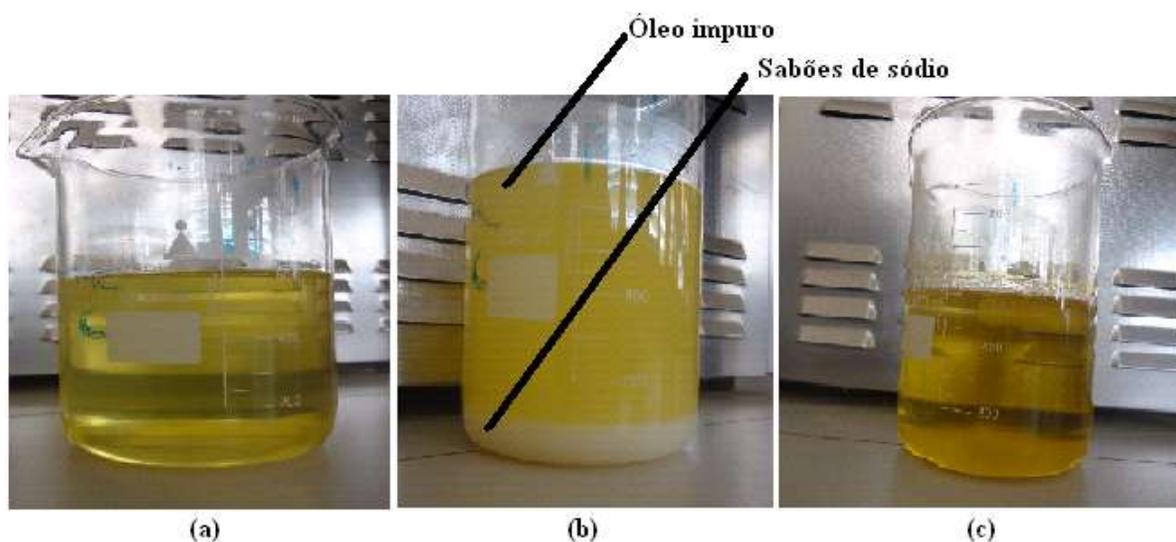


Figura 3.3 – Diferentes aspectos do óleo durante as fases de redução do índice de acidez: (a) óleo não neutralizado, (b) óleo após neutralização e, (c) óleo após neutralização e purificação.

3.5. Obtenção de Biodiesel de *Jatropha curcas* L.

Com base no índice de saponificação do óleo, determinou-se a massa molecular média (ver cálculo em anexo I, ponto 1.4.5.1) dos triglicéridos existentes no óleo, e foi tida como sendo de 856.3 g/mol e, com base nesta massa, determinou-se as quantidades dos reagentes que deviam ser empregadas.

As condições de reacção escolhidas na catálise das reacções com uso de CaO-Lab, CaO-C.C e CaO-C.O foram: relação molar metanol/óleo de 09:01, quantidade de catalisador igual a 3.5% da massa do óleo, temperatura de 60°C e velocidade de agitação de 300 rpm. Nas reacções

catalisadas pelo óxido misto, as condições reaccionais escolhidas foram: relação molar metanol/óleo de 12:01, quantidade de catalisador igual a 8.0% da massa do óleo, temperatura de 60°C e velocidade de agitação de 300 rpm e foi usado óleo não pré-tratado.

3.5.1. Material Usado

- 2 Suportes com garras
- Agitador magnético com aquecedor (Agimatic-E, P Selecta) e pedra magnética
- Manta eléctrica e termómetro
- Balança analítica (Denver Instrument, XS-210, e=0.001 g)
- Tina de vidro
- Balão de fundo redondo de 100 mL (com 3 aberturas) e Condensador
- Rotavapor
- Funil de decantação
- Provetas de 25 mL e 50 mL, 2 vidros de relógio e 3 Copos de precipitação de 50 mL
- Espátula, Capilares para cromatografia
- Placas cromatográficas de alumina
- Guilhotina, Câmara de eluição
- Transluminador UV e Exsicador saturado com vapor de iodo

3.5.2. Procedimento Experimental

- Fez-se a montagem da aparelhagem para a reacção de transesterificação usando os suportes, as garras, agitador magnético, condensador, balão com 3 aberturas, termómetro e tina; a aparelhagem encontra-se apresentada na figura 3.4.

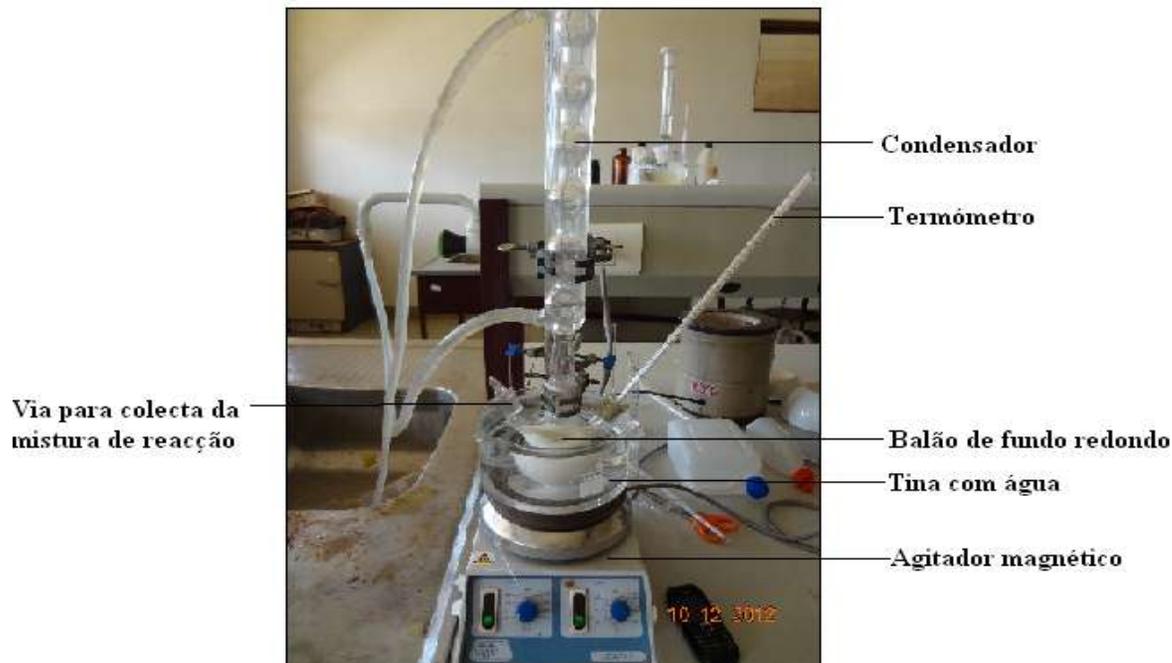


Figura 3.4 – Aparelhagem usada para obtenção de biodiesel.

- Colocou-se água na tina, ligou-se a fonte de aquecimento ajustando para 60°C e, no balão, pesou-se 1.605g (para os óxidos básicos) ou 3.67g de catalisador (para o óxido misto);
- Colocou-se 19.6 mL de metanol (nos casos em que se usou CaO-Lab, CaO-C.C e CaO-C.O) ou 26.1 mL (nos casos em que se usou o óxido misto) no balão e, em seguida, montou-se o balão na aparelhagem, ligou-se a torneira de água, introduziu-se a pedra magnética no balão e, manteve-se o meio sob agitação a 300 rpm durante 15 min;
- Juntou-se 50 mL de óleo (pré-aquecido até 60°C) no balão e a partir deste instante activou-se o cronómetro e colocou-se 8 mL da fase móvel na câmara de eluição;
- No fim da reacção, desligou-se o agitador magnético e a fonte de aquecimento, removeu-se o balão do banho e deixou-se o meio reaccional em repouso por 30 min;
- Desligou-se a torneira de água, tirou-se o balão da aparelhagem e, através de decantação simples, transferiu-se a fase superior para o funil de decantação, a fase inferior foi conservada num copo de precipitação;

- Logo que se colocou a fase superior no funil observou-se a formação de duas fases; removeu-se a fase inferior;
- O metanol em excesso foi removido da fase superior através da evaporação so pressão reduzida a 60°C.
- Após a remoção do metanol, a fase superior foi novamente colocada no funil e, removeu-se o óleo que não foi convertido.
- A taxa de conversão (T_c) foi calculada usando a seguinte fórmula:

$$T_c = \frac{\text{Volume inicial de óleo} - \text{Volume de óleo não convertido}}{\text{Volume inicial de óleo}} \times 100\%$$

3.6. Monitoramento da Reacção de Transesterificação

O tempo de reacção necessário para a conversão máxima do óleo de *Jatropha curcas* L. em biodiesel usando CaO-Lab como catalisador foi determinado usando a cromatografia em camada fina (CCF) e, este tempo por sua vez, foi usado como tempo padrão para a obtenção de biodiesel usando CaO-C.O e CaO-C.C.

A fase estacionária que foi usada foi a alumina e a fase móvel foi uma mistura de éter de petróleo, éter dietílico e ácido acético a 5% na proporção de 80:20:1, respectivamente. A cada 30 minutos fez-se a colecta da mistura de reacção de 30 em 30 minutos e o fim da reacção foi detectado quando os R_f 's do biodiesel padrão e do biodiesel da mistura eram aproximadamente iguais.

3.6.1. Reagentes e Solventes (para CCF)

- Óleo de *Jatropha curcas* L.
- CH₃OH, 99.5%, SKYLABS
- CH₃COOH_(aq) a 5%
- (CH₃CH₂)₂O, 99.0%, Rochelle Chemicals
- Éter de petróleo

3.6.2. Procedimento Experimental

- Preparou-se placas cromatográficas de 5x4cm² e, em seguida foram colocadas na estufa a 110°C durante 30 min; preparou-se o sistema de eluição éter de petróleo: Et₂O: AcOH a 5% na proporção de 80:20:01;
- De 30 em 30 min, com capilar, colectou-se a mistura reaccional; aplicou-se a amostra na placa juntamente com o biodiesel padrão e o óleo (os pontos de aplicação estavam separados a uma distância de 0.8 cm);
- As placas foram introduzidas na câmara de eluição e removidas quando a frente de solvente estava extremamente próxima da linha de chegada;
- Após a eluição, as manchas foram visualizadas no transluminador UV e, em seguida, foram colocadas no exsicador saturado com vapor de iodo por 10 min;

3.6.3. Regeneração e Reciclagem dos Catalisadores

Para regenerar os catalisadores, submeteu-se os mesmos novamente à calcinação para que ocorresse a decomposição térmica e remoção das moléculas adsorvidas.

3.6.4. Determinação das densidades e dos pontos de névoa do Biodiesel de *Jatropha curcas* L.

Para que o biodiesel tenha aceitação no mercado é necessário que as suas propriedades físico-químicas sejam compatíveis com as especificações ou normas estabelecidas por um padrão de qualidade que visam promover um bom funcionamento do motor e aumentar o seu tempo de "vida". As técnicas analíticas que foram encontram-se no anexo III.

IV. Resultados e Discussão

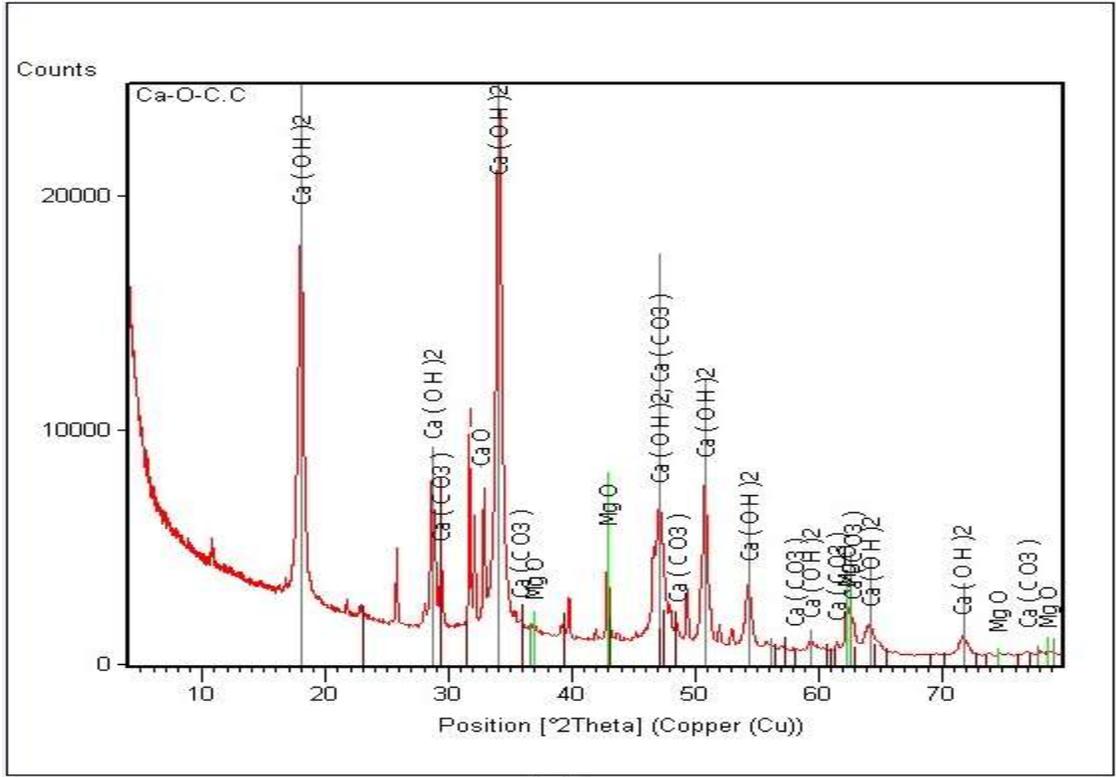
4.1. Caracterização dos Catalisadores com uso de DRX

Segundo os difractogramas de raios X apresentados na figura 4.1, o CaO-C.C e CaO-C.O continham grandes quantidades de Ca(OH)₂, CaCO₃ e baixas quantidades de CaO, MgO e

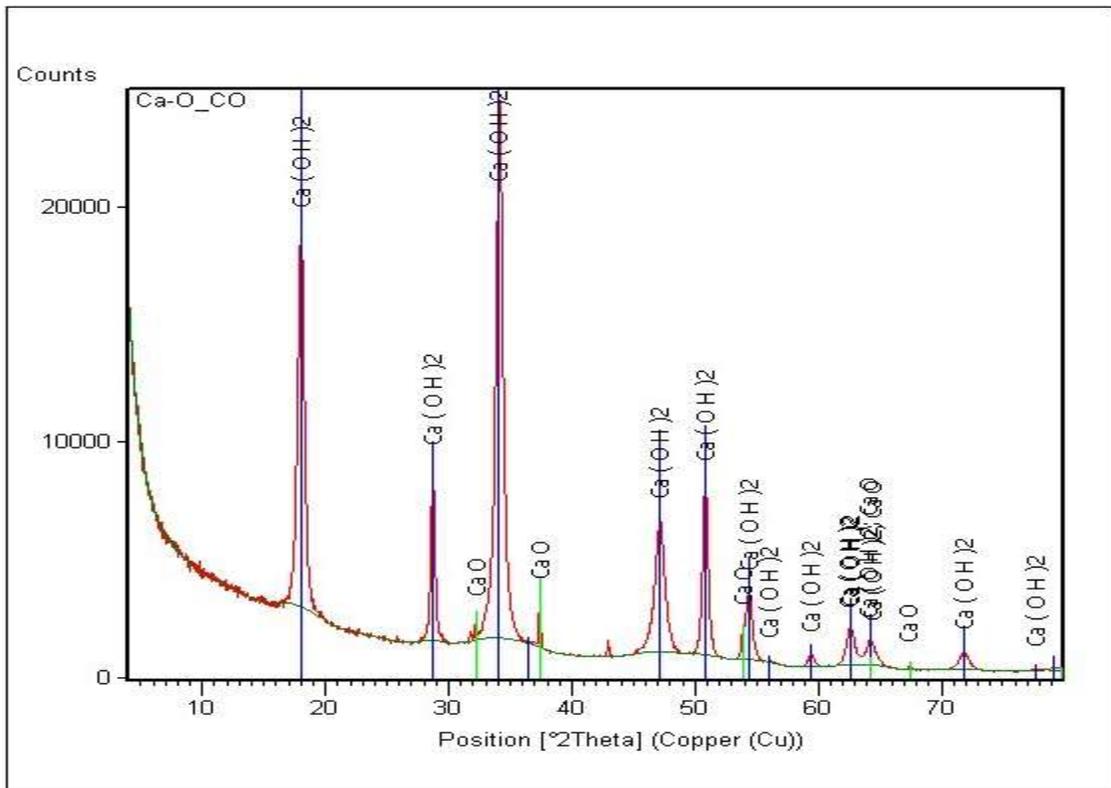
MgCO₃. A presença de CaO pôde ser detectada através dos picos de difracção (correspondentes a CaO) $2\theta = 32.34^\circ$ (presente em ambos os difractogramas "a" e "b"), $2\theta = 37.2^\circ$, $2\theta = 54.2^\circ$ e $2\theta = 67.5^\circ$ (presentes apenas no difractograma "b"), porém as intensidades desses picos foram baixas nos dois casos, o que indica a baixa concentração de CaO nos materiais. O material derivado das carapaças de caranguejo, para além de CaO, contém MgO, detectado pelos picos de difracção $2\theta = 37.0^\circ$, $2\theta = 43.1^\circ$, $2\theta = 74.8^\circ$, e $2\theta = 78.8^\circ$.

Quanto a CaO-Al₂O₃, no difractograma "c" não foram detectados picos correspondentes a CaO e Al₂O₃, mas foram detectados picos correspondentes a Ca₃Al₂(OH)₁₂xH₂O (produto da hidratação do óxido misto), nomeadamente $2\theta = 17.1^\circ$, $2\theta = 36.7^\circ$, $2\theta = 39.2^\circ$ e outros de baixa intensidade. As baixas concentrações de CaO nos materiais derivados de resíduos sólidos e a inexistência de picos de difracção referentes a CaO e Al₂O₃ (no difractograma "c") ocorreu devido a absorção de humidade do ar, o que gerou Ca(OH)₂ e CaCO₃, facto que pôde ser comprovado pela presença dos picos de difracção intensos (correspondentes a Ca(OH)₂) $2\theta = 18.0^\circ$ e $2\theta = 34.11^\circ$ (presentes em todos os difractogramas) e pelo pico de difracção intenso (correspondente a CaCO₃) $2\theta = 29.2^\circ$ (presente apenas nos difractogramas "a" e "b").

Essa é possibilidade mais provável porque segundo estudos feitos por Blanton & Barnes (2005) e Granados *et al.* (citado por Sanghi & Singh, 2012), a exposição do CaO ao ar resulta na formação de Ca(OH)₂ e à medida que se forma o hidróxido, os seus picos de difracção aumentam e os do óxido diminuem bastante (Blanton & Barnes, 2005); e segundo Kondamudi *et al.* (2010), a reacção de hidratação de um óxido misto resulta na regeneração do respectivo HDL (Kondamudi *et al.*, 2010).



(a)



(b)

concentração de óleo não convertido era elevada. Após 1h de tempo verificou-se a diminuição da concentração do óleo e aumento da concentração do biodiesel da mistura de reacção. Portanto, a igualdade (ou proximidade) dos R_f 's do biodiesel padrão e da mistura de reacção verificou-se ao fim de 1h e 30 min.

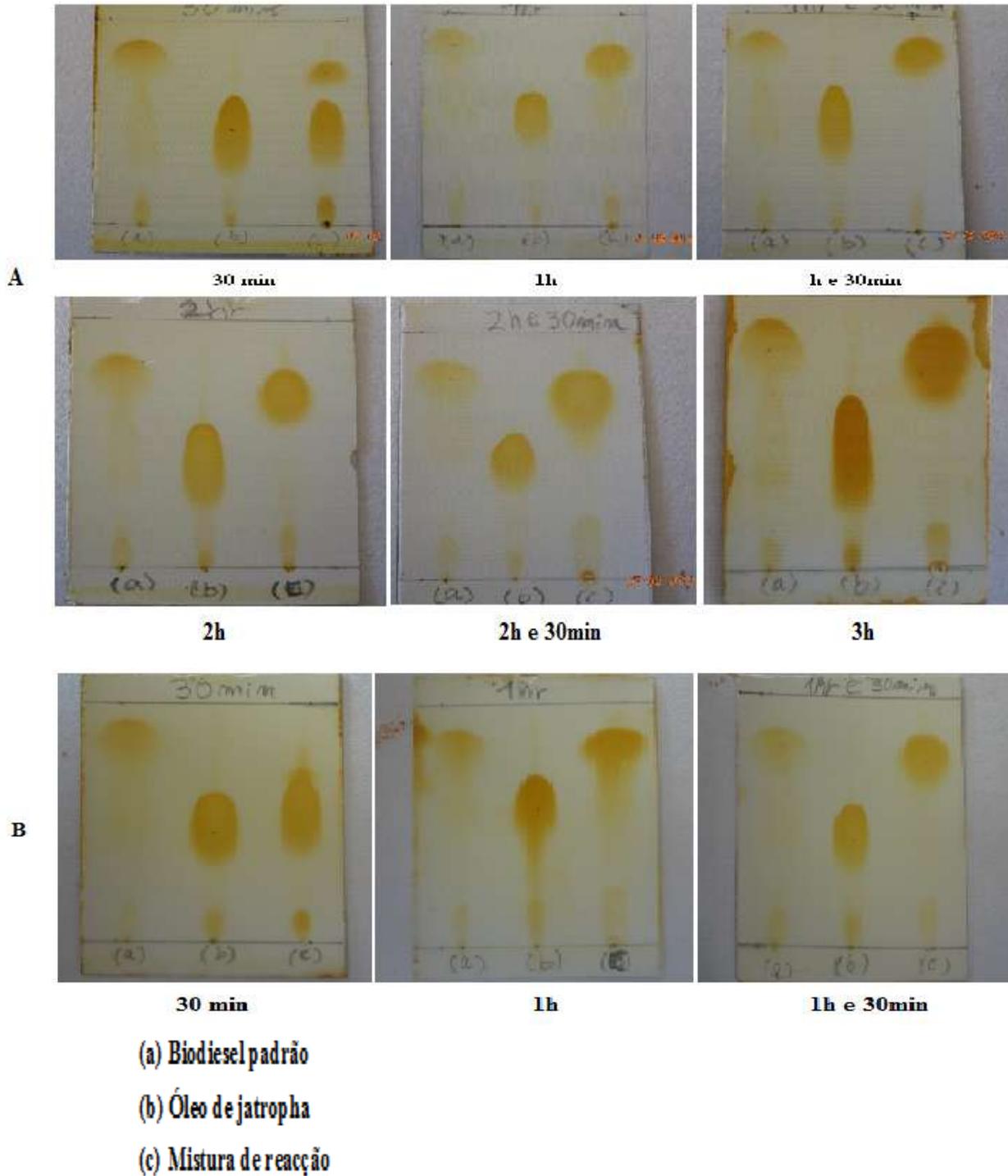


Figura 4.2 – Cromatogramas obtidos por CCF (em função do tempo) na catálise da reacção de transesterificação com uso de: (A) CaO-Lab, e (B) CaO-Al₂O₃ como catalisadores.

Os R_f's das manchas dos componentes (nos respectivos pontos de aplicação) estão apresentados nas tabelas 4.1 e 4.2. Segundo o método, o aumento do R_f do biodiesel deve ser proporcional ao tempo de reacção, e é o que se verifica nestes casos. Porém verifica-se alguns casos em que o R_f diminuiu e/ou permaneceu constante. Todavia, estes casos não constituíram um entrave para a detecção do fim da reacção pois, nos dois casos, verificou-se a igualdade dos R_f nos instantes acima referidos.

Tabela 4.1 - R_f's das manchas dos componentes usados no monitoramento da reacção de transesterificação (com uso de CaO-Lab) por CCF.

Tempo (min)	R _f 's na transesterificação usando como catalisador: CaO-Lab		
	Biodiesel padrão	Óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	Biodiesel da mistura de reacção
30	0.81	0.45	0.73
60	0.80	0.45	0.75
90	0.80	0.45	0.78
120	0.78	0.43	0.75
150	0.80	0.45	0.75
180	0.80	0.45	0.80

Tabela 4.2 - R_f's das manchas dos componentes usados no monitoramento da reacção de transesterificação (com uso de CaO-Al₂O₃) por CCF.

Tempo (min)	R _f 's na transesterificação usando como catalisador: CaO-Al ₂ O ₃		
	Biodiesel padrão	Óleo de <i>Jatropha curcas</i> L.	Biodiesel da mistura de reacção

30	0.83	0.45	0.58
60	0.80	0.53	0.80
90	0.80	0.45	0.78

4.3. Obtenção de Biodiesel de *Jatropha curcas* L.

No fim da reacção, observou-se a formação de duas fases (figura 4.3), nomeadamente o catalisador (fase inferior) e mistura de biodiesel impuro e glicerina (fase superior). A separação de fases foi imediata em todos os casos, porém nos casos em que usou-se CaO-Lab, CaO-C.C e CaO-C.O como catalisadores, a superior apresentou-se meio turva devido aos sabões de cálcio. Ao passarem 24h de tempo, a turbidez diminuiu. Os sabões de cálcio fazem com que o processo de separação de fases seja moroso devido ao carácter anfipático das moléculas dos sabões que retarda consideravelmente a sua deposição no fundo do balão, ou seja, a diferença entre a força de gravidade dos sabões e a força de atracção entre as moléculas dos sabões e os ésteres metílicos, os tri, di e monoacilglicéridos é quase que desprezível. Este problema não se observou durante o uso do óxido misto como catalisador, o biodiesel e a glicerina não continham sabões.

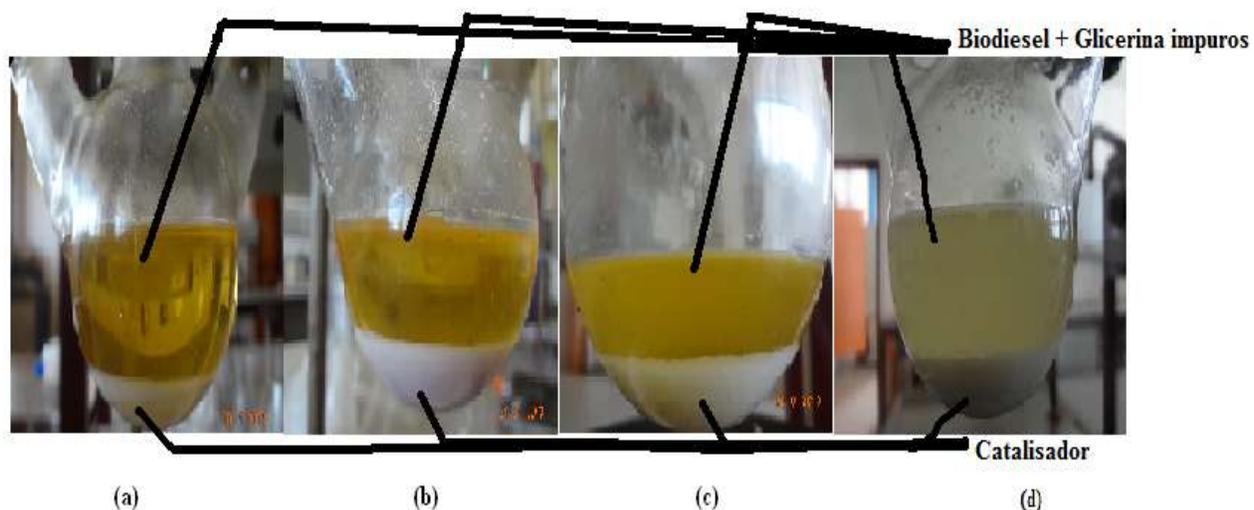


Figura 4.3 – Separação das fases de catalisador e produtos da reacção de transesterificação usando: (a) CaO-C.C, (b) CaO-Lab, (c) CaO-C.O, e (d) CaO-Al₂O₃ como catalisadores.

Após a transferência, através de decantação simples, da fase superior para o funil de decantação verificou-se a formação imediata de duas fases, figura 4.4. A fase superior era biodiesel e a inferior era glicerina, ambos impuros. No caso do biodiesel obtido com uso de CaO proveniente de resíduos sólidos, após separação dos produtos, remoção do álcool em excesso no biodiesel (por meio de destilação a vácuo) e, posterior armazenagem verificou-se, após 3 dias, a deposição dos sabões de cálcio no fundo dos recipientes.

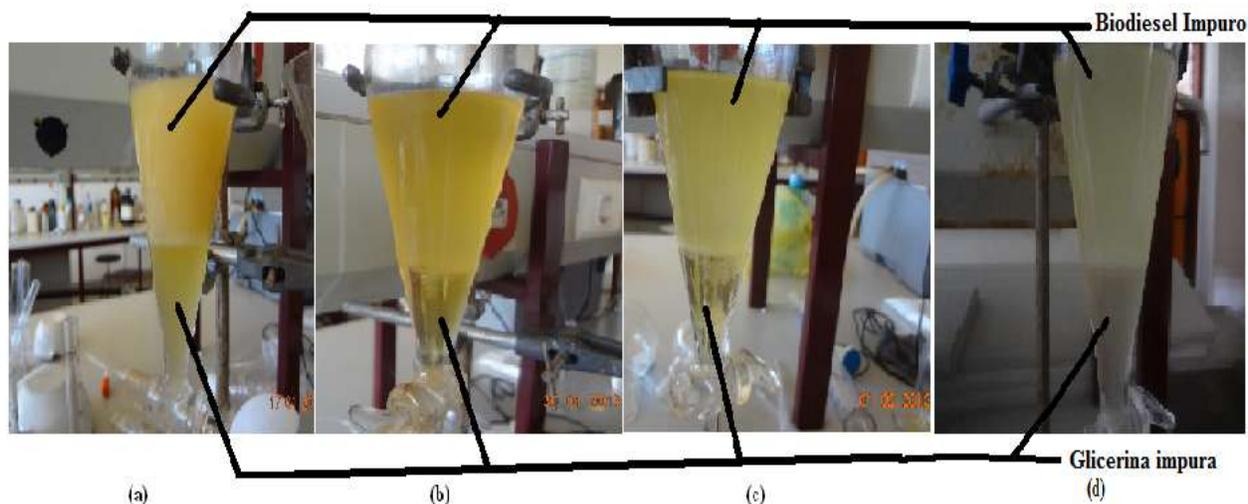


Figura 4.4 – Separação das fases de biodiesel e glicerina após a reação de transesterificação usando: (a) CaO-Lab, (b) CaO-C.C, (c) CaO-C.O e (d) CaO-Al₂O₃ como catalisadores.

A purificação do biodiesel obtido teve o seu início na destilação a vácuo (para a remoção de metanol) e os passos a seguir deviam ser: lavagem com água a 90 ou 91 °C (para a remoção de sabões) e secagem a 105 ou 110 °C, porém os sabões de cálcio são insolúveis em água. Por isso, optou-se pela filtração para remoção dos sabões. A filtração foi morosa (2h de tempo), mas através dela foi possível obter biodiesel livre de partículas suspensas e/ou sedimentos, figura 4.5.

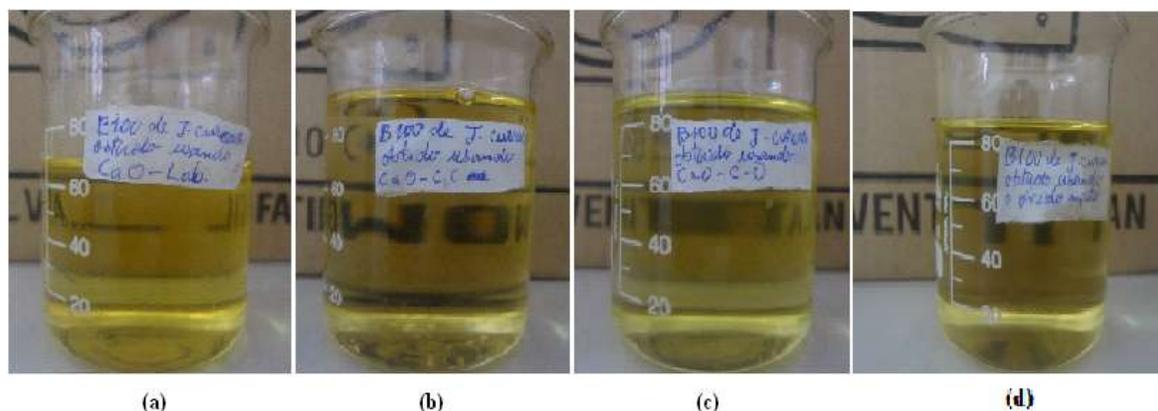


Figura 4.5 – Biodiesel purificado obtido com uso de: (a) CaO-Lab, (b) CaO-C.C, (c) CaO-C.O e (d) CaO-Al₂O₃ como catalisadores.

Os valores das taxas de conversão do óleo em biodiesel são apresentados na tabela 4.3.

Tabela 4.3 – Taxas de conversão obtidas com o uso dos catalisadores.

	Taxa de conversão (T_c em %) usando como catalisador:			
	CaO-Lab	CaO-C.C	CaO-C.O	CaO-Al₂O₃
1	>100	99.0	99.0	100.0
2	>100	99.2	99.0	100.0
3	>100	99.0	99.0	100.0
T _c média	>100	99.1	99.0	100.0
Desvio Padrão	-	0.122	0	0

4.4. Regeneração e Reciclagem dos Catalisadores

Usando a calcinação como método de regeneração reciclou-se o CaO-C.C e CaO-C.O 3 vezes obtendo-se taxas de conversão superiores a 96.0%. Porém foram rapidamente desactivados devido à concentração dos AGL. Os AGL neutralizam o CaO formando-se sabões de cálcio que dificultam a separação de fases e a purificação do produto e do subproduto. Isto deve-se ao facto dos sabões serem moléculas anfipáticas (moléculas que possuem uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, o que lhes confere a propriedade de se distribuírem em todas as fases líquidas de um sistema heterogéneo).

Quanto a CaO-Al₂O₃, este foi desactivado logo após o seu uso não sendo capaz de converter o óleo em biodiesel ainda no primeiro ciclo da reciclagem. Este problema também foi verificado por Wang *et. al.*, e pode ser explicado pelo facto das impurezas não terem sido removidas completamente da sua superfície, pois após a calcinação o catalisador apresentou cor cinzento-escura e não branca como antes. A capacidade de reciclagem de cada catalisador é apresentada na figura 4.9.

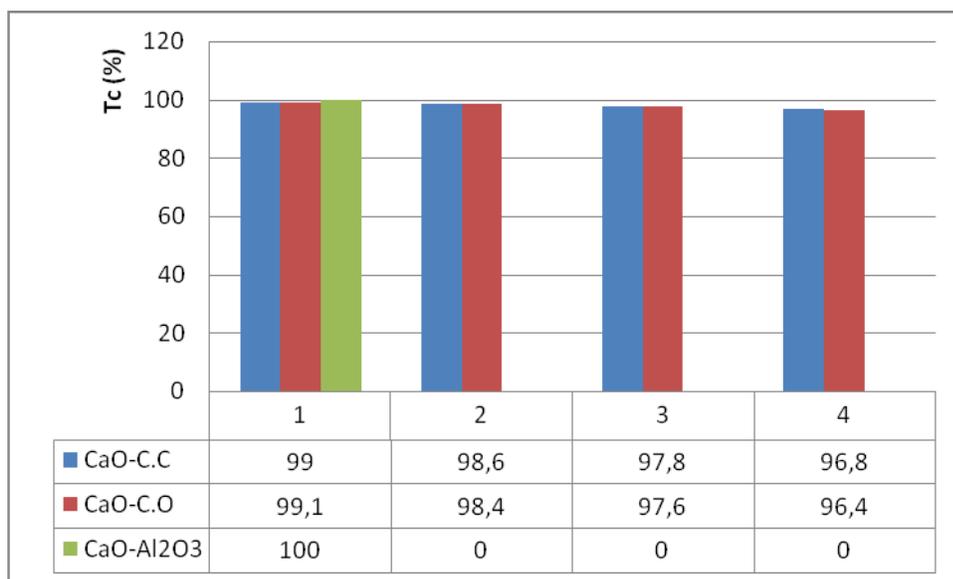


Figura 4.6 – Gráfico correspondente às taxas de conversão obtidas nos vários ciclos de reacção.

4.5. Determinação das densidades e dos pontos de névoa do Biodiesel de *Jatropha curcas* L.

Segundo a tabela 4.4, o biodiesel de *Jatropha curcas* L. obtido com uso dos catalisadores em estudo é mais adequado para o uso em zonas quentes do que para zonas de clima frio porque nestas zonas, onde são frequentes temperaturas abaixo de 0 °C, pode ocorrer a formação de cristais que para além de dificultarem o fluxo de combustível e a partida do automóvel, podem causar o entupimento do filtro de combustível.

Tabela 4.4 – Propriedades físico-químicas do biodiesel de *Jatropha curcas* L.

Propriedade	Valor			Unidade
	B100 obtido com uso de CaO-C.C	B100 obtido com uso de CaO-C.O	B100 obtido com uso de CaO-Al ₂ O ₃	
Densidade a 25°C	0.883	0.890	0.889	g/cm ³
Ponto de Névoa	1	2	2	°C

V. Conclusões

O Ca(OH)_2 , CaCO_3 são instáveis a 900 °C e os HDL são instáveis a 500 °C, logo conclui-se que os materiais resultantes da calcinação são constituídos maioritariamente por CaO , porém ao absorverem a humidade do ar o CaO transforma-se em Ca(OH)_2 , CaCO_3 . O material resultante da calcinação das carapaças de caranguejo contém também MgO .

Quanto ao óxido misto, para além de CaO contém Al_2O_3 , mas ao absorver a humidade do ar transforma-se num HDL.

Óleos vegetais com índice de acidez de 0.28 % não são adequados para a produção de biodiesel com uso de CaO como catalisador devido à formação de sabões de cálcio que para além de dificultarem a separação de fases, a purificação do biodiesel e da glicerina, provocam desactivação rápida dos catalisadores. Contudo, foi possível converter 99.1 e 99.0% do óleo de *Jatropha curcas* L. em biodiesel usando CaO-C.O e CaO-C.C como catalisadores, respectivamente. As condições de reacção foram: relação molar metanol/óleo de 09:01, quantidade de catalisador igual a 3.5% da massa do óleo, temperatura de 60 °C, velocidade de agitação de 300 rpm e 3 h de reacção. Em 3 ciclos de reacção as taxas de conversão foram superiores a 96% e as massas dos catalisadores reduziram bastante até ao ponto de serem insignificantes.

O Óxido misto de Al e Ca, com uma certa razão mássica, foi capaz de converter 100% do óleo (com $\%_{\text{AGL}} = 1.92\%$) em biodiesel nas seguintes condições de reacção: relação molar metanol/óleo de 12:01, quantidade de catalisador igual a 8.0% da massa do óleo, temperatura de 60 °C, velocidade de agitação de 300 rpm e 1 h e 30 min de reacção. Contudo, o catalisador foi rapidamente desactivado não sendo capaz de usá-lo na reciclagem da obtenção de biodiesel, o que revela que a calcinação por si só não é suficiente para a sua reactivação.

A cromatografia em camada fina mostrou ser um método simples, cómodo, barato e eficiente para o monitoramento da reacção de transesterificação.

VI. Recomendações

- Devido à natureza básica do CaO e insolubilidade dos produtos (sabões) resultantes da sua desactivação, recomenda-se o uso de óleos refinados contendo traços de AGL para que a actividade e estabilidade dos catalisadores não sejam muito afectadas e para que possam ser capazes de substituir plenamente os catalisadores homogêneos;
- O óxido misto apresenta uma actividade catalítica promissora apesar da sua desactivação imediata, portanto recomenda-se a realização de um estudo mais detalhado de suas propriedades e a investigação de um método conveniente para a sua reactivação, como por exemplo o proposto por Wang *et al.* que consiste na imersão do catalisador num solvente apolar durante um 12h (para a dissolução das impurezas no solvente) e posterior calcinação;
- Recomenda-se que se optimize as condições de reacção (relação molar óleo:metanol, quantidade de catalisador, temperatura de reacção, velocidade de agitação e o tempo de reacção) para a maximização das taxas de conversão e rendimentos em biodiesel e se possível, para a diminuição das quantidades do álcool e do catalisador;
- Aliado às metas propostas na recomendação anterior, recomenda-se o uso da radiação ultrassónica e microondas para a redução do tempo de reacção e aumento de rendimentos em biodiesel.
- Devido ao custo que muitos catalisadores heterogêneos têm apresentado, recomenda-se a realização de mais investigações científicas ligadas à síntese de novos catalisadores a partir de matéria-prima barata ou a partir de resíduos sólidos visando o seu reaproveitamento;
- A formação de sabões durante a produção de biodiesel é um problema que aumenta o custo da cadeia de produção devido às várias etapas de purificação dos produtos, por isso, recomenda-se a busca de catalisadores ácidos heterogêneos ou bifuncionais, pois estes,

são capazes de converter (em biodiesel) óleos vegetais e gorduras de animais com altos teores de AGL sem que ocorra a formação de sabões, o que reduz significativamente o custo de toda a cadeia de produção.

- Recomenda-se a determinação das outras propriedades físico-químicas do biodiesel para verificar se este é compatível com as especificações dos padrões de qualidade.

Referências Bibliográficas

1. Anitha, A. (2012). “Hetero-polyacids as heterogeneous and Reusable Catalysts for Transesterification Reactions”, *Discovery Sci.*, **1** (1), 14-18.
2. Andreani, L. & Rocha, J. D. (2012). “Use of Ionic Liquids in Biodiesel Production: Review”, *Braz. J. Chem. Eng.*, **29** (1), 1-13.
3. Asakura, K.; Balbuena, P. B.; Balu, A. M. (2012). “*Catalysis*”, Vol. 24, Royal Society of Chemistry, Cambridge, UK, pp. 263.
4. Ball, D. W.; (2003). “*Físico-Química*”, vol. 2, Brooks Cole, pp. 836.
5. Blanton, N. T. & Barnes, L. C. (2005). “Qualitative Analysis of Calcium Oxide Desiccant Conversion to Calcium Hidroxide using X-Ray Diffraction”, *JCPDS - International Centre for Diffraction Data*, **48**, 47-51.
6. Boey, P.; Maniam, G. P.; Hamid, S. A. (2009). “Utilization of Waste Crab Shell (*Scylla serrata*) as a catalyst in Palm Olein Transesterification”, *J. Oleo Sci.*, **8** (10), 499-502.
7. Borges, M. E.; Diaz, L.; Alvarez-Galván, M. C.; Brito, A. (2010). “High Performance Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Production from Vegetal and waste Oil at low Temperature”, *Elsevier*, **102** (1-2), 310-315.
8. Britaine, R.; Litaladio, N. (2010). “*Jatropha: A Smallholder Bioenergy Crop – The Potencial for Pro-Poor Development*”, FAO, Rome, Italy, pp. 12, 14, 40.
9. Chai, F.; Cao, F.; Zhai, F.; Chen, Yang; Wang, X.; Su, Z. (2007). “Transesterification of Vegetable Oil to Biodiesel using a Heteropolyacid Solid Catalyst”, *Advanced Synthesis and Catalysis*, **349** (7), 1057-1065.

10. Chand, Priyanka (2008). “*Enhancing Biodiesel Production from Soybean Oil Using Ultrasonics*”, ProQuest, Iowa State University, USA, pp. 6-7.
11. Christian, G. D. (2003). “*Analytical Chemistry*”, 6th edition, John Wiley & Sons, EUA, pp. 627-628.
12. Cordeiro, C. S.; Da Silva, F. R.; Wypych, F.; Ramos, L. P. (2011). “Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Monoésteres Gordos (Biodiesel)”, *Química Nova*, **34** (3), 477-486.
13. Crocker, Mark (2010). “*Thermochemical Conversion of Biomass to Liquid Fuels and Chemicals*”, Royal Society of Chemistry, pp. 419.
14. Da Silveira, B. I. (2011). “*Produção de Biodiesel – Análise e projecto de Reactores*”, Biblioteca 24 horas, São Paulo, Brasil, pp. 58.
15. Deng, X.; Fang, Z.; Yu, Chang-Liu (2011). “Production of Biodiesel from *Jatropha curcas* Oil Catalyzed by Nanosized Solid Basic Catalyst”, *Elsevier*, **36** (2), 777-784.
16. Dermibas, Ayhan (2008). “*Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*”, Springer-Verlag, London, UK, pp. 3, 7, 42, 56, 71, 82, 114, 122, 144.
17. Dermibas, Ayhan (2009). “*Biofuels: Securing the Planet’s Future Energy Needs*”, Springer-Verlag, London, UK, pp. 1.
18. Dunn, R. O. & Knothe, G. (2001). “Alternative Diesel Fuels from Vegetables Oils and Animal Fats”, *J. Oleo Sci.*, **50** (5), 149-160.
19. Earle, M. J.; Seddon, K. R.; Plechkova, N. V. (2009). “Green Synthesis of Biodiesel Using Ionic Liquids”, *Pure Appl. Chem.*, **81** (11), 2045-2057.

20. El Bassam, N. (2010). “*Handbook of Bioenergy Crops*”, Earthscan, Dunstan House, UK, pp. 206.
21. Fernandes, R. K. M.; Pinto, J. M. B.; de Medeiros, O. M.; Pereira, C. de A. “Biodiesel a partir de Óleo Residual de Fritura: Alternativa Energética e Desenvolvimento Sócio – Ambiental”, *XXVIII Encontro Nacional de Engenharia de Produção*, 13 a 16 de Outubro de 2008, Rio de Janeiro, Brasil, pp. 5. Pdf disponível em: http://www.abepro.org.br/biblioteca/enegep2008_TN_STO_077_542_12014.pdf
22. Gerpen, J. V.; Shanks, B.; Prusko, R.; Clements, D.; Knothe, G. (2004). “*Biodiesel Analytical Methods*”, National Renewable Energy Laboratory (NREL), Colorado, USA, pp. 22.
23. Gonçalves, L. M. T. (2009). “*Estudo do uso de Hidrotalcites de Mg-Al como catalisadores heterogêneos para produção de biodiesel*”, Tese de Mestrado, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, pp. 4, 22-24.
24. Guo, F.; Fang, Z.; Tian, X.; Long, Y.; Jiang, L. (2011). “One-step Production of Biodiesel from Jatropha Oil with high-acid value in ionic liquids”, *Elsevier*, **102** (11), 6469-6472.
25. Guo, P.; Huang, F.; Zheng, M.; Li, W.; Huang, Q. (2012). “Magnetic Solid Catalysts for the Production of Biodiesel”, *J Am Oil Chem Soc*, **89** (5), .
26. Henning, R. K. (2009). “*The Jatropha System – An Integrated approach of Rural Development*”, Gruebels 24, D-88138 Weissensberg – Germany, pp. 34, 80.
27. Jackson, S. D. & Hargreaves, J. S. J. (2008). “*Metal Oxide Catalysis*”, vol. 1, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, pp. 195.

28. Jackson, S. D. & Hargreaves, J. S. J. (2009). “*Metal Oxide Catalysis*”, vol. 2, WILEY-VCH, Weinheim, Germany, pp. 645.
29. Jongschaap, R. E. E.; Corre, W. J.; Bindraban, P. S.; Brandenburg, W. A. (2007). “*Claims and Facts on Jatropha curcas L.*”, Plant Research International B. V., Wageningen, Germany, pp. 1.
30. Kafuku, G.; Lee, K. T.; Mbarawa, M. (2010). “Use of Sulfated Tin Oxide as a Superacid Solid Catalyst for the Heterogeneous Transesterification of *Jatropha curcas* Oil”, *Institute of Chemistry of the Slovak Sciences Academy*, **64** (6), 734-740.
31. Kemp, William H. (2006). “*Biodiesel: Basics and Beyond: a Comprehensive Guide to Production and Use for the Home and Farm*”, Aztext Press, 588 pages.
32. Knothe, G.; Gerpen, J. V.; Krahl, J. (2005). “*The Biodiesel Handbook*”, AOCS PRESS, Champaign Illinois, USA, 298 pages.
33. Kondamudi, N.; Mohapatra, S. K.; Misra, M. (2010). “Quintinite as a Bifunctional Heterogeneous Catalyst for Biodiesel Synthesis”, *Elsevier*, **393** (1–2), 36-43.
34. Li, G. A. S. Y. (2010). “*Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*”, 2nd edition, John Wiley & Sons, New Jersey, USA, pp. 7, 25.
35. Li, K.; Chen, L.; Yan, Z.; Wang, H. (2010). “Application of Pyridinium Ionic Liquid as a Recyclable Catalyst for Acid-Catalyzed Transesterification of *Jatropha* Oil”, *Springer Link*, **139** (3-4), 151-156.
36. Lima, P. C. R. (2007). “*O Biodiesel no Brasil e no Mundo e o Potencial do Estado da Paraíba*”, Biblioteca Digital da Câmara dos Deputados, Brasília, Brasil, pp. 4.

37. McMillan, J. D., Adney, W. S., Mielenz, J. R., Klasson, T. K. (2006). “*Twenty-Seventh Symposium on Biotechnology for Fuels and Chemicals*”, Vol. 129-132 of Applied Biochemistry and Biotechnology, Humana Press, pp. 263.
38. Mitchell, D. (2010). “*Biofuels in Africa: Opportunities, Prospects, and Challenges*”, World Bank Publications, Washington D.C, USA, pp. xix, xxi.
39. *Moçambique para todos*, http://macua.blogs.com/moambique_para_todos/2012/11/para-produzir-biodiesel-numa-%C3%A1rea-de-32-mil-hectares.html, última data de modificação: 29.11.2012, acessada aos 20.03.2013.
40. Nielsen, S. S. (2009). “*Food Analysis*”, 4th edition, Springer, West Lafayette, USA, pp. 246.
41. Padilha, A. C. M. & Gollo, M. N. da S. S. S. (2012). “*Estudos na Cadeia Produtiva do Biodiesel*”, Unipampa, RS, Brasil, pp. 17.
42. Pahl, Greg (2008). “*Biodiesel: Growing a New Energy Economy*”, 2nd edition, Chelsea Green Publishing, White River Junction, USA, pp. 7, 9, 12, 13, 52, 142.
43. Pandey, A.; Larroche, C.; Ricke, S. C.; Dussap, C.; Gnansounou, E. (2011). “*Biofuels: Alternative Feedstocks and Conversion Processes*”, Academic Press, pp. 315.
44. Pascuet, N. S. & Zerebon, O. (2004). “*Métodos Químico-físicos para Análise de Alimentos*”, 4^a edição, São Paulo, Brasil, pp. 591-620, 1004.
45. Payawan Jr., L. M.; Damasco, J. A.; Piecco, K. W. E. S. (2010). “Transesterification of Oil Extract from locally-Cultivated *Jatropha curcas* L. using a Heterogeneous Base Catalyst and Determination of its Properties as a Viable Biodiesel”, *Philipp. J. Sci.*, **139**, (1), 105-117.

46. *Petromoc* (a), <http://www.dotcom.co.mz/projectos/petromoc/index.php/noticias/178-desenvolvimento-energetico-em-africa-petromoc-participa-no-seminario-sobre-o-tema->, última data de modificação: 10.07.2012, acessada aos 08.01.2013.
47. *Petromoc* (b), <http://www.dotcom.co.mz/projectos/petromoc/index.php/noticias/179-projecto-ecomoz-faz-1-milhao-de-litros-de-biodisel>, última data de modificação: 10.07.2012, acessada aos 08.01.2013.
48. *Petromoc* (c), <http://www.dotcom.co.mz/projectos/petromoc/index.php/noticias/185-memorando-de-entendimento-entre-a-petromoc-e-a-man>, última data de modificação: 10.07.2012, acessada aos 08.01.2013.
49. *Portal do Governo de Moçambique*, http://www.portaldogoverno.gov.mz/noticias/news_folder_politica/setembro-2011-1/em-curso-33-projectos-de-biocombustiveis-em-mocambique/?searchterm=Biodiesel, última data de modificação: 01.09.2011, acessada aos 03.03.2013.
50. Ramawat, K. G. (2010). “*Desert Plants: Biology and Biotechnology*”, Springer, Heidelberg, Germany, pp. 57-59.
51. Refaat, A. A. (2010). “Different Techniques for the Production of Biodiesel from Waste Vegetable Oil”, *Int. J. Environ. Sci. Tech*, **7** (1), 183-213.
52. Rives, V. (2001). “*Layered Double Hydroxides – Present and Future*”, Nova Science Publishers, New York, USA, pp. 1.
53. Romano, S. D. & Sorichetti, P. A. (2011). “*Dielectric Spectroscopy in Biodiesel Production and Characterization*”, Springer-verlag, London, UK, pp. 21.

54. Ross, J. R. H. (2012). “*Heterogeneous Catalysis – Fundamentals and Applications*”, Elsevier, Kidlington, UK, pp. 3.
55. Sabonnadire, J. (2010). “*Renewable Energy Technologies*”, John Wiley & Sons, Hoboken, USA, pp. 387-389.
56. Sanghi, R. & Singh, V. (2012). “*Green Chemistry for Environmental Remediation*”, John Wiley & Sons, 800 pages.
57. Sastry, G. R. K. (2008). “*Bio-Diesel: Bio-degradable Alternative Fuel for Diesel*”, Readworthy Publications, New Dheli, India, pp. 51-52.
58. Schubert, R. (2010). “*Future Bioenergy and Sustainable Land Use*”, Earthscan, UK, pp. 137.
59. Scragg, A. H. (2009). “*Biofuels: Production, Application and Development*”, CABI, Oxfordshire, UK, pp. 22-23.
60. Sharma, M.; Khan, A. Ali; Dohhen, K. C.; Christopher, J.; Puri, S. K.; Tuli, D. K.; Sarin, R. (2012). “A Heterogeneous Catalyst for Transesterification of *Argemone mexicana* Oil”, *J. Am. Oil. Chem. Soc.*, **89** (8), 1545-1555.
61. Sharma, Yogesh C.; Singh, Bhaskar; Korstad, John (2010). “Latest Developments on Application of Heterogeneous Basic Catalysts for an Efficient and eco friendly Synthesis of biodiesel: A Review”, *Elsevier*, **90** (4), 1309-1324.
62. Shinzato, Mirian Chieko (2007). “Remoção de Metais Pesados em Solução por Zeólitos Naturais: Revisão Crítica”, *Revista do Instituto Geológico*, **27-28** (1/2), 65-78.

63. Silva, J. B.; Rodrigues, J. A. J.; Nono, M. do C. de A. (2008). “Caracterização de Materiais Catalíticos”, Tese de Pós-Graduação, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São Paulo, Brasil, pp. 12, 14-16, 18, 21.
64. Soetaert, W. & Vandamme, E. (2011). “*Biofuels*”, John Wiley & Sons, 256 pages.
65. Timofeeva, M. N. (2003). “Acid Catalysis by heteropoly acids”, *Elsevier*, **256** (1–2), 19-35.
66. Tomes, D.; Lakshmanan, P.; Songstad, D. (2010). “*Biofuels: Global Impact on Renewable Energy, Production Agriculture, and Technological Advancements*”, Springer, New York, USA, pp. vi.
67. Tyson, K. S. (2009). “*Biodiesel Handling and Use Guidelines*”, 3rd edition, DIANE Publishing, USA, pp. 12, 14.
68. Ueki, Y.; Mohamed, N. H.; Seko, N.; Tamada, M. (2011). “Rapid Biodiesel Fuel Production Using Novel Fibrous Catalyst Synthesized by Radiation-Induced Graft Polymerization”, *International Journal of Organic Chemistry*, **1** (2), 20-25.
69. Wang, R.; Yang, S.; Yin, S.; Song, B.; Bhadury, P. S.; Xue, W.; Tao, S.; Jia, Z.; Liu, D.; Gao, L. (2008). “Development of Solid base Catalyst X/Y/MgO/ γ -Al₂O₃ for Optimization of Preparation of Biodiesel from *Jatropha curcas* L. Seed Oil”, *Chem. Eng. China*, **2** (4), 468-472.
70. *Wikipedia*, http://en.wikipedia.org/wiki/Heteropoly_acid, última data de modificação: 10 de Julho de 2012 às 03h33min, acessada em 24 de Agosto de 2012.
71. Worldwatch Institute, 2012, “*Biofuels for Transport: Global Potential and Implications for Sustainable Energy and Agriculture*”, Earthscan, London, UK, 336 pages.

72. Xiao, G.; Gao, L. (2011). “*First Generation Biodiesel*”, Southeast University, China, pp. 345.
73. Yee, K. F.; Lee, K. T.; Ceccato, R.; Abdullah, A. Z. (2010). “Production of Biodiesel from *Jatropha curcas* L. Oil Catalyzed by $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ Catalyst: Effect of Interaction between Process Variables”, *Elsevier*, **102** (5), 4288.

ANEXOS

A.1 – Determinação das Propriedades do Óleo de *Jatropha curcas* L.

1.1. Determinação da Densidade

1.1.1. Material Usado

- Balança analítica,
- Balão volumétrico e Pipeta (ambos de 10 mL)
- Copo de precipitação de 500 mL
- Termómetro e algodão

1.1.2. Procedimento Experimental

No copo de precipitação de 500 mL, colocou-se água da torneira até atingir-se um volume suficiente para que fosse possível mergulhar o balão volumétrico. Em seguida, colocou-se o termómetro na água e fez-se a leitura da temperatura, mergulhou-se o balão (limpo, seco e vazio) na água durante 15 min (controlando a temperatura) e, após esse tempo removeu-se o balão, secou-se com algodão, e pesou-se. Com uso de pipeta, encheu-se o balão com a amostra até à marca dos 10 mL e mergulhou-se o balão por 15 min. Após esse tempo removeu-se o balão, secou-se com algodão, e pesou-se.

1.1.3. Resultados

Réplica	Peso (em g) do balão vazio (P ₁)	Peso (em g) do balão com amostra (P ₂)
I	10.557	19.728
II	10.553	19.725
III	10.555	19.727
IV	10.558	19.727
I	10.553	19.726
Média	10.555	19.727
Desvio Padrão	0.005	0.001
ρ (g/mL)	0.917	

1.1.4. Cálculo

$$\rho = \frac{P_1 - P_2}{V}$$

onde:

P_1 = Peso (em g) do balão vazio

P_2 = Peso (em g) do balão com amostra

V = Volume do balão volumétrico

1.2. Determinação do Teor de Humidade e Material Volátil

1.2.1. Material Usado

- Estufa
- Balança analítica
- Excicador
- Cadinhos de porcelana
- Pinça e espátula de metal.

1.2.2. Procedimento Experimental

Pesa-se 2 g da amostra em cadinhos de porcelana, previamente tarados. Aquece-se durante 3 horas a uma temperatura de 105°C. Resfriou-se em excicador até à temperatura ambiente. Pesa-se e repete-se a operação de aquecimento e resfriamento até peso constante dos cadinhos (Pascuet & Zerebon, 2004).

1.2.3. Cálculo

$$\frac{100 * N}{P} = \text{Unidade ou substâncias voláteis a } 105^{\circ}\text{C por cento}$$

$$N = \text{n}^{\circ} \text{ de gramas de unidade (perda de massa em g)}$$

$$P = \text{n}^{\circ} \text{ de gramas de amostra}$$

1.2.4. Resultados

Réplica	I	II	III	IV	V
P	2.030	2.053	2.042	2.015	2.014
Massa do cadinho + P	30.755	31.056	30.804	30.175	30.103
	30.755	31.056	30.803	30.174	30.102
	30.754	31.056	30.803	30.174	30.102
	30.754	31.055	30.803	30.173	30.102
N	0.001	0.001	0.001	0.002	0.001
Média de P	2.031				
Média de N	0.001				
Teor de Humidade e Material Volátil	0.0492				
Desvio Padrão	0.0004				

1.3. Determinação do Índice de Acidez

1.3.1. Material Usado

- Balança analítica
- Erlenmeyer de 125mL
- Proveta de 50mL
- Bureta de 10mL

1.3.2. Reagentes

- Solução de éter - álcool (2:1) neutra

- Solução de fenolftaleína
- Solução de NaOH a 0.01M

1.3.3. Procedimento Experimental

Homogeniza-se completamente a amostra líquida do óleo. Pesa-se 2g da amostra em Erlenmeyers de 250mL. Adiciona-se 25mL da solução éter – álcool (2:1) neutra. Adiciona-se duas gotas de indicador fenolftaleína. Titula-se com solução de hidróxido de sódio a 0.01M até ao aparecimento da cor rósea, a qual deve persistir por 30 segundos (Pascuet & Zerebon, 2004).

1.3.4. Cálculo

$$\text{Índice de acidez} = \frac{V \times 56,1 \times C}{P} \quad (\%m/m)$$

onde:

V = nº de mL de solução de NaOH gastos na titulação;

C = Concentração da solução de NaOH;

P = Peso de amostra em g.

1.3.5. Resultados (antes da neutralização dos AGL)

Réplica	I	II	III	IV	V
<i>P</i>	2.042	2.037	2.041	2.045	2.044
V (em mL) de NaOH _(aq) a 0.01 M	0.7	0.7	0.7	0.7	0.7
Índice de acidez (%m/m)	1.92	1.93	1.92	1.92	1.92
Média	1.92				
Desvio Padrão	0.005				

1.3.6. Resultados (depois da neutralização dos AGL)

Réplica	I	II	III	IV	V
<i>P</i>	2.026	2.033	2.038	2.035	2.033
V (em mL) de NaOH _(aq) a 0.01 M	<0.1	0.1	0.1	0.1	0.1
Índice de acidez (%m/m)	>0.28	0.28	0.28	0.28	0.28
Média	0.28				
Desvio Padrão	0				

1.4. Determinação do Índice de Saponificação e Cálculo da Massa Molecular Média

1.4.1. Material Usado

Frasco Erlenmeyer de 250mL, condensador de água e manta eléctrica. Papel de filtro

1.4.2. Reagentes

- HCl_(aq) a 0.5M
- KOH_(s)
- Solução de fenolftaleína
- Solução alcoólica de KOH a 4% (%_{m/v})

1.4.3. Procedimento Experimental

Pesa-se 5g da amostra e adiciona-se 50mL da solução alcoólica de KOH. Conecta-se o condensador e deixa-se ferver suavemente até completar a saponificação num período aproximado a uma hora. Após o resfriamento do frasco lava-se a parte interna do condensador com um pouco de água. Desconecta-se o condensador e adiciona-se 1mL de indicador

fenolftaleína e titula-se com ácido clorídrico a 0.5M até ao aparecimento da cor rósea. O mesmo procedimento deve ser usado na preparação e titulação do branco (Pascuet & Zerebon, 2004).

1.4.4. Cálculo

$$\frac{28.05 \times f \times (B - A)}{P} = \text{Índice de Saponificação}$$

onde:

A = Volume gasto na titulação da amostra

B = Volume gasto na titulação do branco

f = Factor da solução de HCl a 0.5M

P = nº de gramas da amostra

1.4.5. Resultados

Réplica	I	II	III
A (em mL)	20.3	20.1	20.3
B (em mL)	52.0	51.9	51.7
P	4.521	4.523	4.524
Índice de Saponificação (mg _{KOH} /g)	196.679	197.212	194.688
Média	196.193		
Desvio Padrão	1.768		

1.4.5.1. Cálculo da Massa Molecular Média do Óleo

Segundo o índice de saponificação, 196.193mg de KOH saponificam completamente 1000mg do óleo, esta reacção pode ser representada pelo esquema abaixo:



onde n pode ser igual a 1, 2, ou 3.

Então: 196.193mg de KOH reagem com 1000mg de óleo

3x56g/mol de KOH reagem com Y

$$Y = \frac{3 \times 56 \text{ g/mol de KOH} \times 1000 \text{ mg de óleo}}{196.193 \text{ mg de KOH}}$$

$$Y = 856.3 \text{ g/mol}$$

A.2 – Cálculo das Massas dos Carbonatos de Al e Ca Necessárias para a Obtenção de Óxido Misto com Razão Mássica de 0.6 e Cálculo do Rendimento na Síntese do Óxido Misto

2.1. Cálculo das Massas dos Carbonatos

234g de $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ contêm 54g de Al

Y de $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ contêm 2.7g de Al

100g de CaCO_3 contêm 40g de Ca

Z de CaCO_3 contêm 4.5g de Ca

Então:

$$Y = \frac{234g \text{ de } \text{Al}_2(\text{CO}_3)_3 \times 2.7g \text{ de Al}}{54g \text{ de Al}}$$

$$Y = 11.7g \text{ de Al}$$

$$Y = \frac{100g \text{ de } \text{CaCO}_3 \times 4.5 \text{ de Ca}}{40g \text{ de Ca}}$$

$$Y = 11.25g \text{ de Ca}$$

2.2. Cálculo do Rendimento na Síntese do Óxido Misto

$$\text{Rendimento} = \frac{\text{Massa do produto que foi obtida}}{\text{Massa teórica do Produto}} \times 100\%$$

A massa do produto que foi obtida foi de 10.181g. A massa teórica do produto pode ser calculada da seguinte maneira:

102g de Al_2O_3 contêm 54g de Al

Y de Al_2O_3 contêm 2.7g de Al

56g de CaO contêm 40g de Ca

Z de CaO contêm 4.5g de Ca

Então:

$$Y = \frac{102g \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3 \times 2.7g \text{ de Al}}{54g \text{ de Al}}$$

$$Y = 5.1g \text{ de } \text{Al}_2\text{O}_3$$

$$Y = \frac{56g \text{ de CaO} \times 4.5g \text{ de Ca}}{40g \text{ de Ca}}$$

$$Y = 6.3g \text{ de CaO}$$

Massa teórica do produto ($\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3$) = 5.1g + 6.3g = 11.4g

$$\text{Rendimento} = \frac{10.181g}{11.4g} \times 100\% = 89.3\%$$

A.3 – Determinação das Densidades e dos Pontos de Névoa do Biodiesel de *Jatropha curcas* L.

O método, a técnica, o procedimento experimental e o material que foram usados para a densidade do biodiesel foram os mesmos que aqueles que se encontram no anexo I. Portanto neste anexo só se apresentam os resultados.

3.1. Determinação da Densidade

3.1.1. Resultados (B100 obtido a partir de CaO-C.C)

Réplica	Peso (em g) do balão vazio (P ₁)	Peso (em g) do balão com amostra (P ₂)
I	10.556	19.398
II	10.557	19.401
III	10.557	19.401
IV	10.555	19.399
I	10.557	19.398
Média	10.556	19.399
Desvio	0.0005	0.001
ρ (g/mL)	0.883	

3.1.2. Resultados (B100 obtido a partir de CaO-C.O)

Réplica	Peso (em g) do balão vazio (P ₁)	Peso (em g) do balão com amostra (P ₂)
I	10.555	19.456
II	10.558	19.457
III	10.555	19.461
IV	10.557	19.456
I	10.557	19.557
Média	10.556	19.457
Desvio	0.005	0.002
ρ (g/mL)	0.890	

3.1.3. Resultados (B100 obtido a partir de CaO-Al₂O₃)

Réplica	Peso (em g) do balão vazio (P ₁)	Peso (em g) do balão com amostra (P ₂)
I	10.557	19.445
II	10.555	19.445
III	10.555	19.446
IV	10.556	19.455
I	10.557	19.457
Média	10.556	19.446
Desvio	0.001	0.001
ρ (g/mL)	0.889	

3.2. Determinação do Ponto de Névoa

3.2.1. Materiais

- Copo de precipitação
- Tubo de ensaio
- Termómetro
- Manta eléctrica
- Gelo
- Pipeta de 10mL
- Sal de cozinha (NaCl)

3.2.2. Procedimento Experimental

Aqueceu-se a amostra até uma temperatura de 130°C e depois é arrefecido por agitação. Submete-se a amostra num banho de gelo com sal até a turvação, a esta temperatura de formação dos primeiros cristais designa-se ponto de nuvem (Nielsen, 2009).