

Novos catalisadores heterogéneos para a (trans)esterificação de produtos naturais

João Pedro Torres Novais

Mestrado em Química

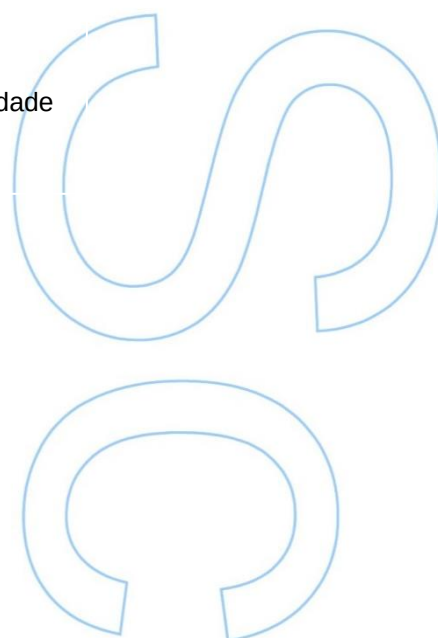
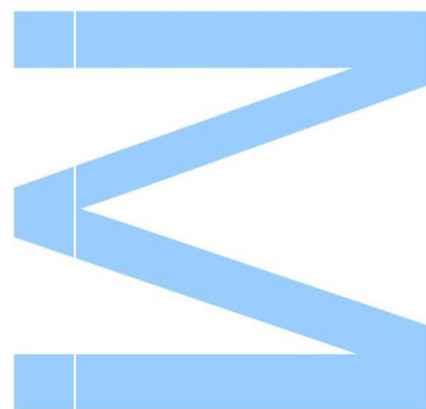
Departamento de Química e Bioquímica
2014

Orientador

Ana Cristina Moreira Freire, Professora Associada, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

Coorientador

Andreia Filipa Ribeiro de Oliveira Peixoto, Investigadora de Pós-Doutoramento, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

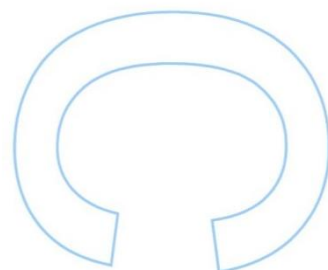
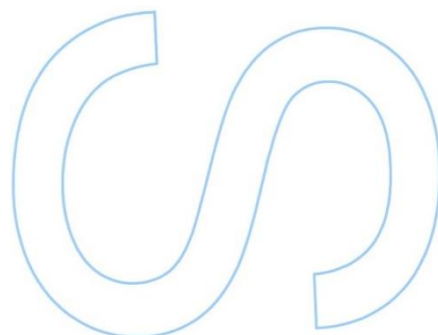
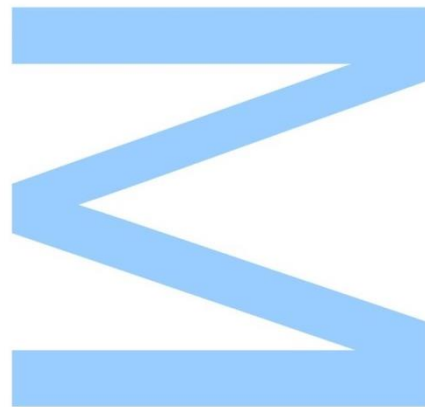




Todas as correções determinadas pelo júri, e só essas, foram efetuadas.

O Presidente do Júri,

Porto, ____/____/____



Agradecimentos

À Professora Doutora Cristina Freire e à Doutora Andreia Peixoto pela orientação dos trabalhos desenvolvidos no âmbito da Tese realizada nestes meses, nos quais tive oportunidade de alargar os meus conhecimentos químicos.

À empresa Incbio, Maia, pelo fornecimento das amostras de resíduos utilizadas neste trabalho, sem as quais o mesmo não podia ter sido realizado.

Gostaria também de agradecer a todos os meus colegas do laboratório que me ajudaram ao longo deste ano na execução deste trabalho, sem os quais o trabalho teria sido muito mais demorado.

Obrigado a todos.

Resumo

Os combustíveis fósseis, mais concretamente o petróleo, são as fontes de energia mais usadas pela humanidade, seja na área dos transportes ou na produção industrial de bens de consumo comum. Apesar de já há muitos anos serem conhecidos os seus efeitos nefastos para o ambiente, nomeadamente a quantidade de emissões de gases responsáveis pelo efeito de estufa, o seu uso continua em crescente apesar de alguns alertas no sentido de as reservas de petróleo estarem próximas do limite. Só recentemente se começaram a procurar alternativas a este tipo de combustíveis. Entre essas alternativas estão os biocombustíveis e o biodiesel como uma das alternativas mais promissoras. O biodiesel consiste numa mistura de ésteres metílicos (FAMES). Uma das grandes vantagens relativas à utilização de biodiesel é a redução das emissões de gases de efeito de estufa, bem como a baixa toxicidade do combustível. O biodiesel é também um combustível renovável, podendo responder às necessidades energéticas da humanidade.

O biodiesel é obtido a partir de reacções catalisadas – catálise básica ou ácida – dependendo da matéria-prima, usando-se tipicamente catalisadores homogéneos. No entanto, a utilização de catalisadores heterogéneos é desejável para tornar o processo ecossustentável. Assim, neste trabalho foram desenvolvidos novos catalisadores ácidos heterogéneos preparados a partir de materiais renováveis para a produção de biodiesel a partir de resíduos da indústria de processamento do óleo de palma. Os catalisadores foram testados inicialmente na reacção de esterificação dos ácidos oleico e palmítico obtidos comercialmente, com metanol e, por fim, na reacção de esterificação de resíduos de óleo de palma provenientes da Malásia, ricos em ácidos gordos livres. Foram também testadas as suas reutilizações. Os resultados obtidos mostraram que foi possível preparar um novo catalisador ácido heterogéneo mais eficiente (conversões superiores a 90% em alguns resíduos) relativamente ao catalisador heterogéneo que é usado em algumas indústrias de produção de biodiesel a partir do mesmo tipo de resíduos.

Abstract

Fossil fuels, especially petroleum are humanity's most used energy sources in the transportation area, as well as other goods production industries. Their harmful effects on the environment have been well-known for a long time, like the greenhouse gases emissions. The fact that petroleum reserves are on the brink of depletion lead recently to the search for alternatives. One of the most promising alternatives is biodiesel, a biofuel that is constituted by a mixture of fatty acid methyl esters (FAMES) which can be produced from free fatty acids (FFA) and triglycerides. Energetically, biodiesel is very similar to petro fuels so it can be used as a transportation fuel.

One the major advantages associated with biodiesel is the reduction of greenhouse gases emissions as well as the reduced toxicity of this fuel. Biodiesel is also a renewable energy source so it can satisfy the energetic needs from the society.

Biodiesel is obtained from catalyzed reactions using either acid or basic catalysts, depending on the raw materials, but typically in the biodiesel production homogenous catalysts are used. However, in order to make eco-sustainable industrial processes, heterogeneous catalysts are mandatory.

In this work novel heterogeneous acid catalysts were prepared from renewable resources for biodiesel production using wastes from the palm oil industry. The novel catalysts were firstly tested in the esterification of commercial oleic and palmitic acids with methanol, and finally in the esterification of wastes from the palm oil industry obtained from Malasia, which are rich in FFAs. The reutilization of the catalysts was also evaluated. The results showed that it was possible to prepare a high efficient catalyst for the production of FAMES with conversions higher than 90% for some of the wastes from palm oil industry.

Índice

Agradecimentos	I
Resumo	II
Abstract	III
1. Produção de biodiesel a partir de resíduos	1
1.1. Energia e combustíveis fósseis.....	1
1.2. Biodiesel.....	5
1.3. Vantagens da utilização do biodiesel	6
1.3.1. Emissões e toxicidade	7
1.3.2. Custo e impacto económico.....	8
1.3.3. Abundância das matérias-primas.....	9
1.4. Produção de biodiesel	9
1.4.1. Transesterificação de triglicéridos.....	10
1.4.2. Esterificação de ácidos gordos	11
1.5. Catalisadores ácidos heterogéneos.....	12
1.5.1. Óxidos metálicos	12
1.5.2. Zeólitos.....	13
1.5.3. Heteropoliácidos.....	13
1.5.4. Resinas de permuta iónica	14
1.6. Objetivos	14
2. Parte experimental.....	15
2.1. Reagentes utilizados	15
2.2. Instrumentação e procedimentos experimentais.....	15
2.3. Preparação dos catalisadores	17
2.4. Medição da acidez dos catalisadores pelo método de pH_{pzc}	17
2.5. Reação de esterificação dos ácidos oleico e palmítico	18
2.6. Reação de esterificação de resíduos de óleos vegetais	18
3. Resultados.....	20
3.1. Reação catalítica de esterificação do ácido oleico	20
3.1.1. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de ASTQ.....	23
3.1.2. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de BSTQ.....	25

3.1.3. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de CSTQ	27
3.1.4. Estudo comparativo de ATQ1 vs BTQ5 vs CTQ3.....	30
3.2. Esterificação do ácido palmítico com os catalisadores ATQ1 e CTQ3	31
3.3. Conclusões	33
4. Reações de esterificação das amostras de resíduos	34
4.1. Composição química dos resíduos	35
4.2. Produção de FAMES a partir de resíduos.....	39
4.2.1. Amostra IB1	40
4.2.2. Amostra IB2	47
4.2.3. Amostra IB3	51
4.3. Efeito da composição das amostras.....	56
4.3.1. Lewatit® GF 101 e Fullcat® 22b	58
4.3.2. Catalisadores preparados	60
4.4. Conclusões	63
5. Considerações finais e trabalho futuro	64
Bibliografia.....	66

Índice de Figuras

Figura 1 - Gastos energéticos no setor dos transportes em 2009 (adaptado de 2).	1
Figura 2 - Reservas mundiais de petróleo por região (adaptado de 4).....	2
Figura 3 - Consumo de petróleo mundial, de 2007 até 2035 (adaptado de 6).....	3
Figura 4 - Previsão do pico do petróleo (adaptado de 4).....	3
Figura 5 - Emissões de dióxido de carbono associadas a combustíveis fósseis (adaptada de 9).	4
Figura 6 - Evolução da utilização de combustíveis renováveis (adaptado de 11).....	5
Figura 7 - Atribuição de custos da produção de biodiesel (adaptado de 1a).	8
Figura 8 - Representação esquemática do processo de produção industrial de biodiesel a partir de óleos vegetais.	9
Figura 9 - Representação esquemática da reação de transesterificação de triglicéridos na presença de um catalisador básico.	10
Figura 10 - Representação esquemática da reação de esterificação de ácidos gordos com catálise ácida.	11
Figura 11 - Reator da marca Parr utilizado nas reações de esterificação de resíduos.	16
Figura 12 - Esquema representativo dos tratamentos químicos efetuados a cada material original.	17
Figura 13 - Reação de esterificação do ácido oleico com metanol, com um catalisador ácido heterogêneo.	21
Figura 14 - Comparação dos perfis cinéticos para as reações de esterificação do ácido oleico esterificadas pela resina Lewatit® GF101 e pela Fulcat® 22b.	23
Figura 15 - Resultados das esterificações do ácido oleico com o catalisador ATQ1 e as suas reutilizações.	24
Figura 16 - Comparação dos perfis cinéticos das reações catalisadas pelos catalisadores ATQ1 e ATQ2.	25
Figura 17 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores preparados a partir do material BSTQ para a reação de esterificação do ácido oleico em metanol.	27
Figura 18 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores preparados a partir do material CSTQ para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol.	30
Figura 19 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 na reação de esterificação do ácido oleico.	31
Figura 20 – Fórmula química do ácido palmítico.	32

Figura 21 - Cromatograma gasoso obtido para a amostra IB1.....	35
Figura 22 - Cromatograma gasoso obtido para a amostra IB2.....	36
Figura 23 - Cromatograma gasoso obtido para amostra IB3.....	36
Figura 24 - Espetros de RMN de ^1H das amostras de: A) óleo de girassol e B) da mistura de ácidos gordos livres.....	38
Figura 25 - Comparação dos espectros de RMN de ^1H obtidos para as três amostras iniciais, IB1 (a), IB2 (b) e IB3 (c).	39
Figura 26 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB1 catalisada pela resina Lewatit® GF101.....	41
Figura 27 - Espetros de RMN de ^1H obtidos para as reações de esterificação da amostra IB1 com a Fullcat® 22b.....	42
Figura 28 - Espetros de RMN de ^1H obtidos após a esterificação da amostra IB1 com o catalisador ATQ1.	45
Figura 29 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a reação de esterificação da amostra IB1 com o catalisador BTQ5.	45
Figura 30 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a reação de esterificação da amostra IB1 com o catalisador CTQ3.	46
Figura 31 - Espetros de RMN de ^1H obtidos após a reações de esterificação da amostra IB2 catalisada pela Resina Lewatit® GF101.	48
Figura 32 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB2 catalisada pela Fullcat® 22b.	48
Figura 33 - Espetros de RMN de ^1H obtidos após a esterificação da amostra IB2 com o catalisador ATQ1.	49
Figura 34 - Espetro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB2 com o catalisador BTQ5.....	50
Figura 35 - Espetro de RMN de ^1H obtido para a esterificação da amostra IB2 com o catalisador CTQ3.....	51
Figura 36 - Espetros de RMN de ^1H obtidos após esterificação da amostra IB3 catalisada pela Resina Lewatit® GF101.	52
Figura 37 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB3 catalisada pela Fullcat® 22b.	53
Figura 38 - Espetro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB3 com o catalisador ATQ1.	54
Figura 39 - Espetro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB3 com o catalisador BTQ5.....	55
Figura 40 - Espetro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB3 com o catalisador CTQ3.....	55

Figura 41 - Aspecto físico das amostra IB1, IB2 e IB3.	57
Figura 42 - Relação entre a %TG nas amostras e o desempenho catalítico da resina Lewatit® GF 101.....	58
Figura 43 - Relação entre a %TG e o desempenho da Fullcat® 22b.	59
Figura 44 - Comparação do desempenho dos catalisadores comerciais para cada amostra.....	60
Figura 45 - Relação entre a %TG e %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador ATQ1.	61
Figura 46 - Relação entre a %TG e a %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador BTQ5.	61
Figura 47 - Relação entre a %TG e a %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador CTQ3.....	62
Figura 48 - Comparação do desempenho dos catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 para cada amostra.	62

Índice de Tabelas

Tabela 1 - Comparação entre o biodiesel e o petróleo em algumas características.	6
Tabela 2 - As três gerações de matérias-primas para a produção de biodiesel.	6
Tabela 3 - Relação entre os valores de conversão de ácido oleico obtidos para cada catalisador comercial para as 6 horas de reação de esterificação e respectivos valores de pH_{pzc}	22
Tabela 4 - Percentagem de conversão obtida às 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir do material A.	23
Tabela 5 - Valores de conversão de substrato às 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico referentes a cada catalisador preparado a partir do catalisador B.	26
Tabela 6 - Conversões para as 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico para os catalisadores preparados a partir do material C.	28
Tabela 7 - Comparação entre os catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 relativa aos valores de conversão de ácido oleico obtidos para as 6 horas de reação, bem como os seus respectivos valores de pH_{pzc}	30
Tabela 8 - Tempos de retenção do ácido palmítico, bem como do seu éster metílico, determinados após reação de esterificação em metanol com H_2SO_4	32
Tabela 9 - Resultados obtidos para a esterificação do ácido palmítico com os catalisadores ATQ1 e CTQ3.	33
Tabela 10 - Constituintes principais do óleo de palma.	34
Tabela 11 - Resultados da esterificação da amostra IB1 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fullcat® 22b.	40
Tabela 12 - Resultados obtidos na esterificação da amostra IB1 com os catalisadores preparados.	43
Tabela 13 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB2 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fullcat® 22b.	47
Tabela 14 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB2 com os catalisadores preparados.	49
Tabela 15 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB3 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fullcat® 22b.	51
Tabela 16- Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB3 com os catalisadores preparados.	53
Tabela 17 - Percentagens de triglicéridos, FFAs saturados e FFAs insaturados em cada resíduo.	56

Lista de abreviaturas

ASTQ – Material A sem tratamento químico
ATQn – Material A com tratamento químico n
BSTQ – Material B sem tratamento químico
BTQn – Material B com tratamento químico n
CSTQ – Material C sem tratamento químico
CTQn – material C com tratamento químico n
FFA – Ácido gordo livre, acrónimo derivado da língua inglesa - free fatty acid
FAME – Ácido metílico de ácido gordo, acrónimo derivado da língua inglesa - fatty acid methyl ester
GC – Cromatografia gasosa
IB1/ IB2/ IB3 – Amostras 1, 2 e 3 cedidas pela empresa IncBio
pH_{pzc} – pH do ponto de carga zero
RMN – Ressonância magnética nuclear
SPO – Resíduo de óleo de palma, acrónimo derivado da língua inglesa - sludge palm oil
TG – Triglicéridos
UFFA – Ácidos gordos livres insaturados, acrónimo derivado da língua inglesa - unsaturated free fatty acids

1. Produção de Biodiesel a partir de resíduos

1.1. Energia e combustíveis fósseis

Atualmente, as fontes de energia mais conhecidas e utilizadas de forma abundante são derivadas de combustíveis fósseis, onde estão incluídos o petróleo, o gás natural e o carvão. No setor dos transportes de bens a utilização de combustíveis derivados do petróleo ocupa mais de 90%, Figura 1, o que por sua vez representa cerca de 30% de toda a energia utilizada mundialmente.^{1a, 1b}

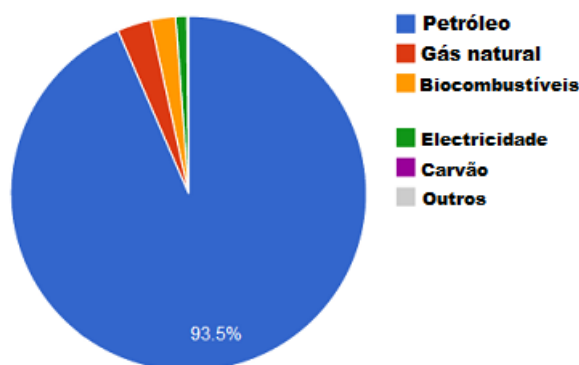


Figura 1 - Gastos energéticos no setor dos transportes em 2009 (adaptado de 2).

O petróleo é um combustível não renovável, já que demora milhões de anos a formar-se no subsolo, pelo que uma utilização excessiva e a um ritmo elevado pode levar ao seu desaparecimento.² As reservas existentes de petróleo são poucas e estão concentradas em algumas regiões da Terra, como se pode ver na Figura 2. Este facto por vezes gera conflitos económicos, que fazem aumentar o preço do barril de petróleo, e uma economia dependente dos países que detêm os poços de petróleo.^{2, 3}

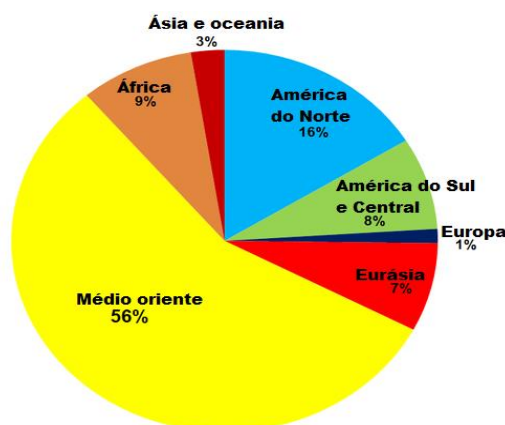


Figura 2 - Reservas mundiais de petróleo por região (adaptado de 4).

Com a utilização cada vez mais elevada de meios de transporte dependentes de combustíveis fósseis e toda uma economia dependente dos derivados do petróleo, prevê-se que as reservas de petróleo possam esgotar-se nas próximas décadas.⁴ A sua extração a partir do subsolo não é fácil, sendo necessária a perfuração da terra nos locais dos poços de petróleo a grandes profundidades (em certos casos nos oceanos), e a posterior extração do petróleo através de processos relativamente complexos, que para além de terem um impacto ambiental negativo, também fazem aumentar o seu preço.

O petróleo consiste numa mistura de hidrocarbonetos de diferentes pesos moleculares encontrado em profundidade na ordem dos 2000 m em determinadas zonas do planeta Terra, onde foi favorecida a sua formação a partir de organismos mortos fossilizados há milhões de anos.² Os hidrocarbonetos encontrados no chamado “crude” ou petróleo sem qualquer tratamento, variam conforme as suas condições de formação, mas os mais comuns são geralmente de 4 tipos: as parafinas, os naftenos, os hidrocarbonetos aromáticos e os asfálticos.³

Após a sua extração, o petróleo é sujeito a diferentes tratamentos dependentes da utilização que irá ser dada aos produtos obtidos. Assim, o crude é sujeito a processos de destilação, de onde podem ser obtidas as gasolinas utilizadas como combustível no setor dos transportes, podendo os destilados obtidos ser sujeitos a processos de craqueamento de modo a serem obtidos outros hidrocarbonetos de cadeia mais curta, utilizados noutras indústrias.⁵ Um desses produtos é o etileno, que pode ser posteriormente polimerizado de modo a ser obtido o polietileno, um dos plásticos mais utilizados atualmente nas embalagens de plástico comuns.⁵

Apesar da economia atual estar dependente na sua quase totalidade do petróleo e seus derivados, Figura 3, existem problemas importantes com a sustentabilidade da utilização dos combustíveis fósseis e com o impacto ambiental resultante da sua

utilização tais como as mudanças climáticas associadas com as emissões características dos motores de combustão movidos a gasolina ou derivados do petróleo.⁶ Por essas razões torna-se necessário procurar alternativas ao petróleo e seus derivados que sejam economicamente viáveis e com menores impactos ambientais.²

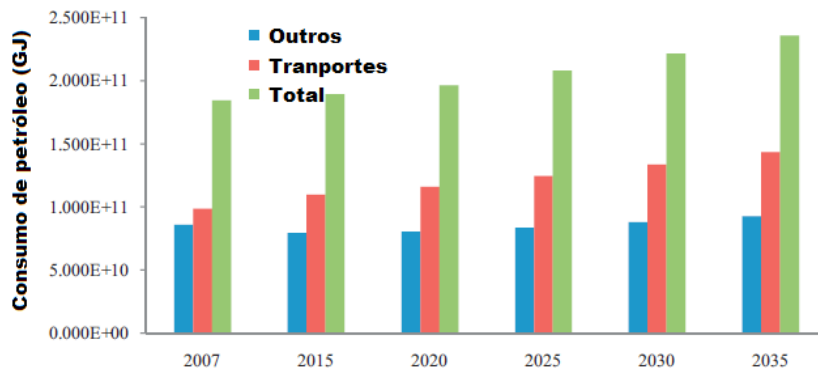


Figura 3 - Consumo de petróleo mundial, de 2007 até 2035 (adaptado de 6).

Um conceito importante refere-se à duração das reservas de petróleo, indicado pelo “peak oil” (pico de petróleo).⁷ Este conceito refere-se ao ponto em que metade das reservas de petróleo existentes irão estar esgotadas, sendo este ponto o de máxima utilização de petróleo antes de a sua utilização começar a diminuir. Estima-se que o ponto do pico do petróleo possa ser atingido dentro de 15 a 20 anos, Figura 4, e que se não forem encontradas alternativas, a falta de reservas de petróleo poderá ter consequências muito importantes na sociedade atual e na sua economia.^{7, 8}

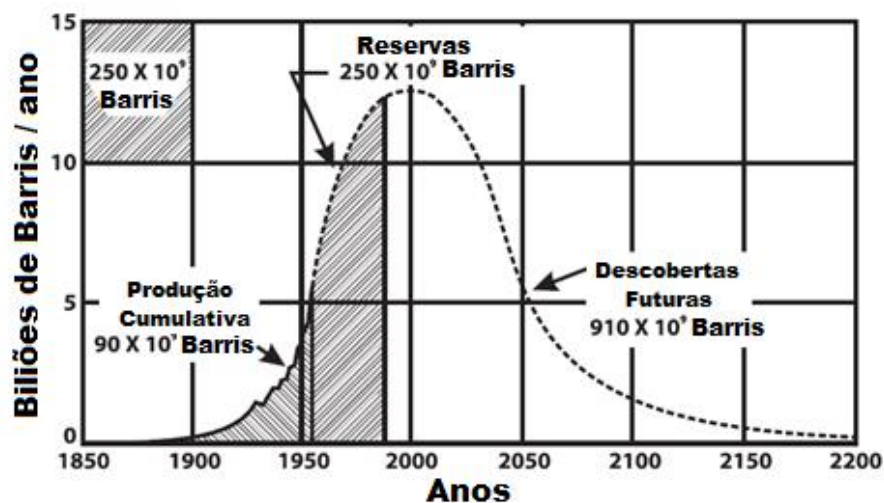


Figura 4 - Previsão do pico do petróleo (adaptado de 4).

O principal gás de efeito estufa resultante da combustão dos hidrocarbonetos petrolíferos é o dióxido de carbono.⁶ Na Figura 5 está representada a emissão de CO₂ proveniente dos vários combustíveis fósseis no período entre 1973-2011.

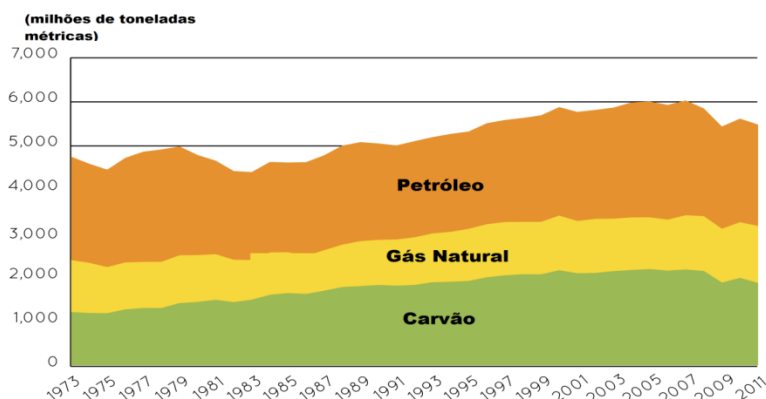


Figura 5 - Emissões de dióxido de carbono associadas a combustíveis fósseis (adaptada de 9).

No entanto, o CO₂ não é o único gás de efeito estufa que é libertado na combustão dos combustíveis fósseis.⁶ O metano (CH₄) e os óxidos de azoto (NO_x) são também gases de efeito de estufa, geralmente libertados na combustão do petróleo.⁶

Para além dos gases de efeito de estufa, a utilização de combustíveis derivados do petróleo acarreta ainda o risco da degradação dos hidrocarbonetos que é prejudicial para vários ecossistemas e apresenta toxicidade para o ser humano. A presença de mercúrio no petróleo, ainda que dependente da origem geográfica do petróleo, é também responsável pela degradação de vários ecossistemas marinhos.¹⁰

Devido a todos os problemas referentes à utilização de combustíveis fósseis, a urgência em encontrar alternativas é realmente elevada. As alternativas aos combustíveis derivados do petróleo devem ser combustíveis com menor impacto ambiental e mais sustentáveis (de preferência combustíveis renováveis), permitindo suprir as necessidades energéticas da humanidade, que aumentam cada vez mais com os avanços tecnológicos verificados nos últimos anos.

Em conjunto com os requisitos ambientais existem também requisitos económicos, havendo a necessidade de usar combustíveis economicamente viáveis e que não estejam sujeitos às oscilações de preços do petróleo. As alternativas mais viáveis derivam da utilização de combustíveis provenientes da biomassa, devido ao facto de estes serem combustíveis renováveis e considerados “verdes”.

Uma classe de combustíveis alternativos cada vez mais utilizados é a dos biocombustíveis produzidos a partir da biomassa. Como é visível na Figura 6 os

biocombustíveis foram os combustíveis renováveis com o maior aumento na sua utilização no período de 2000 a 2010, prevendo-se que continuem a aumentar.¹¹

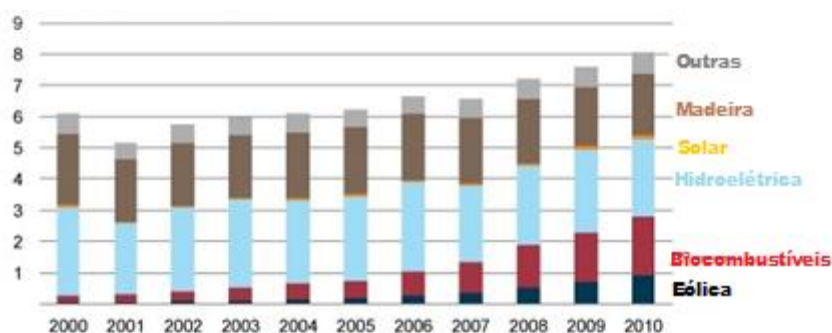


Figura 6 - Evolução da utilização de combustíveis renováveis (adaptado de 11).

Estes combustíveis diferem dos combustíveis fósseis porque sendo provenientes da biomassa (plantas ou animais) têm ciclos de vida muito inferiores à formação do petróleo no subsolo. Os biocombustíveis mais promissores são o bioetanol - etanol produzido através da fermentação de açúcares ou celulose e o biodiesel, que pode ser obtido a partir de óleos vegetais e resíduos de várias origens.

1.2. Biodiesel

Um dos mais promissores combustíveis alternativos ao diesel proveniente do petróleo – designado genericamente petrodiesel - é o biodiesel, que é um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais e resíduos de várias origens.^{12a, 12b} Algumas das vantagens apresentadas pelo biodiesel são a disponibilidade da matéria-prima, podendo este ser produzido através de gorduras animais, óleos vegetais comestíveis ou não comestíveis, resíduos de óleos de cozinha.

A utilização do biodiesel promove a redução de emissões de compostos nocivos para o ambiente, uma vez que o biodiesel apresenta valores mais baixos de emissões de gases de efeito de estufa.^{13a, 13b}

Apesar do motor movido a óleo vegetal ter sido criado por Rudolf Diesel nos primeiros anos do séc. XX, só muitos anos mais tarde este começou a ser considerado uma alternativa face às previsões de esgotamento das reservas de petróleo existentes, bem como a tomada de consciência em relação ao aquecimento global.¹⁴

O biodiesel é constituído por ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos livres ou triglicéridos presentes em gorduras animais/vegetais ou óleos vegetais. Pode ser obtido através da reacção de transesterificação dos triglicéridos com um álcool de

cadeia curta como por exemplo o metanol ou etanol, na presença de um catalisador básico ou através da esterificação de ácidos gordos livres na presença de um catalisador ácido.^{12a}

1.3. Vantagens da utilização do Biodiesel

O biodiesel tem surgido cada vez mais como uma das melhores alternativas ao petrodiesel. Na Tabela 1 estão resumidas algumas diferenças entre o biodiesel e o diesel derivado do petróleo (petrodiesel), e alguns fatores chave que devem ser tidos em conta quando se pretende escolher um combustível.

Tabela 1 - Comparação entre o biodiesel e o petróleo em algumas características.

	Biodiesel	Petrodiesel
Origem	Biomassa	Combustível fóssil
Disponibilidade	Elevada, em qualquer região	Limitada a algumas regiões; em risco
Emissões	Reduzidas ou nenhuma	Grandes quantidades
Toxicidade	Não tóxico	Vários compostos tóxicos
Custo	Alto	Variável

O biodiesel tem vindo a ser preparado ao longo dos anos a partir de vários tipos de matérias primas que actualmente podem ser divididas em três gerações, de acordo com a sua origem. Na Tabela 2 resume-se a informação relativamente à composição das matérias-primas associadas à produção de biodiesel.

Tabela 2 - As três gerações de matérias-primas para a produção de biodiesel.

Geração	Matérias-primas
Primeira	Óleos vegetais de consumo alimentar (soja, palma, amendoim)
Segunda	Óleos Vegetais não comestíveis e gorduras animais
Terceira	microalgas

O biodiesel de primeira geração foi preparado essencialmente a partir de óleos vegetais de consumo alimentar, como o óleo de palma ou o óleo de amendoim. Este facto fez com que o preço destes óleos aumentasse, sendo muito prejudicial para a indústria alimentar. Estes óleos ainda hoje são utilizados para a produção de biodiesel, mas em menor quantidade relativamente ao início, devido ao aparecimento da 2ª

geração de biodiesel que começou a ser produzido a partir de óleos vegetais não comestíveis e gorduras animais, como a gordura de porco.¹⁵ Incluem-se também nesta nova geração de biodiesel, o biodiesel preparado a partir dos materiais linhino-celulósicos. A utilização deste tipo de matérias-primas teve como principal objectivo a redução do preço do biodiesel, visto que estes óleos não sendo para consumo alimentar, não entram em competição com a indústria alimentar.^{15, 16} A terceira geração de biodiesel é produzida a partir de microalgas e parece ser também uma alternativa promissora à utilização dos óleos alimentares.^{15, 17}

Por ser proveniente de matérias-primas maioritariamente vegetais, o biodiesel pode promover o desenvolvimento da agricultura, existindo actualmente em certos países grandes áreas de plantação dedicadas inteiramente à produção de matéria-prima para a produção de biodiesel.¹⁸

1.3.1. Emissões e toxicidade

A existência de emissões poluentes vindas da utilização dos combustíveis é um dos critérios mais importantes na escolha dos combustíveis a utilizar, e neste contexto, o biodiesel é vantajoso quando comparado com o petrodiesel.¹⁹ A utilização abusiva de combustíveis fósseis é apontada como a principal causa para o aumento da poluição e para as mudanças climáticas globais. Os estudos já realizados comprovam que a utilização de biodiesel pode reduzir em 90% as emissões de CO₂ para a atmosfera, bem como uma redução na mesma ordem de grandeza, dos hidrocarbonetos aromáticos policíclicos extremamente prejudiciais para o ambiente.² Os outros compostos poluentes que podem ser reduzidos com a utilização do biodiesel são o NO₂ e o SO₂. Com os problemas ambientais cada vez mais centrados na consciência das sociedades modernas, estas vantagens do biodiesel são realmente importantes, e podem também garantir uma grande aceitação da sociedade relativamente à sua utilização em desfavor da utilização do petrodiesel.

Conjuntamente com as baixas emissões associadas à utilização do biodiesel, este apresenta também uma elevada biodegradabilidade, que pode ser quatro vezes superior à do petróleo,⁸ que advém da grande quantidade de hidrogénio comparativamente ao petróleo.⁸

1.3.2. Custo e impacto económico

O custo de produção de um combustível é um factor muito importante na determinação do seu sucesso comercial, pois processos de produção com custos elevados vão aumentar o preço de venda ao público, o que pode inviabilizar a sua comercialização, independentemente de todas as vantagens que possam ser apresentadas.

Actualmente, o biodiesel ainda não é uma alternativa economicamente sustentável relativamente aos derivados do petróleo devido aos elevados custos de produção. No entanto, a consciencialização dos governos para o impacto ambiental altamente negativo resultante da utilização dos combustíveis fósseis tem levado os governos dos vários países a dar incentivos aos produtores de biodiesel, o que tem permitido a sua produção e comercialização a preços mais competitivos relativamente ao petrodiesel.

A principal razão pelo qual o preço do biodiesel é elevado é o custo das matérias-primas que têm sido tipicamente usadas: os óleos alimentares. Neste caso pode representar cerca de 75% do preço final de produção do biodiesel,² Figura 7. Como o preço de venda do biodiesel é fixado pelos governos e está indexado ao preço dos combustíveis fósseis, as margens de lucro dos produtores são muito baixas e por conseguinte, só com os incentivos governamentais, se torna economicamente viável a produção de biodiesel. A utilização de matérias-primas provenientes de resíduos que são muito mais baratas que os óleos refinados, constitui uma maneira de fazer baixar os preços de produção e aumentar as margens de lucro dos produtores de biodiesel e tornar o biodiesel mais competitivo face ao petrodiesel.

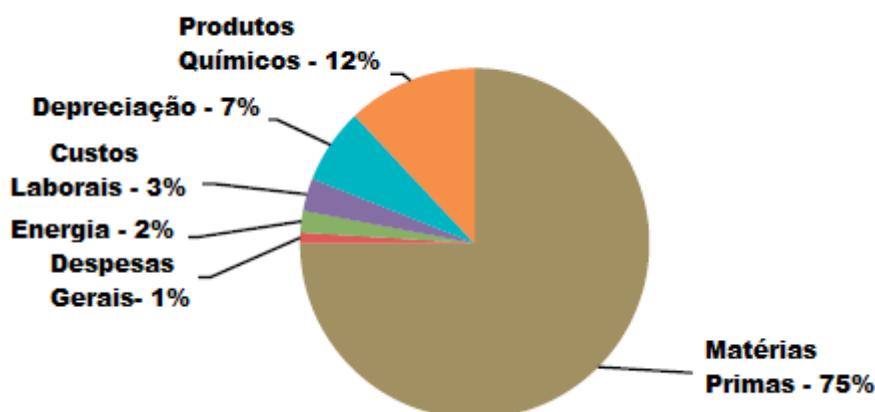


Figura 7 - Atribuição de custos da produção de biodiesel (adaptado de 1a).

1.3.3. Abundância das matérias-primas

O biodiesel, é obtido a partir de matérias-primas renováveis. A produção das matérias-primas pode ser feita em vários locais, através de criação de campos de cultivo de espécies vegetais que produzam óleos ricos em triglicéridos ou ácidos gordos livres, estimando-se que possam existir cerca de 350 culturas de cultivo, havendo um ou mais tipos de cultura para cada região da Terra.² Esta forma de obtenção do biodiesel ajuda ainda a promover a agricultura em países onde este setor está a desaparecer, por exemplo Portugal. A utilização de óleos de fritura alimentar usados como matérias-primas apresenta a dupla vantagem de por um lado reduzir os custos de produção do biodiesel, e por outro resolve o problema do destino a dar a esses resíduos.⁸

1.4. Produção de biodiesel

Como já foi referido anteriormente, a obtenção de biodiesel passa pela reação de transesterificação de triglicéridos ou pela esterificação de ácidos gordos. A escolha do método a utilizar depende do tipo de matéria-prima utilizada e da sua composição em triglicéridos/ácidos gordos livres.²⁰ Antes da reação de esterificação podem ainda ser necessários passos adicionais de refinação dos óleos que variam dependendo da matéria-prima a ser utilizada. A Figura 8 mostra a representação esquemática do processo industrial de produção de biodiesel a partir de óleos vegetais, com transesterificação da amostra.²¹

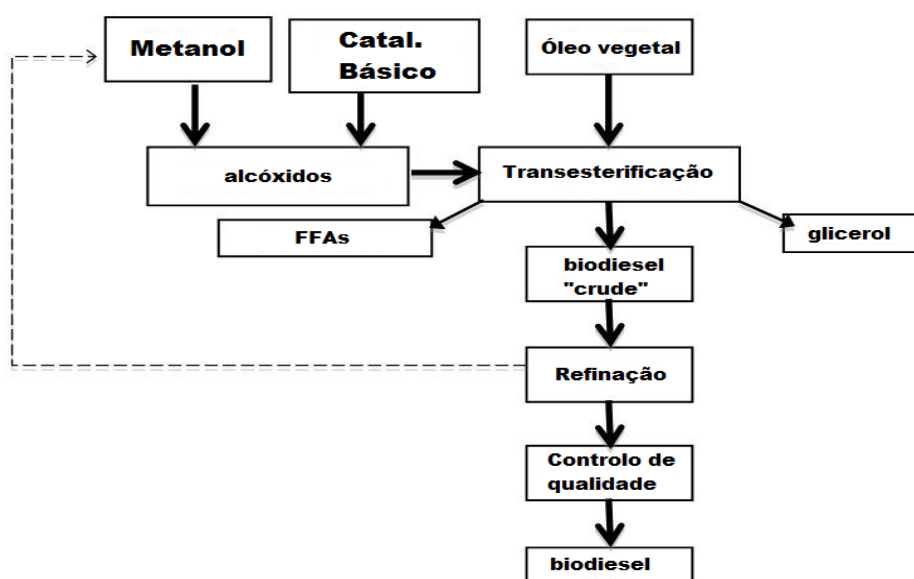


Figura 8 - Representação esquemática do processo de produção industrial de biodiesel a partir de óleos vegetais.

Verifica-se que após a transesterificação o biodiesel passa ainda por processos de purificação necessários para se obter o biodiesel com a qualidade necessária para uso nos motores. Os FFAs obtidos na transesterificação podem passar por um processo de esterificação de modo a serem obtidos FAMES.²²

1.4.1. Transesterificação de triglicéridos

A reação mais utilizada para a obtenção de biodiesel é a transesterificação de triglicéridos, com recurso a um catalisador básico, como por exemplo KOH ou o metóxido de sódio.²³ Na Figura 9 apresenta-se a representação esquemática desta reação.

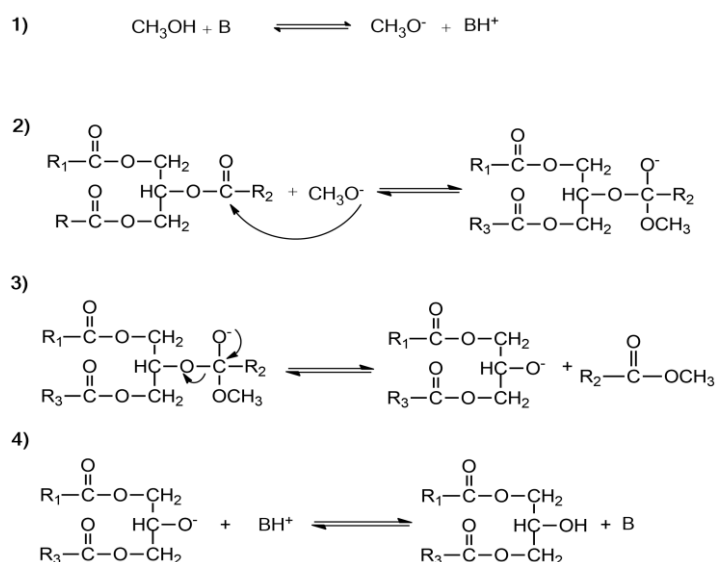


Figura 9 - Representação esquemática da reação de transesterificação de triglicéridos na presença de um catalisador básico.

O primeiro passo da reação envolve apenas o catalisador básico e o álcool metílico ou etílico usado na transesterificação: a base utilizada remove um protão do álcool, e assim é obtido um alcóxido. Após esta primeira fase da reação, o alcóxido, que se comporta como um nucleófilo muito forte, ataca o carbono do grupo carbonilo de um dos triglicéridos, e fazendo com que o oxigénio do grupo carbonilo fique com uma carga negativa. De seguida, ocorre a quebra da ligação entre o triglicérido e o éster recém-formado. O mesmo irá acontecer com os outros dois ésteres que formam o triglicérido. Os produtos formados nesta reacção são os ésteres metílicos e o glicerol.

Em termos ambientais e económicos esta reacção é vantajosa pois o sub-produto formado, o glicerol, pode ser aproveitado por outras indústrias como a farmacêutica, o que reduz drasticamente a quantidade de resíduos produzidos por este processo.

Grande parte dos catalisadores usados actualmente são catalisadores homogêneos e estão associados à formação de elevadas quantidades de resíduos formados devido aos passos de neutralização necessários ao longo do processo industrial. Por outro lado, não são fáceis de separar dos produtos da reacção, e consequentemente não são reutilizáveis.²⁴ Outro grande problema associado à reacção catalisada por bases aparece quando a matéria-prima apresenta uma grande quantidade de ácidos gordos livres, já que se formam também sabões como sub-produtos que impedem a formação dos ésteres e também consomem o catalisador utilizado.²⁴

1.4.2. Esterificação de ácidos gordos

Quando as matérias-primas são ricas em FFAs, a reacção escolhida é a esterificação catalisada por ácidos.²⁵ Os catalisadores mais usados são catalisadores homogêneos tais como ácidos inorgânicos. O ácido sulfúrico é um dos catalisadores mais usados actualmente na indústria de produção de biodiesel a partir de matérias-primas ricas em FFAs.^{14, 22, 26} Na Figura 10 apresenta-se a representação esquemática desta reacção.

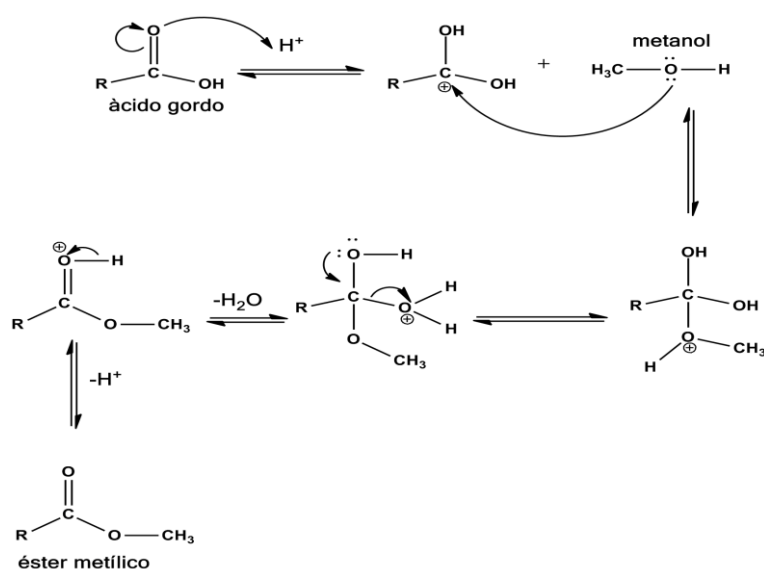


Figura 10 - Representação esquemática da reacção de esterificação de ácidos gordos com catálise ácida.

No primeiro passo da reacção o oxigénio do grupo carbonilo remove um protão do catalisador ácido, originando um carbocatião no átomo de carbono do grupo carbonilo.

De seguida, o oxigénio do álcool usado na reação ataca o carbocatião, o que faz com este oxigénio adquira uma carga positiva. Por tautomerismo o protão ligado ao oxigénio do álcool liga-se ao oxigénio do segundo grupo álcool, o que faz com que este grupo quebre a ligação e saia da estrutura por desidratação. Por fim, dá-se a perda do protão ligado ao oxigénio do grupo carbonilo, originando-se assim o produto final, um éster metílico ou etílico. Esta reação é mais lenta e necessita de temperaturas e pressões mais elevadas, aumentando os custos de produção.²² No entanto, pode ser melhorada através da utilização de catalisadores ácidos mais eficientes, que reduzam a temperatura necessária para a obtenção dos produtos, tornando-a no geral equiparável à reação de transesterificação dos triglicéridos.

Os catalisadores heterogéneos são alternativas mais ecossustentáveis relativamente aos catalisadores homogéneos,²⁷ pois permitem a simplificação dos processos industriais e a reutilização dos catalisadores, dando origem a um menor custo de produção do biodiesel. Dado que os objectivos do trabalho envolvem o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogéneos para a produção de biodiesel a partir de resíduos, na secção seguinte irão ser apresentados alguns dos catalisadores ácidos heterogéneos que têm vindo a ser estudados em trabalhos de investigação.

1.5. Catalisadores ácidos heterogéneos

A crescente procura de matérias-primas de baixa qualidade, de forma a reduzir os custos de produção de biodiesel e a necessidade de tornar os processos industriais mais ecossustentáveis,²⁶ conduz à procura de catalisadores ácidos muito eficientes e heterogéneos. Nesta secção são apresentados alguns exemplos de catalisadores ácidos heterogéneos que têm sido utilizados na esterificação de FFAs.

1.5.1. Óxidos metálicos

Os óxidos metálicos com propriedades em catálise são constituídos por metais de transição. Apresentam boa reactividade química em reacções de oxidação-redução e ácido-base, neste último caso comportando-se geralmente como ácidos de Lewis-Brønsted.²⁸ Estes catalisadores são importantes na esterificação de matérias-primas com elevadas percentagens de FFAs, como é o caso do sulfato de zircónio visto que este óxido metálico apresenta uma acidez de Brønsted bastante elevada, sendo muito usado nas reacções de esterificação de FFAs.²⁸ O óxido de zircónio demonstrou elevada atividade catalítica na conversão (86,3%) de FFAs presentes em óleo de

côco.²⁹ O óxido de titânio foi também usado neste tipo de reacções e a sua atividade foi proporcional a sua área de superficial.^{29, 30a, 30b} O óxido de estanho foi testado em reacções de catálise ácida, demonstrando boa atividade catalítica, com uma capacidade de reutilização razoável.³¹

1.5.2. Zeólitos

Os zeólitos são aluminossilicatos microporosos³², e são constituídos por tetraédros de SiO_4 e de AlO_4 que estão unidos nos seus vértices por átomos de O comuns a ambos.³¹ Os tetraédros de AlO_4 surgem pela substituição de átomos de Si por átomos de Al, e a razão entre átomos de Si e de Al é variável, apesar de ser geralmente maior do que 1. A substituição dos átomos de Si(IV) por átomos de Al(III) faz com que a estrutura dos zeólitos tenha uma carga negativa que é compensada nos seus poros com a presença de catiões metálicos. A sua constituição proporciona-lhes excelentes propriedades de acidez de Lewis-Brönsted. Os zeólitos têm sido utilizados na esterificação de FFAs: o zeólito H-ZSM5 apresentou uma conversão de 80% relativamente ao ácido oleico a 60°C, no tempo de 90 min.³³ Verificou-se também que os zeólitos são facilmente recuperados do meio reacional após as reacções catalíticas.³¹

1.5.3. Heteropoliácidos

Os heteropoliácidos de Mo ou W, são outra classe de catalisadores heterogêneos utilizados em reacções de esterificação de FFAs. Podem ser usados como catalisadores homogêneos quando solúveis no meio reaccional ou heterogêneos quando insolúveis. Apresentam também uma elevada acidez como consequência das suas estruturas que são muito variáveis. Por esta razão também já tem sido usados nas reacções de esterificação de ácidos gordos.³⁴

Os heteropoliácidos, $\text{Cs}_x\text{H}_{(3-x)}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ e $\text{Cs}_y\text{H}_{(4-y)}\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}$ demonstraram boa atividade catalítica na esterificação do ácido palmítico e na esterificação da tributirina devido a uma elevada área superficial e hidrofobicidade do catalisador.³⁴

1.5.4. Resinas de permuta iônica

As resinas ácidas de permuta iônica são os únicos catalisadores ácidos heterogêneos com aplicação industrial em reações de esterificação ácida de resíduos para a produção de biodiesel. Estes catalisadores são polímeros insolúveis macroporosos.²⁹ Um tipo de resinas utilizado habitualmente para reações de esterificação são as que contém grupos sulfônicos. A sua estrutura consiste em monómeros de estireno e divinilbenzeno, contendo grupos $-\text{SO}_3\text{H}$, que lhe confere a acidez de Brønsted.^{29, 31} A sua área superficial vai ser determinada pela quantidade de divinilbenzeno presente na estrutura.²⁹

As resinas mais utilizadas para reações de esterificação de ácidos gordos são as resinas Amberlyst e as resinas Nafion.^{28, 29} Os catalisadores de polidivinilbenzeno também já foram utilizados em reações de esterificação de ácidos gordos, tendo-se obtido bons resultados superiores à resina Amberlyst-15 na esterificação da tripalmitina.³⁴

1.6. Objetivos

Os objetivos deste trabalho consistiram na preparação de catalisadores ácidos heterogêneos apartir de materiais naturais para utilização em reações de esterificação de amostras de resíduos de óleo de palma com metanol para a produção de FAMES.

Os catalisadores preparados devem ter uma elevada atividade catalítica, bem como uma boa capacidade de reutilização após várias reações de esterificação.

O trabalho experimental descrito na dissertação envolveu três vertentes principais:

- 1) preparação dos catalisadores ácidos heterogêneos por activação química de materiais renováveis, com variação de parâmetros experimentais, tais como temperatura e tempo de reação
- 2) avaliação do desempenho catalítico dos catalisadores preparados e de catalisadores comerciais, na esterificação de ácidos gordos comerciais, ácido oleico e ácido palmítico.
- 3) seleção dos catalisadores mais eficientes para utilização na reação de esterificação de resíduos do processamento de óleo de palma cedidos pela empresa IncBio e avaliação do seu desempenho catalítico.

2. Parte experimental

Neste capítulo são descritos os procedimentos experimentais utilizados e instrumentação usada na caracterização dos produtos das reacções de esterificação.

2.1. Reagentes utilizados

Na execução experimental deste trabalho foram usados os seguintes reagentes e solventes: metanol puro (Valente e Ribeiro); ácido oleico (technical grade, 90%, Aldrich); diclorometano (Fischer). Os catalisadores foram preparados por modificação química de um sólido renovável: por questões de confidencialidade não são referidos as matérias-primas e reagentes usados.

As amostras de resíduos de óleos vegetais foram gentilmente cedidas pela empresa Incbio (www.incbio.com) e são provenientes da Malásia. Os catalisadores comerciais utilizados foram a resina Lewatit® GF 101 da empresa Lenntech, gentilmente cedida pela empresa IncBio, (ficha técnica anexo I), e a argila Fulcat® 22-B, da empresa Rockwood, (ficha técnica anexo II). Na determinação do pH de carga zero foi usado um eléctrodo de pH da marca Crison (ref. 5029) acoplado a um pHmetro da marca Crison, modelo pH-meter basic 20.

2.2. Instrumentação e procedimentos experimentais

Foi usado um cromatógrafo gasoso da marca Bruker 430-GC com uma coluna Supelco SPB-5 30m x 0,25 mm i.d., 25 µm. As condições experimentais usadas foram: gases de arrastamento, N₂ com fluxo de 25mL/min e H₂ com fluxo de 30mL/min e uma rampa de aquecimento: Ti de 150°C, com incrementos de 5°C por min até aos 200°C onde estabiliza durante 3min, e com incrementos de 20°C/min até aos 250°C onde estabiliza por 3 min. As conversões de ácido oleico e palmítico aos respectivos ésteres foram calculadas pela relação das áreas dos picos correspondentes aos ácidos e aos respectivos ésteres.

As amostras de resíduos usadas como matéria-prima para a produção de FAMES no capítulo 4 desta tese foram analisadas num GC Clarus 480, com uma coluna DB wax 30m x 0.53 mm i.d., 1µm. As condições experimentais usadas foram: 110°C durante 5 min e depois aumenta para 200°C a uma velocidade de 3°C/min.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de próton (RMN de ^1H) foram obtidos no Centro de Materiais da Universidade do Porto (CEMUP), num aparelho da marca Bruker III HD-440Hz. A conversão em FAMES das amostras foi calculada através da integração dos sinais característicos da formação dos ésteres observados no espectros de RMN de ^1H das misturas de reação.

As reações de esterificação dos ácidos gordos comerciais e resíduos cedidos pela empresa Incbio foram realizadas no reator autoclave Parr 4848, cuja fotografia se apresenta na Figura 11.



Figura 11 - Reator da marca Parr utilizado nas reações de esterificação de resíduos.

2.3. Preparação dos catalisadores

Para a preparação dos catalisadores utilizaram-se três materiais com estruturas semelhantes, mas com algumas pequenas diferenças no que respeita à sua composição química e propriedades texturais, como diferentes áreas de superfície e tamanhos de partícula. Os materiais foram activados quimicamente utilizando metodologias desenvolvidas e optimizadas durante o decorrer do trabalho experimental: temperatura e tempo de reação. Os materiais originais foram designados por ASTQ, BSTQ e CSTQ, e os materiais após tratamento químico de activação passaram a ser designados por: ATQ_n, BTQ_n e CTQ_n, em que o **n** corresponde ao tipo de tratamentos químicos efetuados. Na Figura 12, estão resumidos as metodologias de activação usadas na preparação dos catalisadores: por questões de confidencialidade não se podem explicitar as condições utilizadas. Os materiais originais foram expostos a três agentes químicos de ativação diferentes, designados por A, B e C, a duas temperaturas diferentes, X e Y e a tempos de duração do tratamento diferentes, α e β .

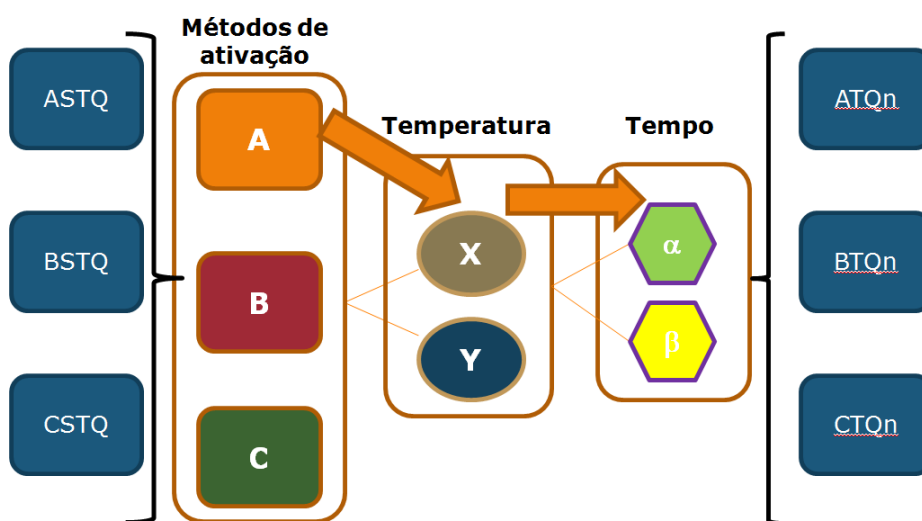


Figura 12 - Esquema representativo dos tratamentos químicos efetuados a cada material original.

2.4. Medição da acidez dos catalisadores pelo método de pH_{pzc}

A caracterização da acidez superficial dos catalisadores foi avaliada por determinação do pH de carga zero - pH_{pzc} . O procedimento utilizado consistiu na preparação de suspensões dos vários materiais em água previamente desarejada em N_2 com uma concentração de % em massa de 2%, 4%, e 6%. Posteriormente, as amostras foram

deixadas em agitação durante 24 horas e finalmente foi medido o valor de pH_{pzc} . Para cada suspensão fez-se três leituras de pH.

2.5. Reação de esterificação dos ácidos oleico e palmítico

No procedimento utilizado nas reacções de esterificação dos ácidos oleico e palmítico utilizou-se metanol, proporção de 30:1 de ácido oleico/palmítico (em número de moles), e com 10% (m:m) massa de catalisador: massa de ácido oleico; os valores das proporções de catalisador:metanol:FFA foram otimizados em trabalhos anteriores.

As reacções foram monitorizadas por cromatografia gasosa (GC) com alíquotas retiradas de hora em hora até 6 horas de reacção; foi também retirada uma alíquota no final da reacção, considerada 24 horas. Foram traçados os perfis cinéticos de todas as reacções a partir das alíquotas retiradas e foram testadas as atividades catalíticas dos mesmos catalisadores após reciclagem dos mesmos, usando sempre as mesmas condições experimentais e após purificação do catalisador no final de cada ciclo reacional.

Procedimento experimental: Num balão de fundo redondo colocaram-se 2g de ácido oleico ou palmítico e 0,2g (10% m/m) do catalisador. De seguida adicionaram-se 8 ml de metanol e colocou-se a reacção em refluxo com agitação magnética a 120 °C durante 24 horas. Foram retiradas alíquotas de hora em hora até às 6 horas de reacção para análise por cromatografia gasosa. No final de 24 horas o catalisador foi separado do meio reacional através de centrifugação, sendo posteriormente lavado com metanol duas vezes e colocado na estufa durante 24 horas a fim de ser recuperado e reutilizado. Nas reacções de reutilização dos catalisadores as quantidades de cada reagente foram calculadas de acordo com a quantidade recuperada de catalisador de modo a serem usadas as mesmas proporções de todos os reagentes.

2.6. Reação de esterificação de resíduos de óleos vegetais

Os catalisadores que foram preparados e que apresentaram melhor atividade catalítica na esterificação do ácido oleico, foram testados na reacção de esterificação das amostras IB1, IB2, IB3. As condições reacionais foram adaptadas às condições usadas industrialmente nas fabricas de biodiesel montadas pela empresa Incbio.

Para o reator pesaram-se 50 g de SPO (IB1, IB2, IB3) e 5 g (10% m/m) de catalisador. Seguidamente adicionaram-se 200 mL de metanol e colocou-se a reacção em

atmosfera fechada, a 120 °C durante 2 h, a uma pressão de 8 bar. Após o final da reação separou-se o catalisador por filtração, lavou-se com CH₃OH e colocou-se na estufa durante 2 h. O meio reacional obtido foi submetido a uma extração líquido-líquido sempre que se verificou a existência de uma fase com glicerol. Evaporou-se o solvente até à secura e por fim, o resultado reaccional foi analisado por RMN de ¹H após dissolução em clorofórmio deuterado.

Tal como nas reações de esterificação dos ácidos oleico e palmítico, nas reacções de reutilização dos catalisadores em ciclos subsequentes, as quantidades dos reagentes a serem usados são calculadas em proporção à quantidade recuperada de catalisador.

3. Resultados

Neste capítulo apresentam-se os resultados relativos ao desempenho catalítico dos catalisadores preparados e comerciais na reação catalítica de esterificação de ácidos gordos comerciais – ácidos oleico e palmítico. Estes resultados serão usados para otimizar as condições reacionais de catálise, bem como selecionar os catalisadores com melhores prestações e estabilidade para posterior utilização nas amostras cedidas pela empresa Incbio, dos seus clientes da Malásia.

Os procedimentos experimentais utilizados na preparação dos catalisadores foram desenvolvidos tendo em consideração a futura aplicação para a produção de biodiesel à escala industrial. A produção industrial de FAMES para a produção de biodiesel é uma indústria em grande crescimento (7 %/ ano), com uma produção mundial de 110 mil milhões de litros (2011) e por isso os catalisadores terão de ser produzidos à escala das toneladas e os seus processos de produção tem que ser economicamente viáveis para não contribuir para o aumento dos custos de produção do biodiesel.

Foram escolhidos o ácido oleico e palmítico por serem os ácidos gordos em maior percentagem nas amostras de resíduos industriais do processamento de óleo de palma usados como matéria-prima para a produção de FAMES e cujos resultados serão apresentados no capítulo 4.

Os catalisadores ATQn, BTQn e CTQn foram preparados a partir dos materiais originais ASTQ, BSTQ e CSTQ: a designação n corresponde ao tipo de tratamento químico efetuado.

Os catalisadores comerciais também usados foram a resina Lewatit® GF 101, já usada na indústria de produção de biodiesel para a transformação e FFAs em FAMES, e um material comercial com propriedades ácidas, designado Fulcat® 22b.

3.1. Reação catalítica de esterificação do ácido oleico

A avaliação da atividade catalítica dos materiais ácidos preparados foi feita na reação de esterificação de um ácido gordo insaturado muito conhecido, o ácido oleico, tal como já foi feito em estudos publicados na literatura^{20, 35}. Esta reação ocorre na presença de metanol e de um catalisador ácido Figura 13.

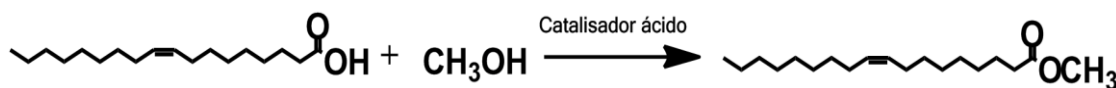


Figura 13 - Reação de esterificação do ácido oleico com metanol, com um catalisador ácido heterogêneo.

Todas as reações foram acompanhadas por cromatografia gasosa, com alíquotas retiradas de hora em hora até às 6 horas de reação, e uma última amostra retirada no final da reação considerada às 24 horas. Sempre que a atividade catalítica era elevada, foi também feita a recuperação dos catalisadores com posterior reutilização em condições semelhantes às da primeira utilização.

Antes de ser feita qualquer reação de esterificação do ácido oleico foi feita uma análise de GC a uma amostra de ácido oleico comercial, de modo a determinar o tempo de retenção do pico correspondente ao ácido oleico no cromatograma (usando o método descrito na capítulo 2), bem como de uma amostra do éster metílico do ácido oleico obtido por derivatização em H₂SO₄ na presença de metanol.

Os resultados da reação de esterificação do ácido oleico vão ser apresentados por catalisador utilizado: inicialmente serão mostrados os resultados para cada catalisador comercial, e posteriormente serão mostrados os resultados para as reacções esterificações realizadas na presença dos catalisadores ácidos preparados.

Antes da utilização de qualquer tipo de catalisador, realizou-se ainda a reação de esterificação do ácido oleico sem a presença de catalisador, de modo ser possível fazer uma comparação com os resultados obtidos nas reacções catalisadas. Verificou-se uma conversão muito baixa, cerca de 10% de conversão de ácido oleico após 700 min de reação para 1%(m/m) de catalisador, sendo o valor semelhante ao descrito na literatura ²⁰. A baixa conversão do substrato (ácido oleico) explica-se através da análise do mecanismo da reação de esterificação de ácidos gordos ³³. A inexistência de um catalisador ácido invalida o primeiro passo da reação, que é o ataque nucleófilico do átomo de oxigénio do grupo carbonilo aos protões existentes no catalisador ácido, impossibilitando a posterior formação do carbocatião no grupo carbonilo, dificultando a formação do éster por posterior ataque nucleófilico do metanol a esse mesmo carbocatião.

A resina Lewatit® GF101 foi utilizada como termo de comparação, uma vez que estas resinas já são usadas a nível industrial na produção de FAMES para biodiesel. Através da área dos picos do ácido oleico e palmítico verificou-se que a conversão de ácido oleico em éster metílico às 6 horas de reação foi de 67%, um valor baixo quando se pretende que a reacção seja realizada à escala industrial, onde é pretendido o máximo de conversão possível de substrato em ésteres metílicos, no menor tempo possível.

Foi traçado o perfil cinético da reação ao longo do tempo (percentagem de conversão em função do tempo de reação), que se apresenta na Figura 14.

A Fulcat® 22b, é um material com propriedades ácidas, disponível comercialmente e utilizada habitualmente como adsorvente. A sua utilização como catalisador para a preparação de FAMES neste trabalho baseia-se nas suas propriedades ácidas. No caso da Fulcat® 22b verifica-se que a percentagem de ácido oleico convertido é mais elevada do que para a resina Lewatit® GF101, atingindo 85%, um valor mais aceitável de conversão quando comparado com a resina Lewatit® GF101. Este valor pode ser explicado pela acidez da Fulcat® 22b ser superior à da resina Lewatit® GF101.

Como já foi referido, na Figura 14 são visíveis os perfis cinéticos para ambas as reações catalisadas pelos catalisadores comerciais, servindo assim de comparação entre ambos. É notória a diferença no valor de ácido oleico convertido em éster metílico até as 6 horas de reação, onde a reação catalisada por Fulcat® 22b atinge os 85% e a reação catalisada pela Lewatit® GF101 atinge os 67%. Verifica-se também que esta diferença de atividade catalítica entre os dois catalisadores é menos notória para as 24 horas de reação, onde a Lewatit® GF101 consegue atingir uma conversão de substrato de 96% e a Fulcat® 22b de 100%. Verifica-se deste modo que a Fulcat® 22b perdeu atividade catalítica após as 6 horas de reação, passando de uma média de 14,1% de substrato convertido por hora durante 6 horas, para apenas 0,8% de substrato convertido por hora após as 6 horas de reação. A Lewatit® GF101 também perdeu atividade após as 6 horas de reação, mas em menor magnitude, sendo que antes das 6 horas de reação a conversão por hora era na ordem dos 11,2%, passando para 1,8% após as 6 horas. Na Tabela 3 apresenta-se a relação entre o valor de conversão de substrato obtido para as 6 horas de reação e o valor de pH_{pzc} de cada catalisador.

Tabela 3 - Relação entre os valores de conversão de ácido oleico obtidos para cada catalisador comercial para as 6 horas de reação de esterificação e respetivos valores de pH_{pzc} .

Catalisador	Conversão (%)	pH_{pzc}
Lewatit® GF101	67	1,9
Fulcat® 22b	85	2,85

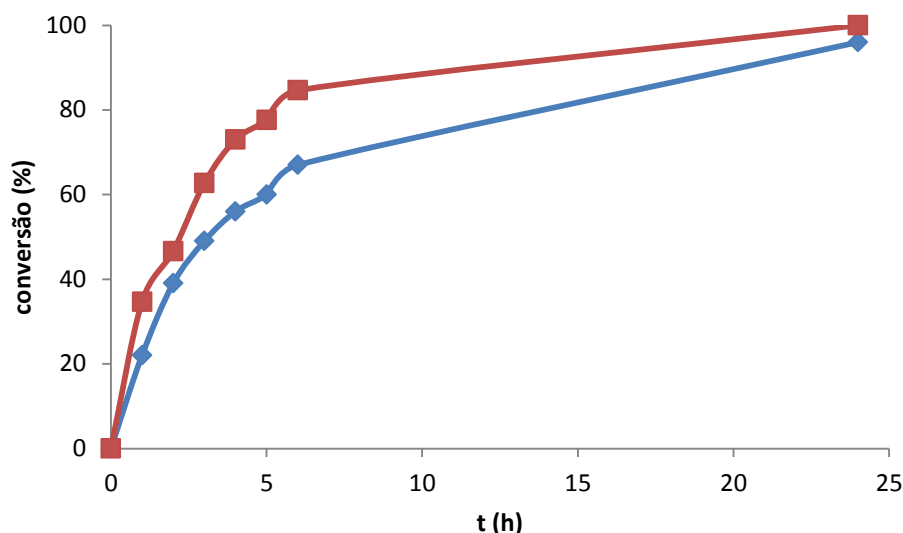


Figura 14 - Comparação dos perfis cinéticos para as reações de esterificação do ácido oleico esterificadas pela resina Lewatit® GF101 e pela Fulcat® 22b.

3.1.1. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de ASTQ

Após efetuados os testes catalíticos com os catalisadores comerciais, passou-se aos testes catalíticos com os catalisadores ácidos heterogêneos preparados no decorrer deste trabalho.

O material inicial ASTQ, foi testado na reação de esterificação do ácido oleico de modo a ser possível verificar se os tratamentos químicos realizados no mesmo influenciam o aumento da sua atividade catalítica.

Através da análise do cromatograma gasoso verificou-se que a conversão obtida não passou dos 17%, um valor baixo para uma reação catalisada, provando que o material original ASTQ sem qualquer tratamento químico não apresenta atividade catalítica na reação de esterificação.

O catalisador ASTQ foi posteriormente submetido a dois tratamentos químicos diferentes – designados 1 e 2, e após os tratamentos os novos catalisadores obtidos foram testados na reação catalítica de esterificação do ácido oleico. Os resultados para as 6 horas de reação são apresentados na Tabela 4.

Tabela 4 - Percentagem de conversão obtida às 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir do material A.

Catalisador	% de conversão (éster metílico do ácido oleico)
ASTQ	17%
ATQ1	100%
ATQ2	89%

Condições reacionais: 120°C, V-CH₃OH:8mL, 10%(m/m), valores de conversão para as 6 horas.

Como é possível verificar através da Tabela 4 ambos os catalisadores preparados com diferentes tratamentos químicos demonstraram excelentes desempenhos catalíticos e significativamente superiores aos resultados obtidos sob as mesmas condições experimentais com o material original. O catalisador ATQ1 apresentou como resultado uma conversão de substrato de 100% às 6 horas de reação, o que demonstra uma excelente atividade catalítica. A diferença de tratamento químico destes dois catalisadores não foi significativa tendo sido variado apenas o tempo de duração do tratamento químico.

Devido à excelente atividade catalítica demonstrada por este catalisador, foi testada a reciclagem do catalisador. Os resultados da conversão nos dois novos ciclos catalíticos estão resumidos na Figura 15.

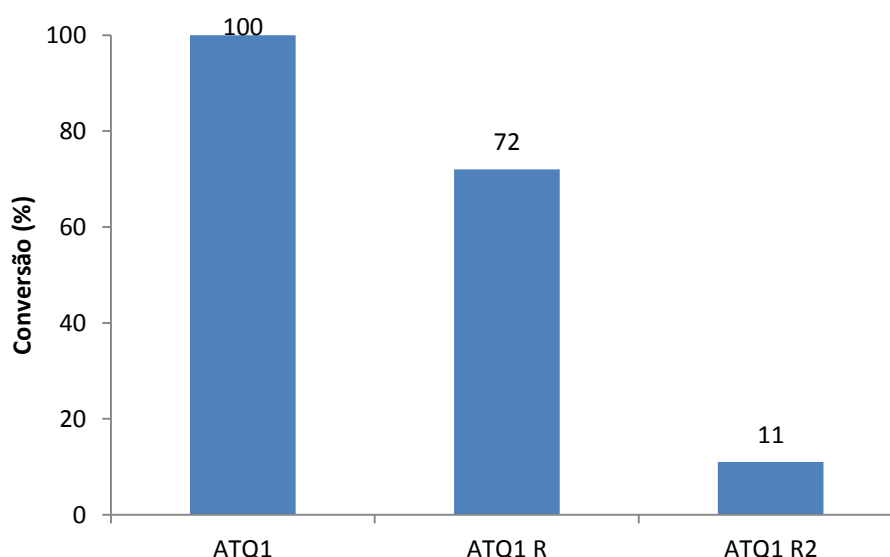


Figura 15 - Resultados das esterificações do ácido oleico com o catalisador ATQ1 e as suas reutilizações.

Tal como se pode observar houve alguma perda de atividade catalítica do catalisador ATQ1, do primeiro ciclo, para o segundo e depois no 3º ciclo de reutilização, a conversão já foi bastante reduzida – 11%, mostrando que o catalisador deixou de ser activo.

No caso do catalisador ATQ2 verificou-se uma conversão de substrato a éster para as 6 horas de reação de 89%, um pouco inferior à conversão obtida para o catalisador ATQ1. Na Figura 16. apresentam-se os perfis cinéticos relativos às reacções catalisadas pelos materiais ATQ1 e ATQ2.

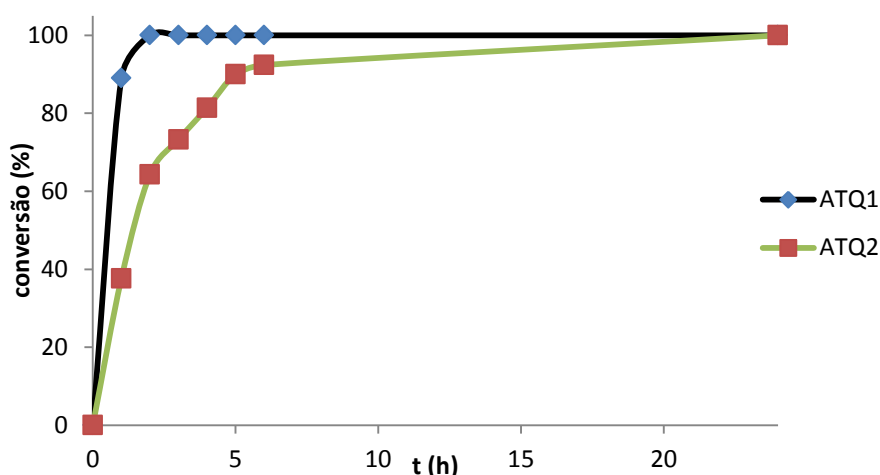


Figura 16 - Comparação dos perfis cinéticos das reações catalisadas pelos catalisadores ATQ1 e ATQ2.

Através da análise da Figura 16 verifica-se que apesar de ambos os catalisadores atingirem os 100% de conversão de substrato às 24 horas de reação, o catalisador ATQ1 atinge esse valor às 2 horas de reação, o que o torna o catalisador mais eficiente para este tipo de reação catalítica. O catalisador ATQ2 apenas atingiu o valor de 100% de substrato convertido entre as 6 e as 24 horas, mostrando ser consideravelmente mais lenta. Como já foi referido anteriormente, a diferença no tratamento destes dois catalisadores residuiu no tempo de duração de cada tratamento químico. O tratamento químico a que o catalisador ATQ1 foi sujeito foi mais longo do que o tratamento químico efetuado ao catalisador ATQ2 o que deu origem a um catalisador mais eficiente.

3.1.2. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de BSTQ

O segundo material a ser estudado foi o BSTQ. Tal como para o material A, o primeiro teste realizado foi o da esterificação do ácido oleico com o material original, sem qualquer tratamento químico. No referido teste verificou-se que a percentagem de ácido oleico convertido às 6 horas de reação é de 3%, valor muito baixo, o que indica que este material não apresenta nenhuma atividade catalítica, revelando-se mesmo inferior à atividade catalítica do material ASTQ e à reação efetuada na ausência de catalisador.

Ao contrário do material ASTQ, onde apenas foram realizados dois tratamentos químicos diferentes, para o material BSTQ o número de tratamentos realizados foi

superior com um total de 6 tratamentos diferentes, cujos resultados nas reações de esterificação do ácido oleico encontram-se resumidos na Tabela 5.

Tabela 5 - Valores de conversão de substrato às 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico referentes a cada catalisador preparado a partir do catalisador B.

Catalisador	% conversão (éster metílico do ácido oleico)
BSTQ	3
BTQ1	51
BTQ2	48
BTQ3	23
BTQ4	48
BTQ5	79
BTQ6	57

Condições reacionais: 120°C, V-CH₃OH:8mL, 10%(m/m), valores de conversão para as 6 horas.

Mais uma vez verifica-se que a percentagem de ácido oleico convertido às 6 horas de reação após o tratamento químico é superior à percentagem de conversão obtida antes dos tratamentos, o que indica que os tratamentos químicos efetuados alteram o desempenho catalítico dos materiais. No entanto, os tratamentos químicos iguais aos efetuados em ATQ1 e ATQ2 não foram eficazes na preparação de um catalisador fortemente ativo, BTQ1 e BTQ2, notando-se um decréscimo considerável na conversão quando comparado com os catalisadores preparados com o material ASTQ. O primeiro catalisador a ser testado foi o catalisador BTQ1, e a conversão de ácido oleico em éster metílico obtida para as 6 horas de reação foi de apenas de 51%. A conversão de substrato em produto na reação de esterificação do ácido oleico catalisada pelo catalisador BTQ2 foi de 48%.

Assim, foram realizados outros tratamentos no sentido de preparar o catalisador com melhor desempenho a partir do material BSTQ. Foram efetuados mais quatro tratamentos diferentes (BTQ3, 4, 5, 6); no entanto, apenas o tratamento 5 foi eficaz na preparação de um catalisador ativo na reação de esterificação do ácido oleico, dando origem a uma conversão de 79%, enquanto os restantes catalisadores mostraram valores de conversão abaixo dos 60%, como se apresenta na Tabela 5.

A conversão de éster do ácido oleico obtida com o catalisador BTQ5 às 6 horas de reação foi de 79%. Apesar de não chegar ao objetivo dos 100%, é já um valor aceitável, sendo mesmo um valor superior ao valor obtido na reação catalisada pela resina comercial LeWatit® GF 101. Apesar do bom resultado, este catalisador não atinge ainda o desempenho do catalisador ATQ1 que atingiu os 100% de conversão às 2 horas de reação. O catalisador BTQ5 foi o selecionado do grupo de catalisadores do tipo BSTQ, para ser usado nas reacções de esterificação de resíduos descrito no capítulo 4.

Foram obtidos os perfis cinéticos para a reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores BTQn. Os perfis foram traçados com os resultados obtidos com amostras até às 6 horas, e posteriormente com mais uma amostra obtida às 24 horas, Figura 17.

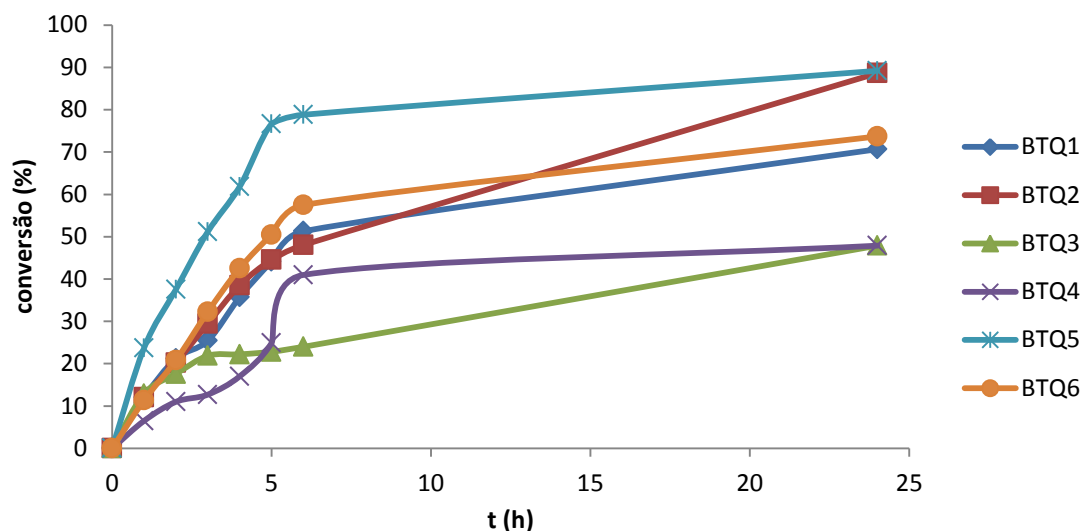


Figura 17 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores preparados a partir do material BSTQ para a reação de esterificação do ácido oleico em metanol.

Verifica-se que os perfis cinéticos apresentam declives semelhantes, o que indica que a cinética da reação é semelhante para os diferentes catalisadores. No entanto, o catalisador BTQ5 destaca-se do grupo com uma conversão mais elevada de substrato, o que pode ser explicado com o tratamento químico a que foi submetido. Os catalisadores BTQ1 e BTQ6 apresentam resultados muito semelhantes, o que indica que apesar de os tratamentos químicos apresentarem diferenças, não foram significativas no catalisador final, não alterando significativamente a estrutura do material original.

3.1.3. Reação de esterificação do ácido oleico com os catalisadores preparados a partir de CSTQ

Os últimos materiais a serem testados nas reações de esterificação do ácido oleico foram os materiais derivados do CSTQ. Este material não apresenta diferenças muito significativas em relação aos materiais anteriores, mas apresenta uma maior granulometria, facilitando a sua dispersão no meio reacional.

O material original CSTQ foi também testado na reação de esterificação do ácido oleico com metanol. Após a realização da esterificação do ácido oleico, verificou-se que o catalisador CSTQ apenas converteu 9% do substrato às 6 horas de reação, e

assim, tal como os materiais originais anteriores, não apresenta actividade catalítica. Na Tabela 6 apresentam-se os vários catalisadores preparados, bem como as conversões de substrato em éster obtidas para cada catalisador preparado.

Tabela 6 - Conversões para as 6 horas de reação de esterificação do ácido oleico para os catalisadores preparados a partir do material C.

Catalisador	% conversão (éster metílico do ácido oleico)
CSTQ	9%
CTQ1	89%
CTQ2	54%
CTQ3	89%
CTQ4	25%
CTQ5	24%
CTQ6	22%

Condições reacionais: 120°C, V-CH₃OH:8mL, 10%(m/m), valores de conversão para as 6 horas.

O catalisador CTQ1 apresenta um bom desempenho catalítico, dando origem a uma conversão de 89%. O catalisador CTQ2 foi preparado em condições semelhantes ao catalisador CTQ1, mas com algumas diferenças mínimas, nomeadamente no tempo de duração do tratamento, neste caso mais elevado, mantendo-se todos os outros parâmetros invariáveis. Este teste serviu para verificar assim a influência do tempo de tratamento no desempenho catalítico de cada material preparado a partir do material CSTQ. O valor de conversão de ácido oleico em éster metílico foi inferior ao obtido anteriormente com o material CTQ1 - 54% de conversão do substrato. O catalisador CTQ3 apresenta uma conversão de substrato de 89% às 6 horas de reação, e uma conversão de 95% às 24 horas; o desempenho deste catalisador é semelhante ao do catalisador CTQ1, e uma comparação mais pormenorizada entre os dois será feita mais à frente. Devido ao bom desempenho do catalisador CTQ1, foi testada a sua reutilização na mesma reacção catalítica. No entanto, a sua conversão diminuiu para 15% no final das 6 horas de reacção.

O catalisador CTQ4, por sua vez, mostrou ser pouco ativo com uma conversão de ácido oleico a éster após 6 horas de reação de apenas 25%, valor que ficou muito abaixo do valor de conversão obtido para os catalisadores anteriores preparados a partir do material CSTQ. O catalisador CTQ5 deu origem a uma conversão de 24%, após 6 horas de reação, estando por isso muito próximo do valor de 25% obtido para o catalisador CTQ4. Constata-se assim, que o tratamento usado na preparação dos catalisadores CTQ4 e CTQ5 não afetaram significativamente o desempenho dos catalisadores com conversões muito abaixo das obtidas para CTQ 1 e 3.

Tal como para o catalisador CTQ 4 e 5, o catalisador CTQ6 não demonstrou uma boa atividade catalítica, visto que a conversão de ácido oleico em éster metílico para as 6 horas de reação se manteve nos 23%.

Deste modo, com os resultados obtidos para os catalisadores preparados a partir do material CSTQ, decidiu-se utilizar o catalisador CTQ3 nas reações de esterificação das amostras de resíduos de óleos vegetais. Apesar dos resultados obtidos com o catalisador CTQ3 serem muito próximos dos resultados obtidos com o catalisador CTQ1, o CTQ3 foi o selecionado, uma vez que as condições de preparação são mais suaves e economicamente mais viáveis que CTQ1.

Verifica-se através da análise da Tabela 6 que todos os catalisadores tiveram um aumento da sua atividade catalítica em relação ao material original CSTQ, o que indica que os tratamentos químicos realizados foram eficientes na alteração das propriedades estruturais do material, ainda que em extensões diferentes, dependendo do catalisador analisado, conseguindo-se assim obter catalisadores ácidos heterogêneos a partir do material CSTQ.

A comparação entre os catalisadores CTQ 1-6 foi também feita com recurso aos perfis cinéticos das respectivas reações, de modo a comparar a eficiência não só em termos do valor de substrato convertido, mas também em termos da velocidade de conversão do mesmo. A análise da Figura 18 mostra que realmente os catalisadores CTQ1 e CTQ3 apresentam um desempenho muito similar até às 6 horas de reação, existindo uma pequena diferença às 24 horas de reação, onde o catalisador CTQ1 atinge os 100% de conversão de ácido oleico em éster metílico, enquanto o catalisador CTQ3 se fica nos 95%. Apesar de o catalisador CTQ1 apresentar um valor superior de conversão para as 24 horas de reação, o catalisador CTQ3 foi o escolhido, como já foi referido, porque as condições usadas na sua preparação são mais suaves, o que justifica a sua escolha face a pequena diferença de valores de substrato convertido. Nota-se também através da análise da Figura 18 que os três últimos catalisadores preparados, CTQ4, CTQ5 e CTQ6, têm um perfil cinético semelhante, evidenciando o facto de que os tratamentos químicos efetuados a estes materiais não influenciaram significativamente a sua atividade catalítica.

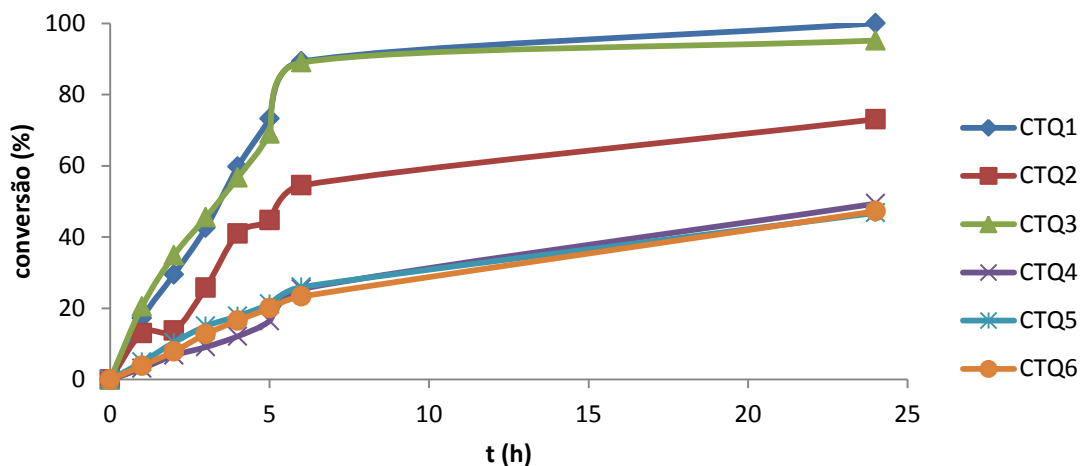


Figura 18 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores preparados a partir do material CSTQ para a reação de esterificação do ácido oleico com metanol.

3.1.4. Estudo comparativo de ATQ1 vs BTQ5 vs CTQ3

Na Tabela 7 estão resumidos os valores de conversão e pH_{pzc} dos três catalisadores selecionados para aplicação na reação de esterificação das amostras de resíduos.

Tabela 7 - Comparação entre os catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 relativa aos valores de conversão de ácido oleico obtidos para as 6 horas de reação, bem como os seus respectivos valores de pH_{pzc} .

Catalisador	Conversão (%)	pH_{pzc}
ATQ1	100	3,10
BTQ5	79	3,70
CTQ3	89	3,45

A Tabela 7 mostra que existe uma relação entre a conversão de substrato obtida para cada catalisador e o valor de pH_{pzc} : quanto maior a atividade catalítica do catalisador mais baixo é o valor de pH_{pzc} . O catalisador ATQ1 apresenta maior percentagem de conversão de substrato e valor de pH_{pzc} mais baixo. Por outro lado, verifica-se que o catalisador BTQ5, apresenta o menor valor de conversão e o valor pH_{pzc} mais alto. Na Figura 19 é feita também a comparação dos perfis cinéticos obtidos para os três catalisadores na esterificação do ácido oleico com metanol, onde se verifica que aliado ao facto do catalisador ATQ1 ser o que apresenta o valor de conversão de substrato mais elevado, é também o que o catalisador com uma velocidade reaccional mais rápida, verificando-se que às 2 horas de reação este catalisador tinha convertido já 100% de ácido oleico em éster metílico.

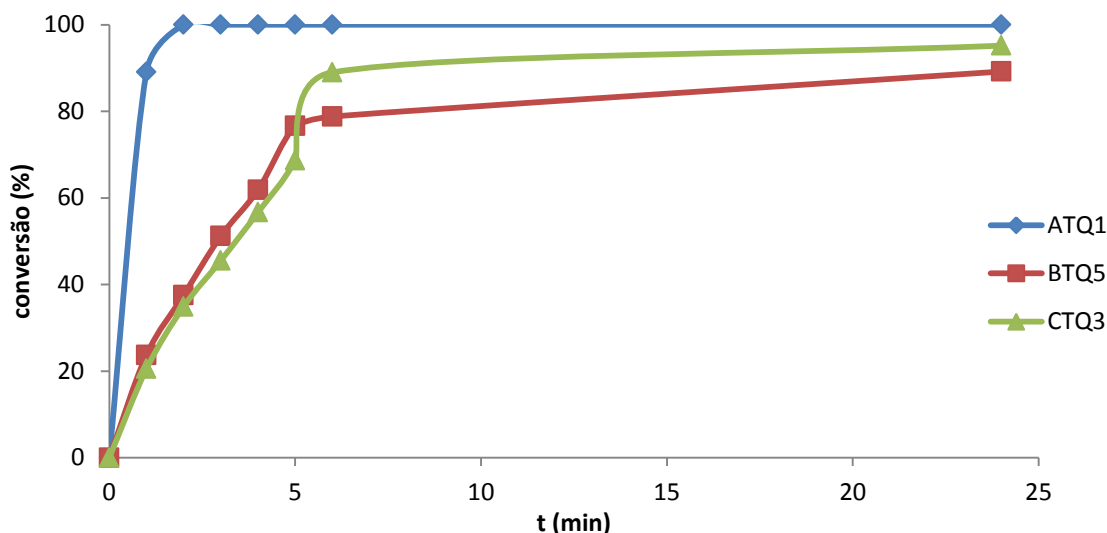


Figura 19 - Comparação dos perfis cinéticos obtidos para os catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 na reação de esterificação do ácido oleico.

Verifica-se ainda que os outros dois catalisadores, o BTQ5 e o CTQ3 atingem os valores máximos de conversão a tempos mais longos de reacção – 6 horas – e que o catalisador BTQ5 é o catalisador com menor percentagem de ácido oleico convertido, 89% às 24 horas de reacção.

É possível ainda fazer uma comparação destes catalisadores com catalisadores preparados e testados na esterificação do ácido oleico em estudos semelhantes. O catalisador ácido, SnCl_2 ,²⁰ apesar de actuar como catalisador homogêneo, atingiu os 91% de conversão de ácido oleico para as 8h de reacção, verificando-se assim que o catalisador ATQ1 é superior em termos de atividade catalítica. O catalisador ácido $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{ZrO}$, usado a 3% (m/m) com uma razão de MeOH/Ao de 3:1, mostrou uma conversão de cerca de 95% às 12h, desempenho que é inferior ao do catalisador ATQ1.³⁶ Por outro lado, o catalisador de ZrO_2 funcionalizado com HClO_3 já atingiu os 100% de conversão para as 12h.

3.2. Esterificação do ácido palmítico com os catalisadores ATQ1 e CTQ3

Após a realização dos testes aos catalisadores preparados na esterificação do ácido oleico, procedeu-se a novos testes na esterificação do ácido palmítico, outro ácido gordo, com algumas diferenças estruturais relativamente ao ácido oleico, nomeadamente a inexistência de insaturação. A razão pelo qual foram necessários estes testes é a elevada percentagem de ácido palmítico nas amostras de resíduos

fornecidas pela Incbio para este projeto, provenientes de resíduos de processamento do óleo de palma.³⁷ A estrutura do ácido palmítico está representada na Figura 20.

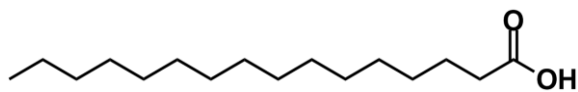


Figura 20 – Fórmula química do ácido palmítico.

Esta diferença estrutural faz com que o ácido palmítico apresente um ponto de fusão mais elevado do que o ácido oleico, 62,9°C ao contrário dos 14°C do ácido oleico, o que requer cuidados adicionais na agitação do meio reacional. Tal como foi feito com o ácido oleico, foi realizada uma reação de esterificação do ácido palmítico em metanol, catalisada por H_2SO_4 , com as amostras iniciais de ácido palmítico e finais do seu éster metílico para serem analisadas por GC, de modo a se obter os seus tempos de retenção respetivos. Como já foi referido este teste é importante devido a presença do ácido palmítico no óleo de palma em quantidades elevadas, e também devido ao facto de ser um ácido saturado em que a reação de esterificação é mais difícil.³⁸ Os tempos de retenção obtidos para a esterificação do ácido palmítico com H_2SO_4 estão resumidos na Tabela 8.

Tabela 8 - Tempos de retenção do ácido palmítico, bem como do seu éster metílico, determinados após reação de esterificação em metanol com H_2SO_4 .

Composto	t (min)
Ácido palmítico	11,54
Éster metílico	11,03

Com os tempos de retenção do ácido palmítico e do seu éster metílico determinados, foi feito um pequeno teste de verificação de diferenças no desempenho dos catalisadores, neste caso os dois melhores catalisadores preparados, os catalisadores ATQ1 e CTQ3. Os testes foram feitos nas mesmas condições de todas as reações anteriores de modo a poder ser feita uma comparação direta.

Analisando os resultados da Tabela 9, verifica-se que houve um decréscimo no desempenho dos catalisadores, ficando o catalisador ATQ1 nos 66% de conversão de ácido palmítico às 6 horas de reação, e o catalisador CTQ3 convertendo apenas 15% de ácido palmítico durante o mesmo período de tempo. Foram já usados catalisadores constituídos por materiais de carbono com grupos $-\text{SO}_3\text{H}$,³⁹ tendo estes catalisadores apresentado um desempenho superior ao catalisador CTQ3, mas apenas um teve um desempenho superior ao catalisador ATQ1. No entanto, os testes foram realizados a 64°C, podendo com o aumento da temperatura aumentar também o desempenho dos

catalisadores. Foi também observado por outros autores que a resina Amberlite IR-120(H) atingiu um desempenho satisfatório, atingindo os 95% de conversão de ácido palmítico a éster após 10 horas de reação a 60°C.⁴⁰

Estes resultados indicam que o desempenho catalítico diminui quando a esterificação passa a ser de um ácido gordo saturado como o ácido palmítico. Nas próximas reações de esterificação das amostras de resíduos de óleo de palma será necessário ter em conta a constituição das amostras em termos da presença de ácidos gordos saturados de modo a poder ser feita uma otimização das reações.

Tabela 9 - Resultados obtidos para a esterificação do ácido palmítico com os catalisadores ATQ1 e CTQ3.

Catalisador	Conversão (%)
ATQ1	66
CTQ3	15

3.3. Conclusões

Após feitos todos os testes necessários aos catalisadores preparados de modo a ser feita uma seleção dos melhores catalisadores pertencentes a cada material, pode-se concluir que foi possível preparar catalisadores eficientes, comparativamente ao catalisador comercial já usado neste tipo de reações, a resina Lewatit® GF 101. O desempenho dos catalisadores preparados ATQ1 e CTQ3 nas reações de esterificação de um ácido gordo saturado (ácido palmítico), não foi tão bom como com o ácido oleico. Foi determinada ainda uma relação entre a acidez dos catalisadores, determinada pelo método pH_{pzc} , e os valores de conversão, verificando-se que quanto mais ácido o catalisador, maior a conversão.

4. Reações de esterificação das amostras de resíduos

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nas reações de esterificação das amostras de resíduos do processamento de óleos vegetais, mais especificamente do óleo de palma, comumente designado por “sludge palm oil” (SPO). O óleo de palma é atualmente uma das maiores fontes de matéria-prima para a produção de biodiesel, com o maior foco da sua produção na Ásia, nomeadamente na Malásia e Indonésia.⁴¹ A sua composição química mais habitual, inclui uma grande variedade de ácidos gordos livres (FFA), saturados e insaturados, como é possível observar na Tabela 10. Os seus constituintes maioritários são os ácidos oleico (ácido gordo insaturado) e palmítico, um ácido gordo saturado, podendo apresentar também quantidades apreciáveis de ácido linoleico, esteárico e mirístico. A percentagem destes componentes pode variar consideravelmente dependendo da sua origem.

Tabela 10 - Constituintes principais do óleo de palma.

FFA	Cadeia	Quantidade (% m/m)
Ácido Mirístico	C14:0	1,5
Ácido Palmítico	C16:0	36,2
Ácido Palmitoleico	C16:1	1,4
Ácido Margárico	C17:0	0,14
Ácido Margaroleico	C17:1	<0,1
Ácido Esteárico	C18:0	5,2
Ácido Oleico	C18:1	38,5
Ácido Linoleico	C18:2	13,6
Ácido Linolénico	C18:3	0,68
Ácido Araquidónico	C20:0	0,31
Ácido Gadoleico	C20:1	0,33
Ácido Beénico	C22:0	<0,1
Ácido Erúcico	C22:1	<0,1
Ácido Tetracosanoico	C24:0	<0,1

Uma vez otimizadas as condições de reação da esterificação do ácido oleico e ácido palmítico, apresentadas e discutidas no capítulo 3, os catalisadores ácidos com melhor desempenho foram também testados na reação de esterificação de resíduos industriais de fábricas de processamento de óleo de palma. Foram utilizadas três amostras diferentes provenientes da Malásia, fornecidas gentilmente pela empresa Incbio, e aqui designadas por IB1, IB2 e IB3. As condições reacionais foram adaptadas às utilizadas nas empresas de produção de biodiesel preparadas para utilizar este tipo

de matérias-primas. Usou-se o reator em sistema fechado, representado na Figura 11 do capítulo 2. Selecionou-se como temperatura de reação 120 °C e manteve-se a pressão no interior do reator equivalente à pressão de vapor do metanol à temperatura de reação (aproximadamente 8 bar). A agitação mecânica foi mantida na maioria dos casos nos 500 rpm. Após o tempo de reação as amostras foram analisadas através da técnica de ressonância magnética nuclear de próton (RMN de ^1H), de modo a determinar os valores de conversão dos ácidos gordos livres (FFAs) em ésteres metílicos (FAMES). As amostras IB1, IB2 e IB3 foram previamente analisadas por RMN de ^1H e por GC.

4.1. Composição química dos resíduos

As amostras IB1-3 foram analisadas de modo a determinar as percentagens relativas de ácidos gordos livres. Esta análise foi feita por GC e após derivatização dos ácidos gordos livres a ésteres metílicos, recorrendo ao método tradicional de derivatização de FFAs.⁴²

O cromatograma gasoso resultante da análise da amostra IB1, Figura 21, mostra que o ácido gordo presente em maior quantidade nesta amostra é o ácido palmítico, com uma quantidade relativa de 45,2% relativamente aos ácidos oleico (com 25,9 %), linoleico (20,2 %), mirístico (5,8%), e esteárico com 2,9% o que faz com que a amostra contenha um total de 53,9 % de ácidos gordos saturados e 46,1% de ácidos gordos insaturados. A presença de ácido mirístico pode dever-se a resíduos na amostra provenientes do interior da fruta da palma, mais rica neste ácido gordo.⁴³

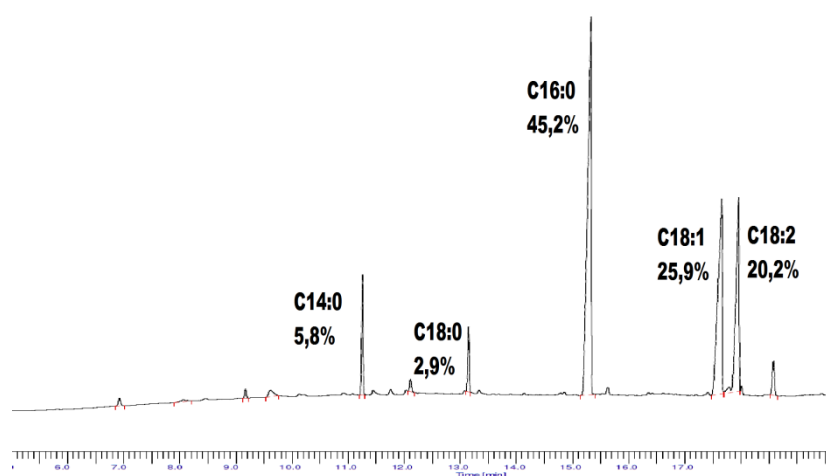


Figura 21 - Cromatograma gasoso obtido para a amostra IB1.

Da mesma forma, foi realizada a análise de GC da amostra IB2 de modo a determinar a composição química em ácidos gordos desta amostra, assim como as suas percentagens relativas; o respectivo cromatograma gasoso obtido está representado na Figura 22. A análise aos resultados obtidos mostra que esta amostra apresenta uma percentagem relativa inferior de ácido palmítico, 36,4%. A percentagem de ácido linoleico é de 28,7%, a de ácido oleico é de 12,9%, a de ácido mirístico 15,5%, e a de ácido esteárico 6,4% indicando que no caso da amostra IB2 a percentagem de ácidos gordos saturados é de 53,3% e a de ácidos gordos insaturados de 41,6%.

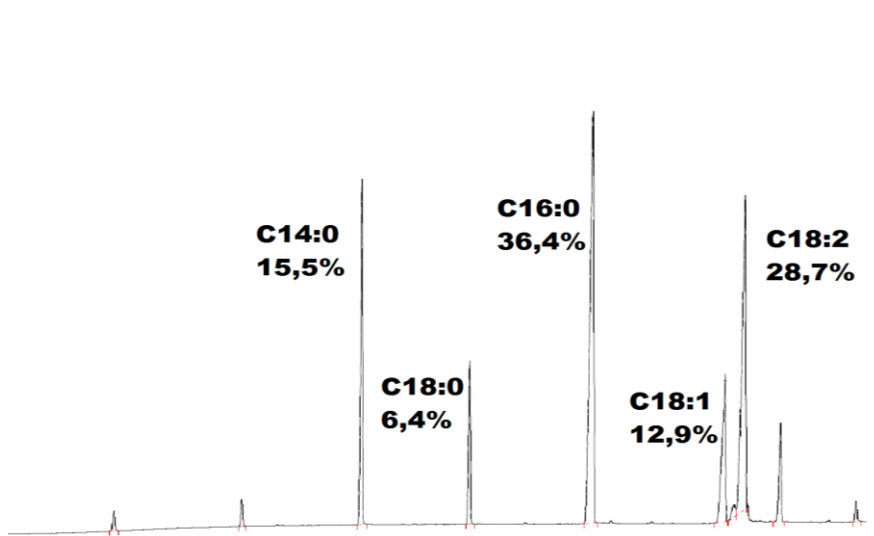


Figura 22 - Cromatograma gasoso obtido para a amostra IB2.

A análise da amostra IB3 por GC, Figura 23, mostrou que a percentagem de ácido palmítico relativamente aos ácidos oleico e linoleico, mirístico e esteárico é de 43,4%. A percentagem relativa do ácido oleico é de 4,6% a de lineoleico é de 36,3%, a de mirístico é de 10,9% e a de esteárico é de 4,7%. Neste caso, a percentagem de ácidos gordos saturados é de 58% e a de ácidos gordos insaturados de cerca de 42%.

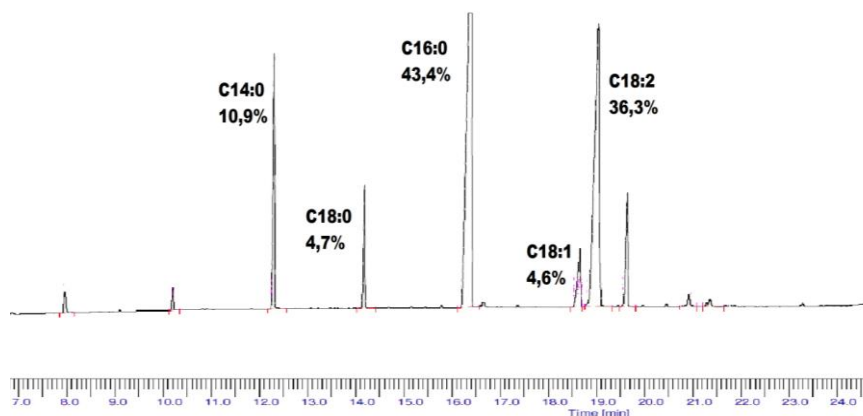


Figura 23 - Cromatograma gasoso obtido para amostra IB3.

Uma vez que se tratam de resíduos do processamento do óleo de palma é possível que as amostras contenham alguns triglicéridos e por isso as amostras foram também analisadas por RMN de ^1H . Para facilitar a análise dos espectros das misturas (IB1, IB2 e IB3) foram ainda analisadas previamente por RMN de ^1H , duas amostras comerciais, uma de óleo de girassol (rica em triglicéridos) e uma mistura dos ácidos palmítico e oleico (50:50) que serviram de referências para a identificação dos desvios químicos característicos deste tipo de compostos. Pela análise do espectro RMN de ^1H obtido para a amostra do óleo de girassol, Figura 24-A, observam-se sinais característicos a $\delta = 0,90$ ppm, correspondente aos prótons metílicos da cadeia alifática (**a**); entre $\delta = 1,20$ e $2,80$ ppm, sinais correspondentes aos prótons dos CH_2 da cadeia alifática; a $\delta = 4,14$ - $4,33$ os prótons relativos aos CH e CH_2 do grupo glicerol (**b** e **d**); e a $\delta = 5,37$ ppm sinais característicos dos prótons vinílicos (**c**), que indicam a existência de insaturação nos ácidos gordos e/ou triglicéridos presentes nas amostras. Analisando o espectro de RMN de ^1H referente à mistura de ácidos gordos oleico e palmítico, Figura 24, verifica-se que a maior parte dos picos é comum aos dois espectros A) e B), com a exceção dos picos a $\delta = 2,80$ ppm e a $\delta = 4,14$ - $4,80$ ppm que apenas estão presentes no espectro de RMN de ^1H do óleo alimentar, Figura 24-B. Os picos a $\delta = 4,14$ - $4,80$ ppm são, como já foi referido, atribuídos aos prótons dos carbonos CH e CH_2 do grupo glicerol. O sinal a $\delta = 2,80$ ppm é correspondente aos prótons do carbono alfa ao grupo carbonilo dos triglicéridos, e por isso não está presente na mistura de ácidos gordos.

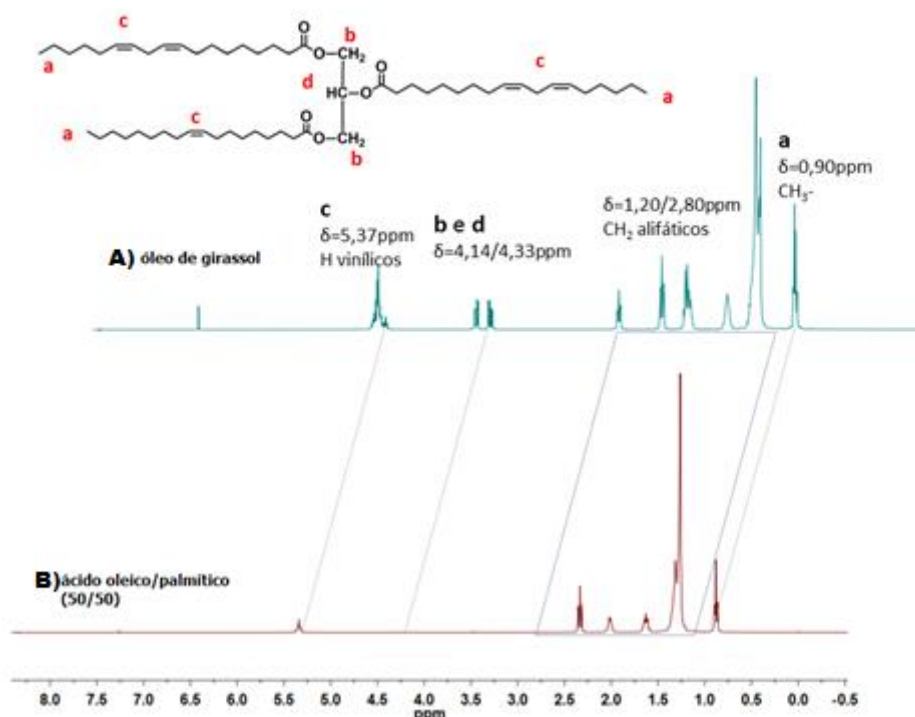


Figura 24 - Espectros de RMN de ^1H das amostras de: A) óleo de girassol e B) da mistura de ácidos gordos livres.

Após a atribuição dos desvios químicos correspondentes a cada pico característico dos ácidos gordos livres e triglicéridos, procedeu-se à análise das amostras de sludge palm oil (SPO) iniciais IB1-3, e à comparação dos espectros de RMN de ^1H obtidos para cada uma das amostras e representados na Figura 25. Para o cálculo da quantidade de triglicéridos presentes em cada amostra foi utilizada a seguinte equação:⁴⁴

$$\% \text{TG} = (A_{\text{CH}_2(\text{TG})} / A_{\text{CH}_2(\text{FFA})}) \times 100$$

em que $A_{\text{CH}_2(\text{TG})}$ corresponde à área dos sinais para $\delta = 4,14\text{-}4,33$ ppm, correspondente aos CH e CH_2 do grupo glicerol e $A_{\text{CH}_2(\text{FFA})}$ é a área dos sinais para $\delta = 2,34$ ppm correspondente aos CH_2 do carbono alfa do grupo carbonilo dos ácidos gordos livres.

Através da análise do espectro de RMN de ^1H obtido para a amostra IB1, Figura 25, observa-se a presença dos sinais característicos deste tipo de moléculas nomeadamente os prótons CH_2 e CH_3 da cadeia alquílica a $\delta = 0,90$ e $1,20$ ppm, respetivamente. Observam-se ainda sinais característicos dos prótons vinílicos a $\delta = 5,30$ ppm que indicam a presença de ácidos gordos insaturados, que pela análise do GC apresentada anteriormente na Figura 21 se deve à presença do ácido oleico e do ácido linoleico. Observa-se ainda, a existência de picos por volta de $\delta = 4,0\text{-}4,5$ ppm que indicam a presença de triglicéridos na amostra, comprovado pelo espectro de RMN de ^1H da amostra de óleo alimentar (Figura 24). Através da integração deste sinal, e

do pico detetado a $\delta = 2,38$ ppm calculou-se a percentagem de triglicéridos presentes na amostra recorrendo à equação apresentada anteriormente, e o resultado obtido indica a presença de triglicéridos na amostra na ordem dos 42%.

Da mesma forma, procedeu-se à análise do espectro de RMN de ^1H das restantes amostras e ao cálculo das percentagens de triglicéridos nas mesmas. Verifica-se que os espectros obtidos para as duas amostras, IB2 e IB3, são muito semelhantes, nomeadamente no que respeita percentagem de triglicéridos sendo a percentagem de 20% para a amostra IB2 e de 25 % para a amostra IB3.

Através da análise do espectro de RMN de ^1H obtido para as amostras IB 1, 2 e 3 e após a análise dos cromatogramas para as 3 amostras de SPO é possível relacionar as diferentes percentagens relativas de cada ácido gordo na mistura, com o grau de insaturação e a percentagem de triglicéridos e estas percentagens com o aspeto físico das amostras e com o possível efeito que cada uma tem na catálise que se apresenta na secção 4.2.

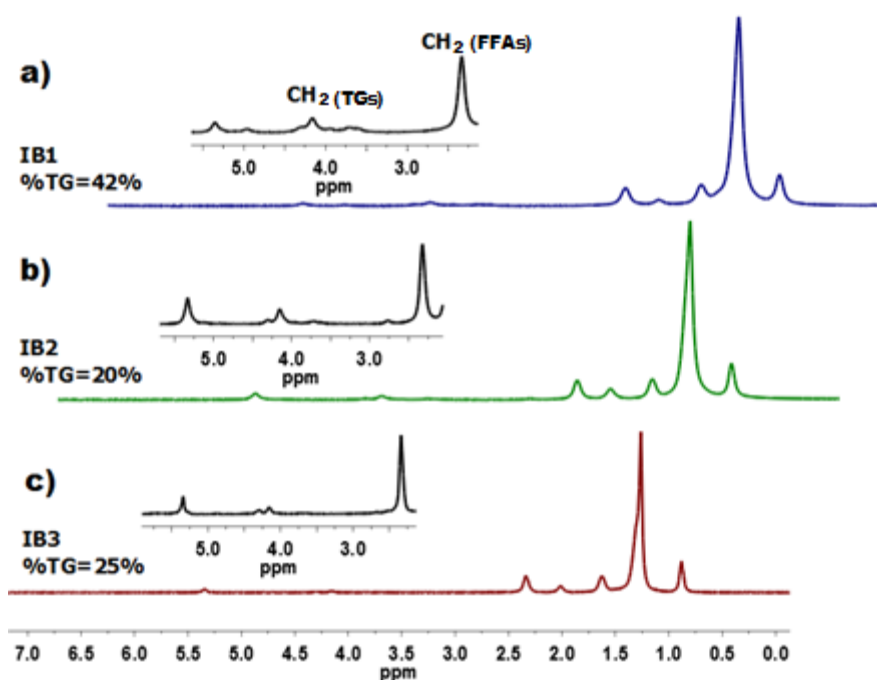


Figura 25 - Comparação dos espectros de RMN de ^1H obtidos para as três amostras iniciais, IB1 (a), IB2 (b) e IB3 (c).

4.2. Produção de FAMES a partir de resíduos

As amostras descritas anteriormente foram usadas como matéria-prima para a produção de FAMES usando os 5 catalisadores selecionados no capítulo 3, dois comerciais, e os três catalisadores preparados que apresentaram melhor atividade

catalítica na esterificação do ácido oleico. Como já foi referido as reações de esterificação das amostras IB1, IB2 e IB3 foram feitas usando as condições experimentais usadas pelas empresas produtoras de biodiesel para permitir trabalhar com condições à escala laboratorial o mais próximas possível das condições usadas na indústria de produção de biodiesel a partir destes resíduos. A conversão de FFAs em FAMES foi calculada usando a seguinte equação:⁴⁴

$$\%FAMES = (2A_{CH_3(FAMES)} / 3A_{CH_2(FFA)}) \times 100$$

em que $A_{CH_3(FAMES)}$ é a área do sinal para $\delta = 3,65$ ppm, correspondente aos prótons metílicos dos ésteres metílicos ($-O-CH_3$), e $A_{CH_2(FFA)}$ é, tal como na equação anterior, a área do sinal para $\delta = 2,34$ ppm correspondente aos CH_2 do carbono alfa do grupo carbonilo dos ácidos gordos livres, nos espectros de RMN de 1H .

A apresentação dos resultados será dividida por tipo de amostra e de seguida serão apresentados os resultados obtidos na amostra IB1. Para o estudo comparativo da eficiência catalítica destes catalisadores quer nas reações de esterificação do ácido oleico quer nas misturas de resíduos.

4.2.1. Amostra IB1

Os primeiros catalisadores a serem aplicados na reação de esterificação da amostra IB1 foram os catalisadores comerciais, Lewatit® GF 101 e Fulcat® 22B e os resultados encontram-se resumidos na Tabela 11.

Tabela 11 - Resultados da esterificação da amostra IB1 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fulcat® 22b.

Catalisador	Conversão	
	% FAMES ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
Lewatit® GF 101	21	67
Fulcat® 22B	25	85
Fulcat® 22B ^c	25	-
Fulcat® 22B ^d	29	-
Fulcat® 22B ^f	40	-

Condições de reação: 500 rpm, 2h, 120°C, V-CH₃OH: 200mL, %cat: 10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c 50%; ^d 750 rpm; ^e 300%.

A Lewatit® GF 101, como já foi referido é uma resina de base polimérica macroporosa em forma de esferas, com propriedades ácidas devido aos grupos ácido sulfónicos presentes na sua estrutura. O tamanho macro das esferas é (diâmetro médio 0,4-1,25

mm) é uma vantagem em termos operacionais facilitando a agitação e dispersão do catalisador no meio reacional, e consequentemente facilitando a aproximação entre os substratos e os centros ácidos ativos. A Figura 26 mostra o espectro de RMN de ^1H obtido após reação da amostra IB1 com a resina Lewatit® GF 101. Observa-se que a relação das áreas do picos a $\delta = 2,34$ ppm, pertencente aos prótons do carbono alfa da cadeia alifática dos ácidos gordos, e do pico a $\delta = 3,65$ ppm, relativo aos prótons do éster metílico ($-\text{OCH}_3$), indica uma conversão em FAMES de 21%. Este valor é significativamente mais baixo do que o valor obtido com o mesmo catalisador na conversão do ácido oleico, que foi de 67%, o que pode estar relacionado com a natureza mais complexa da própria amostra que pode influenciar a velocidade de reação e a eficiência catalítica do catalisador. Segundo indicação da empresa IncBio estas resinas apenas podem ser usadas com este tipo de matérias-primas se houver um tratamento prévio à matéria-prima inicial. Uma vez que as matérias-primas são usadas nas reações sem qualquer tratamento prévio, era espectável uma perda de atividade da Lewatit® GF101 quando utilizada com este tipo de resíduos sem tratamentos prévios. A percentagem de TGs baixou para 20%, indicando uma conversão de 22% dos TGs presentes na amostra IB1. Por esta razão não foram feitos mais estudos de otimização das condições experimentais uma vez que não é objetivo deste trabalho a utilização deste tipo de resinas, mas apenas funcionar como referência para avaliação dos novos catalisadores preparados no decorrer deste trabalho.

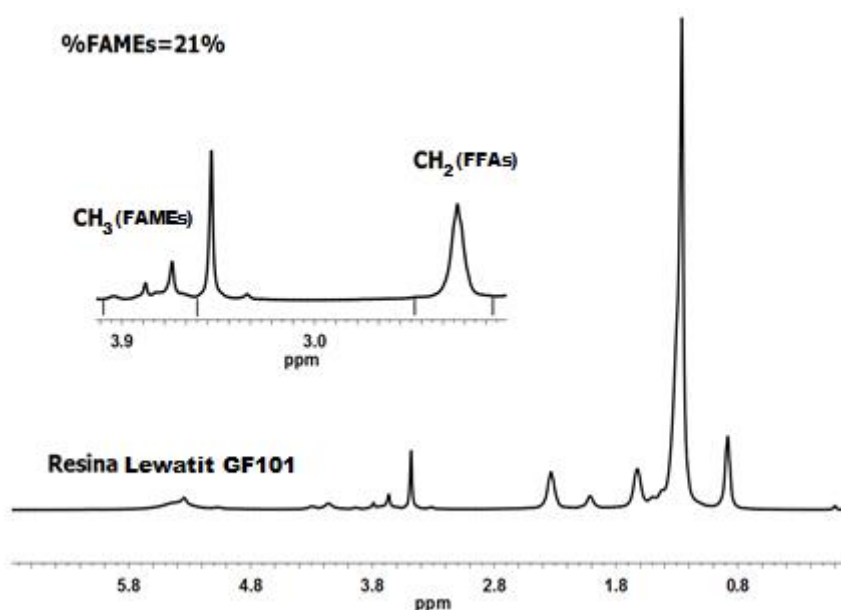


Figura 26 - Espectro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB1 catalisada pela resina Lewatit® GF101.

Posteriormente foram realizadas as reações de esterificação com a Fulcat[®] 22B, e os resultados estão resumidos na Figura 27. Verifica-se a partir do espectro obtido um valor de conversão da mistura em FAMES na ordem dos 25%, um valor semelhante ao obtido com a Lewatit[®] GF101.

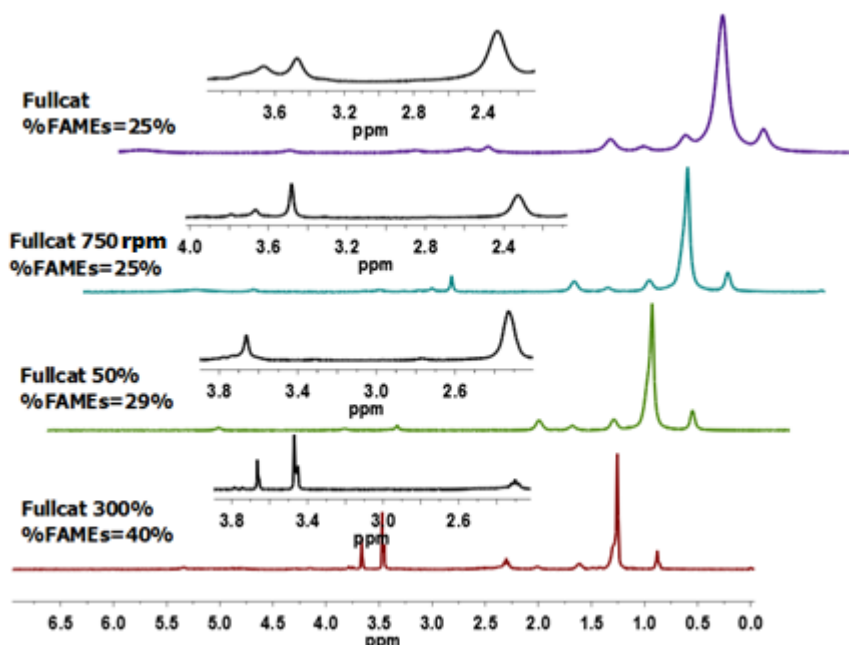


Figura 27 - Espectros de RMN de ¹H obtidos para as reações de esterificação da amostra IB1 com a Fulcat[®] 22b.

Enquanto na esterificação do ácido oleico a Fulcat[®] 22B apresentou um desempenho superior ao da resina Lewatit[®] GF101, na esterificação dos resíduos da amostra IB1 ambos os catalisadores deram origem a uma conversão baixa de FFAs em FAMES na ordem dos 20%. Como já foi referido anteriormente, a Fulcat[®] 22B é um material com propriedades ácidas, constituído por partículas de tamanho médio 10 µm (90%). Na presença de metanol forma lamas com alguma facilidade dificultando a dispersão do catalisador no meio reacional. Deste modo para evitar a formação de lamas foi preciso colocar o catalisador no meio reacional após os reagentes e com o meio reaccional já em agitação. Uma vez a Fulcat[®] 22B é tipicamente usada para purificação e não para reacções de esterificação, fez-se algumas variações das condições experimentais para otimizar a utilização deste tipo de material como catalisador. Para avaliar o efeito da dispersão do catalisador no seu desempenho, foi feita uma reação de esterificação de IB1, com uma agitação mecânica de 750 rpm, e colocando o catalisador no reator após a amostra, de modo a evitar a deposição do material no fundo do recipiente do reator. Pela análise do espectro de RMN de ¹H da reação de esterificação da amostra IB1 após alteração da agitação, observa-se que a conversão não se altera e se

mantém na ordem dos 25%, demonstrando não haver uma relação direta entre dispersão do material e a sua eficiência catalítica.

Tendo em conta o excelente resultado obtido com este catalisador na reação de esterificação do ácido oleico decidiu-se variar a percentagem em massa de catalisador em relação à massa de amostra utilizada. A percentagem habitualmente usada é de 10% (m/m), aumentou-se a percentagem para 50%, e depois para 300% (m/m) de catalisador, uma relação catalisador/substrato mais próxima da utilizada nos processos industriais com a Lewatit® GF 101.

Após análise do espectro de RMN de ^1H obtido para a reação de esterificação de IB1 com 50% de catalisador, Figura 27, observou-se um valor de conversão em FAMES de 29%, indicando que um ligeiro aumento de grupos ácidos no meio reacional não afeta a conversão. Procedeu-se então ao teste da reação de esterificação de IB1 com 300% de catalisador em relação à massa de substrato. Neste caso um aumento muito significativo da percentagem de catalisador resultou num ligeiro aumento da conversão de substrato, atingindo apenas 40%. Esta baixa conversão observada mesmo com elevadas quantidades de catalisador sugerem que o catalisador não está a catalisar a reação e que este facto se deve possivelmente à composição química da amostra que limita a atividade do catalisador. Verificou-se ainda que todas as reações com a Fullcat® 22b converteram TGs, no entanto só foi atingido um valor elevado de conversão (36%) para a Fullcat® 22b a 300%.

Após a análise dos resultados da reação de esterificação da amostra IB1 com os catalisadores comerciais, procedeu-se à análise das reações de esterificação usando a mesma amostra de resíduos, desta vez com os catalisadores preparados no decorrer deste trabalho: estes resultados estão resumidos na Tabela 12.

Tabela 12 - Resultados obtidos na esterificação da amostra IB1 com os catalisadores preparados.

Catalisador	Conversão	
	% FAMES ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
ATQ1	40	100
ATQ1 ^c	35	-
ATQ1 ^d	85	-
ATQ1 ^e	32	-
BTQ5	30	79
CTQ3	28	89

Condições de reação: 500 rpm, 2h, 120°C, V-CH₃OH:200mL, %cat:10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c 3h; ^d 50%; ^e reciclagem.

Como foi mostrado no capítulo 3, o catalisador ATQ1 foi o catalisador que mostrou um melhor desempenho catalítico na esterificação do ácido oleico e na esterificação do

ácido palmítico e por conseguinte seria expectável um bom desempenho deste catalisador nas amostras de resíduos.

Pela análise do espectro de RMN de ^1H do meio reacional resultante da reação de esterificação da amostra IB1 na presença do catalisador ATQ1 observa-se a presença do sinal característico dos prótons metílicos (O-CH_3) do éster a $\delta = 3,65$ (Figura 28). A relação das áreas dos picos a $\delta = 3,65$ ppm e $\delta = 2,38$ mostra que a conversão de substrato em FAMES ficou nos 40%, um valor superior ao obtido pelos catalisadores comerciais nas mesmas condições. Tendo em conta que o catalisador ATQ1 demonstrou ser um excelente catalisador no capítulo 3 fez-se variar as condições experimentais de modo a obter melhores conversões em FAMES.

Tendo em conta a dificuldade de dispersão dos catalisadores preparados neste trabalho resolveu-se avaliar tal como para a Fulcat[®]22B a influência do aumento da velocidade de agitação na dispersão do catalisador no meio reacional, e o aumento do tempo de reação para 3 horas, de modo a testar o efeito do tempo de reação na conversão obtida.

Verifica-se que conversão em FAMES não se alterou nem com o aumento da agitação nem com o tempo de reação. Este resultado está de acordo com o obtido para a Fulcat[®]22B, onde um aumento da agitação não produziu aumento da conversão de substrato em FAMES. Decidiu-se também avaliar o efeito da percentagem de catalisador em relação à massa de substrato, aumentando a percentagem de 10% para 50%, tempo de reação de 2 horas e a agitação do reator nos 750 rpm.

Nestas condições observou-se pela relação das áreas de integração dos sinais característicos para o cálculo da conversão uma conversão de substrato de 85%, um valor mais próximo de pretendido para uma aplicação industrial. No entanto, regista-se mais uma vez que a atividade do catalisador ATQ1 é realmente superior à de ambos os catalisadores comerciais.

Procedeu-se também à recuperação e reutilização do catalisador ATQ1, apenas com lavagem do mesmo com metanol. As quantidades utilizadas foram calculadas novamente de modo a que, mesmo com a perda de alguma massa de catalisador, as quantidades relativas de amostra e de metanol fossem as mesmas. Verificou-se que houve uma perda de atividade catalítica, com o valor de conversão a atingir os 32%, um valor bastante inferior ao obtido no primeiro ciclo catalítico. A conversão de triglicéridos manteve-se na mesma ordem do obtido para os catalisadores anteriores, ficando a volta dos 25% de triglicéridos restantes.

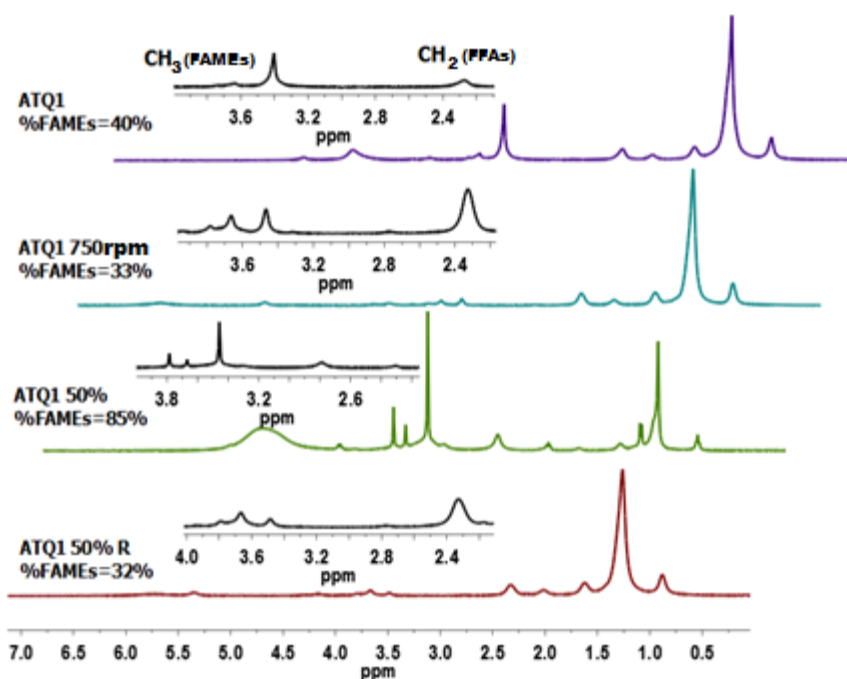


Figura 28 - Espetros de RMN de ¹H obtidos após a esterificação da amostra IB1 com o catalisador ATQ1.

Como foi definido anteriormente, a partir dos resultados obtidos nas reações de esterificação do ácido oleico, o catalisador preparado a partir do material B escolhido para utilização nas reações de esterificação de resíduos foi o material BTQ5. O espectro de RMN de ¹H para a reação de esterificação da amostra IB1 com o catalisador BTQ5 está representado na Figura 29 e mostra um desempenho não muito eficiente deste catalisador.

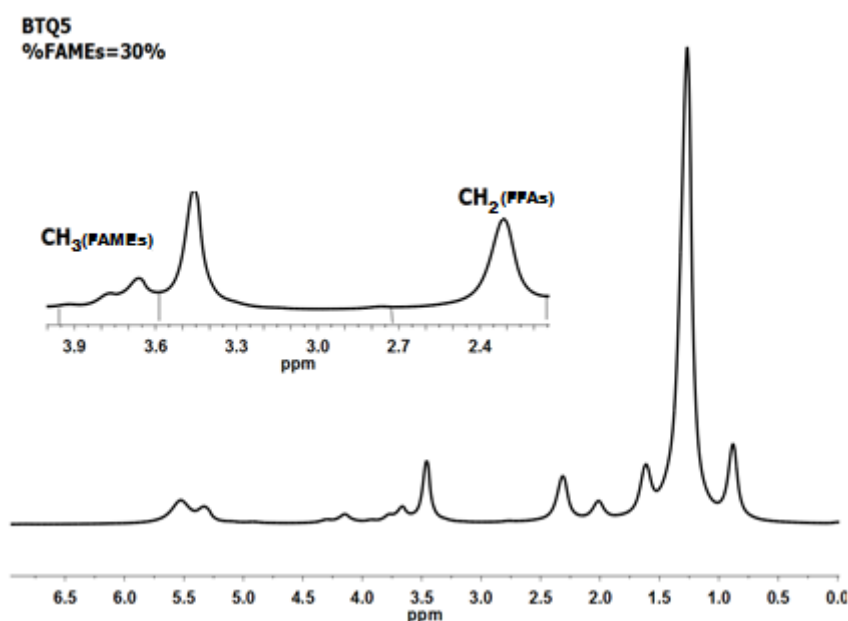


Figura 29 - Espetro de RMN de ¹H obtido após a reação de esterificação da amostra IB1 com o catalisador BTQ5.

Após as duas horas de reação a conversão de substrato em FAMES é de 30%. É de salientar que o catalisador BTQ5 foi o que demonstrou uma atividade catalítica inferior comparada com os outros catalisadores preparados nas reações de esterificação do ácido oleico.

O catalisador CTQ3 foi o último catalisador a ser testado na esterificação da amostra IB1. Este catalisador revelou-se o mais promissor do tipo C na esterificação do ácido oleico, atingindo 89% de conversão de substrato após 6 horas de reação, só sendo ultrapassado em termos de desempenho pelo catalisador ATQ1. No entanto, o catalisador CTQ3 converteu mais triglicéridos do que os catalisadores anteriores, com a %TG restantes a ficar em 14%. Este catalisador foi também testado na reação de esterificação da amostra IB1 sob condições de temperatura de 120 °C, 8 bar de pressão, 10 % de catalisador e 2 horas de reação.

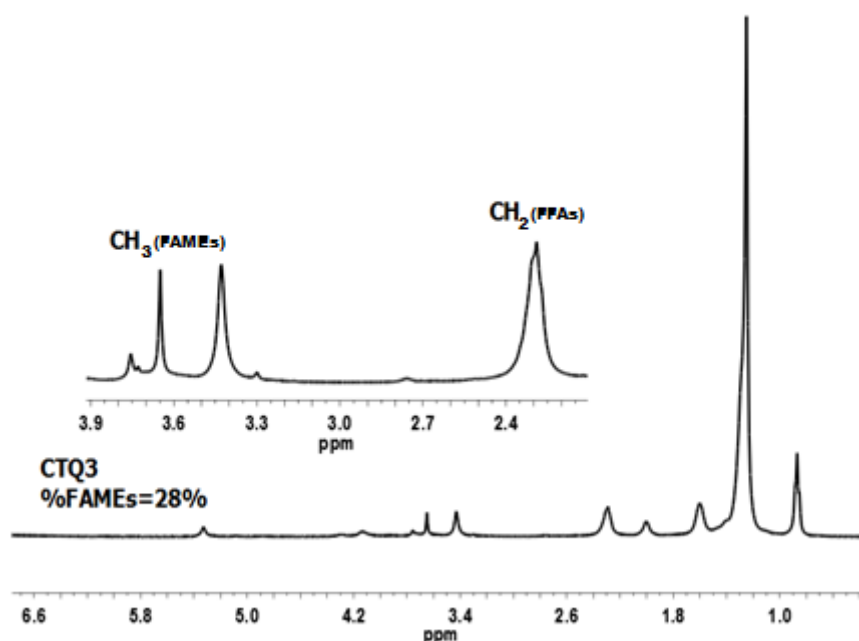


Figura 30 - Espectro de RMN de ^1H obtido após a reação de esterificação da amostra IB1 com o catalisador CTQ3.

Uma vez mais, e tal como observado anteriormente com os restantes catalisadores sob as mesmas condições, a conversão em FAMES é relativamente baixa 28%.

Verificou-se após a realização de todos os testes catalíticos para a amostra IB1, usando os diferentes tipos de catalisadores, que a atividade dos mesmos é relativamente baixa para converter FFAs em FAMES, com exceção do catalisador ATQ1 a 50%. Tendo em conta o desempenho catalítico dos mesmos catalisadores na conversão do ácido oleico a éster, seria de esperar uma eficiência superior na reação de esterificação da amostra IB1. Estes resultados podem estar relacionados com

composição química da amostra e por isso serão comparados mais à frente após análise dos resultados obtidos com as amostras IB2 e IB3. Como foi possível observar na secção 4.1 esta amostra contém uma percentagem considerável (16%) de triglicéridos que pode influenciar o desempenho dos catalisadores, uma vez que nenhum catalisador foi capaz de trans-esterificar os triglicéridos presentes na amostra.

4.2.2. Amostra IB2

Tal como para amostra anterior, os primeiros catalisadores a serem testados foram os comerciais e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 13.

Tabela 13 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB2 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fulcat® 22b.

Catalisador	Conversão	
	% FAMEs ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
Lewatit® GF 101	83	67
Lewatit® GF 101 ^c	85	-
Fulcat® 22B	15	85
Fulcat® 22B ^d	14	-

Condições de reação: 500 rpm, , 2h, 120°C, V-CH₃OH:200mL, %cat:10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c reciclagem; ^d 750 rpm.

A Figura 31 mostra o espectro de RMN de ¹H obtido após reação da amostra IB2 com a Lewatit® GF 101. Observa-se que a relação das áreas do picos a $\delta = 2,34$ ppm, pertencente aos prótons do carbono alfa da cadeia alifática dos ácidos gordos, e do pico a $\delta = 3,65$ ppm, relativo aos prótons do éster metílico (-OCH₃), indica uma conversão em FAMEs de 83%. Verifica-se um aumento da atividade catalítica deste catalisador comparado com os resultados obtidos com amostra IB1. Este valor de conversão de substrato é também superior ao valor obtido na reação de esterificação do ácido oleico, de 67%. Este resultado vem corroborar a ideia de haver uma influência significativa da composição da amostra na formação dos FAMEs. Após a esterificação da amostra IB2 com Lewatit® GF101, a percentagem de TGs restante ficou nos 2%, indicando um grande valor de conversão dos mesmos.

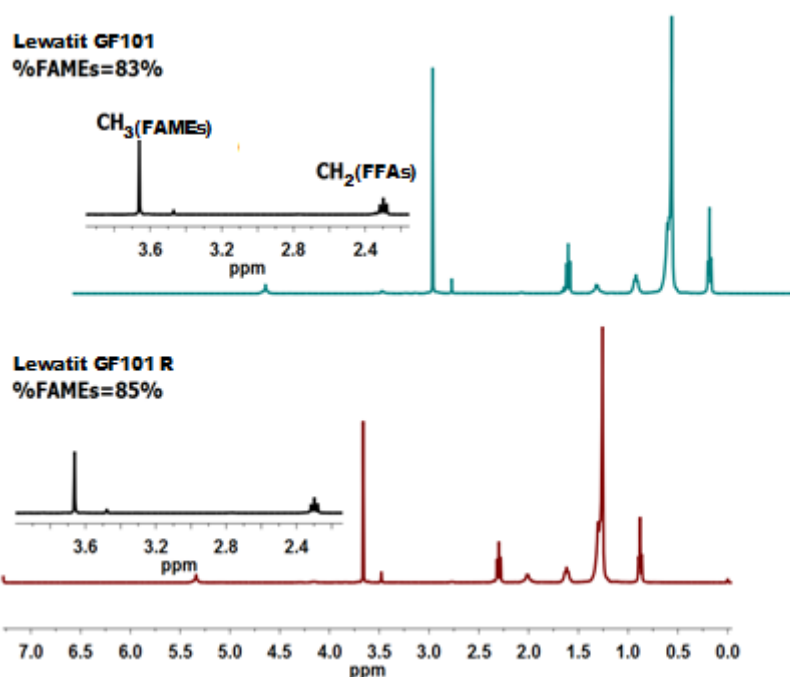


Figura 31 - Espectros de RMN de ¹H obtidos após a reações de esterificação da amostra IB2 catalisada pela Resina Lewatit® GF101.

Foi efetuado um novo ciclo catalítico usando o mesmo catalisador após recuperação e lavagem do catalisador com metanol. O bom desempenho catalítico demonstrado pela Lewatit® GF101 no primeiro ciclo manteve-se no segundo ciclo com uma conversão em FAMES de 85%; também a conversão de TGs foi idêntica, sendo a percentagem restante de 4%. Posteriormente, fez-se a análise à Fulcat® 22B como catalisador reação de esterificação da amostra IB2; os espectros de RMN de ¹H obtidos estão representados na Figura 32.

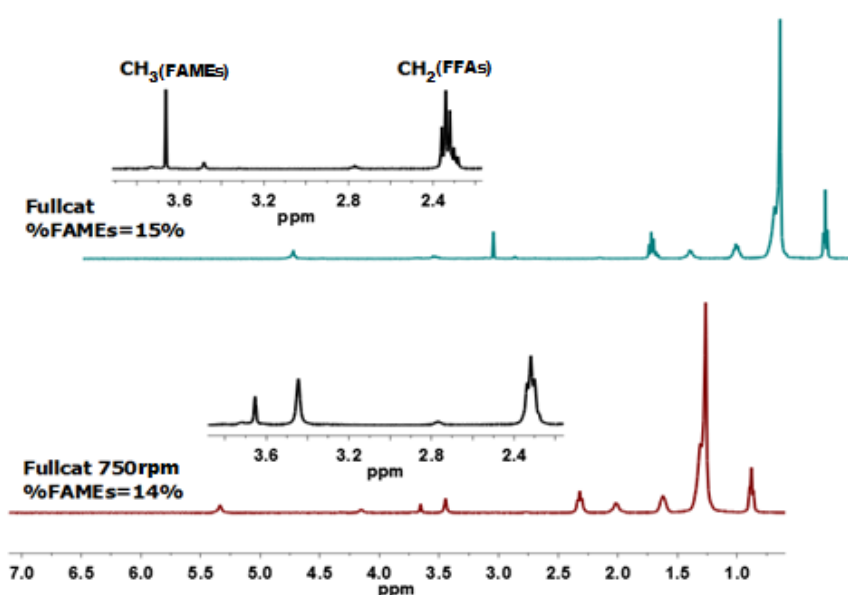


Figura 32 - Espectro de RMN de ¹H obtido após a esterificação da amostra IB2 catalisada pela Fulcat® 22b.

O desempenho do catalisador ficou muito aquém do esperado, convertendo apenas 15% dos FFAs em FAMES. Este valor é bastante inferior ao obtido para a esterificação da mesma amostra com a Lewatit® GF 101. Os TGs restantes ficaram em 14,6%, indicando uma conversão de TGs superior à conversão de FFAs em FAMES. Para avaliar o efeito da dispersão da Fulcat®22B no meio reacional no baixo desempenho da mesma fez-se a reação aumentando a velocidade de agitação, a percentagem de metanol utilizado (250mL) e o tempo da reação (3 horas). Mais uma vez a conversão foi baixa, ficando-se pelos 14% de substrato convertido. Esta variação de condições em conjunto não originou qualquer efeito na conversão da amostra IB2 em FAMES. Após os testes catalíticos com os catalisadores comerciais, procedeu-se aos testes com os catalisadores preparados no decorrer deste trabalho, e os resultados estão resumidos na Tabela 14.

Tabela 14 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB2 com os catalisadores preparados.

Catalisador	Conversão	
	% FAMES ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
ATQ1	15	100
ATQ1 ^c	17	-
BTQ5	13	79
CTQ3	28	89

Condições de reação: 500 rpm, 2h, 120°C, V-CH₃OH:200mL, %cat:10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c reciclagem.

Tal como com a amostra IB1, o primeiro catalisador a ser testado foi o catalisador ATQ1. O espectro de RMN de ¹H obtido para o produto final é mostrado na Figura 33.

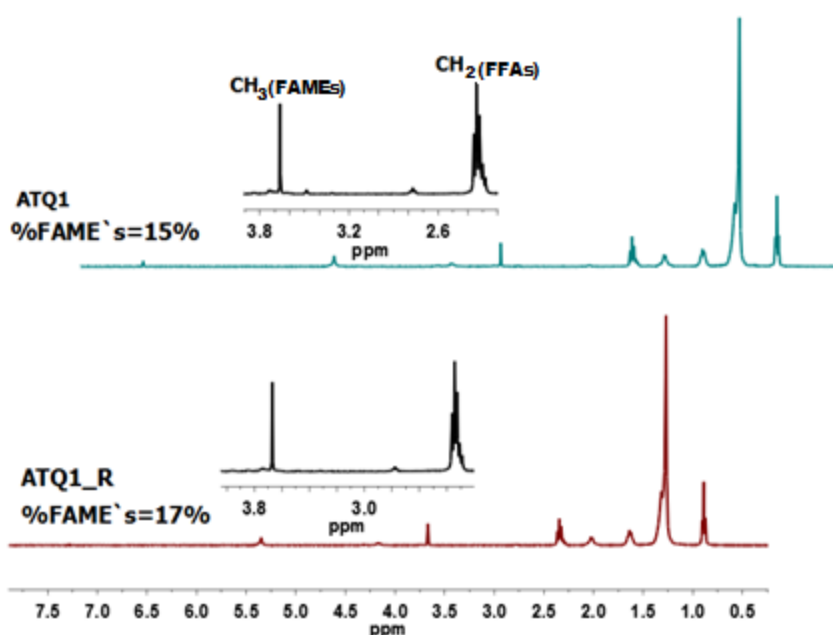


Figura 33 - Espectros de RMN de ¹H obtidos após a esterificação da amostra IB2 com o catalisador ATQ1.

Através da integração dos picos dos sinais característicos a $\delta = 2,34$ ppm, ($-\text{CH}_2-\text{O}$) e do pico a $\delta = 3,65$ ppm, relativo aos prótons do éster metílico ($-\text{OCH}_3$), verificou-se que a conversão de substrato ficou-se pelos 15%, um valor abaixo do que seria de esperar mas próximo dos valores obtidos para a Fulcat[®]22B, para as mesmas condições reacionais. A percentagem de TGs restante na amostra foi de 16%, estando de acordo com os resultados anteriores. O catalisador BTQ5, também testado na reação de esterificação de IB2 foi o catalisador com menor atividade catalítica, no entanto muito próxima de ATQ1. Os espectros de RMN de ^1H obtidos para as reações de esterificação da amostra IB2 com este catalisador apresentam-se na Figura 34.

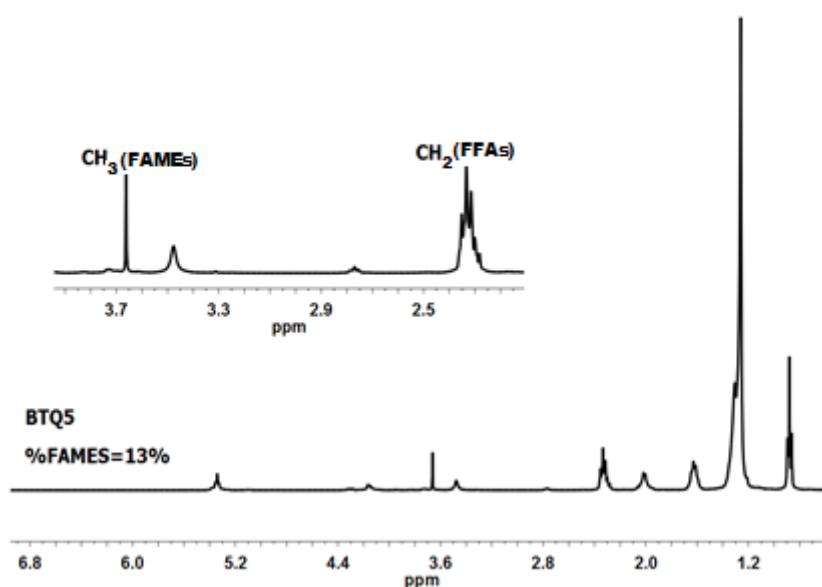


Figura 34 - Espectro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB2 com o catalisador BTQ5.

Como é visível pela integração dos picos obtidos, a conversão de substrato foi de 13%, um valor na mesma ordem dos resultados obtidos para os catalisadores anteriores. A conversão de TGs é semelhante aos valores anteriores, com 12%.

O último catalisador a ser testado na esterificação da amostra de resíduos IB2 foi o catalisador CTQ3, com uma atividade catalítica relativamente baixa mas superior aos catalisadores ATQ1 e BTQ5. O espectro de RMN de ^1H obtido para a reação de esterificação da amostra IB2 com este catalisador apresenta-se na Figura 35. A percentagem de TGs ficou em 28%, valor que é superior aos restantes catalisadores.

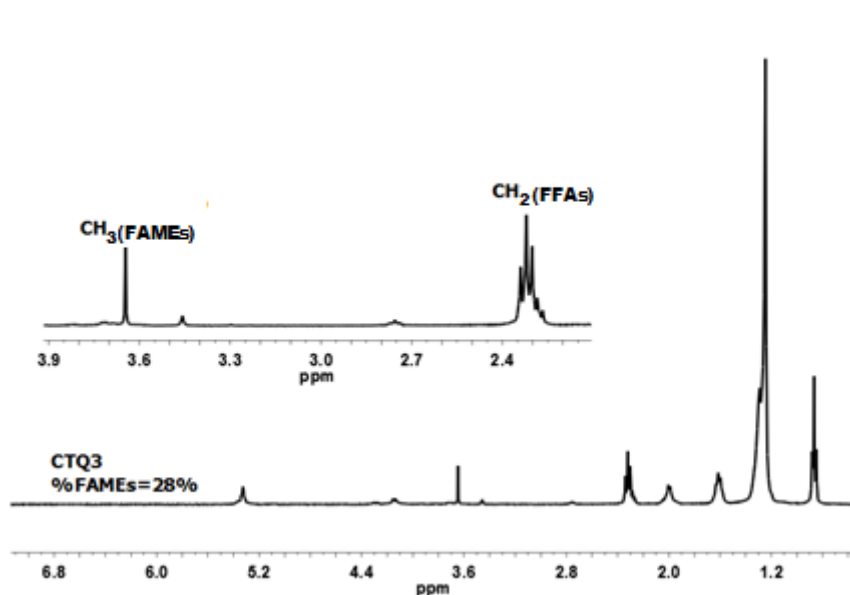


Figura 35 - Espectro de RMN de ^1H obtido para a esterificação da amostra IB2 com o catalisador CTQ3.

No futuro serão necessários mais testes com este catalisador e com esta amostra, de modo a avaliar a influência de alguns parâmetros variáveis: quantidade de solvente, a velocidade de agitação e quantidade de catalisador utilizado.

Com os resultados obtidos para as reações de esterificação da amostra IB2 verificou-se que a composição desta amostra - percentagem de triglicéridos inferior e uma quantidade de ácido linoleico superior - não teve o efeito esperado na atividade dos catalisadores, verificando-se que os valores de conversão obtidos para esta amostra foram geralmente inferiores aos obtidos para a amostra IB1 e muito inferiores aos obtidos para o ácido oleico. Como já foi referido, todos os catalisadores converteram a mesma ordem de TGs, convertendo menos de metade da quantidade inicial no caso da amostra IB2.

4.2.3. Amostra IB3

A última das amostras analisadas foi a amostra IB3 e tal como nas amostras anteriores, os primeiros catalisadores a serem testados foram os comerciais, e os resultados obtidos estão resumidos na Tabela 15.

Tabela 15 - Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB3 com a Resina Lewatit® GF101 e a Fulcat® 22b.

Catalisador	Conversão	
	% FAMES ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
Lewatit® GF 101	82	67
Lewatit® GF 101 ^c	84	-
Fulcat® 22B	21	85
Fulcat® 22B ^d	82	-

Condições de reação: 500 rpm, , 2h, 120°C, V-CH₃OH: 200mL, %cat: 10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c Reciclagem; ^d 750 rpm.

A resina Lewatit® GF 101 apresenta uma vez mais, e tal como na amostra IB2, um bom desempenho cataítico na reação de esterificação da amostra IB3. Os espectros obtidos estão representados na Figura 36.

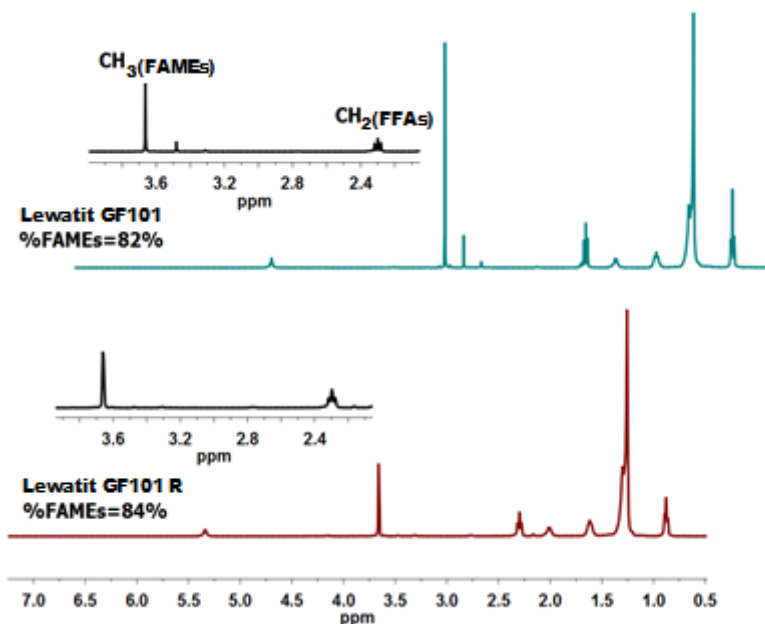


Figura 36 - Espectros de RMN de ¹H obtidos após esterificação da amostra IB3 catalisada pela Resina Lewatit® GF101.

Tal como realizado com a amostra IB2, procedeu-se à recuperação e reutilização do catalisador após lavagem com metanol, de modo a ser determinado o seu desempenho após reciclagem. O resultado obtido no segundo ciclo catalítico da reação com a resina Lewatit® GF101 foi de 84% de conversão demonstrando a eficiência da resina Lewatit® GF101 na conversão da amostra IB3 sem perda de atividade no segundo ciclo catalítico. As percentagens de TGs restantes foram baixas, 4,5% na primeira reação e 5% na segunda, indicando que para a amostra IB3 a Lewatit® GF101 consegue converter grande parte dos TGs.

Posteriormente foi testada a Fulcat®22B, e os respetivos espectros de RMN de ¹H obtidos para a reação de esterificação da amostra IB3 estão apresentados na Figura 37.

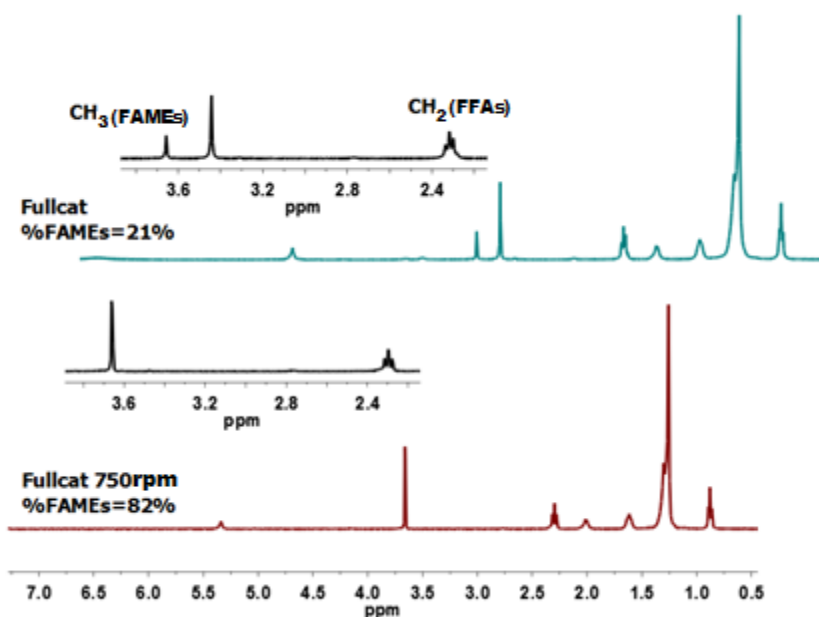


Figura 37 - Espectro de RMN de ^1H obtido após a esterificação da amostra IB3 catalisada pela Fullcat® 22b.

O valor de conversão de substrato para a primeira reação não foi superior a 21%, indicando uma vez mais uma baixa atividade catalítica deste catalisador comercial na conversão das amostras de resíduos em FAMES. Como já foi referido, este catalisador requer cuidados especiais de modo a garantir uma dispersão eficiente no meio reacional, e por isso foi repetida a reação, desta vez durante 3 horas, com a agitação mecânica de 750 rpm e uma quantidade superior de metanol (250 mL).

Na segunda reação catalisada pela Fulcat® 22B a conversão de amostra em FAMES foi de 82%, indicando que no caso a dispersão é importante para o desempenho positivo do catalisador. A conversão de TGs também não foi tão elevada, restando 11% em ambas as amostras.

Uma vez mais, após os testes catalíticos com os catalisadores comerciais, procedeu-se às reações de esterificação com os catalisadores preparados durante a execução do trabalho experimental. Uma vez mais começou-se por avaliar o desempenho catalítico do catalisador ATQ1; os resultados estão resumidos na Tabela 16.

Tabela 16- Resultados obtidos para a esterificação da amostra IB3 com os catalisadores preparados.

Catalisador	Conversão	
	% FAMES ^a	% éster metílico do ácido oleico ^b
ATQ1	92	100
ATQ1 ^c	82	-
ATQ1 ^d	80	-
BTQ5	8	79
CTQ3	10	89

Condições de reação: 500 rpm, 2h, 120°C, V-CH₃OH: 200mL, %cat: 10%(m/m); ^a resultados às 2h de reação; ^b resultados às 6h de reação; ^c reciclagem; ^d Reciclagem 2.

Tal como observado com o catalisador comercial Fulcat[®]22B, o catalisador ATQ1 mostrou um excelente desempenho catalítico na reação de esterificação da amostra IB3. Os espectros de RMN de ¹H obtidos para esta reação, Figura 38, corroboram os resultados apresentados na Tabela e através da integração dos picos presentes no espectro e caraterísticos da formação de ésteres metílicos, calculou-se a conversão de substrato em FAMES e obteve-se um valor de 92%, sendo este até agora o valor de conversão mais elevado obtido quer com os catalisadores comerciais quer com os catalisadores preparados neste trabalho. É ainda importante salientar que estes resultados foram obtidos usando as condições experimentais *standard*, realçando ainda mais a eficiência deste catalisador, comparativamente à Fulcat[®]22B. Também os triglicéridos foram praticamente todos convertidos, restando apenas 2,6% dos triglicéridos iniciais, que eram 25%.

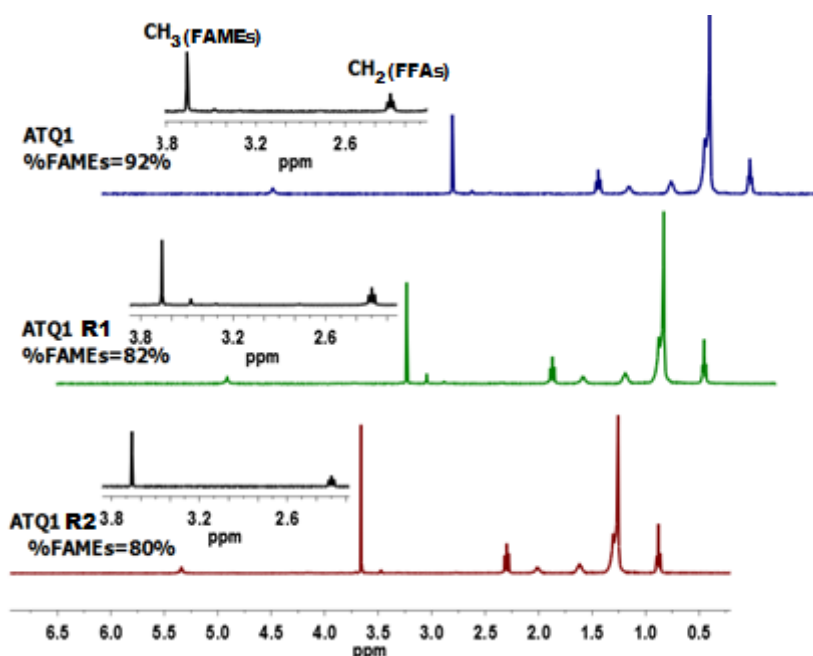


Figura 38 - Espectro de RMN de ¹H obtido após a esterificação da amostra IB3 com o catalisador ATQ1.

Uma vez que se observou uma excelente conversão de amostra em FAMES procedeu-se à recuperação e reutilização do catalisador. Efetuaram-se dois ciclos catalíticos com conversões de 82% e 80% respetivamente, indicando uma ligeira perda de atividade catalítica, mas mantendo um bom desempenho catalítico com acima dos 80 % no terceiro ciclo catalítico.

Posteriormente, testou-se o desempenho catalítico do catalisador BTQ5 e CTQ3 na reação de esterificação da amostra IB3, Tabela 16. Os espectros de RMN de ¹H obtidos para estas reações estão representados nas Figuras 39 e 40 e permitiram determinar a conversão em FAMES, sendo de 8% para o catalisador BTQ5 e de 10% para o CTQ3. Os resultados obtidos são muito baixos e estão muito aquém do que se

esperaria, uma vez que com a amostra IB3 se obtiveram conversões em FAMEs muito superiores às obtidas para as restantes amostras IB1 e IB2. Também a conversão de TGs ficou aquém do esperado, com 10% e 8% restantes para BTQ5 e a CTQ3 respetivamente.

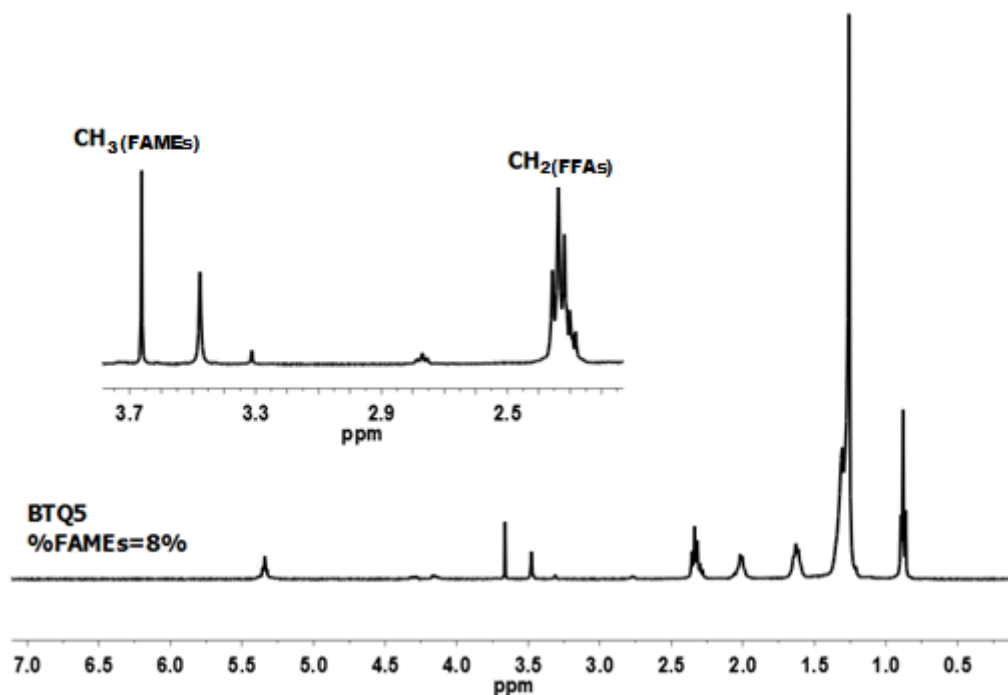


Figura 39 - Espectro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB3 com o catalisador BTQ5.

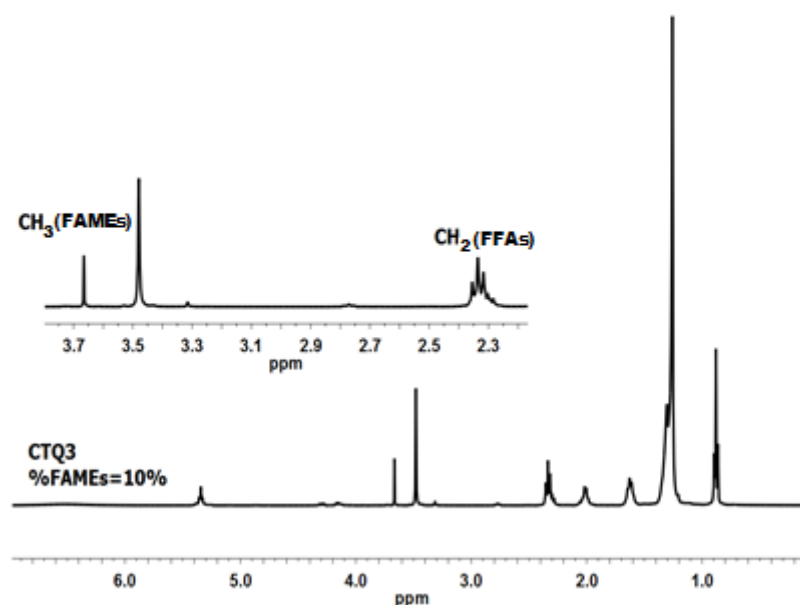


Figura 40 - Espectro de RMN de ^1H obtido após esterificação da amostra IB3 com o catalisador CTQ3.

4.3. Efeito da composição das amostras

Após a realização de todas reações de esterificação das amostras, procedeu-se à análise dos resultados obtidos, bem como à análise do efeito da composição química dos resíduos no desempenho de todos os catalisadores. Na Tabela 17 estão resumidos os valores das quantidades de triglicéridos, bem como as percentagens relativas de ácidos gordos saturados e insaturados em cada resíduo.

Tabela 17 - Percentagens de triglicéridos, FFAs saturados e FFAs insaturados em cada resíduo.

Amostra	%TG	%FFAs saturados	%FFAs insaturados	%C14:0	%C16:0	%C18:0	%C18:1	%C18:2
IB1	42	53,9	46,1	5,8	2,9	45,2	25,9	20,2
IB2	20	58,3	41,6	15,5	6,4	36,4	12,9	28,7
IB3	25	59,0	40,9	10,9	4,7	43,4	4,6	36,3

Pela análise da Tabela 17 é possível observar uma variabilidade de percentagens de ácidos gordos livres nas amostras analisadas, sendo a IB1 que apresenta uma maior quantidade de ácido palmítico e oleico, e uma percentagem relativa de ácidos gordos livres insaturados de 45,9% contra os 53,9% de ácidos gordos saturados. Observa-se ainda que a percentagem de triglicéridos é superior (42%) quando comparado com as outras duas amostras. No que diz respeito à amostra IB2, observam-se diferenças significativas com a diminuição das percentagens de ácido palmítico e oleico e um aumento das percentagens de ácido mirístico para 15,5% e de linoleico para 28,7%. A amostra IB3 apesar de apresentar uma percentagem mais elevada de ácido palmítico assemelhando-se à amostra IB1, apresentando uma percentagem de triglicéridos mais baixa, semelhante à amostra IB2. Estas diferenças de composição química e grau de insaturação podem afetar o aspeto físico das amostras e como se pode ver pelas fotografias apresentadas na Figura 41 o aspeto físico da amostra IB1 é diferente das restantes amostras IB2 e IB3 (Figura 41 a) e textura desta amostra pode estar relacionada com a sua constituição em ácidos gordos, e com o ponto de fusão dos mesmos, bem como com a quantidade relativa de ácidos gordos saturados em relação ao número de ácidos gordos insaturados. Apesar de não ser notório na Figura 41 a, b e c, a amostra IB2 é mais viscosa, sendo mais fácil de manusear à temperatura ambiente. Geralmente os ácidos gordos saturados são sólidos à temperatura ambiente, ao contrário dos ácidos gordos insaturados, normalmente líquidos, ou viscosos



a) Amostra IB1

b) Amostra IB2

c) Amostra IB3

Figura 41 - Aspecto físico das amostra IB1, IB2 e IB3.

A amostra IB2 apresenta um aspeto ligeiramente diferente da amostra IB1, como é possível observar na Figura 41 b. Comparando com a amostra IB1, a amostra IB2 é mais sólida, podendo estar relacionado com uma maior presença de ácidos gordos insaturados. A amostra IB3 apresenta um aspeto físico semelhante à amostra IB1 mas com uma tonalidade mais clara, atribuída à menor percentagem de ácido oleico (Figura 41 c).

Confirmou-se que realmente a amostra IB1 apresenta uma quantidade muito superior de triglicéridos, bem como uma quantidade relativamente elevada de ácido palmítico. No entanto, a quantidade total de ácidos gordos saturados é inferior na amostra IB1, verificando-se que a textura da amostra é mais influenciada pela quantidade de triglicéridos presentes na amostra. Assim, comprovou-se que a maior viscosidade das amostra IB2 e IB3 se deve à quantidade inferior de triglicéridos e não à quantidade de FFAs saturados.

Pela sua comparação com os espectros de RMN de ^1H obtidos para as amostras anteriores verificou-se mais uma vez que apesar da constituição das amostras ser muito semelhante, a amostra IB3 apresenta uma quantidade menor de triglicéridos do que a amostra IB1, com a amostra IB3 a conter uma percentagem de triglicéridos de 25%. Esta quantidade está também de acordo com a textura e aparência da amostras, verificando-se mais uma vez que a amostra IB3 está entre as duas amostras anteriores em termos da quantidade de ácidos gordos saturados, e de triglicéridos.

Como já tinha sido referido anteriormente, a amostra IB1 apresenta uma percentagem de triglicéridos superior às restantes amostras, e pode também influenciar as propriedades físicas da amostra. Relativamente à percentagem de FFAs saturados e insaturados, verificou-se que não existe qualquer correlação com o aspeto físico da amostra, notando-se que a amostra IB1 é a amostra com menor percentagem de FFAs saturados. As diferenças entre as quantidades de FFAs saturados e insaturados nas

amostras não são suficientes para explicar as diferenças de desempenho nos catalisadores. No entanto, a percentagem relativa dos diferentes ácidos gordos e a percentagem de triglicéridos interfere no aspeto físico da amostra e pode também interferir na eficiência do catalisador.

De seguida são apresentados os desempenhos dos catalisadores utilizados, analisando a sua relação com a composição das amostras, começando pelos catalisadores comerciais. Estas análises são feitas na sua maioria para as reações de esterificação realizadas nas condições standard.

4.3.1. Lewatit® GF 101 e Fullcat® 22b

A Figura 42 mostra os resultados obtidos pela resina Lewatit® GF 101, relacionando com a quantidade de triglicéridos nas diferentes amostras.

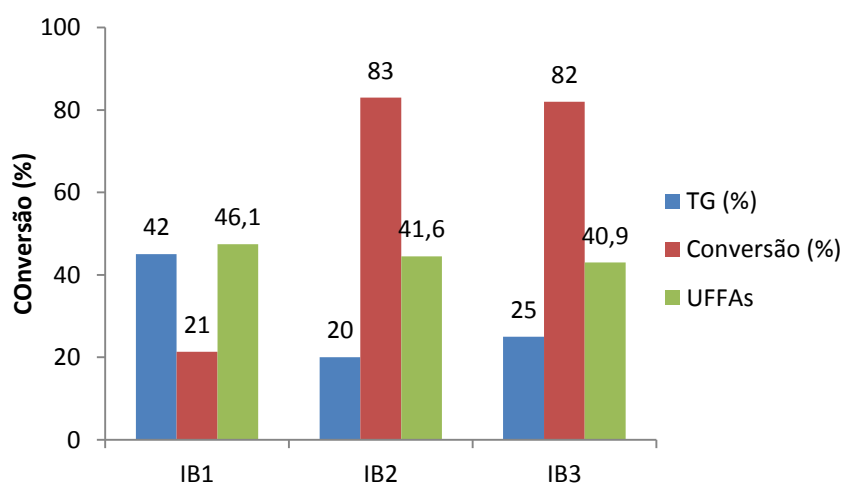


Figura 42 - Relação entre a %TG nas amostras e o desempenho catalítico da resina Lewatit® GF 101.

Verifica-se que o melhor desempenho catalítico, 83%, foi obtido para a amostra IB2, que apresenta uma menor percentagem de triglicéridos, 20%, enquanto o pior desempenho foi obtido para a amostra IB1, a amostra que contém uma maior percentagem de triglicéridos.

Nota-se ainda que existe uma correlação entre a quantidade de triglicéridos na amostra e o desempenho da resina Lewatit® GF 101, sendo mais ativa em amostras pobres em triglicéridos. Relativamente à percentagem de FFAs, não se verifica nenhuma relação destes com o desempenho da amostra.

Foi feita a mesma análise para a Fullcat® 22b, onde se verificou uma relação entre a quantidade de triglicéridos na amostra, embora neste caso o melhor desempenho

tenha acontecido para amostra com maior percentagem de triglicéridos, como é possível observar na Figura 43. Verifica-se no entanto, que o desempenho da Fullcat® 22b foi baixo para todas as amostras, quando utilizada nas condições iniciais de reação.

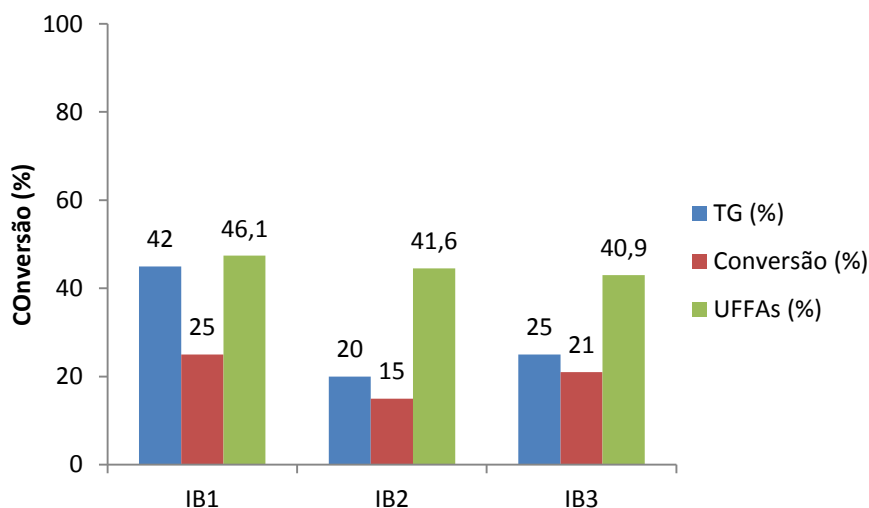


Figura 43 - Relação entre a %TG e o desempenho da Fullcat® 22b.

Mais uma vez não foi possível estabelecer uma relação entre os valores de conversão de FFAs em FAMES e a quantidade relativa de ácidos gordos saturados e insaturados. Quando é feita a comparação entre o desempenho da resina Lewatit® GF101 e a Fullcat® 22b, na Figura 44, verifica-se que o desempenho de ambos os catalisadores foi realmente inverso, ou seja, a resina Lewatit® GF101 apresentou o melhor desempenho onde a Fullcat® 22b apresentou o melhor desempenho, e vice versa. No entanto, verifica-se que a Fullcat® 22b não apresentou um bom desempenho em nenhuma das amostras, podendo as diferenças de conversão observadas não ser realmente significativas; na Figura 44 apresenta-se a comparação do desempenho dos dois catalisadores.

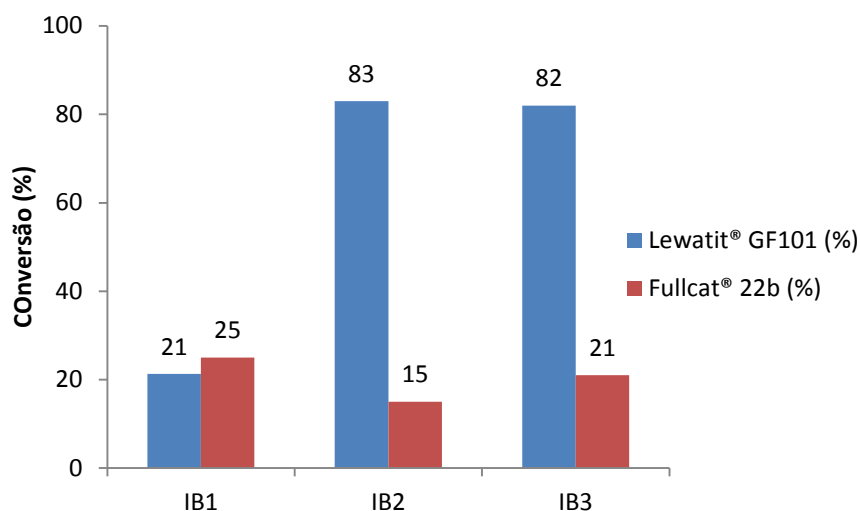


Figura 44 - Comparação do desempenho dos catalisadores comerciais para cada amostra.

Confirma-se que na resina Lewatit® GF 101, a quantidade de triglicéridos influencia o desempenho dos mesmos, e que no geral o desempenho da resina Lewatit® GF101 foi superior ao da Fullcat® 22b. Como já foi mostrado nos capítulos anteriores, a Fullcat® 22b foi ainda testada com melhores condições de agitação; no entanto apenas na amostra IB3 essas condições tiveram o efeito desejado, no entanto com 82% a atividade foi idêntica à da resina Lewatit® GF101.

4.3.2. Catalisadores preparados

O primeiro catalisador a ser analisado é o catalisador ATQ1, na Figura 45, e foi avaliada a correlação entre o desempenho do catalisador e a quantidade de TG nas amostras e ácidos gordos insaturados na amostra.

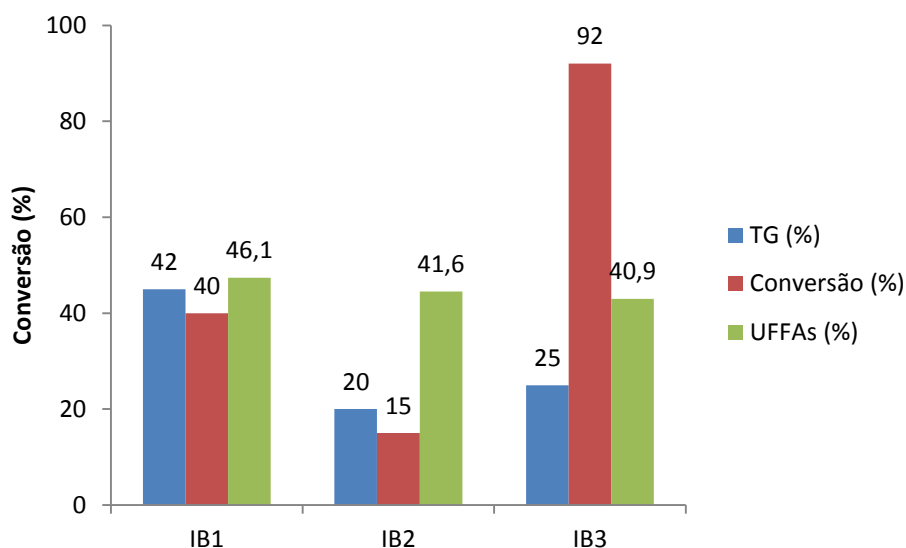


Figura 45 - Relação entre a %TG e %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador ATQ1.

Analisando os resultados obtidos não se encontra nenhuma relação entre a quantidade de TGs na amostra e o desempenho do catalisador ATQ1, o que leva a concluir que o desempenho deste catalisador foi independente da presença de triglicerídeos na amostra. Como já foi referido a quantidade de FFAs saturados e insaturados nas amostras não apresenta diferenças que justifiquem uma diferença tão pronunciada de desempenho.

Os resultados obtidos para o catalisador BTQ5 estão resumidos na Figura 46. Verifica-se que este catalisador não obteve um desempenho satisfatório para nenhuma das amostras, apresentando no entanto maior atividade catalítica para a amostra IB1, que apresenta uma %TG de 42%.

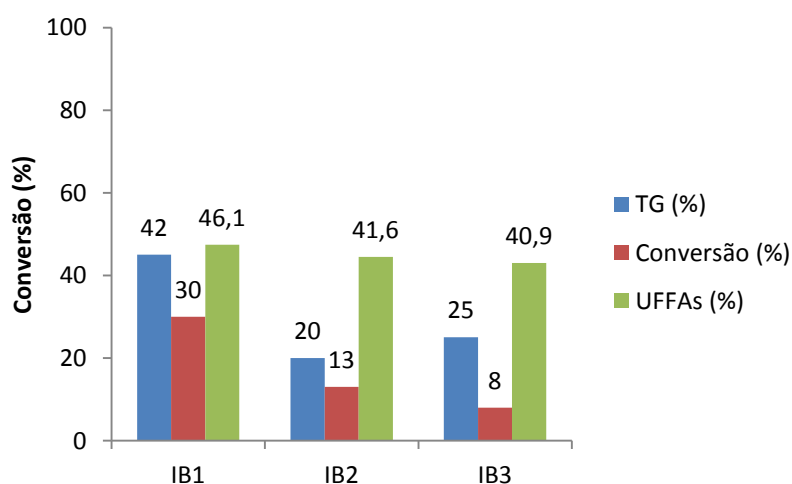


Figura 46 - Relação entre a %TG e a %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador BTQ5.

Os resultados obtidos com o catalisador CTQ3, estão demonstrados na Figura 47. Este catalisador mais uma vez não teve um desempenho satisfatório, apresentando também maior atividade na amostra IB1, com uma conversão de apenas 28% de FFAs em FAMES.

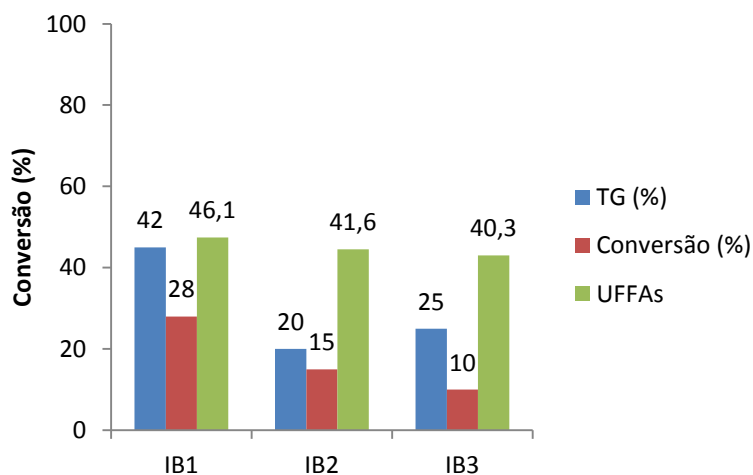


Figura 47 - Relação entre a %TG e a %UFFAs e a conversão de substrato para o catalisador CTQ3.

Foi feita ainda uma comparação do desempenho dos catalisadores preparados no decorrer deste trabalho, Figura 48.

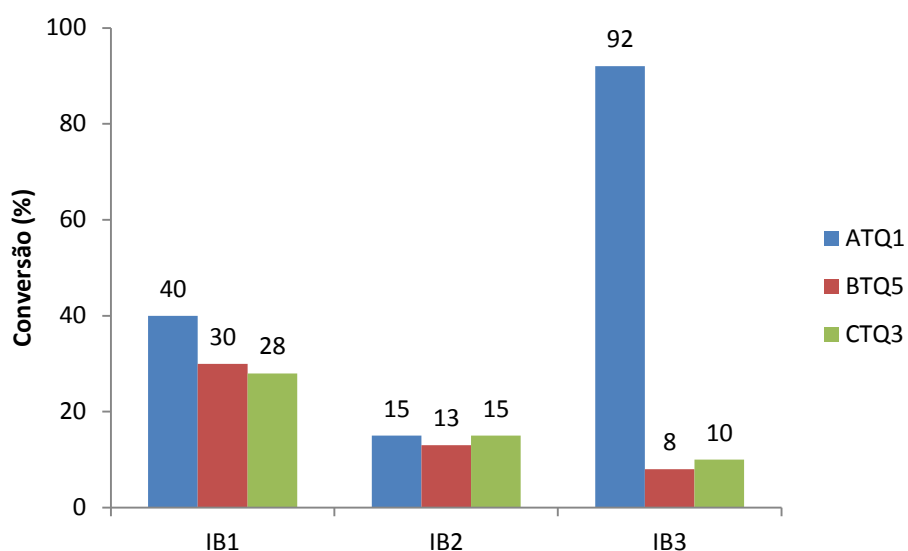


Figura 48 - Comparação do desempenho dos catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 para cada amostra.

Pela análise da Figura 48 verifica-se que a atividade catalítica do catalisador ATQ1 é superior aos restantes catalisadores preparados, e que é também o catalisador com

menor relação entre os seus resultados e a composição da amostra. Verifica-se ainda que a amostra IB2 é a amostra para a qual os resultados foram menos satisfatórios. Esta amostra é a amostra com a percentagem mais baixa de TG, apesar de esse fator por si só não explicar os resultados, por a amostra IB3 apresenta uma quantidade próxima de TG na sua composição. Como já foi referido anteriormente, a diferença nas quantidades de FFAs saturados e insaturados nas amostras não é realmente significativa, mesmo assim não é possível encontrar uma correlação entre esse parâmetro e os resultados obtidos, especialmente para o catalisador ATQ1. Para os restantes catalisadores existe uma correlação entre os resultados a percentagem de FFAs insaturados na amostra, mas não originou grandes diferenças de desempenho, sendo este geralmente baixo.

4.4. Conclusões

Os catalisadores que demonstraram melhores desempenhos na reação de esterificação do ácido oleico e palmítico (capítulo 3), foram testados nas amostras de sludge palm oil, IB1, IB2 e IB3. Estas amostras têm uma composição variável, podendo conter vários ácidos gordos, de onde se destacam os ácidos palmítico e oleico em maior quantidade. Verificou-se que a quantidade de triglicéridos e FFAs na amostra não apresentou uma influência direta no desempenho dos catalisadores, e concluiu-se que mais uma vez o catalisador ATQ1 apresentou um desempenho superior aos restantes catalisadores. Todos os catalisadores converteram alguma quantidade de TGs das amostras, nunca chegando no entanto a converter a totalidade dos mesmos. Verificou-se também que geralmente um aumento da agitação do reator não se traduziu num aumento da conversão de FFAs em FAMES, mas que por outro lado, um aumento da quantidade de catalisador utilizado aumentou o valor de FFAs convertidos. No futuro são necessários mais testes a estes catalisadores, com mais amostras de composição variável, de modo a ser possível determinar os parâmetros mais importantes para se atingirem valores elevados de conversão de substrato e posteriormente fazer uma otimização dos processos.

5. Considerações finais e trabalho futuro

O objectivo da presente Tese foi o desenvolvimento de catalisadores ácidos heterogéneos eficientes para as reacções de esterificação de ácidos gordos livres, geralmente presentes em alguns óleos vegetais e resíduos para a produção de biodiesel. Os catalisadores deveriam apresentar como características principais uma percentagem de conversão superior a 80%, uma boa capacidade de reutilização, baixo custo e ser de baixa toxicidade.

Assim, utilizaram-se como matéria prima para a produção dos catalisadores, materiais de baixa toxicidade, baixo preço e de origem natural. Foram realizados vários tipo de tratamentos químicos aos materiais originais de modo a introduzirem grupos funcionais ácidos para poderem ser usados como catalisadores nas reacções de esterificação de ácidos gordos. Os tratamentos realizados teriam igualmente de obedecer a certos requisitos que incluíram serem de baixo custo, incluindo baixos custos energéticos.

Todos os catalisadores preparados foram testados na reacção de esterificação de amostras comerciais - ácido oleico e do ácido palmítico – que são os ácidos presentes em resíduos das indústrias de processamento de óleo de palma. Após a realização das reacções de esterificação verificou-se que vários catalisadores obtiveram bons resultados no ácido oleico, tendo sido escolhidos os catalisadores ATQ1, BTQ5 e CTQ3 para as reacções de esterificação do ácido palmítico. Estes catalisadores originaram resultados menos satisfatórios na esterificação do ácido palmítico, o que pode ser explicado pela viscosidade elevada deste ácido, que dificulta os processos de transferência de massa. Serão necessários mais testes futuros de modo a otimizar o desempenho dos catalisadores na esterificação de ácidos gordos saturados, com pontos de fusão mais elevados.

Nas reacções de esterificação de SPO os novos catalisadores obtiveram um desempenho inferior aos obtidos nas esterificações dos ácidos gordos puros, com exceção do catalisador ATQ1, que obteve um desempenho superior aos catalisadores comerciais também utilizados - Lewatit® GF 101 e Fulcat® 22B - em quase todos os resíduos, atingindo 92% de conversão para IB3, com capacidade de reutilização. Os restantes resultados, mais baixos, podem ser explicados em parte pela composição

das amostras, mais complexa, com uma quantidade relativamente elevada de triglicéridos e com vários ácidos gordos na sua composição, incluindo ácidos gordos saturados.

Embora tenha sido possível preparar um catalisador ácido heterogéneo eficiente nas reacções de estrificação de resíduos ricos em FFAs sem tratamento prévio dos resíduos e com elevado potencial de aplicação industrial, ainda existem alguns pontos que merecem trabalho adicional, tal como otimizar o desempenho dos catalisadores principalmente para amostras que contenham uma quantidade elevada de ácidos gordos saturados ou triglicéridos. Essa otimização pode passar por um aumento da acidez dos catalisadores (maior número de locais activos) e melhorar o contacto entre o substrato e o catalisador.

Bibliografia

1. (a) Atabani, A. E.; Silitonga, A. S.; Badruddin, I. A.; Mahlia, T. M. I.; Masjuki, H. H.; Mekhilef, S., A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (4), 2070-2093; (b) <http://news.thomasnet.com>, acessada a 24 de Setembro de 2014.
2. Demirbas, A., Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy* **2007**, *35* (9), 4661-4670.
3. <http://www.industrytap.com>, acessada a 24 de setembro de 2014.
4. Caspeta, L.; Buijs, N. A. A.; Nielsen, J., The role of biofuels in the future energy supply. *Energy & Environmental Science* **2013**, *6* (4), 1077-1082.
5. Hunt, J. M.; Philp, R. P.; Kvenvolden, K. A., Early developments in petroleum geochemistry. *Organic Geochemistry* **2002**, *33* (9), 1025-1052.
6. Gaffney, J. S.; Marley, N. A., The impacts of combustion emissions on air quality and climate - From coal to biofuels and beyond. *Atmospheric Environment* **2009**, *43* (1), 23-36.
7. Frumkin, H.; Hess, J.; Vindigni, S., Energy and Public Health: The Challenge of Peak Petroleum. *Public Health Rep.* **2009**, *124* (1), 5-19.
8. Chhetri, A. B.; Watts, K. C.; Islam, M. R., Waste Cooking Oil as an Alternate Feedstock for Biodiesel Production. *Energies* **2008**, *1* (1), 3-18.
9. <http://instituteeforenergyresearch.org>, acessada a 24 de setembro de 2014.
10. Wilhelm, S. M.; Bloom, N., Mercury in petroleum. *Fuel Processing Technology* **2000**, *63* (1), 1-27.
11. <http://www.biodieselmagazine.com>, acessada a 24 de setembro de 2014.
12. (a) Fu, X.; Li, D.; Chen, J.; Zhang, Y.; Huang, W.; Zhu, Y.; Yang, J.; Zhang, C., A microalgae residue based carbon solid acid catalyst for biodiesel production. *Bioresource Technology* **2013**, *146*, 767-770; (b) You, Y.-D.; Shie, J.-L.; Chang, C.-Y.; Huang, S.-H.; Pai, C.-Y.; Yu, Y.-H.; Chang, C. H., Economic cost analysis of biodiesel production: Case in soybean oil. *Energy & Fuels* **2008**, *22* (1), 182-189.

13. (a) Kumar, G.; Kumar, D.; Johari, R., Time reducing process for biofuel production from non edible oil assisted by ultrasonication. *Ultrasonics Sonochemistry* **2014**, 21 (5), 1618-1623; (b) El-Gendy, N. S.; Deriase, S. F.; Osman, D. I., The Optimization of Bio-diesel Production from Waste Frying Oil Using Response Surface Methodology and the Investigation of Correlations for Changes in Basic Properties of Bio-petro-diesel Blends. *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects* **2014**, 36 (5), 457-470.
14. Mythili, R.; Venkatachalam, P.; Subramanian, P.; Uma, D., Production characterization and efficiency of biodiesel: a review. *International Journal of Energy Research* **2014**, 38 (10), 1233-1259.
15. Chabrelié, D. L. M.-F., New biofuel production technologies: overview of these expanding sectors and the challenges facing them. *Energies nouvelles* 2011.
16. Lee, S. Y.; Hubbe, M. A.; Saka, S., *PROSPECTS FOR BIODIESEL AS A BYPRODUCT OF WOOD PULPING – A REVIEW*. 2007; Vol. 1.
17. Knothe, G.; Steidley, K. R., A comparison of used cooking oils: A very heterogeneous feedstock for biodiesel. *Bioresource Technology* **2009**, 100 (23), 5796-5801.
18. Khan, M. A. M. A.; Sultana, M. Z. S., Biodiesel from Non Edible Oil Seeds: a Renewable Source of Bioenergy.
19. www.dieselduck.net, acedida a 24 de setembro de 2014.
20. Cardoso, A. L.; Gonzaga Neves, S. C.; da Silva, M. J., Esterification of Oleic Acid for Biodiesel Production Catalyzed by SnCl₂: A Kinetic Investigation. *Energies* **2008**, 1 (2), 79-92.
21. <http://www.intechopen.com>, acedido a 23 de setembro de 2014.
22. Lee, D.-W.; Park, Y.-M.; Lee, K.-Y., Heterogeneous Base Catalysts for Transesterification in Biodiesel Synthesis. *Catalysis Surveys from Asia* **2009**, 13 (2), 63-77.
23. Kaur, M.; Ali, A., Ethanolysis of waste cottonseed oil over lithium impregnated calcium oxide: Kinetics and reusability studies. *Renewable Energy* **2014**, 63 (0), 272-279.
24. Zhao, L.; Qiu, Z.; Stagg-Williams, S. M., Transesterification of canola oil catalyzed by nanopowder calcium oxide. *Fuel Processing Technology* **2013**, 114 (0), 154-162.
25. Thiruvengadaravi, K. V.; Nandagopal, J.; Baskaralingam, P.; Sathya Selva Bala, V.; Sivanesan, S., Acid-catalyzed esterification of karanja (*Pongamia pinnata*) oil with high free fatty acids for biodiesel production. *Fuel* **2012**, 98 (0), 1-4.
26. Aranda, D. A. G.; Santos, R. T. P.; Tapanes, N. C. O.; Ramos, A. L. D.; Antunes, O. A. C., Acid-catalyzed homogeneous esterification reaction for biodiesel production from palm fatty acids. *Catalysis Letters* **2008**, 122 (1-2), 20-25.

27. Baroi, C.; Mahto, S.; Niu, C.; Dalai, A. K., Biofuel production from green seed canola oil using zeolites. *Applied Catalysis A: General* **2014**, 469 (0), 18-32.
28. Su, F.; Guo, Y., Advancements in solid acid catalysts for biodiesel production. *Green Chemistry* **2014**, 16 (6), 2934-2957.
29. Lam, M. K.; Lee, M. T.; Mohamed, A. R., Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances* **2010**, 28 (4), 500-518.
30. (a) Peng, B.-X.; Shu, Q.; Wang, J.-F.; Wang, G.-R.; Wang, D.-Z.; Han, M.-H., Biodiesel production from waste oil feedstocks by solid acid catalysis. *Process Safety and Environmental Protection* **2008**, 86 (6), 441-447; (b) Jitputti, J.; Kitiyanan, B.; Rangsunvigit, P.; Bunyakiat, K.; Attanatho, L.; Jenvanitpanjakul, P., Transesterification of crude palm kernel oil and crude coconut oil by different solid catalysts. *Chemical Engineering Journal* **2006**, 116 (1), 61-66.
31. Sharma, Y. C.; Singh, B.; Korstad, J., Advancements in solid acid catalysts for ecofriendly and economically viable synthesis of biodiesel. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining* **2011**, 5 (1), 69-92.
32. Maheria, K. C.; Kozinski, J.; Dalai, A., Esterification of Levulinic Acid to n-Butyl Levulinate Over Various Acidic Zeolites. *Catalysis Letters* **2013**, 143 (11), 1220-1225.
33. Lee, D. W.; Lee, K. Y., Heterogeneous Solid Acid Catalysts for Esterification of Free Fatty Acids. *Catalysis Surveys from Asia* **2014**, 18 (2-3), 55-74.
34. Lee, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K., Heterogeneous catalysis for sustainable biodiesel production via esterification and transesterification. *Chemical Society Reviews* **2014**.
35. Ilgen, O., Investigation of reaction parameters, kinetics and mechanism of oleic acid esterification with methanol by using Amberlyst 46 as a catalyst. *Fuel Processing Technology* **2014**, 124 (0), 134-139.
36. Zhang, Y.; Wong, W.-T.; Yung, K.-F., Biodiesel production via esterification of oleic acid catalyzed by chlorosulfonic acid modified zirconia. *Applied Energy* **2014**, 116 (0), 191-198.
37. Montoya, C.; Cochard, B.; Flori, A.; Cros, D.; Lopes, R.; Cuellar, T.; Espeout, S.; Syaputra, I.; Villeneuve, P.; Pina, M.; Ritter, E.; Leroy, T.; Billotte, N., Genetic Architecture of Palm Oil Fatty Acid Composition in Cultivated Oil Palm (*Elaeis guineensis* Jacq.) Compared to Its Wild Relative *E. oleifera* (HBK) Cortes. *PLoS One* **2014**, 9 (5), 13.
38. Likozar, B.; Levec, J., Transesterification of canola, palm, peanut, soybean and sunflower oil with methanol, ethanol, isopropanol, butanol and tert-butanol to biodiesel: Modelling of chemical equilibrium, reaction kinetics and mass transfer based on fatty acid composition. *Applied Energy* **2014**, 123 (0), 108-120.
39. Poonjarernsilp, C.; Sano, N.; Tamon, H., Hydrothermally sulfonated single-walled carbon nanohorns for use as solid catalysts in biodiesel production by esterification of palmitic acid. *Applied Catalysis B: Environmental* **2014**, 147 (0), 726-732.

40. Đặng, T.-H.; Chen, B.-H., Optimization in esterification of palmitic acid with excess methanol by solid acid catalyst. *Fuel Processing Technology* **2013**, 109 (0), 7-12.
41. <http://www.indexmundi.com/agriculture/?commodity=palm-oil&>, acessado a 25 de setembro de 2014.
42. Khan, A. I., A GC-FID Method for the Comparison of Acid- and Base-Catalyzed Derivatization of Fatty Acids to FAMES in Three Edible Oils.
43. Chen, C. W.; Chong, C. L.; Ghazali, H. M.; Lai, O. M., Interpretation of triacylglycerol profiles of palm oil, palm kernel oil and their binary blends. *Food Chemistry* **2007**, 100 (1), 178-191.
44. Pires, J.; Brasil, B.; Araujo, M. E. M., Reduction of Free Fatty Acids in Acidic Nonedible Oils by Modified K10 Clay. *Journal of the American Oil Chemists Society* **2013**, 90 (4), 555-561.