



**Castigo Sebastião  
Chame**

**Produção de Biodiesel Catalisada por Fosfatos  
Metálicos Básicos**



Universidade de Aveiro Departamento de Química  
2019

**Castigo Sebastião  
Chame**

**Produção de Biodiesel Catalisada por Fosfatos  
Metálicos Básicos**

Dissertação à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Química, realizada sob a orientação científica da Professora Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha. Professora Auxiliar do Departamento de Química da Universidade de Aveiro

À minha mãe, esposa e filhos.

A memória do meu Pai

## **o júri**

presidente

**Doutora Helena Isabel Seguro Nogueira**  
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

**Doutora Susana Luísa Henriques Rebelo**  
Investigadora, Faculdade de Ciências da Universidade do Porto

**Doutora Graça Maria da Silva Rodrigues de Oliveira Rocha**  
Professora auxiliar da Universidade de Aveiro

## **agradecimentos**

Primeiramente a Deus por ter me dado força, saúde e persistência para terminar o curso.

À Doutora Graça Rocha, minha orientadora, pela disponibilidade, paciência, compreensão, dedicação e pelos conhecimentos transmitidos ao longo deste trabalho, assim como todas as críticas, sugestões e correções feitas.

A Universidade de Aveiro e ao Departamento de Química, pela disponibilidade e facilidades para execução do trabalho experimental.

A todos os colegas do laboratório, pela amizade e por estarem à disposição sempre que possível não só como também por terem proporcionado um ótimo ambiente de trabalho.

Aos meus pais, Gervásio Sebastião Chame e Maria de Lurdes Fernando, pelo carinho, incentivo, confiança e apoio nos momentos de dificuldades.

À minha esposa, Helena Anderson e filhos, por serem os meus maiores incentivadores, pelo apoio, confiança e amor incondicional, por terem suportado a distância para que eu pudesse realizar mais esta etapa tão importante da minha vida.

A todos que contribuíram, direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Muito Obrigado

**palavras-chave**

Biodiesel, catálise, fosfatos metálicos básicos, transesterificação

**resumo**

O presente trabalho tem como principal objetivo sintetizar, caracterizar e avaliar as capacidades catalíticas de fosfatos metálicos básicos em reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Em primeiro lugar, foram sintetizados os fosfatos de zircônio ácidos,  $\alpha$ -ZrP e  $\gamma$ -ZrP a partir dos quais se sintetizaram os fosfatos de zircônio básicos,  $\alpha$ -ZrPNa e  $\gamma$ -ZrPNa. Somente os fosfatos metálicos básicos foram avaliados como catalisadores nas reações de transesterificação com diferentes óleos (girassol, milho e azeite). Foram avaliadas as melhores condições de reação, otimizando-se o processo de produção, como forma de maximizar o rendimento das reações. Foi estudada a eficiência dos catalisadores nas reações de transesterificação e determinado o rendimento de biodiesel tendo em conta os métodos usados (micro-ondas e convencional com refluxo) para posterior comparação.

Os catalisadores básicos  $\alpha$ -ZrPNa e  $\gamma$ -ZrPNa apresentaram um bom desempenho catalítico na conversão de triglicerídeos em FAMES (fatty acid methyl esters; biodiesel). Os testes catalíticos mostraram que as reações que deram maior rendimento em FAMES foram as realizadas com o catalisador  $\gamma$ -ZrPNa. Com os catalisadores ácidos,  $\alpha$ -ZrP e  $\gamma$ -ZrP, não se verificou qualquer formação de FAMES.

Todas as reações foram monitorizadas por GC e GC/MS o que possibilitou a análise quantitativa e a identificação dos produtos, respetivamente.

**keywords**

Biodiesel, catalysis, basic metal phosphates, transesterification.

**abstract**

The present work aims to synthesize, characterize and evaluate the catalytic performance of basic metal phosphates in transesterification reactions to produce biodiesel. First, the acid zirconium phosphates,  $\alpha$ -ZrP and  $\gamma$ -ZrP were synthesized from which the basic zirconium phosphates  $\alpha$ -ZrPNa and  $\gamma$ -ZrPNa were prepared. Only the basic metal phosphates were evaluated as catalysts in the transesterification reactions with different oils (sunflower, corn and olive oil). The best reaction conditions were evaluated, the production process was optimized in order to maximize the reactions yield. The efficiency of the catalysts in the transesterification reactions were studied and the biodiesel yield was determined considering the methods used (microwave and conventional with reflux) for later comparison.

The basic catalysts  $\alpha$ -ZrPNa and  $\gamma$ -ZrPNa showed good catalytic performance in the conversion of triglycerides to FAMES (fatty acid methyl esters; biodiesel). The catalytic tests showed that the reactions that achieved the highest FAMES yields were those performed with the  $\gamma$ -ZrPNa catalyst. With the acid catalysts,  $\alpha$ -ZrP and  $\gamma$ -ZrP, no FAMES were formed.

All reactions were monitored by GC and GC/MS which allowed the quantitative analysis and the products identification, respectively.

## Índice

1. Introdução.....	1
1.1 Contextualização.....	2
1.2 Matérias-primas para produção de Biodiesel.....	2
1.2.1. Tipo de Matérias-Primas.....	3
1.2.2 Óleos Vegetais .....	3
1.3 Propriedades e qualidades do biodiesel .....	4
1.3.1 Propriedades que dependem das características estruturais da matéria-prima .....	6
1.3.1.1 Viscosidade .....	7
1.3.1.2 Densidade.....	9
1.4 Reações de Transesterificação .....	10
1.4.1 Catálise Ácida .....	13
1.4.2 Catálise Básica.....	14
1.5 Processo de produção de biodiesel .....	16
1.6 Catalisadores heterogéneos para a produção de biodiesel .....	17
1.7 Compostos de zircónia.....	18
1.8 Fosfatos e Fosfanatos de zircónio .....	21
1.8.1 Estruturas .....	21
1.9 Propriedades de Fosfatos e Fosfonatos .....	22
1.9.1 Condutividade protónica.....	22
1.9.2 Intercalação .....	24
1.9.3 Troca Iónica .....	25
1.10 Aplicações de Fosfatos e Fosfonatos .....	26
1.10.1 Na Medicina.....	26
1.10.2 Sensores Químicos.....	27
1.10.3 Processos catalíticos .....	28
1.10.4 Biotecnologia .....	30
2. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
2.1. Síntese e caracterização dos fosfatos de zircónio .....	32
2.1.1 $\alpha$ -ZrP .....	32
2.1.2 $\gamma$ -ZrP .....	34
2.1.3. $\alpha$ -ZrPNa .....	35
2.1.4. $\gamma$ -ZrPNa.....	37



2.2. Procedimento para a Produção de Biodiesel.....	39
2.2.1. Reações de transesterificação .....	39
2.2.2. Procedimento comum para o método convencional e de micro-ondas .....	39
2.2.3. Teor de ésteres (rendimento percentual).....	40
3. RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	42
3.1 Reações em micro-ondas .....	43
3.1.1 $\alpha$ -ZrPNa.....	43
3.1.2 $\gamma$ -ZrPNa.....	45
3.2 Reações pelo método convencional .....	47
3.2.1 $\alpha$ -ZrPNa.....	47
3.2.2 $\gamma$ -ZrPNa.....	48
3.3 Reações em micro-ondas versus método convencional.....	49
3.3.1 Resultados para $\alpha$ -ZrPNa.....	51
3.3.2 Resultados para $\gamma$ -ZrPNa .....	52
3.4 Reações em micro-ondas versus método convencional ao fim de 2 horas de reação	53
3.4.1 Resultados para $\alpha$ -ZrPNa.....	55
3.4.2 Resultados para $\gamma$ -ZrPNa .....	55
3.5 Ésteres metílicos dos ácidos gordos (FAMES) identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrómetro de massa (GC/MS).....	56
4. Conclusões.....	60
5. Bibliografia.....	62

## Índice de Figuras

Figura 1.1: Reação geral de transesterificação. R 1, R 2 e R 3 representam as cadeias carbonadas.....	11
Figura 1.2: Reação de transesterificação passo a passo.....	11
Figura 1.3: Mecanismo de transesterificação de ésteres catalisada por ácidos.....	13
Figura 1.4: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos catalisado por bases.....	15
Figura 1.5: Representação de um esquema geral do processo de produção de biodiesel.....	17
Figura 1.6: Esquema representativo da reação de formação da zircónia fosfatada.....	19
Figura 1.7: Fosfato de $\alpha$ -zircónio cristalino [ $\alpha$ -Zr(HPO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> .H <sub>2</sub> O].....	21
Figura 1.8: Fosfato de $\gamma$ -zircónio cristalino [ $\gamma$ -Zr(HPO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> ).2H <sub>2</sub> O].....	22
Figura: 1.9: Representação esquemática de alguns derivados de fosfonatos $\alpha$ e $\gamma$ contendo grupos pendentes de acidez crescente.....	24
Figura.1.10: Esquema do processo de intercalação, em que o hospedeiro é constituído por camadas inorgânicas e o convidado é um composto orgânico.....	24
Figura 1.11: Esquema do composto $\alpha$ -ZrP com iões amónio.....	26
Figura 1.12: Fosfonatos tetra-hidrofuranos <i>cis</i> (O) e <i>trans</i> (P) análogos da guanina.....	27
Figura 1.13: Reação de óxido de ciclohexano em metanol ou em ácido acético.....	29
Figura 1.14: Síntese de éteres cíclicos utilizando fosfato de zircónio como catalisador.....	29
Figura 1.15: Síntese de éteres bicíclicos utilizando fosfato de zircónio como catalisador.....	29
Figura 1.16: Transformação de hidratos de carbono em 5-hidroximetil-2-furaldeído usando fosfatos de zircónio como catalisadores.....	30
Figura 1.17: Superfícies orgânicas / inorgânicas para matrizes de DNA.....	31
Figura 1.18: Exemplos de filmes fosfonato adsorvidos covalentemente.....	31
Figura 2.1: Espectro de infravermelho de $\alpha$ -ZrP .....	33
Figura 2.2: Espectro <sup>31</sup> P MAS RMN de $\alpha$ -ZrP .....	33
Figura 2.3: Espectro de infravermelho de $\gamma$ -ZrP .....	34
Figura 2.4: Espectro <sup>31</sup> P MAS RMN de $\gamma$ -ZrP .....	35
Figura 2.5: $\alpha$ -Fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com sódio .....	36

Figura 2.6: Espectro de infravermelho de $\alpha$ -ZrPNa .....	36
Figura 2.7: Espectro $^{31}\text{P}$ MAS RMN de $\alpha$ -ZrPNa .....	37
Figura 2.8: Fosfato de zircônio (IV) cristalino de troca iônica com sódio.....	38
Figura 2.9: Espectro de infravermelho de $\gamma$ -ZrPNa .....	38
Figura 2.10: Espectro $^{31}\text{P}$ MAS RMN de $\gamma$ -ZrPNa .....	39
Figura 3.1: Comparação dos rendimentos dos produtos obtidos pelos métodos convencional e de micro-ondas, usando o catalisador $\alpha$ -ZrPNa .....	50
Figura 3.2: Comparação dos rendimentos dos produtos obtidos pelos métodos convencional e de micro-ondas, usando o catalisador $\gamma$ -ZrPNa .....	51
Figura 3.3: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 100 °C durante 2 horas) e convencional (a 80 °C durante 6 horas), usando o catalisador $\alpha$ -ZrPNa .....	52
Figura 3.4: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 120 °C durante 2 horas) e convencional <sup>1</sup> (a 100 °C durante 6 horas, usando o catalisador $\gamma$ -ZrPNa.....	52
Figura 3.5: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 100 °C durante 2 horas usando o catalisador $\alpha$ -ZrPNa .....	55
Figura 3.6: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 120 °C durante 2 horas.....	55
Figura 3.7: Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de girassol .....	56
Figura 3.8: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de girassol .....	57
Figura 3.9 - Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de milho .....	57
Figura 3.10: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de milho.....	58
Figura 3.11: Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do azeite.....	59
Figura 3.12: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do azeite .....	59

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1: Distribuição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras de diversas fontes .....	4
Tabela 1.2: Normas e limites de alguns parâmetros físico-químico .....	6
Tabela 1.3: Viscosidade cinemática (40 °C; mm <sup>2</sup> /s) para óleos/gorduras comuns e seus ésteres metílicos.....	8
Tabela 1.4: Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm <sup>2</sup> / s) de alguns ésteres metílicos de ácidos graxos insaturados com configurações cis e trans .....	8
Tabela 1.5: Valores de viscosidade medidos para os diferentes óleos vegetais em função da temperatura .....	9
Tabela 1.6: Valores medidos de densidade dos diferentes óleos vegetais à temperatura ambiente (25 ± 1 °C) .....	10
Tabela 1.7: Comparação entre as reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos e homogêneos.....	16
Tabela 1.8: Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na transesterificação para produção de biodiesel .....	20
Tabela 1.9: Condutividade ( $\sigma$ ) e energia de ativação (E) de alguns fosfatos e fosfonatos de zircônio em condições anidras.....	23
Tabela 2.1: Catalisadores sintetizados neste trabalho.....	32
Tabela 3.1: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação.....	42
Tabela 3.2: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação .....	43
Tabela 3.3: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação.....	43
Tabela 3.4: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas) .....	44
Tabela 3.5: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas) .....	44
Tabela 3.6: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas) .....	45
Tabela 3.7: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas) .....	45
Tabela 3.8: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de	

micro-ondas) .....	46
Tabela 3.9: Percentagem de FAMEs para diferentes condições de reação (método de micro-ondas) .....	46
Tabela 3.10: Percentagem de FAMEs (método convencional) .....	47
Tabela 3.11: Percentagem de FAMEs (método convencional) .....	47
Tabela 3.12: Percentagem de FAMEs (método convencional) .....	47
Tabela 3.13: Percentagem de FAMEs (método convencional).....	48
Tabela 3.14: Percentagem de FAMEs (método convencional).....	48
Tabela 3.15: Percentagem de FAMEs (método convencional).....	48
Tabela 3.16: Quadro resumo dos resultados obtidos em estudos anteriores pelo método convencional e os resultados obtidos nos nossos ensaios em micro-ondas.....	49
Tabela 3.17: Quadro resumo dos resultados obtidos nos nossos estudos pelo método convencional e em micro-ondas .....	54

## ABREVIATURAS

HCl	Ácido clorídrico
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	Ácido fosfórico
ADN	Ácido desoxirribonucleico
FFAs	Ácidos gordos livres
HNO <sub>3</sub>	Ácido nítrico
GC/MS	Cromatografia gasosa acoplada a espectrómetro de massa
ZrOCl <sub>2</sub> .8H <sub>2</sub> O	Cloreto de zirconilo (IV) octa-hidratado
GC	Cromatografia gasosa
NaCl	Cloreto de sódio
$\sigma$	Desvio químico em ppm
CH <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	Diclorometano
NaH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> .2H <sub>2</sub> O	Dihidrogenofosfato de sódio
FAMES	Ésteres metílicos de ácidos gordos
<sup>31</sup> P RMN	Espetroscopia de Ressonância magnética nuclear de fósforo 31
$\alpha$ -ZrP	Fosfato de zircónio (IV) na fase alfa
$\gamma$ -ZrP	Fosfato de zircónio (IV) na fase gama
ZrP	Fosfato de zircónio
ZrPC	Fosfato de zircónio na forma cristalina
ZrPNa	Fosfato de zircónio (IV) de troca iónica com sódio
h	Hora
GL	Glicerol
TiH <sub>2</sub>	Hidreto de titânio
ZrH <sub>2</sub>	Hidreto de zircónio

$\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$	Hidrogenofosfato de sódio dodeca-hidratado
NaOH	Hidróxido de sódio
b	Largo (em espectroscopia de infra-vermelho)
mim	Minutos
M	Massa molar
$\text{CH}_3\text{OH}$	Metanol
sh	Ombro (em espectroscopia de infra-vermelho)
ppm	Partes por milhão
ASTM	Sociedade Americana de Testes e Materiais
TGs	Triglicerídeos

## 1. Introdução

Nos últimos anos, o consumo mundial de combustíveis fósseis tem aumentado em maior proporção do que o ritmo de produção. Este facto, aliado às preocupações com o aumento de gases causadores do aquecimento global tem levado ao aumento da procura, um pouco por todo mundo, de fontes alternativas de energia, energia essa renovável e mais limpa que os combustíveis fósseis, assim como o investimento em áreas de pesquisa orientadas para o desenvolvimento de novas tecnologias para a substituição dum forma gradual dos mesmos.<sup>2,3</sup> Para isso, torna-se necessária a realização de novas pesquisas em torno da produção do biodiesel, visando a utilização de matéria-prima mais barata e catalisadores mais eficientes.

O biodiesel é uma mistura de ésteres alquílicos de cadeia linear, obtido pela transesterificação dos triglicerídeos de óleos e gorduras com álcoois de cadeia curta. Esta reação tem como coproduto o glicerol (GL). A reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.<sup>2,3</sup>

Atualmente, os catalisadores heterogéneos são promissores para a reação de transesterificação de óleos vegetais para produção de biodiesel pelo facto de serem ambientalmente benignos, fáceis de separar dos reagentes e produtos, serem estáveis e poderem ser usados em processos contínuos, além de poderem ser reutilizados e regenerados.<sup>4</sup> Pelo contrário, os catalisadores homogéneos em que se conseguem conversões rápidas e altas, em tempos de reação relativamente curtos o catalisador não pode ser reutilizado ou regenerado, devendo ser neutralizado, após a reação.<sup>5</sup>

Assim sendo, os fosfatos metálicos apresentam características e propriedades desejáveis para serem ótimos catalisadores. O presente trabalho intitulado “Produção de biodiesel catalisada por fosfatos metálicos básicos” visa sintetizar, caracterizar e avaliar as capacidades catalíticas destes em reações de transesterificação para a produção de biodiesel. Trata-se de um tema de abordagem comparativo que pretende avaliar dois métodos (convencional e micro-ondas) em termos de eficiência, tendo em conta a preparação de dois fosfatos metálicos básicos ( $\alpha$ -ZrPNa e  $\gamma$ -ZrPNa), que foram usados em reações de transesterificação com diferentes tipos de óleos (azeite, girassol e milho). No



final foram avaliadas as melhores condições de reação, otimizando-se o processo de produção, como forma de maximizar o rendimento das reações.

### **1.1 Contextualização**

Recentemente, os ésteres metílicos (ME) de ácidos gordos, produzidos pela transesterificação de óleos vegetais ou gorduras animais com metanol e conhecidos como biodiesel, ganharam considerável atenção pelos seus benefícios ambientais e pelo facto de serem derivados de recursos renováveis<sup>3</sup>. Possuem algumas vantagens como: serem biodegradáveis, livres de enxofre e de compostos aromáticos, conterem maior índice de cetano, maior ponto de ignição e menor índice de emissão de gases de efeito estufa comparados com os combustíveis fósseis convencionais.<sup>6</sup> Além disso, como combustível alternativo, o biodiesel é virtualmente compatível com motores diesel comerciais e praticamente não são necessárias modificações no motor<sup>7</sup>.

Os óleos e gorduras não podem ser usados diretamente nos motores devido à sua alta viscosidade, baixa atomização e menor volatilidade do qual resultam depósitos de carbono e, portanto, devem ser convertidos em compostos que resolvam esses problemas. Os óleos e gorduras são boas fontes de triglicerídeos que podem ser convertidos em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMEs), habitualmente designado por biodiesel, por uma reação de transesterificação<sup>8</sup>.

Diferentes variedades de óleos vegetais, como o de palma, soja, colza, girassol<sup>9</sup> e coco<sup>10</sup> têm sido os mais estudados para a produção de biodiesel.

Atualmente, o biodiesel é produzido por transesterificação de óleos vegetais com metanol, catalisado por ácidos minerais homogêneos ou catalisadores alcalinos<sup>7,11</sup>.

### **1.2 Matérias-primas para produção de Biodiesel**

O biodiesel pode ser produzido através de uma ampla variedade de matérias-primas, tais como óleos vegetais puros, gorduras animais ou óleos residuais<sup>12</sup>. Os óleos vegetais são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, principalmente os óleos

alimentares, como os de soja e girassol. O biodiesel obtido a partir destes óleos apresenta alta qualidade por isso são utilizados para a produção de biodiesel em larga escala. Contudo, a utilização de óleos alimentares usados como fonte de produção de biodiesel traz problemas devido à concorrência com o mercado alimentício, o que eleva o custo da produção de biodiesel<sup>12,13</sup>.

A utilização de óleos não alimentares, tais como o de pinhão-manso, algas e outros, é uma ótima alternativa para a produção de biodiesel, já que não há concorrência com o mercado alimentício. A utilização de óleos residuais pode ser outra opção.

No entanto, questões relativas à viabilidade e custo de produção, assim como o rendimento e propriedades do biodiesel produzido, devem ser levadas em conta na escolha da matéria-prima para a produção do biodiesel, pois a escolha da matéria-prima é uma etapa importante na produção de biodiesel, visto que pode representar 60% a 80% do custo total da produção desse combustível<sup>14,15,16</sup>.

### **1.2.1. Tipo de Matérias-Primas**

Em óleos vegetais, a escolha da matéria-prima varia de acordo com as suas propriedades físico-químicas e a sua disponibilidade<sup>17</sup>.

Para a produção do biodiesel, as matérias-primas podem ser agrupadas em três categorias<sup>16</sup>:

- 1. Óleos Vegetais Alimentares:** Palma, Soja, Amendoim, Girassol, Colza, Coco.
- 2. Óleos Vegetais não alimentares:** Pinhão-manso, Ricíno, Giesta, Karanja, Algas.
- 3. Gorduras Animais:** Sebo, Gordura de galinha, Sub-produtos de óleo de peixe.

### **1.2.2 Óleos Vegetais**

Os óleos vegetais são produtos naturais constituídos essencialmente por ésteres de ácidos gordos e glicerina, e são conhecidos como triacilgliceróis ou triglicerídeos, cujos ácidos gordos contêm cadeias de 8 a 24 átomos de carbono com diferentes graus de insaturação<sup>18</sup>. Óleos vegetais de espécies diferentes possuem composições diferentes em ácidos gordos. Portanto, a análise da composição de ácidos gordos constitui o primeiro procedimento para a avaliação preliminar da qualidade do óleo bruto. Esta análise pode ser obtida através de

vários métodos analíticos tais como, a cromatografia líquida de alta eficiência, cromatografia em fase gasosa e a espectroscopia de ressonância magnética nuclear de hidrogênio. A Tabela 1.1 apresenta a distribuição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras de diversas fontes<sup>19</sup>.

Tabela 1.1: Distribuição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras de diversas fontes

Tipo de Óleo/Gordura.	Composição em ácidos gordos (% em massa)						
	Láurico	Mirístico	Palmítico	Estearico	Oleico	Linoleico	Linolénico
	C <sub>12</sub> H <sub>24</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>16</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>34</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>32</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>30</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>18</sub> H <sub>28</sub> O <sub>2</sub>
Algodão	—	1,5	22	5	19	50	—
Amendoim	—	0,5	6,0–11,4	3,0–6,0	42,3–61	13–33,5	—
Babaçu	44–45	15–16,5	5,8–8,5	2,5–5,5	12–16	1,4–2,8	—
Coco	44–51	13–18,5	7,5–11	1–3	5–8,2	1,0–2,6	—
Dendê	—	0,6–2,4	32–45	4,0–6,3	38–53	6–12	—
Girassol	—	—	3,6–6,5	1,3–3	14–43	44–68	—
Linhaça	—	—	6	4	13–37	5–23	26–58
Milho	—	—	7	3	43	39	—
Azeite	—	1,3	7–16	1,4–3,3	64–84	4–15	—
Soja	—	—	2,3–11	2,4–6	23,5–31	49–51,5	2–10,5
Sebo	—	3–6	25–37	14–29	26–50	1–2,5	—

### 1.3 Propriedades e qualidades do biodiesel

As características físicas e químicas do biodiesel variam de acordo com a matéria-prima utilizada para a obtenção do combustível. No entanto, as propriedades e qualidades do biodiesel devem obedecer às especificações internacionais. Essas especificações incluem as normas americanas para materiais de teste (ASTM 6751-3) ou as normas da União Europeia (EN 14214) para combustível biodiesel, para qualquer fonte de matéria-prima. Assim, os limites de alguns parâmetros físico-químicos a atender estão listados na Tabela 1.2<sup>16,20</sup>

As características constituintes da especificação do biodiesel podem estar relacionadas com:

- I. As etapas do processo de produção (eficiência da reação de síntese, separação dos ésteres, eliminação do excesso de álcool, lavagem e outros tratamentos);

- II. As características químicas e estruturais e às vezes com a qualidade da matéria-prima da qual o biodiesel proveio. Entretanto, alguns parâmetros de qualidade ainda podem estar relacionados tanto ao processo de produção como com as características da matéria-prima.

Tabela 1.2: Normas e limites de alguns parâmetros físico-químico<sup>20</sup>

CARACTERÍSTICA	UNIDADE	Brasil	UE	EUA
		ANP 07/2008	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	---	Límpido e isento de impurezas	---	---
Massa específica *	kg/m <sup>3</sup>	850-900 a 20 °C	860-900 a 15 °C	---
Viscosidade cinemática a 40 °C *	mm <sup>2</sup> /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx. *	% volume	---	---	0,05
Ponto de fulgor, mín. *	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. recuperados, máx. *	°C	---	---	360
Resíduo de carbono dos, máx. *	% massa	Em 100% da amostra 0,050	10% residual da destilação 0,3	Em 100% da amostra 0,05
Cinzas sulfatadas, máx. *	% massa	0,020	0,02	---
Enxofre total, máx. *	mg/kg	50	10	15
Corrosividade ao cobre, 3 h a 50 °C, máx. *	-	1	1	3
Número de cetanos *	-	Anotar	51 (mín.)	47 (mín.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx. *	°C	19	Por região	---
Ponto de fluidez ( <i>pour point</i> - PP) *	°C	---	Por região	---
Ponto de nuvem ( <i>cloud point</i> - CP) *	°C	---	---	Registrar
Sódio + Potássio, máx	mg/kg	5	5	---
Cálcio + Magnésio, máx	mg/kg	5	5	---
Fósforo, máx	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx	mg/kg	24	24	---
Teor de éster, mín.	% massa	96,5	96,5	---
Índice de acidez, máx.	mg KOH/g	0,50	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicérides	% massa	Anotar	0,8 (máx)	---
Diglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Triglicérides	% massa	Anotar	0,2 (máx)	---
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,20	0,20	---
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100 g	Anotar	120 (máx)	---
Estabilidade à oxidação a 110 °C, mín	h	6	6	---
Água, máx	mg/kg	500	500	500
Ácido linolênico	% massa	---	12 max	---
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	%mass	---	1 max	---

\* Parâmetros típicos da normatização do diesel mineral

### 1.3.1 Propriedades que dependem das características estruturais da matéria-prima

Algumas propriedades do biodiesel estão relacionadas com as estruturas moleculares dos seus ésteres alquílicos. Neste contexto, foram adotados parâmetros analíticos visando o controle das estruturas dos ésteres alquílicos sobre o desempenho do combustível. Entre

estes estão a massa específica (densidade), viscosidade cinemática, índice de iodo, fração de destilados, número de cetano, ponto de névoa, ponto de entupimento de filtro a frio e ponto de fluidez. No entanto, a viscosidade cinemática e a densidade são dois parâmetros importantes exigidos pelos padrões de biodiesel e diesel por serem as principais propriedades dos combustíveis para motores a diesel. e afetam diretamente as características de desempenho do motor<sup>21</sup>.

A seguir são apresentadas as propriedades físico-químicas muito importantes para a qualidade do biodiesel, tais como a viscosidade e densidade:

#### **1.3.1.1 Viscosidade**

A viscosidade cinemática é a propriedade mais importante de qualquer combustível, pois indica a capacidade de um material fluir<sup>16</sup>. O seu controle visa garantir um funcionamento adequado dos sistemas de injeção e bombas de combustível, além de preservar as características de lubricidade do biodiesel.

A viscosidade cinemática do biodiesel é 10 a 15 vezes maior que a dos combustíveis fósseis a diesel. Isto é devido à sua grande massa molecular e estrutura química. Em alguns casos, a baixas temperaturas, o biodiesel pode-se tornar muito viscoso ou até solidificado. Combustíveis com alta viscosidade tendem a formar gotículas maiores na injeção, o que pode causar fraca atomização do combustível durante a pulverização, aumentar depósitos no motor, precisar de mais energia para bombear o combustível e usar elementos e injetores da bomba de combustível. A alta viscosidade leva, conseqüentemente, a baixa combustão, aumento de fumos e emissões de escapamento. A alta viscosidade também causa mais problemas em climas frios, porque a viscosidade aumenta com a diminuição da temperatura. Combustíveis com baixa viscosidade podem não fornecer lubrificação suficiente para o ajuste preciso das bombas de injeção de combustível, resultando em vazamento ou aumento do desgaste<sup>16,21,22</sup>

Tabela 1.3: Viscosidade cinemática (40 °C; mm<sup>2</sup>/s) para óleos/gorduras comuns e seus ésteres metílicos<sup>21</sup>

	Óleos /gorduras	Ésteres metílicos
<b>Óleo de milho</b>	34.9	4.52
Óleo de algodão	33.5	3.75
Óleo de linhaça	27.2	2.83
Óleo de amendoim	39.6	3.94
Óleo de cártamo	31.3	4.03
Óleo de gergelim	35.5	3.04
Óleo de soja	32.6	4.08
<b>Óleo de girassol</b>	37.1	4.16
Sebo bovino	51.2	5.16

A viscosidade cinemática do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia (número de átomos de carbono) e diminui com o aumento de número de insaturações nela presentes. Para um composto com o mesmo número de insaturações a viscosidade apresenta uma maior dependência relativamente à configuração da ligação dupla (*cis* ou *trans*) do que da posição das mesmas. As viscosidades cinemáticas de alguns ésteres metílicos de ácidos gordos insaturados encontram-se na Tabela 1.4 <sup>22</sup>.

Tabela 1.4: Viscosidade cinemáticas (40 °C; mm<sup>2</sup>/ s) de alguns ésteres metílicos de ácidos gordos insaturados com configurações *cis* e *trans* <sup>22</sup>.

Ácidos gordos	Configuração da dupla ligação	
	<i>Cis</i>	<i>Trans</i>
18:1; Δ6	4,64	5,51
18:1; Δ9	4,51	5,86
18:1; Δ11	4,29	5,41
18:2; Δ9,12	3,65	5,33
20:1; Δ11	5,77	–
22:1; Δ13	7,33	–

Δ = Posição da dupla ligação

Canciam (2010)<sup>23</sup>, estudou o efeito da temperatura na viscosidade de óleos vegetais refinados, com o objetivo de estudar o comportamento reológico do azeite e dos óleos de arroz, canola, algodão, milho, girassol e soja entre 293,15 a 343,15K (20 a 70°C), a partir da análise de regressão linear de dados experimentais encontrados na literatura. Os

resultados mostraram que a maior sensibilidade da viscosidade em relação a variações de temperatura se verifica para o azeite.

Brock, et al<sup>24</sup>, determinou experimentalmente a viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais, com o objetivo de publicar os valores experimentais de condutividade térmica e viscosidade dinâmica dos óleos vegetais refinados. Os resultados obtidos demonstram que para todos os óleos vegetais estudados a condutividade térmica possui uma fraca dependência com a temperatura, apresentando um ligeiro decréscimo com o aumento desta.

Quanto à densidade dos óleos vegetais estudados à temperatura ambiente, não foi verificada diferença significativa entre os valores encontrados e para a viscosidade verificou-se que decresce acentuadamente com o aumento da temperatura para todos os óleos vegetais.

Contudo, a viscosidade dos óleos vegetais é significativamente influenciada pela temperatura, pois um aumento desta variável provoca uma diminuição na viscosidade dos óleos vegetais. A Tabela 1.5, apresenta os valores de viscosidade medidos para diferentes óleos vegetais no intervalo de temperatura de 20 a 70 °C, obtidos a uma taxa de cisalhamento constante ( $40 \text{ s}^{-1}$ ) para todos os óleos.

Tabela 1.5: Valores de viscosidade medidos para os diferentes óleos vegetais em função da temperatura<sup>24</sup>

T(°C)	Viscosidade (mPa.s)						
	Soja	Milho	Girassol	Arroz	Algodão	Azeite	Canola
20,0	59,0	<b>67,6</b>	<b>58,3</b>	73,8	67,7	<b>79,7</b>	73,1
30,0	41,2	<b>47,4</b>	<b>41,3</b>	50,5	47,3	<b>55,4</b>	50,5
40,0	29,5	<b>32,3</b>	<b>29,1</b>	34,3	33,4	<b>37,8</b>	35,6
50,0	22,3	<b>24,8</b>	<b>21,3</b>	24,5	24,6	<b>26,2</b>	25,2
60,0	16,7	<b>18,5</b>	<b>16,4</b>	19,2	18,0	<b>21,4</b>	19,1
70,0	12,6	<b>14,0</b>	<b>12,6</b>	14,2	14,0	<b>14,9</b>	14,5

### 1.3.1.2 Densidade

Densidade é a massa por unidade de volume. Os óleos mais densos contêm mais energia. A densidade é medida de acordo com a EN ISO 3675/12185 e ASTM D1298. Seguindo esse padrão, a densidade deve ser testada a 15 ou 20 °C.



A densidade do biodiesel está diretamente relacionada com a estrutura molecular das suas moléculas. Quanto maior o comprimento da cadeia carbonada do éster alquílico, maior será a densidade. No entanto, este valor decresce quanto maior forem o número de insaturações presentes na molécula. A presença de impurezas também poderá influenciar a densidade do biodiesel como, por exemplo, o álcool ou substâncias adulterantes.

Na Tabela 1.6 são apresentados os valores de densidade e desvios padrão obtidos para diferentes óleos vegetais. Pode ser observado, a partir desta tabela, que na condição de medida a densidade dos diferentes óleos vegetais refinados não apresenta diferenças consideráveis entre as amostras.

Tabela 1.6: Valores de densidade medidos para diferentes óleos vegetais à temperatura ambiente ( $25 \pm 1$  °C) <sup>24</sup>.

	Óleo						
	Soja	Milho	Girassol	Arroz	Algodão	Azeite	Canola
$\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	0,883	0,875	0,877	0,877	0,875	0,879	0,878
$\pm\sigma$	0,004	0,003	0,002	0,004	0,002	0,003	0,002

#### 1.4 Reações de Transesterificação

A transesterificação é um dos métodos comercialmente mais usado para produzir biodiesel e é um processo que envolve uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis, onde o triglicerídeo é sucessivamente transformado em diglicerídeo, monoglicerídeo e, finalmente, em glicerol e ésteres metílicos de ácidos gordos.

Podem ser usados diferentes tipos de álcoois como metanol, etanol, propanol e butanol. No entanto, o metanol e o etanol são os mais utilizados, particularmente o metanol, devido ao seu baixo preço e disponibilidade<sup>25</sup>. A reação de transesterificação com um álcool pode ser representada pela equação geral ilustrada na Figura 1.1.

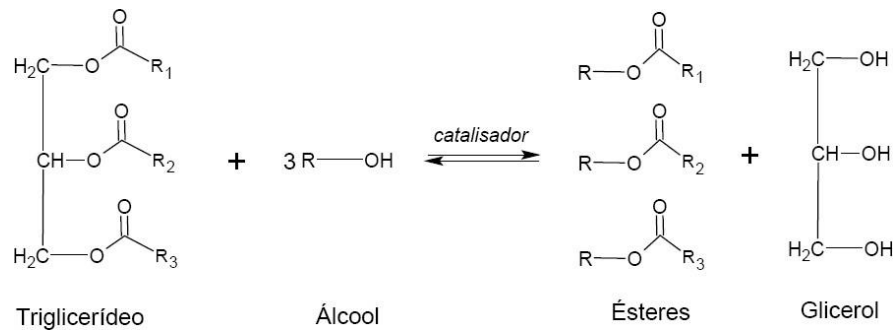


Figura 1.1: Reação geral de transesterificação. R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> e R<sub>3</sub> representam as cadeias carbonadas<sup>25</sup>

A reação passo a passo é mostrada na Figura 1.2.

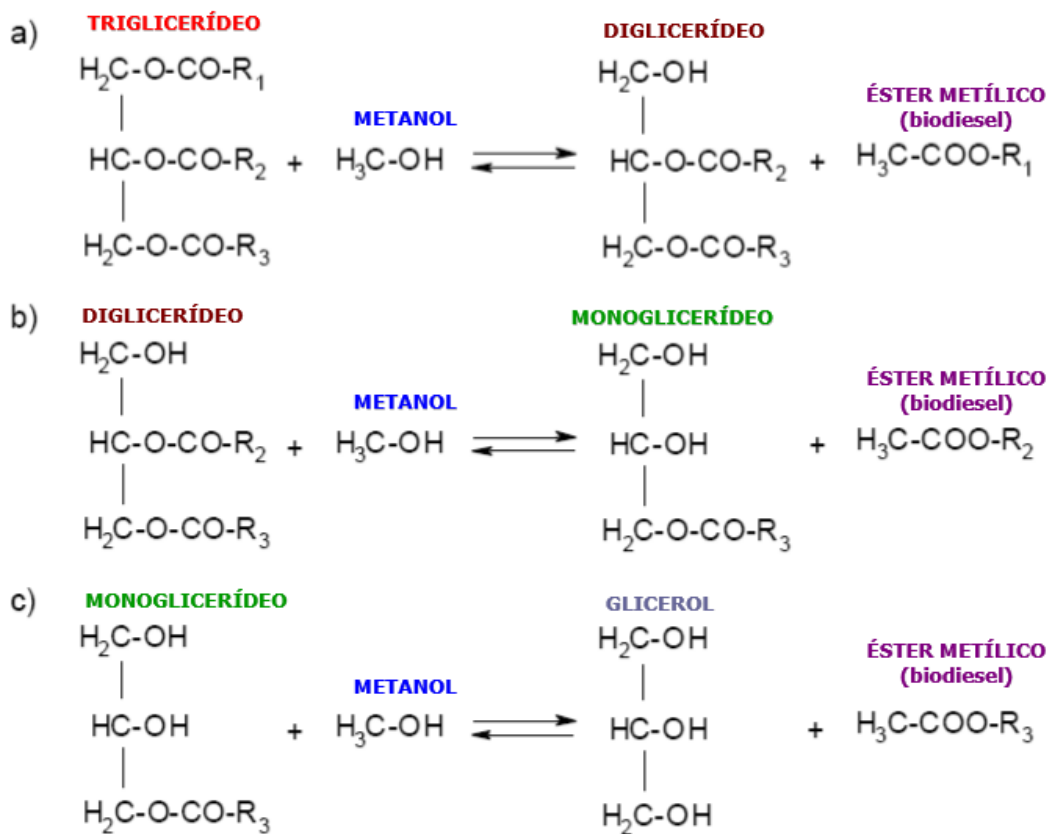


Figura 1.2: Reação de transesterificação passo a passo

A reação de transesterificação é reversível e por essa razão utiliza-se excesso de álcool para direcionar o equilíbrio da reação para o lado do produto<sup>26</sup>.

Nas reações de transesterificação, existem alguns parâmetros que devem ser levados em conta, tais como: a razão molar álcool/óleo, razão massa de catalisador/óleo, temperatura, tempo de reação e o tipo de catalisador.

A razão molar entre álcool e o triglicerídeo é um dos parâmetros que mais afeta o rendimento de uma reação de transesterificação. Embora, normalmente, a razão molar estequiométrica seja 3:1, normalmente são utilizadas razões molares mais elevadas com o objetivo de promover melhores conversões em ésteres em curto tempo. Em relação à temperatura e tempo de reação, as reações podem ocorrer a diferentes temperaturas e tempos de reação dependendo do tipo de óleo e do catalisador usado<sup>27</sup>.

Na produção de biodiesel por transesterificação de ácidos gordos pode-se recorrer a catalisadores alcalinos, ácidos ou enzimáticos, usando um processo catalítico homogêneo ou heterogêneo, sendo que a matéria-prima é de fundamental importância na decisão do estudo a efetuar<sup>28</sup>.

A transesterificação convencional é catalisada por bases homogêneas, por exemplo, NaOH ou KOH, devido aos baixos custos e alta reatividade. Entretanto, uma desvantagem a ter em conta com este processo inclui a impossibilidade de separação do catalisador da solução reacional ou a remoção de subprodutos. Além disto, esses catalisadores são corrosivos para equipamentos e reagem com os ácidos gordos livres (FFAs), com a formação de sabão. A sua remoção do biocombustível constitui um problema, além de consumir muita energia. Os catalisadores enzimáticos são altamente eficientes em reações químicas, mas devido ao seu alto custo, às restrições nas condições de utilização e desativação causada pela presença de impurezas nas matérias-primas, não são amplamente utilizados em processos industriais. Todos estes problemas estimulam o desenvolvimento de catalisadores sólidos eficientes para as reações de transesterificação<sup>29</sup>. Portanto, vários catalisadores heterogêneos têm sido sintetizados usando diferentes abordagens para melhorar a seletividade do biodiesel e a conversão dos reagentes. Os catalisadores heterogêneos são seguros de usar, recicláveis, economicamente viáveis e podem ser facilmente armazenados e transportados. Por essas qualidades são considerados atraentes para uso em processos industriais<sup>30</sup>.

### 1.4.1 Catálise Ácida

Tradicionalmente o processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Brønsted, preferencialmente pelos ácidos sulfônico<sup>31</sup> e sulfúrico<sup>32</sup>. O mais usado é o ácido sulfúrico, por ser barato, facilmente disponível, muito reativo e possuir um poder desidratante muito útil, com efeito positivo nas reações de esterificação diretas. Infelizmente, também tem uma ação corrosiva (principalmente na presença de água) e, em condições particulares, pode reagir com as ligações duplas dos ácidos gordos insaturados<sup>33</sup>. Estes catalisadores são inertes para com os ácidos gordos livres e, portanto, são melhores que os catalisadores alcalinos para óleos vegetais com teor de ácidos gordos superior a 1%. Estes catalisadores produzem rendimentos muito elevados em ésteres alquílicos, mas as reações são lentas, exigindo temperaturas acima de 100 °C e mais de 3 horas de reação para que se consiga uma conversão completa<sup>34</sup>.

A relação molar álcool/óleo vegetal é um dos principais fatores que influenciam a transesterificação. Um excesso do álcool favorece a formação dos produtos. Por outro lado, uma quantidade excessiva de álcool dificulta a recuperação do glicerol.

O mecanismo da transesterificação de ésteres catalisado por ácidos é mostrado na figura 1.3.

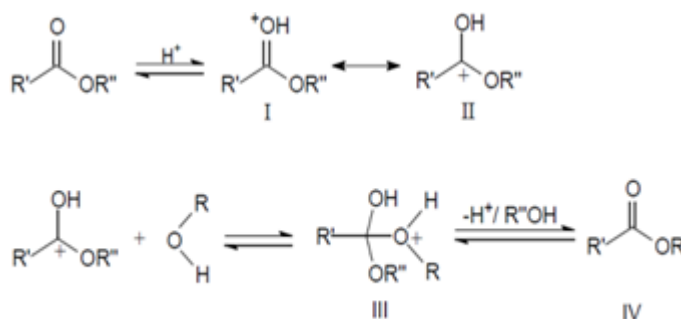


Figura 1.3: Mecanismo de transesterificação de ésteres catalisada por ácidos<sup>31</sup>

A protonação do oxigênio do grupo carbonila do éster leva à formação do carbocátion II que, após o ataque nucleofílico do álcool, produz o intermediário tetraédrico III. A eliminação do álcool R''OH forma o novo éster IV e regenera o catalisador H<sup>+</sup>.

Segundo este mecanismo, podem ser formados ácidos carboxílicos por reação do carbocátion II com água presente na mistura reacional. Isto sugere que uma transesterificação catalisada por ácido deve ser realizada na ausência de água, a fim de

evitar a formação de ácidos carboxílicos que reduzem os rendimentos dos ésteres alquílicos.

#### 1.4.2 Catálise Básica

A transesterificação de óleos vegetais catalisada por bases ocorre mais rapidamente do que as reações catalisadas por ácidos<sup>32,34</sup>. Por essa razão, juntamente com o facto dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos do que os ácidos, os processos industriais geralmente preferem o uso de catalisadores básicos, como os alcóxidos de metais alcalinos e os hidróxidos, bem como os carbonatos de sódio ou potássio<sup>31,32,34</sup>.

Em diversos artigos os catalisadores básicos são reconhecidos, por possuírem características diferentes, relativamente à sua atividade, solubilidade no meio reacional assim como na indesejada reação de saponificação, relacionada com a existência de teores elevados de ácidos gordos livres no óleo vegetal, a partir dos quais se formam sabões que, além de consumirem parte do catalisador durante sua formação, formam emulsões que dificultam a sua separação dos produtos no final do processo<sup>35</sup>. O mesmo ocorre quando existe uma quantidade considerável de água no meio reacional, pois este contaminante leva à formação de ácidos gordos pela hidrólise dos ácidos alquílicos presentes<sup>36</sup>.

O mecanismo da transesterificação de triglicerídeos catalisado por bases é mostrado na figura 1.4. O primeiro passo (1) é a reação da base (B) com o álcool, produzindo um alcóxido e deixando o catalisador na forma protonada. O ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonilo do triglicerídeo gera um intermediário tetraédrico (2), a partir do qual o éster alquílico e o anião correspondente do diglicerídeo são formados (3). Este último desprotona o catalisador, regenerando assim as espécies ativas do diglicerídeo (4), que agora é capaz de reagir com uma segunda molécula do álcool, iniciando outro ciclo catalítico. Os diglicerídeos e os monoglicérides são convertidos pelo mesmo mecanismo dando origem a uma mistura de ésteres e glicerol<sup>31</sup>.

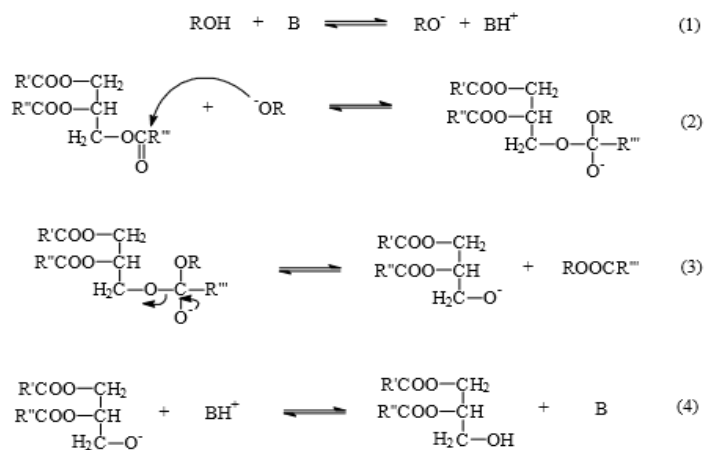


Figura 1.4: Mecanismo de transesterificação de triglicerídeos catalisado por bases<sup>31</sup>

Os alcóxidos de metais alcalinos ( $\text{CH}_3\text{O}^-\text{Na}^+$ ) são os catalisadores mais ativos, por se obterem rendimentos bastante elevados ( $> 98\%$ ) em tempos curtos de reação (30 minutos), mesmo quando são usados em ínfimas concentrações molares (0,5% mol). Contudo, eles exigem a ausência de água, o que os torna inadequados para processos industriais.<sup>34</sup> Catalisadores como o NaOH e KOH são preferidos em relação aos catalisadores ácidos devido às elevadas taxas de rendimento de reação e às menores temperaturas de processo, e são normalmente usados para a produção industrial de biodiesel. Entretanto, nos processos baseados em catalisadores homogêneos, a remoção dos catalisadores dos produtos envolve o tratamento adicional de águas residuais alcalinas, conduzindo assim a múltiplos passos do processo. Portanto, as preocupações ambientais sobre o uso de catalisadores homogêneos induzem a procura de catalisadores sólidos básicos mais ecológicos.

Os catalisadores sólidos básicos podem ser facilmente separados da mistura reacional sem a etapa extra de separação associada aos catalisadores homogêneos, e têm um caráter menos corrosivo, resultando num processo mais barato e mais ecológico.<sup>25,31</sup>

Estes catalisadores são geralmente mais ativos do que os ácidos nas reações de transesterificação e, portanto, são particularmente adequados para óleos de alta pureza com baixo teor de FFAs. A síntese de biodiesel usando um catalisador sólido em fluxo contínuo, facilita tanto a separação do catalisador como a coprodução de glicerol de alta pureza, reduzindo assim os custos de produção e permitindo a reutilização do catalisador. Diversos catalisadores sólidos básicos são conhecidos, tais como os óxidos alcalinos ou alcalino-terrosos, metais alcalinos, zeólitos básicos, argilas e bases orgânicas imobilizadas.<sup>29,37</sup>

Tabela 1.7: Comparação entre as reações de transesterificação com catalisadores heterogêneos e homogêneos<sup>5</sup>

<b>Fatores</b>	<b>Catálise Heterogénea</b>	<b>Catálise Homogénea</b>
Velocidade da reação	Conversão moderada	Conversão rápida e alta
Tratamento posterior	Catalisador pode ser recuperado	Catalisador não pode ser recuperado, deve ser neutralizado, conduzindo à produção de resíduos químicos
Processo	Boa utilização em processos contínuos	Uso limitado em processos contínuos
Presença de água ou ácidos gordos livres	Insensível	Sensível
Reutilização do catalisador	Possível	Não possível
Custo	Potencialmente baixos	Consideravelmente elevados

### 1.5 Processo de produção de biodiesel

O biodiesel é preparado a partir de matéria-prima renovável, ou seja, óleos vegetais alimentares e não alimentares, bem como gorduras animais. É obtido por uma reação catalisada dos triglicerídeos (TGs) dos óleos vegetais ou gorduras animais com um álcool. A transesterificação dos TGs catalisada com NaOH ou KOH é efetuada sob pressão atmosférica normal e temperaturas entre 60 e 70°C com metanol. Após a conclusão da experiência, a mistura reacional é deixada em repouso. A camada inferior é rica em glicerol, enquanto a camada superior é constituída principalmente de ésteres metílicos. À mistura reacional é adicionada água e diclorometano para retirar o glicerol, o álcool (metanol) e os ésteres metílicos, respetivamente. Na figura 1.5 está representado um esquema geral do processo de produção de biodiesel<sup>30</sup>.

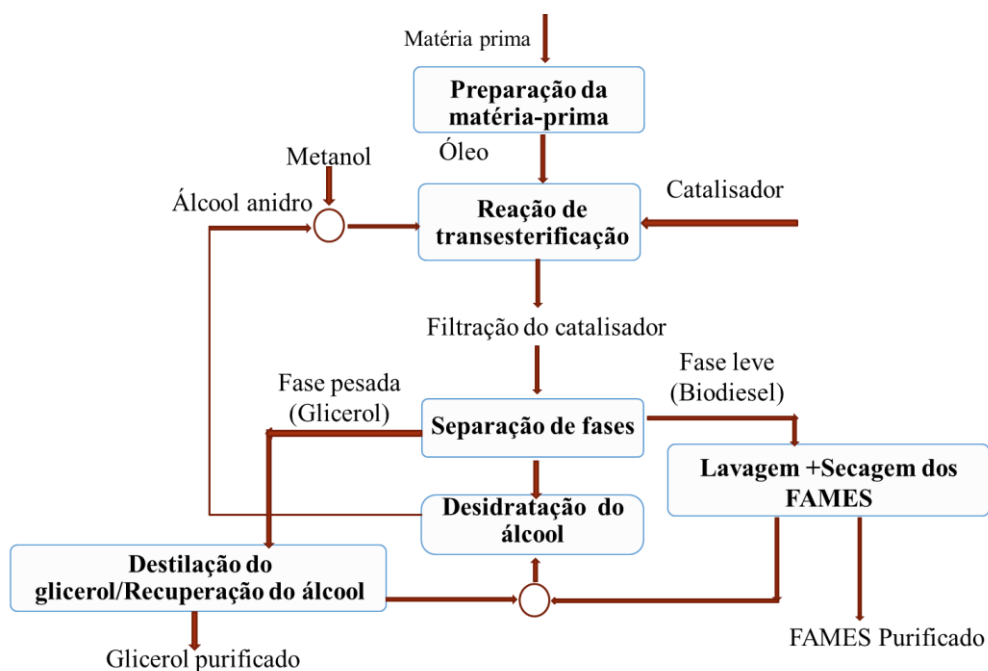


Figura 1.5: Representação de um esquema geral do processo de produção de biodiesel.

## 1.6 Catalisadores heterogêneos para a produção de biodiesel

Em várias publicações tem sido feita referência à utilização de catalisadores heterogêneos ácidos na produção de biodiesel. Estes catalisadores apresentam pontos ácidos de Brønsted ou Lewis e são estes pontos os responsáveis pelo início da reação <sup>38</sup>.

Para a produção de biodiesel por esterificação ou transesterificação, os catalisadores heterogêneos mais utilizados são, por exemplo, os zeólitos, as resinas de troca iônica e os óxidos funcionalizados.

Os Zeólitos beta modificados com compostos inorgânicos têm sido amplamente utilizados na produção de biocombustíveis. Shu et al<sup>39</sup> sintetizaram um catalisador a partir da incorporação de íons  $\text{La}^{3+}$  na estrutura de um zeólito. Estudos de caracterização do material mostraram que este apresenta um número significativo de pontos ácidos de Brønsted, responsáveis pela boa atividade na reação de transesterificação do óleo de soja com metanol.

Feng et al<sup>40</sup> utilizaram três resinas de troca catiónica (NKC-9, 001 x 7 e D61) como catalisadores sólidos ácidos na produção de biodiesel a partir de óleos residuais de fritura.



Os resultados mostraram uma maior atividade catalítica para a resina NKC-9, tendo sido atingida uma conversão de 90% e apresentando boas perspectivas de ser reutilizada.

Os óxidos funcionalizados, como a zircónia ( $ZrO_2$ ) modificada com ácidos, têm sido extensivamente estudados devido às suas características ácidas. López et al<sup>41</sup> utilizaram compostos de zircónio modificados com titânio, tungstênio e sulfato como catalisadores em reações de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos gordos com metanol. Os catalisadores testados apresentaram bom desempenho nas reações de transesterificação e esterificação. Entre estes catalisadores destacou-se o de zircónio modificado com tungstênio que, apresentou alta atividade e estabilidade comparado com o apresentado pelos outros dois catalisadores.

### 1.7 Compostos de zircónio

O uso de compostos de zircónio, como catalisadores ou suportes para catalisadores, tem atraído um interesse considerável devido às suas propriedades únicas, como a presença de pontos ácidos, básicos e redox, resistência térmica e mecânica e condutividade iônica, entre outras.<sup>42, 43, 44</sup>

Entre os vários compostos de zircónio mais estudados, por exemplo, a zircónia ( $ZrO_2$ ) adequadamente modificada com ácido sulfúrico ou ácido fosfórico apresenta propriedades catalíticas muito interessantes devido às propriedades adquiridas pela zircónia após a incorporação dos iões de fosfato. Diversos estudos, demonstram que a incorporação de fosfato na  $ZrO_2$  aprimora importantes propriedades catalíticas como a estabilização da área superficial, fase cristalina e a acidez superficial. Além da alta estabilidade térmica, o seu caráter anfotérico faz da zircónia um material catalítico promissor<sup>42, 45</sup>.

Dos materiais à base de zircónia, os ácidos sólidos e superácidos que receberam maior interesse foram os  $SO_4^{2-}/ZrO_2$ ,  $PO_4^{3-}/ZrO_2$  e  $ZrP_2O_7$ <sup>46</sup>.

As características texturais, assim como as propriedades ácidas da zircónia fosfatada, não dependem só do método de preparação dos materiais precursores utilizados como também da temperatura de calcinação. Ali e Zaki<sup>46</sup>, ao estudarem a síntese de zircónia fosfatada, observaram um maior número de pontos ácidos de Brønsted se fosse utilizado  $Zr(OH)_4$  como precursor na produção do catalisador calcinado a 600°C. O caráter ácido da zircónia fosfatada é fortemente influenciado pela temperatura de calcinação empregada, já que esta,

determina a estrutura cristalina que o material irá assumir, sendo a forma tetragonal responsável pela maior acidez do material <sup>47,48</sup>.

Os catalisadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  monocínicos ou tetragonais foram sintetizados por sulfatação com ácido sulfúrico 1 M a partir de diferentes materiais de  $\text{ZrO}_2$  de fase cristalina definida. Os catalisadores finais foram obtidos por calcinação a  $400^\circ\text{C}$ , uma temperatura relativamente moderada para esse tipo de material. Diferentes ensaios mostraram que a fase cristalina da zircónia teve influência nas propriedades dos catalisadores de zircónia sulfatada. Os catalisadores  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  monocínicos ou tetragonais apresentam diferentes graus de acidez e também diferentes níveis de atividade nas reações. Os melhores resultados na reação de inversão de sacarose foram obtidos usando catalisadores de fase tetragonal, enquanto os catalisadores de fase monocínica foram os melhores para a esterificação de glicerol <sup>49</sup>.

A zircónia fosfatada para além de apresentar boas propriedades catalíticas é considerado um catalisador amigo do ambiente, por apresentar baixa toxicidade e não ser corrosivo. Assim, este catalisador pode ser utilizado em diversas reações catalíticas, substituindo catalisadores ácidos líquidos considerados corrosivos <sup>50</sup>.

Parida e Pattnayak <sup>51</sup>, ao investigarem o mecanismo de produção de zircónia fosfatada através da reação de hidróxido de zircônio com ácido fosfórico, verificaram que a presença de grupos P-OH aumentava o número de locais ativos à superfície. Portanto, assumiu-se que, durante a reação, o ácido fosfórico protona o hidróxido de zircônio por meio de uma reação ácido-base. Durante a etapa de calcinação há perda de água e a formação de ligações Zr-O-P.

Na figura 1.6, está representado o esquema da reação de formação da zircónia fosfatada.

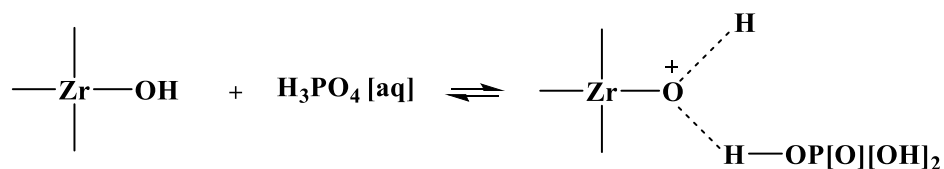


Figura 1.6: Esquema representativo da reação de formação da zircónia fosfatada<sup>51</sup>.

Tabela 1.8: Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na transesterificação para produção de biodiesel <sup>48</sup>

Tipo de catalisador	Vantagens	Desvantagens
<b>Catalisadores básicos homogêneos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidade de reação muito rápida - 4000 vezes mais rápida que a transesterificação catalisada por ácidos;</li> <li>• A reação ocorre em condições suaves e com menos consumo de energia;</li> <li>• Catalisadores como NaOH e KOH são relativamente baratos e amplamente disponíveis.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Sensíveis ao teor de FFAs no óleo;</li> <li>• Forma-se sabão se o teor de FFAs no óleo for superior a 2% em massa;</li> <li>• A formação excessiva de sabão diminuirá o rendimento de biodiesel e causará problemas durante a purificação do produto, o que implica um enorme desperdício de água.</li> </ul>
<b>Catalisadores básicos heterogêneos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Reação relativamente mais rápida que a transesterificação catalisada por ácidos;</li> <li>• A reação pode ocorrer em condições suaves e com menos consumo de energia;</li> <li>• Fácil separação dos catalisadores dos produtos;</li> <li>• Grande possibilidade de reutilização e regeneração dos catalisadores.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Envenenamento dos catalisadores quando expostos ao ar ambiente;</li> <li>• Sensíveis ao teor de FFAs no óleo devido às suas propriedades básicas;</li> <li>• Forma-se sabão se o teor de FFAs no óleo for superior a 2% em massa;</li> <li>• A formação excessiva de sabão diminuirá o rendimento de biodiesel e causará problemas durante a purificação do produto;</li> <li>• A remoção dos pontos ativos dos catalisadores pode resultar na contaminação dos produtos.</li> </ul>
<b>Catalisadores ácidos homogêneos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insensíveis ao teor de FFAs e água no óleo;</li> <li>• Método preferido se for usado óleo de baixa qualidade;</li> <li>• A esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente;</li> <li>• A reação pode ocorrer em condições suaves e com menos consumo de energia.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Velocidade de reação muito lenta;</li> <li>• Catalisadores corrosivos, como o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, podem levar à corrosão no reator e nas condutas;</li> <li>• A separação dos catalisadores dos produtos é problemática.</li> </ul>
<b>Catalisadores ácidos heterogêneos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Insensíveis ao teor de FFAs e água no óleo;</li> <li>• Método preferido se for usado óleo de baixa qualidade;</li> <li>• A esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente;</li> <li>• Fácil separação dos catalisadores dos produtos;</li> <li>• Boa possibilidade de reutilização e regeneração dos catalisadores.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Custo elevado dos catalisadores devido ao método de síntese que for usado;</li> <li>• Normalmente, é necessária uma temperatura de reação elevada, uma maior razão molar álcool/óleo e um longo tempo de reação;</li> <li>• Elevado gasto de energia;</li> <li>• A remoção dos pontos ativos dos catalisadores pode resultar na contaminação dos produtos.</li> </ul>

## 1.8 Fosfatos e Fosfanatos de zircônio

Os fosfatos de zircônio (hidrogeno fosfato de zircônio) são materiais ácidos inorgânicos que possuem uma estrutura com fórmula  $Zr(HPO_4)_2 \cdot nH_2O$  e podem ser obtidos como géis ou sólidos em diferentes graus de cristalinidade, com propriedades de troca iônica variadas em função da cristalinidade. Os géis podem ser obtidos pela adição de um sal solúvel de Zr (IV) ao ácido fosfórico à temperatura ambiente, enquanto os compostos cristalinos podem ser preparados por refluxo desses géis em ácido fosfórico. Variando-se a concentração do ácido e o tempo de refluxo, podem-se preparar materiais com diferentes graus de cristalinidade. Os compostos cristalinos podem ser obtidos como sólidos lamelares de dois tipos: o  $Zr(HPO_4)_2 \cdot H_2O$  com espaço interlamelar de 7,56 Å e o  $Zr(HPO_4)(H_2PO_4) \cdot 2H_2O$  com espaço interlamelar de 12,2 Å, denominados  $\alpha$ -ZrP e  $\gamma$ -ZrP, respectivamente.<sup>52</sup>

### 1.8.1 Estruturas

A estrutura do  $\alpha$ -fosfato de zircônio cristalino ( $\alpha$ -ZrPC) está representada na Figura 1.7. A distância entre camadas do  $\alpha$ -ZrP é de 7,56 Å e a espessura da camada, calculada como a menor distância entre os centros dos átomos de oxigênio dos grupos P-OH presentes em lados opostos de uma camada é de 6,3 Å. A distância entre os grupos P-OH adjacentes de um lado da camada é de 5,3 Å e a “área livre” ao redor de cada grupo fosfato é de 24,0 Å. O arranjo dos grupos fosfato pendentes cria cavidades de seis lados, cada uma contendo uma molécula de água na região da intercamada.<sup>53</sup>

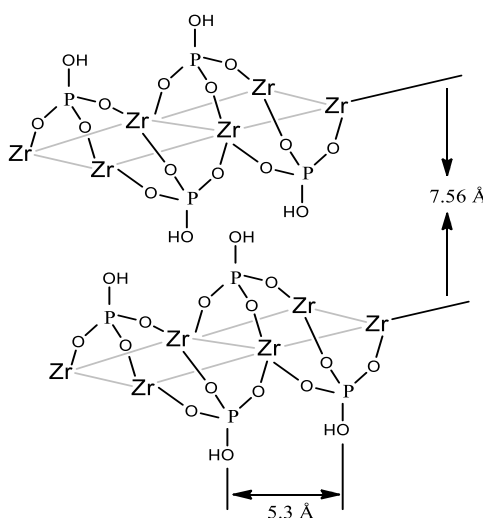


Figura 1.7: Fosfato de  $\alpha$ -zircônio cristalino [ $\alpha$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O]

A estrutura do  $\gamma$ -ZrP está representada na Figura 1.8. A camada  $\gamma$  é constituída por dois planos ideais onde os átomos de zircónio estão ligados por grupos  $\text{PO}_4$  e  $\text{H}_2\text{PO}_4$  tetraédricos. O grupo  $\text{PO}_4$  partilha os quatro oxigénios com quatro átomos de zircónio, enquanto o grupo  $\text{H}_2\text{PO}_4$  partilha dois oxigénios com dois átomos de zircónio e aponta os dois grupos OH remanescentes em direção à região da intercamada. As camadas adjacentes estão ligadas por ligações de hidrogênio envolvendo moléculas de água e os grupos  $\text{P}(\text{OH})_2$ . A distância entre camadas é 12,2 Å, a espessura da camada é 7,41 Å e a área livre em torno dos grupos  $\text{P}(\text{OH})_2$  na superfície das camadas é de 35,7 Å<sup>2</sup>. Em relação a estas características, o composto  $\gamma$  possui camadas mais compactas e rígidas e apresenta um caráter ácido mais forte e velocidades de intercalação mais rápidas em comparação com o  $\alpha$ -ZrP.<sup>53</sup>

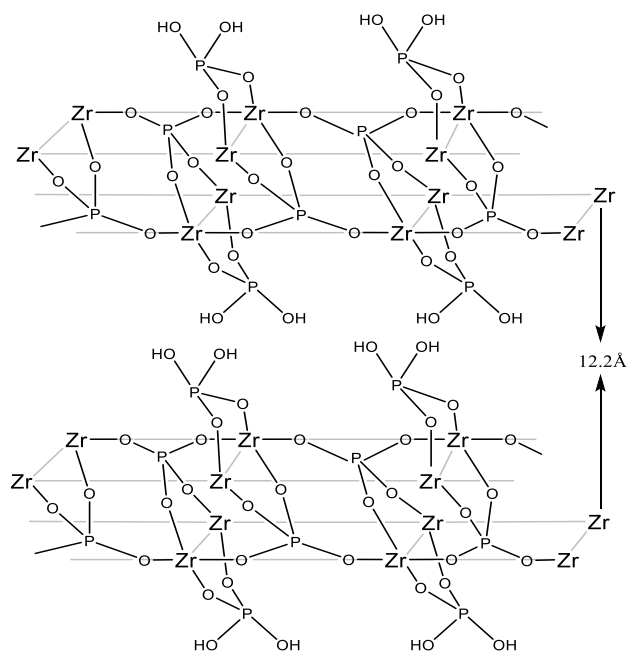


Figura 1.8: Fosfato de  $\gamma$ -zircónio cristalino [ $\gamma$ -Zr(HPO<sub>4</sub>)(H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>).2H<sub>2</sub>O]

## 1.9 Propriedades de Fosfatos e Fosfonatos

### 1.9.1 Condutividade protónica

Entre os mais diversos fosfatos e fosfonatos em camadas, alguns possuem propriedades químicas excelentes para a transferência de protões ao longo da sua estrutura. No caso dos

Entre os mais diversos fosfatos e fosfonatos em camadas, alguns possuem propriedades químicas excelentes para a transferência de prótons ao longo da sua estrutura. No caso dos fosfonatos e organofosfatos metálicos tetravalentes em camadas, em que os grupos orgânicos possuam grupos funcionais com carácter ácido (por exemplo, -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H, -NH<sub>3</sub><sup>+</sup>), o transporte de prótons pode ocorrer à superfície ou na região entre as camadas desses compostos o que se reflete num aumento da sua condutividade protónica.<sup>54</sup> Os carboxialquilfosfonatos de zircónio,  $\alpha$ -Zr[O<sub>3</sub>P(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>COOH]<sub>2</sub> (com *n* entre 1 e 5) foram os primeiros fosfonatos em camadas caracterizados pelas suas propriedades de transporte de prótons. Nestes compostos, que são termicamente estáveis até cerca de 250 °C, o átomo de fósforo está ligado a uma cadeia alquílica que termina com um grupo carboxilo. Considerações estruturais, baseadas no pressuposto de que as cadeias alquílicas estão dispostas numa conformação *trans-trans*, sugerem duas orientações diferentes dos grupos COOH, dependendo de *n* ser ímpar ou par. Portanto, nos compostos com *n* ímpar verifica-se uma condutividade protónica elevada, provavelmente devido a uma crescente mobilidade da cadeia, facilitando a transferência de prótons entre grupos carboxílicos adjacentes, o que não acontece para compostos com *n* par<sup>54</sup>.

Na Tabela 1.9, estão representadas a condutividade ( $\sigma$ ) e energia de ativação (*E*) de alguns fosfatos e fosfonatos de zircónio em condições anidras<sup>54</sup>.

Tabela 1.9: Condutividade ( $\sigma$ ) e energia de ativação (*E*) de alguns fosfatos e fosfonatos de zircónio em condições anidras<sup>54</sup>

Composto	$\sigma$ (S cm <sup>-1</sup> )	Condições	<i>E</i> (kJ mol <sup>-1</sup> )
$\gamma$ -Zr(PO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> )	$4 \times 10^{-8}$	453 K, ar	60
$\alpha$ -Zr(O <sub>3</sub> POH) <sub>2</sub>	$1,3 \times 10^{-6}$	573 K, ar	34
$\alpha$ -Zr(O <sub>3</sub> PCH <sub>2</sub> COOH) <sub>2</sub>	$2 \times 10^{-9}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	77
$\alpha$ -Zr[O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH] <sub>2</sub>	$<10^{-10}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	-
$\alpha$ -Zr[O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH] <sub>2</sub>	$1,6 \times 10^{-8}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	104
$\alpha$ -Zr[O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH] <sub>2</sub>	$<10^{-10}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	-
$\alpha$ -Zr[O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH] <sub>2</sub>	$1,4 \times 10^{-7}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	132
$\alpha$ -Zr[O <sub>3</sub> P(CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> NH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> ·0,1HCl	$2 \times 10^{-6}$	473 K, N <sub>2</sub> seco	84

A condutividade protónica é aumentada quando se inserem grupos fortemente ácidos na região situada entre as camadas, por exemplo, um grupo sulfónico (-SO<sub>3</sub>H). Na figura 1.9 estão representados alguns derivados de fosfonatos  $\alpha$  e  $\gamma$  contendo grupos pendentes de acidez crescente<sup>54</sup>.

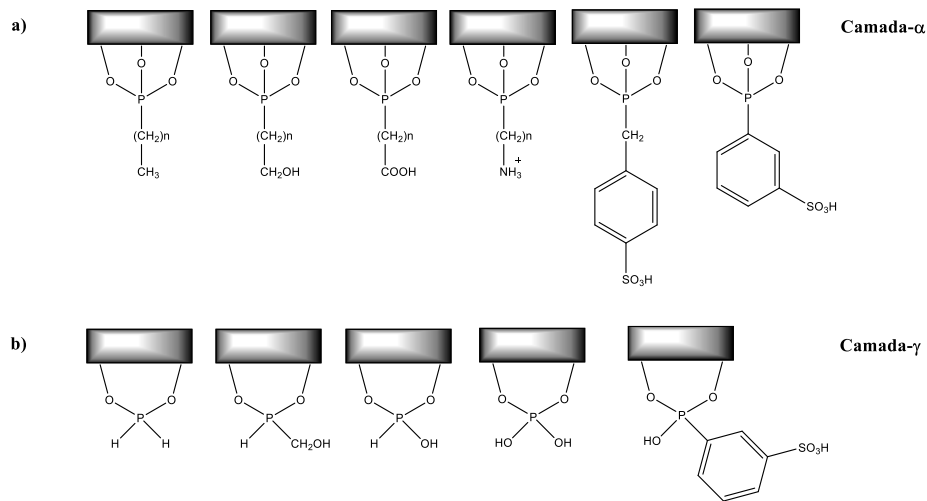


Figura: 1.9: Representação esquemática de (a) alguns derivados  $\alpha$  possuindo grupos pendentes de acidez crescente; (b) alguns derivados  $\gamma$  contendo grupos pendentes de acidez crescente. Em ambos os derivados  $\alpha$  e  $\gamma$ , a condutividade protônica pode variar de quase zero a  $2 \times 10^{-2}$  e  $5 \times 10^{-2}$  S/cm, respectivamente.<sup>54</sup>

### 1.9.2 Intercalação

O termo intercalação refere-se literalmente ao ato da inserção reversível de espécies denominadas convidadas, dentro de uma matriz cristalina, que oferece condições para atuar como hospedeiro, cuja estrutura dispõe de uma sequência ordenada de pontos reticulares vazios<sup>55</sup>. Na figura 1.10, está representado um esquema do processo de intercalação.

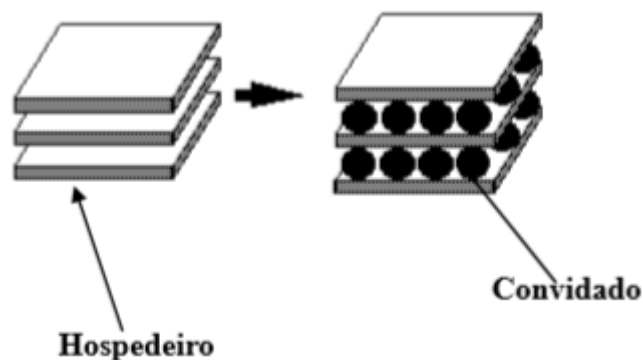


Figura.1.10: Esquema do processo de intercalação, em que o hospedeiro é constituído por camadas inorgânicas e o convidado é um composto orgânico<sup>56</sup>

Atualmente, a maioria dos trabalhos sobre  $\alpha$ -ZrP concentra-se na preparação de novos compostos de intercalação e no estudo da reatividade entre camadas das espécies

hospedeiras, pois estes compostos em camadas são comparáveis com outros hospedeiros em termos de estabilidade química e térmica e na distribuição regular de pontos disponíveis para as espécies hospedeiras; a tendência atual é usar esses compostos em detrimento de outros hospedeiros para montagens supramoleculares com funcionalidades específicas<sup>54,55</sup>.

Os grupos ácidos (-POH) no  $\alpha$ -ZrP possuem uma disposição bem ordenada, e o número destes grupos funcionais é bastante elevado. Dessa forma, moléculas com grupos de carácter básico como alquilaminas e álcoois conseguem ser intercalados com facilidade nas camadas do  $\alpha$ -ZrP.

Entre os vários materiais inorgânicos em camadas, o  $\alpha$ -ZrP é particularmente utilizado para a ligação de enzimas devido à sua hidrofobicidade, estabilidade térmica e inércia química. A sua utilização como catalisadores ou como suportes catalíticos ocorre porque as suas camadas podem ser expandidas para acomodar proteínas de diferentes tamanhos retendo a sua estrutura/atividade de forma significativa. Desta forma as propriedades físicas, químicas e catalíticas das proteínas intercaladas são melhoradas podendo ter um papel determinante em aplicações biocatalíticas.

### **1.9.3 Troca Iônica**

Os fosfatos metálicos tetravalentes em camadas,  $\alpha$  e  $\gamma$ , são considerados como um dos melhores tipos de trocadores iônicos inorgânicos devido a sua boa estabilidade térmica e química, como também apresentam na sua estrutura grupos carregados suscetíveis de serem trocados<sup>53</sup>. Segundo estudos já publicados a troca iônica nos compostos de fase  $\alpha$  ocorre pela difusão dos cátions localizados nas zonas externas aos cristais em camadas<sup>53</sup>. Por exemplo, o composto  $\alpha$ -ZrP, pode sofrer reações de troca iônica com iões amónio, gerando  $\alpha$ -Zr(NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>.H<sub>2</sub>O, tal como vem representado na Figura 1.11<sup>57</sup>.



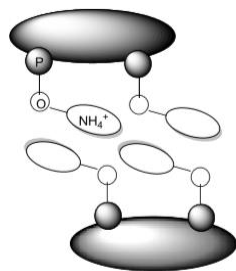


Figura 1.11: Esquema do composto  $\alpha$ -ZrP com íons amônio.<sup>57</sup>

Para valores de pH ácido, apenas um número limitado de cátions (por exemplo,  $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ag}^+$ ,  $\text{Tl}^+$ ,  $\text{Cu}^+$  e  $\text{Ca}^{2+}$ ) são capazes de trocar com os prótons de  $\alpha$ -ZrP a uma alta velocidade.<sup>53</sup> Os cátions monovalentes ou divalentes de maiores dimensões tais como  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$  e  $\text{Ba}^{2+}$  ou cátions divalentes e trivalentes fortemente hidratados ( $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cr}^{3+}$ , etc.) substituem os prótons de  $\alpha$ -ZrP a velocidades muito baixas, devido à elevada energia de ativação requerida para a expansão das camadas. Para obter uma troca fácil de cátions de grandes dimensões ou fortemente hidratados, devem ser usados precursores que possibilitem uma grande separação entre camadas, por exemplo  $\alpha$ -Zr  $(\text{HPO}_4)(\text{NaPO}_4) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  ( $d = 11.8 \text{ \AA}$ )<sup>53</sup>.

## 1.10 Aplicações de Fosfatos e Fosfonatos

Muitos fosfatos e fosfonatos metálicos tetravalentes em camadas apresentam propriedades interessantes na sua estrutura, pelo que têm sido amplamente utilizados em áreas diferentes, tais como, medicina, catálise, sensores químicos, entre outras.

### 1.10.1 Na Medicina

Os fosfonatos de nucleótidos são caracterizados por uma ligação carbono-fósforo altamente estável entre o nucleótido e o grupo fosfato. Estes compostos têm sido amplamente utilizados como fármacos, não só por possuírem um espectro de atividade antiviral, mas também porque alguns deles apresentam propriedades antitumorais<sup>58</sup>.

Depois da conversão intracelular dos fosfonatos de nucleótidos nos respectivos mono- e difosfatos ativos por quinases celulares, estes são incorporados no DNA (ácido

desoxirribonucleico) durante a sua replicação, impossibilitando o alongamento da cadeia de DNA. Alguns nucleótidos acíclicos análogos são bastante promissores como agentes quimioterapêuticos para tratamento de alguns tipos de cancro inibindo o crescimento de tumores. Recentemente, foram referidos na literatura uma nova classe de fosfonatos tetra-hidrofuranos, entre os quais os análogos *cis* e *trans* da guanina que possuem elevada atividade contra o citomegalovírus humano (HCMV) e a citotoxicidade<sup>58</sup>.

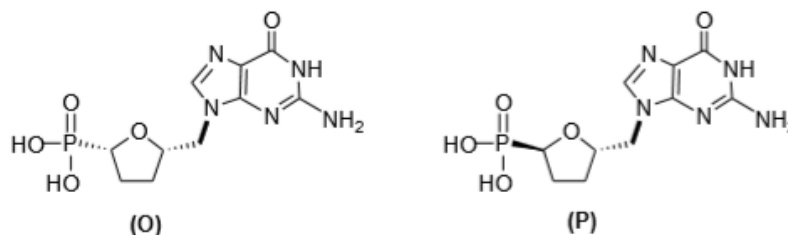


Figura 1.12: Fosfonatos tetra-hidrofuranos *cis* (O) e *trans* (P) análogos da guanina<sup>58</sup>

Os fosfonatos de nucleósidos acíclicos também exibem uma importante atividade citostática, antiparasitária e imunomoduladora, tendo como principais vantagens a resistência à degradação por enzimas in vivo e a capacidade de contornar o primeiro passo de fosforilação necessário para a ativação dos nucleosídeos bioativos<sup>59</sup>.

### 1.10.2 Sensores Químicos

Os fosfatos e os fosfonatos metálicos tetravalentes podem ser usados na área dos sensores para gases como por exemplo H<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, CO, NO<sub>2</sub> e NO, tendo em conta que possuem uma excelente condutividade protónica e também exibem uma boa estabilidade química e térmica<sup>60</sup>.

Os componentes principais dos sensores baseados em fosfatos e fosfonatos são:

- um eléctrodo sensor catalítico, com a particularidade de possuir uma elevada seletividade relativamente às espécies que são analisadas;
- um filme fino de fosfato ou de fosfonato de zircónio (IV) em camadas, como condutor de protões no estado sólido; e
- um eléctrodo de referência não catalítico, capaz de promover a troca de protões com os condutores de protões no estado sólido.

Existem muitas vantagens na utilização de filmes muito finos como condutores de prótons, porque facilitam a permeabilidade do gás a ser analisado através desses filmes, pelo que o gás atinge com facilidade o eletrodo de referência. Com este tipo de sensores é necessária a utilização de eletrodos de referência não catalíticos, sendo constituídos, por exemplo, por hidretos de titânio e zircônio ( $\text{TiH}_2$  ou  $\text{ZrH}_2$ ). No caso do  $\text{H}_2$ , este tipo de sensores não é sensível a temperaturas inferiores a  $200^\circ\text{C}$ , mas são capazes de realizar uma troca reversível de prótons, atuando como condutores protônicos, no estado sólido<sup>60</sup>.

### 1.10.3 Processos catalíticos

A catálise heterogênea tem recebido um aumento de atenção em relação à homogênea, pois é um tipo de catálise onde reagentes, produtos e catalisadores se encontram em fases diferentes. Normalmente, o catalisador é sólido e os reagentes e produtos estão na forma líquida ou gasosa. Nesse caso, o catalisador fornece uma superfície onde os reagentes irão reagir mais facilmente, e com menor energia de ativação, ao contrário dos catalisadores homogêneos. Os catalisadores heterogêneos são mais usados em aplicações a nível industrial, dadas as suas vantagens, tais como a facilidade de recuperação do catalisador com vista à sua reutilização, estabilidade, apresentarem vantagens para o meio ambiente e para a economia, para além de requererem condições menos enérgicas e são normalmente mais seletivos<sup>3,5,45</sup>.

Os fosfatos e fosfonatos tetravalentes, principalmente os de zircônio,  $\alpha\text{-Zr}(\text{HPO}_4)\cdot\text{H}_2\text{O}$  e  $\text{Zr}(\text{HPO}_4)_{2-x}(\text{O}_3\text{PR})_x\cdot n\text{H}_2\text{O}$ , respetivamente, (R = grupo orgânico) são muito insolúveis e apresentam uma boa estabilidade química e térmica. Possuem área superficial externa elevada e ainda uma pequena distribuição da microporosidade entre camadas ou da mesoporosidade intercrystalina. Estas características fazem com que estes compostos sejam considerados materiais adequados para reações de catálise ácida<sup>54,45</sup>.

O  $\alpha$ -fosfato de zircônio ( $\alpha\text{-ZrP}$ ) é um composto apropriado para reações de catálise ácida, a temperaturas relativamente altas, tendo sido utilizado em reações de desidratação, isomerização e hidrogenação<sup>54,61</sup>. Algumas dessas aplicações são processos de catálise em fase gasosa, pelo que apenas alguns exemplos de aplicações deste catalisador na área da síntese orgânica em fase líquida foram relatados<sup>61</sup>.

A abertura do anel epóxido por ataque nucleófilo pode ser catalisada pelo fosfato de zircônio cristalino. Por exemplo, em solventes nucleofílicos ou refluxo, a reação de óxido de ciclohexano em metanol ou em ácido acético decorre com bom rendimento à temperatura ambiente em dois dias, tal como está representada na figura 1.13<sup>61</sup>.

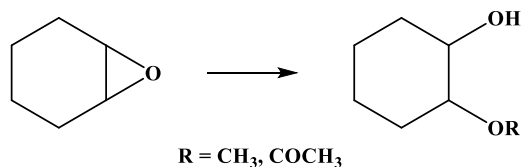


Figura 1.13: Reação de óxido de ciclohexano em metanol ou em ácido acético<sup>61</sup>

A síntese de éteres cíclicos a partir de álcoois insaturados ou dióis adequados foi realizada eficientemente utilizando o fosfato de zircônio como catalisador. Por exemplo, quando o 6-metil-5-hepteno-2-ol ou 1,3-dióis foram tratados com fosfato de zircônio, sem solvente, em refluxo durante 15 minutos, os éteres cíclicos e os éteres bicíclicos foram obtidos com bom rendimento, como está representado na figura 1.14 e 1.15, respetivamente.

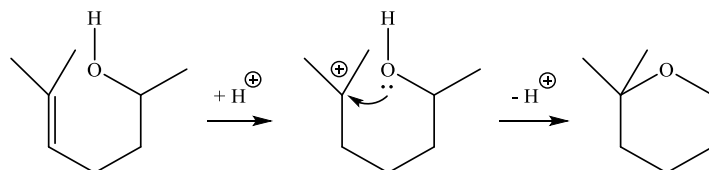


Figura 1.14: Síntese de éteres cíclicos utilizando fosfato de zircônio como catalisador<sup>61</sup>

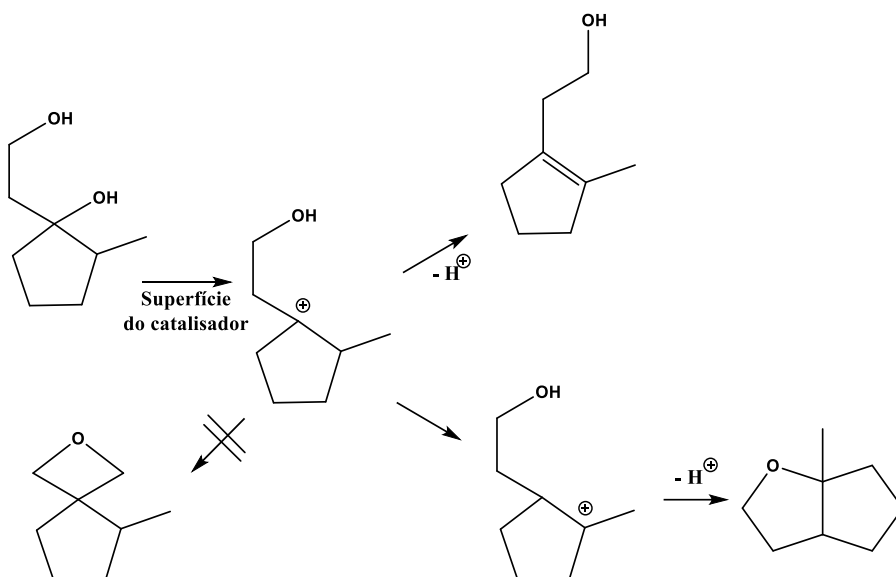


Figura 1.15: Síntese de éteres bicíclicos utilizando fosfato de zircônio como atalisador<sup>61</sup>.

A protonação do grupo hidroxilo terciário e a sua eliminação conduz à formação de um carbocatião, que não pode ser atacado pelo outro grupo hidroxilo porque seria formado um anel oxetano de quatro lados sujeito a uma grande tensão. No entanto, o rearranjo 1,2 do hidrogénio vicinal produz um outro carbocatião, que pode ser intramolecularmente atacado pelo segundo grupo hidroxilo, formando um éter cíclico estável de cinco lados<sup>61</sup>.

O fosfato de zircônio, nas fases alfa e gama, também tem sido usado para transformar seletivamente hidratos de carbono, como a frutose e a inulina, em 5-hidroximetil-2-furaldeído (HMF), um intermediário importante para a síntese de produtos químicos finos e polímeros furânicos, tal como representado na figura 1.16<sup>61</sup>.

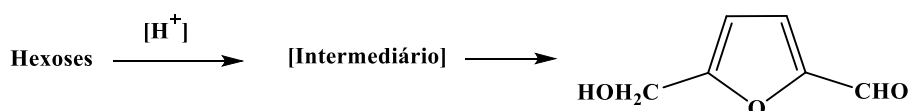


Figura 1.16: Transformação de hidratos de carbono em 5-hidroximetil-2-furaldeído usando fosfatos de zircônio como catalisadores.<sup>61</sup>

O fosfato de zircônio mesoporoso (m-ZrP) tem sido usado em diversas reações catalíticas, incluindo a síntese de produtos químicos industrialmente importantes, a utilização de biomassa e a produção de biodiesel<sup>54,45</sup>.

A capacidade catalítica do m-ZrP foi avaliada na síntese de cumarinas através de uma reação de condensação de Pechmann usando diferentes fenóis como substratos. Entre os fenóis substituídos, o *meta*-amino fenol foi mais reativo do que outros fenóis e uma conversão de 100% com 100% de seletividade de 7-amino-4-metil cumarina foi obtida a 110°C após 30 minutos por um método de aquecimento convencional, enquanto o mesmo grau de conversão foi alcançado em 10 minutos por uma reação assistida por micro-ondas<sup>45</sup>.

#### 1.10.4 Biotecnologia

Os fosfatos e fosfanatos também podem ser aplicados em áreas como a biotecnologia.

Um grupo de investigadores, desenvolveram uma matriz de DNA como uma ferramenta conveniente e poderosa para ser usada em biologia molecular. As matrizes típicas são constituídas quer por produtos de cadeia simples ou de cadeia dupla de diferentes

sequências, chamadas sondas, que se encontram ligadas a uma superfície estando disponíveis para posterior complexação por alvos, originando um sinal que é detectado por fluorescência<sup>62</sup>.

Como exemplo, pode-se destacar um método fundamentalmente diferente para a ligação covalente de sondas de DNA a superfícies com a finalidade de serem usadas como matrizes. A ligação da sonda é feita através de uma ligação covalente altamente específica coordenada entre o grupo fosfato terminal nas moléculas da sonda e os íons inorgânicos à superfície do vidro, tal como ilustra a figura 1.17<sup>62</sup>.

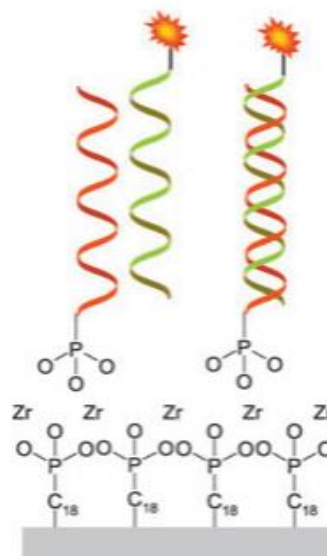


Figura 1.17: Superfícies orgânicas / inorgânicas para matrizes de DNA<sup>62</sup>

As superfícies modificadas de fosfonatos de zircônio podem ser preparadas de maneiras diferentes, mas muitas vezes envolvem a ligação de íons  $Zr^{4+}$  a grupos fosforilados depositados sobre sílica ou ouro, tal como representado na figura 1.18<sup>62</sup>.

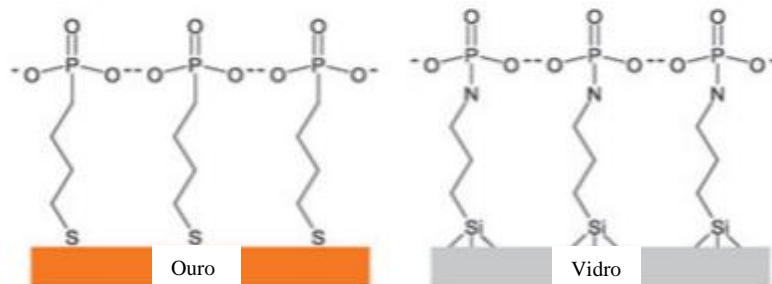


Figura 1.18: Exemplos de filmes fosfonato adsorvidos covalentemente<sup>62</sup>

## 2. MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo serão descritos em detalhe os procedimentos experimentais utilizados no presente trabalho, quer na síntese, caracterização e avaliação da capacidade catalítica dos fosfatos de zircônio ácidos e básicos usados nas reações de transesterificação de diferentes tipos de óleos para a produção de biodiesel, usando os métodos de micro-ondas e convencional.

### 2.1. Síntese e caracterização dos fosfatos de zircônio

Neste trabalho foram sintetizados fosfatos de zircônio ácidos e básicos (por troca iônica com o íon sódio), para serem posteriormente usados como catalisadores nas reações de transesterificação dos óleos de girassol, milho e azeite para produção de biodiesel. Na Tabela abaixo, estão ilustrados os catalisadores sintetizados, com a respectiva fórmula molecular e abreviatura.

Tabela 2.1: Catalisadores sintetizados neste trabalho

	Catalisador	Fórmula molecular	Abreviatura
Ácido	Fosfato de Zircônio (IV) amorfo	$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{POH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-ZrP}$
	Fosfato de Zircônio (IV) cristalino	$\gamma\text{-ZrPO}_4\text{O}_2\text{P}(\text{OH})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-ZrP}$
Básico	Fosfato de zircônio (IV) amorfo de troca iônica com sódio	$\alpha\text{-Zr}(\text{O}_3\text{PO}^-\text{Na}^+)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\alpha\text{-ZrPNa}$
	Fosfato de zircônio (IV) cristalino de troca iônica com sódio	$\gamma\text{-ZrPO}_4\text{O}_2\text{P}(\text{O}^-\text{Na}^+)_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\gamma\text{-ZrPNa}$

#### 2.1.1 $\alpha\text{-ZrP}$

Dissolveram-se 8,02 g (0,045 moles) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  em 60,0 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada lentamente a uma solução aquosa de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  [5,80 mL (100,62 mmol) em 90,0 mL de água destilada] com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão formada foi agitada durante 1 h. O gel resultante foi filtrado por sucção e lavado com água destilada até que o pH do filtrado fosse cerca de 5. De seguida, este gel foi convertido na sua forma ácida, por imersão numa solução aquosa de  $\text{HNO}_3$  1 M (17,40 mL de  $\text{HNO}_3$  a 65 % num balão volumétrico de 250,00 mL), durante 24 h, com agitação e à temperatura ambiente. A suspensão resultante foi filtrada por sucção e lavada com água

destilada até que o pH do filtrado fosse cerca de 5. O sólido branco obtido foi seco a 55 °C, durante 24 h. Em seguida, o sólido foi triturado e foi novamente à estufa, a 55°C, até que estivesse perfeitamente seco. Após reduzir o sólido branco a pó, obteve-se 7,9224 g de fosfato de zircônio (IV) amorfo.

$\nu_{\text{máx}}$ : 3431 (b, OH); 2923 (sh, OH); 1631 (sh, P-O); 1050 (b, P-O)  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração a 1055  $\text{cm}^{-1}$  corresponde à ligação P-O mais curta (1,508 Å) e a vibração a 1632,4  $\text{cm}^{-1}$  às três ligações P-O mais longas (1,548 Å).

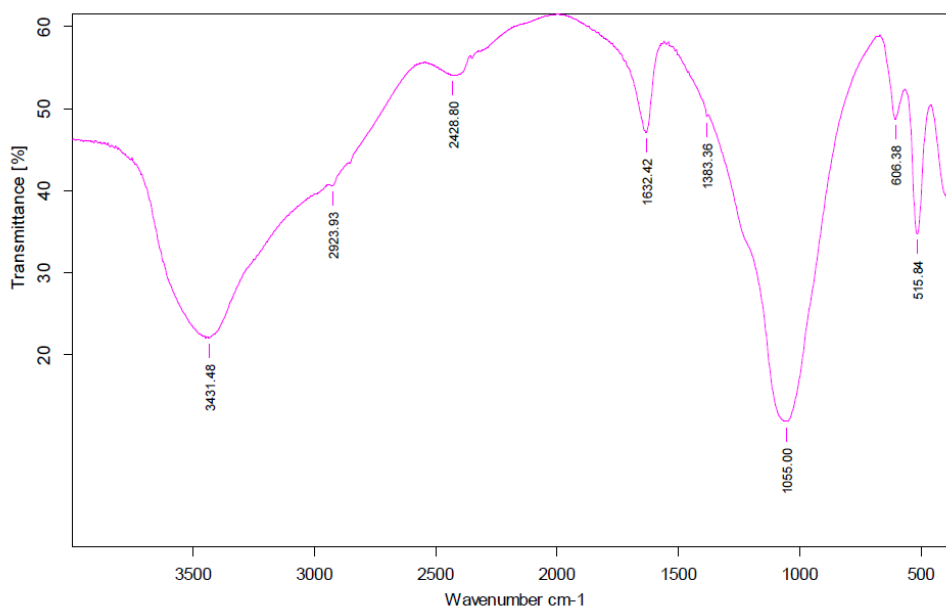


Figura 2.1: Espectro de infravermelho de  $\alpha$ -ZrP

O espectro  $^{31}\text{P}$  de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido [magic angle state; (MAS)] consiste num pico a cerca de -19,5 ppm que corresponde à ligação dos grupos P-OH às moléculas de água.

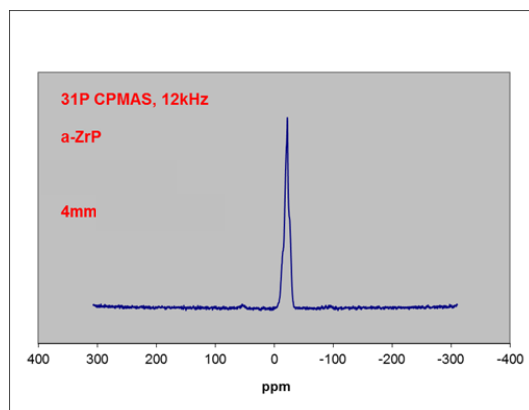


Figura 2.2: Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de  $\alpha$ -ZrP



### 2.1.2 $\gamma$ -ZrP

Dissolveram-se 8,07 g (0,0453 moles) de  $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$  em 25,0 mL de água destilada. Esta solução foi adicionada a uma solução em refluxo de 77,52 g de  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  em 50,0 mL de HCl 3M (24,60 mL de HCl a 37% num balão volumétrico de 100 mL). A mistura destas soluções foi feita em constante agitação, tendo-se formado um gel branco que esteve a refluxar durante 25 h. Após este período, a mistura reacional foi filtrada por sucção e de seguida lavada com uma solução de HCl 2M (32,80 mL de HCl a 37% num balão volumétrico de 200 mL), com uma solução de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  0,5531 M (7,60 mL de  $\text{H}_3\text{PO}_4$  a 85% num balão volumétrico de 200 mL) e, por fim, com água destilada. O sólido filtrado foi seco a  $55^\circ\text{C}$  durante 24h. Após reduzir o sólido branco a pó, obteve-se uma massa final de 11,1525 g de fosfato de zircónio (IV) cristalino.

$\nu_{\text{máx}}$ : 3594, 3511 (s, OH); 3154 (b, OH); 2359 (b, OH); 1620 (sh, P-O); 1050 (b, P-O)  $\text{cm}^{-1}$ . A vibração a  $1070,4 \text{ cm}^{-1}$  corresponde às ligações P-O mais curtas (1,508 Å) e a vibração a  $1637,8 \text{ cm}^{-1}$  às ligações P-O mais longas (1,548 Å).

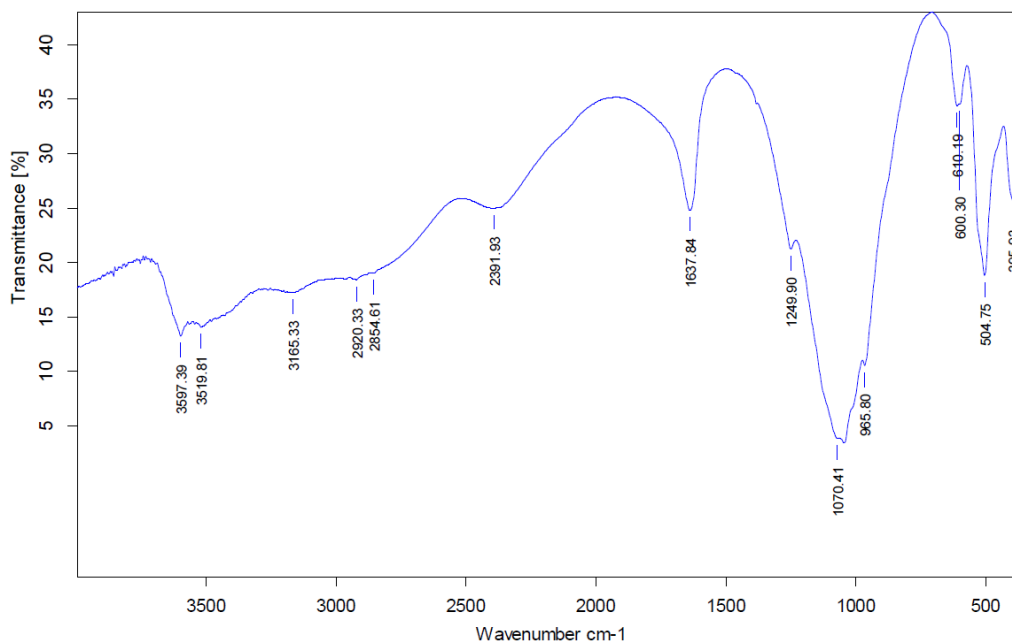


Figura 2.3: Espectro de infravermelho de  $\gamma$ -ZrP

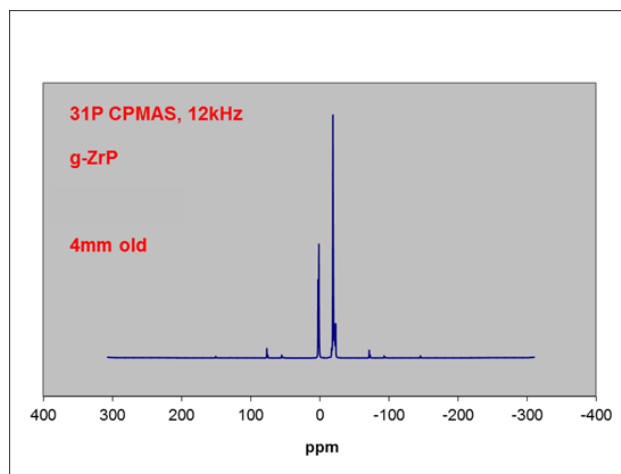


Figura 2.4: Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de  $\gamma\text{-ZrP}$

O espectro  $^{31}\text{P}$  de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido [magic angle state; (MAS)] consiste num pico a cerca de -19,5 ppm que corresponde à ligação dos grupos P-OH às moléculas de água.

### 2.1.3. $\alpha\text{-ZrPNa}$

Foram preparadas soluções de NaOH 1M (4,04 g de NaOH num balão volumétrico de 100 mL) e NaCl 1M (5,85 g de NaCl num balão volumétrico de 100 mL), das quais se retiraram cerca de 24 mL cada, que foram adicionados a 7,48 g de  $\alpha\text{-ZrP}$ . Após 24 h de agitação suave, foram adicionados 3,5 mL de NaCl 1M e 3,5 mL de NaOH 1M (das soluções preparadas anteriormente). Esta solução heterogénea foi agitada por mais 6 dias. O precipitado foi filtrado por sucção, lavado com uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (9,03 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  num copo com água destilada até que se dissolvesse) e seco a  $55^\circ\text{C}$  na estufa até que estivesse perfeitamente seco. O sólido branco foi reduzido a pó, tendo-se obtido uma massa final de 7,92 g de fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com sódio.

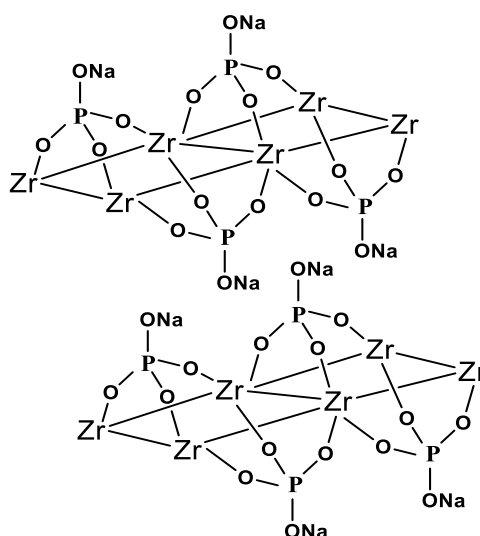


Figura 2.5:  $\alpha$ -Fosfato de zircónio (IV) amorfo de troca iónica com sódio

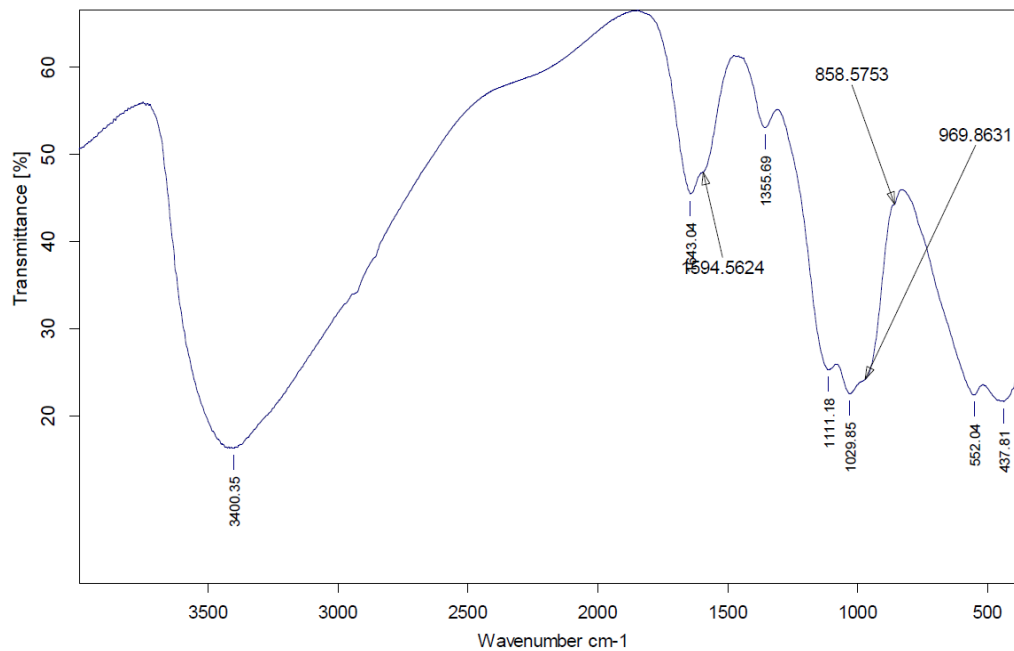


Figura 2.6: Espectro de infravermelho de  $\alpha$ -ZrPNa

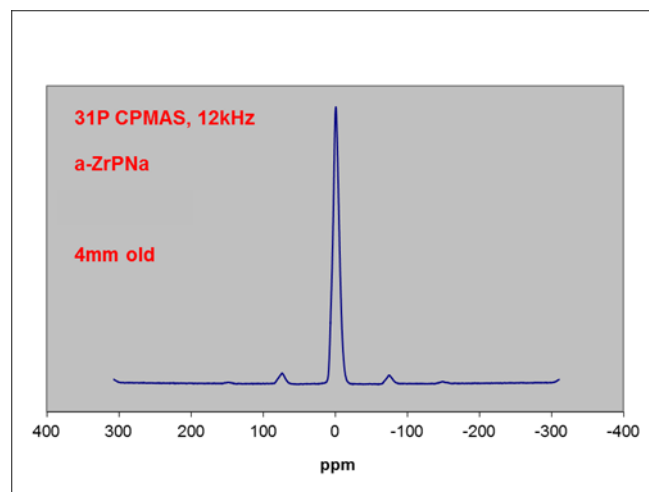


Figura 2.7: Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de  $\alpha$ -ZrPNa

O espectro  $^{31}\text{P}$  de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido [magic angle state; (MAS)] consiste num pico que sofreu deslocação para campos mais baixos o que confirma a eficiência da troca dos átomos de hidrogénio pelos de sódio assim como a ausência das ligações de hidrogénio entre os grupos P-OH às moléculas de água.

#### 2.1.4. $\gamma$ -ZrPNa

A 11,1525 g de  $\gamma$ -ZrP, foram adicionados 78 mL de cada uma das soluções de NaOH 1 M e NaCl 1 M. A mistura foi agitada suavemente durante 24 h. Em seguida, foram adicionados 21 mL de cada uma das novas soluções de NaOH 1 M (4,019 g de NaOH num balão volumétrico de 100 mL) e NaCl 1 M (5,857 g de NaCl num balão volumétrico de 100 mL). Após a solução heterogénea ter sido agitada por mais 6 dias, o precipitado foi filtrado por sucção, lavado com uma solução aquosa de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  (9,0 g de  $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  num copo com água destilada até que se dissolvesse) e seco a  $55^\circ\text{C}$  na estufa até que estivesse perfeitamente seco. O sólido branco foi reduzido a pó, tendo-se obtido uma massa final de 8,1811 g de fosfato de zircónio (IV) cristalino de troca iónica com sódio.

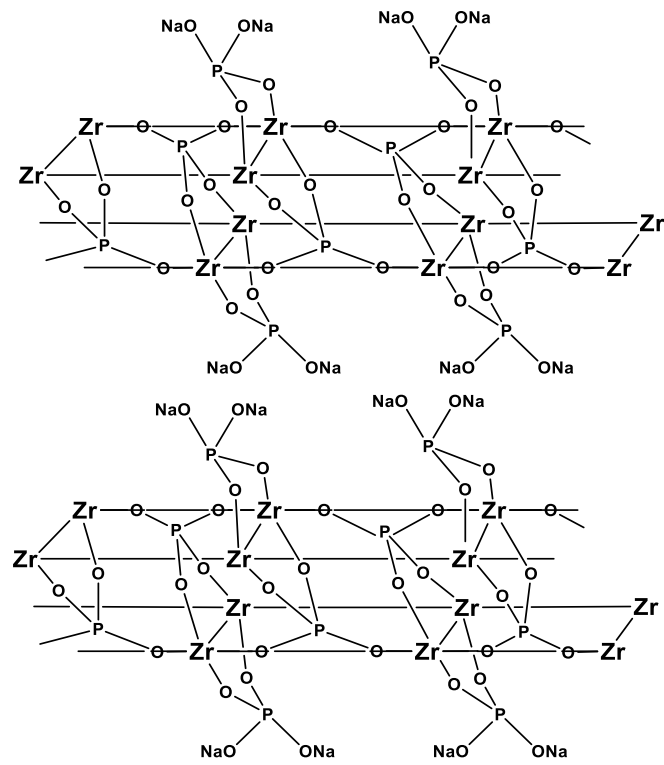


Figura 2.8:  $\gamma$ -Fosfato de zircônio (IV) cristalino de troca iônica com sódio

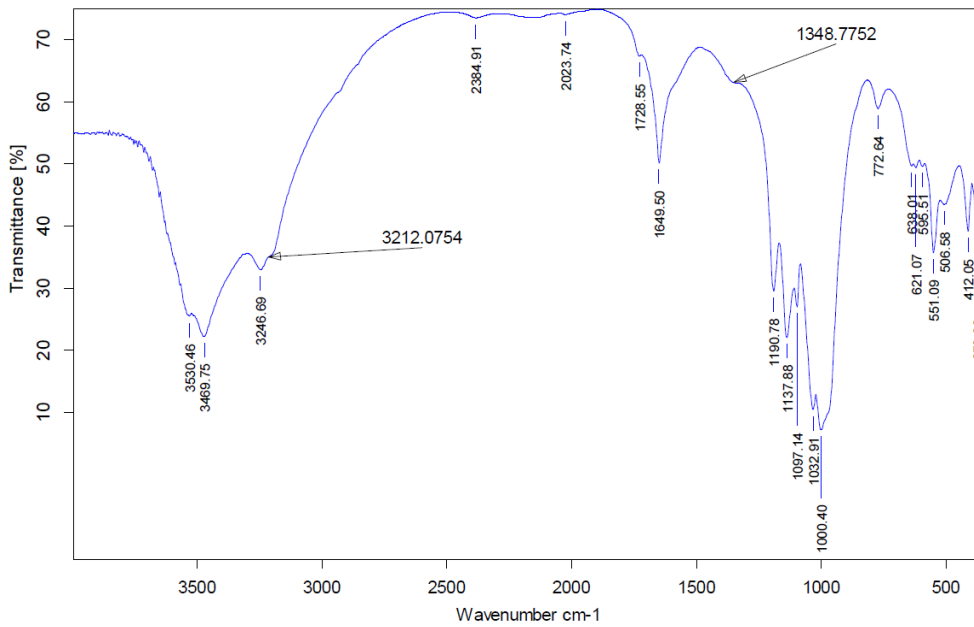


Figura 2.9: Espectro de infravermelho de  $\gamma$ -ZrPNa

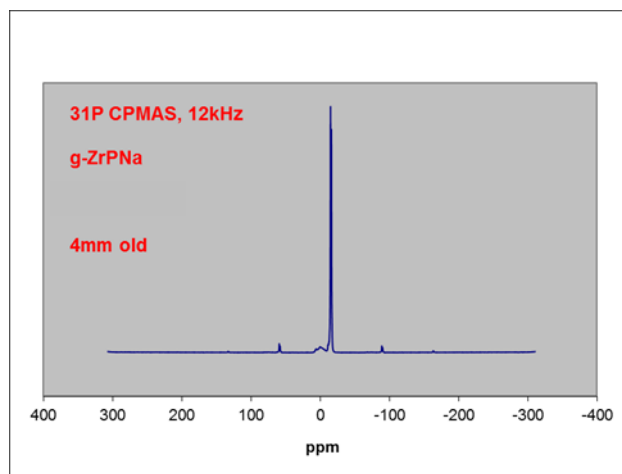


Figura 2.10: Espectro  $^{31}\text{P}$  MAS RMN de  $\gamma\text{-ZrPNa}$

O espectro  $^{31}\text{P}$  de ressonância magnética nuclear (RMN) no estado sólido [magic angle state; (MAS)] consiste num pico que sofreu deslocação para campos mais baixos o que confirma a eficiência da troca dos átomos de hidrogénio pelos de sódio assim como a ausência das ligações de hidrogénio entre os grupos P-OH às moléculas de água.

## 2.2. Procedimento para a Produção de Biodiesel

A produção de biodiesel foi obtida a partir dos óleos de girassol, milho e azeite, por reação de transesterificação com metanol, catalisada pelos fosfatos de zircónio básicos ( $\alpha\text{-ZrPNa}$  e  $\gamma\text{-ZrPNa}$ ). O procedimento usado com os óleos vegetais está descrito na seção seguinte.

### 2.2.1. Reações de transesterificação

A transesterificação consiste na reação de triglicerídeos provenientes de óleos vegetais ou gorduras animais com álcool de cadeia curta, na presença de um catalisador das quais resultam ésteres monoalquílicos, ou seja, FAMEs, conhecidos por biodiesel.

### 2.2.2. Procedimento comum para o método convencional e de micro-ondas

Tal como já foi referido, para a produção dos FAMEs foram efetuadas reações de transesterificação, usando diferentes tipos de óleo (girassol, milho e de azeite) com metanol, na presença de cada um dos catalisadores ( $\alpha\text{-ZrPNa}$  ou  $\gamma\text{-ZrPNa}$ ), a uma dada

temperatura e tempo de reação. Para as reações em micro-ondas foi utilizado um aparelho da marca CEM DISCOVER SP Single mode Microwave.

Passado o tempo da reação, pôs-se a arrefecer a mistura até à temperatura ambiente. Em seguida, e de forma a remover o catalisador, a mistura reativa foi filtrada por um funil de placa porosa para um balão de fundo redondo. O catalisador foi lavado com diclorometano e água.

A solução do balão de fundo redondo foi transferida para uma ampola de decantação, à qual se adicionou mais diclorometano e água. A mistura na ampola foi agitada suavemente e deixou-se repousar até que a separação das fases fosse evidente. Para a fase orgânica foram extraídos os FAMES e para a fase aquosa o glicerol e alguns vestígios de metanol.

A fase orgânica foi transferida para um balão de fundo redondo de 25 mL (previamente pesado) através de um funil de vidro com algodão e sulfato de sódio anidro. O diclorometano foi removido no evaporador rotativo. O balão de fundo redondo de 25 mL foi novamente pesado para se avaliar a quantidade de FAMES obtidos.

Em seguida, foram transferidas cerca de 250 mg de FAMES para uma porta amostra ao qual se adicionou 5 mL de solução padrão previamente preparada (0,5660 g de tetradecano em diclorometano num balão volumétrico de 100 mL).

A análise da amostra foi efetuada por cromatografia gasosa (GC) para analisar o grau de pureza de biodiesel e calcular o rendimento da reação de transesterificação.

### **2.2.3. Teor de ésteres (rendimento percentual)**

Para a determinação do teor de ésteres foi usado um cromatógrafo de gás Bruker Scion 436-GC equipado com uma coluna DB5. Recorreu-se, igualmente a um cromatógrafo gasoso acoplado a um espectrómetro de massa, de marca SHIMADZU (GCMS-QP2010 Ultra) para identificar os ésteres que correspondem aos diferentes picos nos diferentes tempos de retenção.

Foram utilizados o azoto, hidrogénio e ar como gases de arraste, que tiveram como função o transporte dos ésteres da amostra através da coluna. A temperatura do injetor e detetor

estiveram a 280 °C e a 220 °C, respectivamente e o programa de temperatura da coluna foi o seguinte: temperatura inicial de 80 °C, rampa de aquecimento de 10,0 °C/min e temperatura final de 250 °C (com um tempo de espera de 5,00 min). O programa teve uma duração de 22,00 min.

Foi injetado 1 µL de cada amostra utilizando uma microseringa. À medida que os gases de arraste progrediam ao longo da coluna, os ésteres das amostras foram separados com diferentes tempos de reação.

O rendimento dos FAMES ( $R\%$ ) foi determinado segundo a equação 2.1:

$$R_{\%} = \frac{A}{A_{pi}} \times \frac{C_{pi} \times V_{pi}}{m_{amostra}} \times 100 \quad \text{onde:}$$

**A:** área total integrada nos picos identificados como ésteres

**A<sub>pi</sub>:** área do pico identificado como padrão interno

**C<sub>pi</sub>:** a concentração da solução de padrão interno em mg. mL<sup>-1</sup>

**V<sub>pi</sub>:** o volume usado da solução de padrão interno na preparação da amostra em mL.

**m<sub>amostra</sub>:** a massa de amostra em mg



### 3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesta secção são apresentados os resultados dos rendimentos dos FAMES obtidos nas reações de transesterificação pelo método de micro-ondas e convencional. As reações foram otimizadas por variação das condições de reação. Todos os resultados foram calculados a partir dos dados obtidos diretamente dos cromatogramas de GC. Foram realizadas 3 injeções por ensaio.

Os picos identificados como ésteres foram integrados e calculou-se o R% a partir da **Equação 2.1**, descrita anteriormente.

O nosso ponto de partida teve como base resultados obtidos pelo método convencional em estudos anteriores<sup>1</sup>, nos quais foram variados vários parâmetros (razão massa de catalisador relativamente ao óleo, razão molar de metanol relativamente ao óleo, temperatura e tempo de reação), cujos resultados estão indicados nas duas Tabelas seguintes (Tabela 3.1 e 3.3).

Na Tabela 3.1 verifica-se que os melhores resultados obtidos pelo método convencional para o óleo de girassol foram obtidos com uma razão massa de catalisador relativamente ao óleo de 5,00%, razão molar de metanol relativamente ao óleo de 72:1 ao fim de 6 horas de reação a 80°C e a 100°C com o  $\alpha$ - e  $\gamma$ -ZrPNa, respetivamente<sup>1</sup>.

Tabela 3.1: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação<sup>1</sup>

Catalisador (g)	Óleo vegetal (g)	Razão massa catalisador: óleo (catalisador em g)			Razão molar metanol: óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)			Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
	Óleo de girassol	1,25 %	2,50 %	5,00 %	18:1	36:1	72:1	60; 80; 100	3; 6	
Sem	Sem resultados									
$\alpha$ -ZrP	Sem resultados									
$\gamma$ -ZrP	Sem resultados									
$\alpha$ -ZrPNa	4,87			0,2466			17,2	80	6	76,4
$\gamma$ -ZrPNa	2,53			0,1263			8,6	100	6	86,3

Na Tabela 3.2, e para o caso do óleo de milho, foram usados os parâmetros com os quais se obtiveram os melhores resultados com o óleo de girassol com o  $\alpha$ - e  $\gamma$ -ZrPNa<sup>1</sup>.

Tabela 3.2: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação

Catalisador (g)	Óleo vegetal (g)	Razão massa catalisador:óleo (catalisador em g)			Razão molar metanol:óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)			Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
		1,25 %	2,50 %	5,00 %	18:1	36:1	72:1			
$\alpha$ -ZrPNa	2,46			0,1269			8,6	80	6	62,8
$\gamma$ -ZrPNa	2,48			0,1248			8,6	100	6	80,8

Na Tabela 3.3, e para o caso do azeite, foram usados os parâmetros com os quais se obtiveram os melhores resultados com o óleo de girassol com o  $\alpha$ - e  $\gamma$ -ZrPNa<sup>1</sup>.

Tabela 3.3: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação<sup>1</sup>

Catalisador (g)	Óleo vegetal (g)	Razão massa catalisador:óleo (catalisador em g)			Razão molar metanol:óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)			Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
		1,25 %	2,50 %	5,00 %	18:1	36:1	72:1			
$\alpha$ -ZrPNa	2,46			0,1269			8,6	80	6	28,5
$\gamma$ -ZrPNa	2,48			0,1248			8,6	100	6	42,8

### 3.1 Reações em micro-ondas

#### 3.1.1 $\alpha$ -ZrPNa

O primeiro ensaio no micro-ondas foi efetuado com o **óleo de girassol** a partir das condições com as quais se obtiveram os melhores resultados no método convencional (CV) (Tabela 3.1). A razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas iguais. Os parâmetros variados foram a temperatura e o tempo de reação, Tabela 3.4.

Tabela 3.4: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Girassol (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			<b>5,00%</b>	<b>72:1</b>			
<b>Micro-ondas</b>							
<b><i>α-ZrPNa</i></b>	1	1,2219	0,0622	4,3	80	1	38,0
	2	1,2199	0,0624	4,3	80	2	72,0
	3	1,2260	0,0627	4,3	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>81,0</b>

Os melhores resultados foram obtidos a 100°C durante duas horas de reação.

Ao passar do óleo de girassol para o **óleo de milho**, a razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas iguais. Os parâmetros variados foram igualmente a temperatura e o tempo de reação, Tabela 3.5.

Tabela 3.5: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Milho (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			<b>5,00%</b>	<b>72:1</b>			
<b>Micro-ondas</b>							
<b><i>α-ZrPNa</i></b>	1	1,2116	0,0616	4,3	80	1	25,2
	2	1,2190	0,0629	4,3	80	2	60,0
	3	1,2806	0,0624	4,3	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>80,2</b>

Os melhores resultados foram igualmente obtidos a 100°C durante duas horas de reação.

Ao passarmos para o **azeite**, a razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas iguais. Neste caso, como os

melhores resultados obtidos com os óleos de girassol e milho foram a 100°C durante 2 horas, a reação foi realizada só à temperatura de 100°C durante 2 horas, Tabela 3.6.

Tabela 3.6: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Azeite (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Micro-ondas</b>							
<i>α-ZrPNa</i>	1	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—
	3	1,2187	0,0635	4,3	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>20,5</b>

### 3.1.2 $\gamma$ -ZrPNa

O primeiro ensaio no micro-ondas foi efetuado com o **óleo de girassol** a partir das condições com as quais se obtiveram os melhores resultados no método convencional (CV) (Tabela 3.1). A razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas iguais. Os parâmetros variados foram a temperatura e o tempo de reação, Tabela 3.7.

Tabela 3.7: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Girassol (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Micro-ondas</b>							
<i>γ-ZrPNa</i>	1	1,2220	0,0622	4,3	100	1	60,0
	2	1,2530	0,0702	4,3	100	2	73,8
	3	1,2389	0,0627	4,3	<b>120</b>	<b>2</b>	<b>78,5</b>

Os melhores resultados foram obtidos a 120°C durante duas horas de reação.

Ao passar do óleo de girassol para o **óleo de milho**, a razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas

iguais. Os parâmetros variados foram igualmente a temperatura e o tempo de reação, Tabela 3.8.

Tabela 3.8: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Milho (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Micro-ondas</b>							
<b><math>\gamma</math>-ZrPNa</b>	1	1,2425	0,0618	4,3	100	1	55,8
	2	1,2387	0,0638	4,3	100	2	81,2
	3	1,2193	0,0647	4,3	<b>120</b>	<b>2</b>	<b>83,0</b>

Os melhores resultados foram igualmente obtidos a 120°C durante duas horas de reação.

Ao passarmos para o **azeite**, a razão massa de catalisador relativamente ao óleo e a razão molar de metanol relativamente ao óleo foram mantidas iguais. Neste caso, como os melhores resultados obtidos com os óleos de girassol e milho foram a 120°C durante 2 horas, a reação foi realizada só à temperatura de 120°C durante 2 horas, Tabela 3.9.

Tabela 3.9: Percentagem de FAMES para diferentes condições de reação (método de micro-ondas)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Azeite (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Micro-ondas</b>							
<b><math>\gamma</math>-ZrPNa</b>	1	—	—	—	—	—	—
	2	—	—	—	—	—	—
	3	1,2296	0,0631	4,3	<b>120</b>	<b>2</b>	<b>48,5</b>

### 3.2 Reações pelo método convencional

#### 3.2.1 $\alpha$ -ZrPNa

Todas as reações efetuadas anteriormente pelo método de micro-ondas foram repetidas pelo método convencional com a finalidade de comparar qual dos métodos é mais eficiente. Como os melhores resultados (micro-ondas) foram obtidos a 100°C ao fim de duas horas, as reações pelo método convencional foram efetuadas segundo estas condições. Foram usados os óleos de girassol, milho e azeite.

Tabela 3.10: Percentagem de FAMES (método convencional)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Girassol (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
<b><math>\alpha</math>-ZrPNa</b>	1	1,2691	0,0640	4,3	<b>100</b>	2	<b>20,5</b>

Tabela 3.11: Percentagem de FAMES (método convencional)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Milho (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
<b><math>\alpha</math>-ZrPNa</b>	1	1,2249	0,0641	4,3	<b>100</b>	2	<b>15,5</b>

Tabela 3.12: Percentagem de FAMES (método convencional)

<i>Catalisador</i>	<i>Ensaio</i>	<i>Óleo Vegetal Azeite (g)</i>	<i>Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)</i>	<i>Razão molar metanol: óleo (CH<sub>3</sub>OH em mL)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMES (%)</i>
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
<b><math>\alpha</math>-ZrPNa</b>	1	1,2231	0,0672	4,3	<b>100</b>	2	<b>2,0</b>

### 3.2.2 $\gamma$ -ZrPNa

Todas as reações efetuadas anteriormente pelo método de micro-ondas foram repetidas pelo método convencional com a finalidade de comparar qual dos métodos é mais eficiente. Como os melhores resultados (micro-ondas) foram obtidos a 120°C ao fim de duas horas, as reações pelo método convencional foram efetuadas segundo estas condições. Foram usados os óleos de girassol, milho e azeite.

Tabela 3.13: Percentagem de FAMES (método convencional)

Catalisador	Ensaio	Óleo Vegetal Girassol (g)	Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)	Razão molar metanol: óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
$\gamma$ -ZrPNa	1	1,2198	0,0625	4,3	120	2	57,8

Tabela 3.14: Percentagem de FAMES (método convencional)

Catalisador	Ensaio	Óleo Vegetal Milho (g)	Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)	Razão molar metanol: óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
$\gamma$ -ZrPNa	1	1,2204	0,0643	4,3	120	2	63,8

Tabela 3.15: Percentagem de FAMES (método convencional)

Catalisador	Ensaio	Óleo Vegetal Azeite (g)	Razão massa Catalisador: óleo (catalisador em g)	Razão molar metanol: óleo (CH <sub>3</sub> OH em mL)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
			5,00%	72:1			
<b>Método convencional</b>							
$\gamma$ -ZrPNa	1	1,2355	0,0640	4,3	120	2	22,2

### 3.3 Reações em micro-ondas versus método convencional <sup>1</sup>

Na Tabela seguinte estão representados os resultados obtidos em estudo anteriores<sup>1</sup> pelo método convencional e os resultados obtidos nos nossos ensaios em micro-ondas.

Tabela 3.16: Quadro resumo dos resultados obtidos em estudos anteriores<sup>1</sup> pelo método convencional e os resultados obtidos nos nossos ensaios em micro-ondas.

Catalisador	Tipo de Óleo (g)	Método convencional <sup>1</sup>			Micro-ondas		
		Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	FAMES (%)
$\alpha$ -ZrPNa	Girassol	80	6	76,4	80	1	38,0
					80	2	72,0
					100	2	81,0
	Azeite			28,5	100	2	20,5
					62,8	80	1
	80			2		60	
	100			2		80,2	
	$\gamma$ -ZrPNa			Girassol	100	6	86,3
100		2	73,8				
120		2	78,5				
Azeite		42,8	120	2			48,5
			80,8	100			1
100		2		81,2			
120		2		83,0			

Os melhores resultados obtidos nos estudos anteriores<sup>1</sup> (método convencional) foram conseguidos ao fim de **6 horas** de reação a 80°C e 100°C com o  $\alpha$ - ou com o  $\gamma$ -ZrPNa, respetivamente.

Nos nossos ensaios, em micro-ondas, e com o  $\alpha$ -ZrPNa a temperatura foi mantida a 80°C mas o tempo de reação foi diminuído para 1 hora. Estes primeiros ensaios foram efetuados com o óleo de girassol e milho. Em seguida, o tempo de reação foi aumentado para 2 horas a 80°C e 100°C.



Tanto para o caso do óleo de girassol como de milho os melhores resultados foram obtidos ao fim de **2 horas de reação a 100°C**. Por essa razão, com o azeite a avaliação catalítica do  $\alpha$ -ZrPNa foi efetuada só a **100°C durante 2 horas de reação**.

Como se pode verificar (Tabela 3.16 e Figura 3.1) os resultados foram muito bons tendo em conta o tempo de reação (**2 horas**) quer a 80°C como a 100°C quando comparados com os resultados obtidos pelo método convencional a 80°C ao fim de **6 horas** de reação.

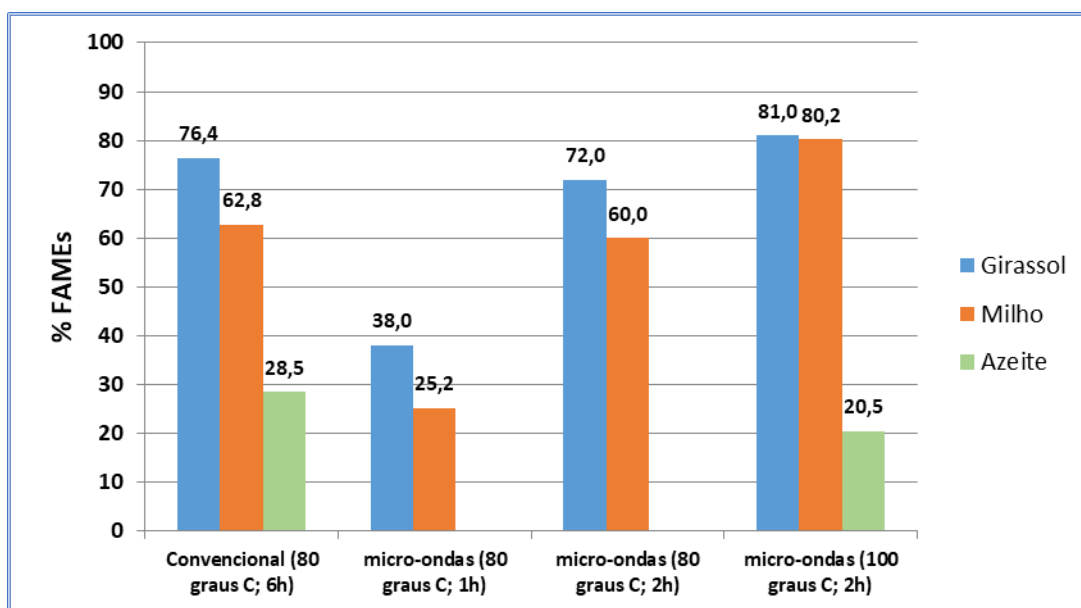


Figura 3.1: Comparação dos rendimentos dos produtos obtidos pelos métodos convencional e de micro-ondas, usando o catalisador  $\alpha$ -ZrPNa

Com o  $\gamma$ -ZrPNa foi seguida a mesma estratégia. A temperatura foi mantida a 100°C mas o tempo de reação foi diminuído para 1 hora. Estes primeiros ensaios foram efetuados com o óleo de girassol e milho. Em seguida, o tempo de reação foi aumentado para 2 horas a 100°C e 120°C.

Tanto para o caso do óleo de girassol como de milho os melhores resultados foram obtidos ao fim de **2 horas de reação a 120°C**. Por essa razão, com o azeite a avaliação catalítica do  $\gamma$ -ZrPNa foi efetuada só a **120°C durante 2 horas de reação**.

Como se pode verificar (Tabela 3.16 e Figura 3.2) os resultados foram muito bons tendo em conta o tempo de reação (**2 horas**) quer a 100°C como a 120°C quando comparados

com os resultados obtidos pelo método convencional a 100°C ao fim de **6 horas** de reação.

Verificou-se que as reações que deram maior rendimento de FAMES foram as realizadas com o catalisador  $\gamma$ -ZrPNa. O maior rendimento demonstrado por este catalisador poder-se-á dever ao facto da distância entre as camadas ser relativamente alta, isto é, **12,2 Å**, relativamente ao  $\alpha$ -ZrPNa com uma distância entre as camadas de **7,56 Å**. Além disso, como se pode ver pela *Figura 2.8*, o catalisador  $\gamma$ -ZrPNa possui um maior número de pontos básicos tanto nas intercamadas com à superfície o que torna este catalisador muito mais eficiente para ser usado em reações de transesterificação de óleos relativamente ao catalisador  $\alpha$ -ZrPNa (*Figura 2.5*)

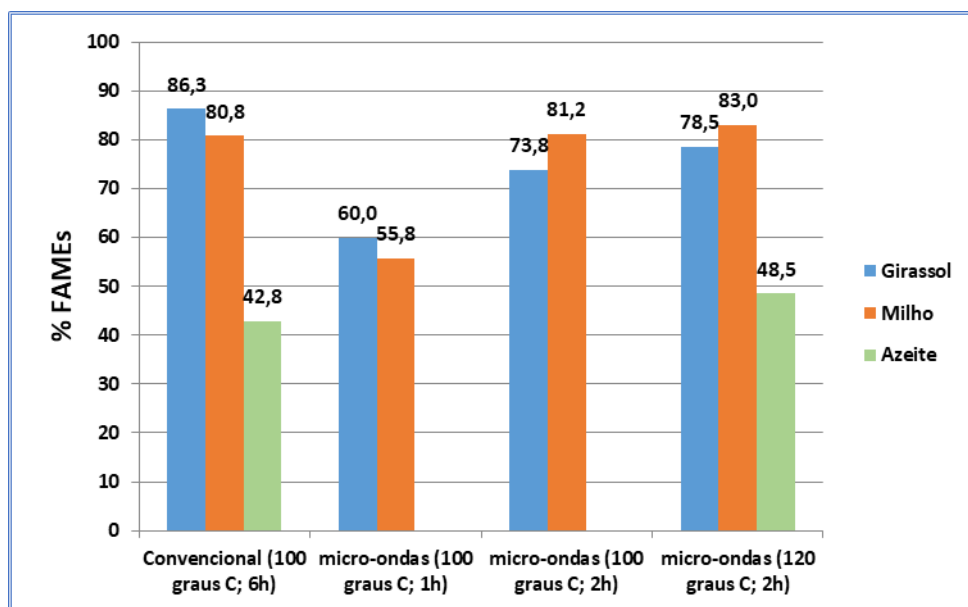


Figura 3.2: Comparação dos rendimentos dos produtos obtidos pelos métodos convencional e de micro-ondas, usando o catalisador  $\gamma$ -ZrPNa

### 3.3.1 – Resultados para $\alpha$ -ZrPNa

Para melhor visualização a Figura 3.3 reúne os melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 100 °C durante 2 horas) e convencional<sup>1</sup> (a 80 °C durante 6 horas).

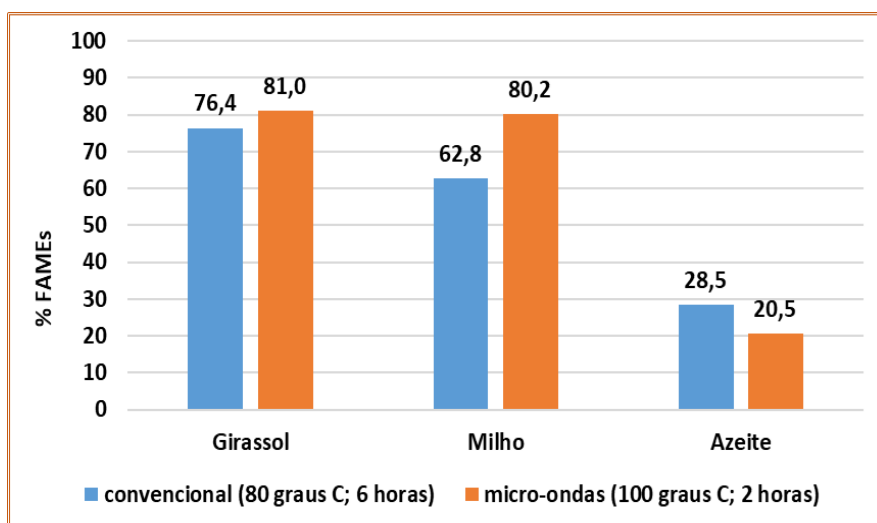


Figura 3.3: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 100 °C durante 2 horas) e convencional<sup>1</sup> (a 80 °C durante 6 horas), usando o catalisador  $\alpha$ -ZrPNa

### 3.3.2 Resultados para $\gamma$ -ZrPNa

Para melhor visualização a Figura 3.4 reúne os melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 120 °C durante 2 horas) e convencional<sup>1</sup> (a 100 °C durante 6 horas).

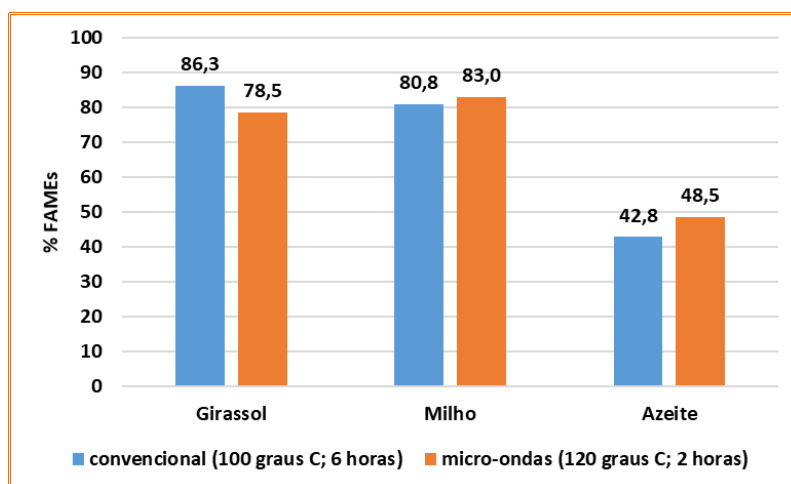


Figura 3.4: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas (a 120 °C durante 2 horas) e convencional<sup>1</sup> (a 100 °C durante 6 horas), usando o catalisador  $\gamma$ -ZrPNa .

### 3.4 - Reações em micro-ondas versus método convencional, ao fim de duas horas de reação

Na Tabela seguinte mostram-se, lado a lado, os resultados obtidos em micro-ondas nos nossos estudos e as reações repetidas pelo método convencional só para os casos em que obtiveram os melhores resultados em micro-ondas (2 horas de reação a 100°C).

Como se pode verificar para o caso do catalisador  $\alpha$ -ZrPNa, Tabela 3.17, os rendimentos de FAMEs para todas as reações repetidas pelo método convencional a 100°C durante 2 horas para os três óleos foram todos bastante inferiores aos valores obtidos pelo método de micro-ondas.

No caso do catalisador  $\gamma$ -ZrPNa, Tabela 3.17, os rendimentos de FAMEs para todas as reações repetidas pelo método convencional a 120°C durante 2 horas para os três óleos foram igualmente inferiores aos valores obtidos pelo método de micro-ondas apesar de neste caso a diferença não ser tão significativa.

Mais uma vez as estruturas dos dois catalisadores poderão justificar estas diferenças, quer pelas diferentes distâncias entre camadas como no número de pontos básicos quer nas intercamadas como à superfície das camadas.

Tabela 3.17: Quadro resumo dos resultados obtidos nos nossos estudos pelo método convencional e em micro-ondas

<i>Catalisador</i>	<i>Tipo de Óleo (g)</i>	<i>Método convencional</i>			<i>Micro-ondas</i>				
		<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMEs (%)</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo de reação (h)</i>	<i>FAMEs (%)</i>		
$\alpha$ -ZrPNa	<i>Girassol</i>	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>20,5</b>	80	1	38,0		
					80	2	72,0		
					<b>100</b>	<b>2</b>	<b>81,0</b>		
	<i>Azeite</i>			<b>2,0</b>	<b>100</b>	<b>2</b>	<b>20,5</b>		
	<i>Milho</i>			<b>15,5</b>	80	1	25,2		
					80	2	60		
					<b>100</b>	<b>2</b>	<b>80,2</b>		
$\gamma$ -ZrPNa	<i>Girassol</i>	<b>120</b>	<b>2</b>	<b>57,8</b>	100	1	60,0		
					100	2	73,8		
					<b>120</b>	<b>2</b>	<b>78,5</b>		
	<i>Azeite</i>			<b>22,2</b>	<b>120</b>	<b>2</b>	<b>48,5</b>		
	<i>Milho</i>			<b>63,8</b>	100	1	55,8		
					100	2	81,2		
					<b>120</b>	<b>2</b>	<b>83,0</b>		

### 3.4.1 – Resultados para $\alpha$ -ZrPNa

Para melhor visualização a Figura 3.5 reúne os melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 100 °C durante 2 horas.

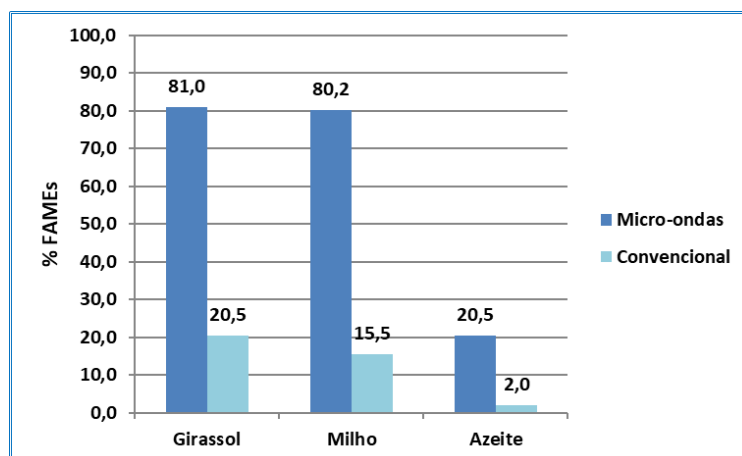


Figura 3.5: Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 100 °C durante 2 horas usando o catalisador  $\alpha$ -ZrPNa

### 3.3.2 Resultados para $\gamma$ -ZrPNa

Para melhor visualização a Figura 3.6 reúne os melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 120 °C durante 2 horas.

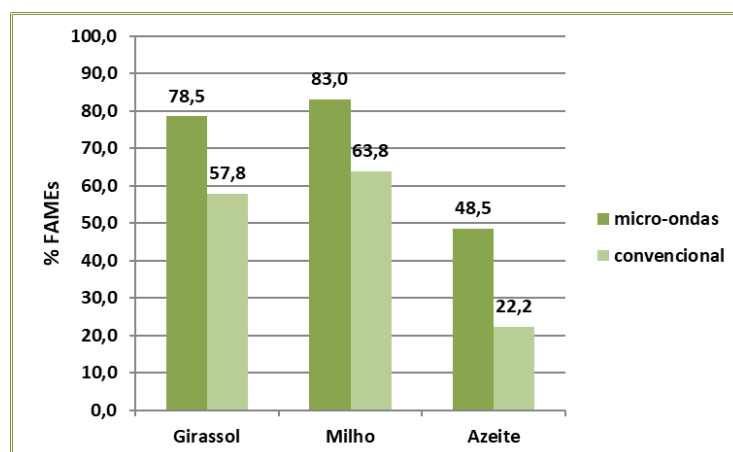


Figura 3.6 - Comparação dos melhores resultados obtidos nos nossos estudos pelo método de micro-ondas e convencional a 120 °C durante 2 horas

### 3.4 Ésteres metílicos dos ácidos gordos (FAMES) identificados por cromatografia gasosa acoplada a um espectrômetro de massa (GC/MS)

Nos cromatogramas de GC, o pico correspondente ao tempo de retenção de 7,43 minutos é do padrão interno (tetradecano em diclorometano). Para o *óleo de girassol e de milho* os ésteres maioritários identificados foram os correspondentes ao ácido linoleico ( $\omega 6$ ; C18:2; ácido 9,12-octadecadienóico; tempo de retenção 15,15 minutos) e ao ácido oleico (C18:1; ácido 9-octadecenóico; tempo de retenção 15,30 minutos). Foram ainda identificados os ésteres correspondentes ao ácido palmítico (C16:0; ácido hexadecanóico; tempo de retenção 13,35 minutos) e ao ácido esteárico (C18:0; ácido octadecanóico; tempo de retenção 15,25 minutos). Nas figuras 3.7 e 3.9 estão representados os cromatogramas de GC correspondentes à transesterificação do óleo de girassol e de milho. Nas figuras 3.8 e 3.10 estão representadas as expansões dos cromatogramas de GC correspondentes à transesterificação do óleo de girassol e de milho.

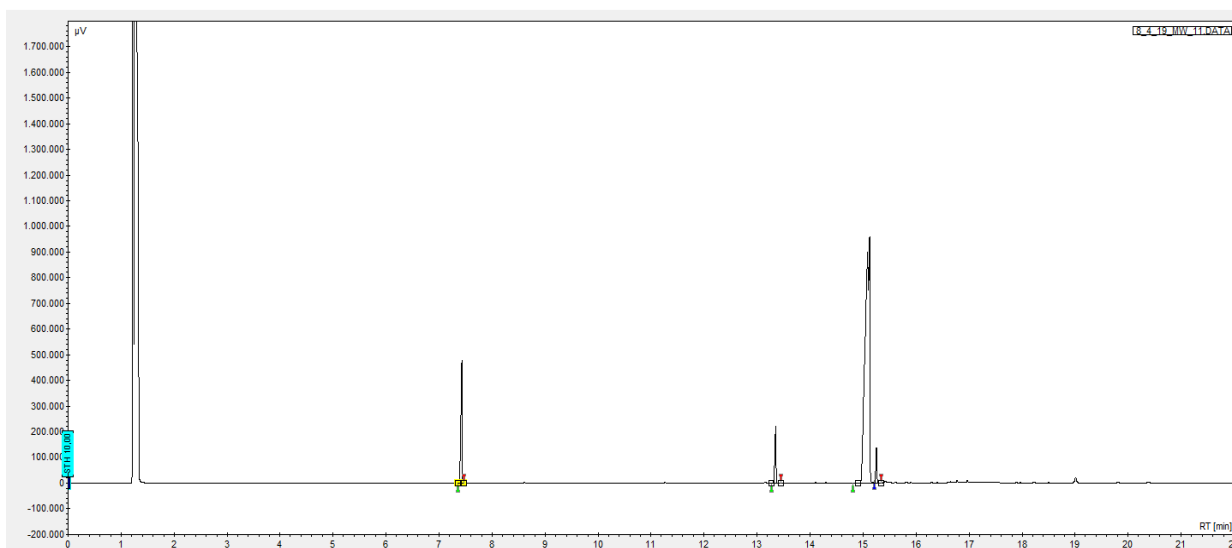


Figura 3.7: Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de girassol

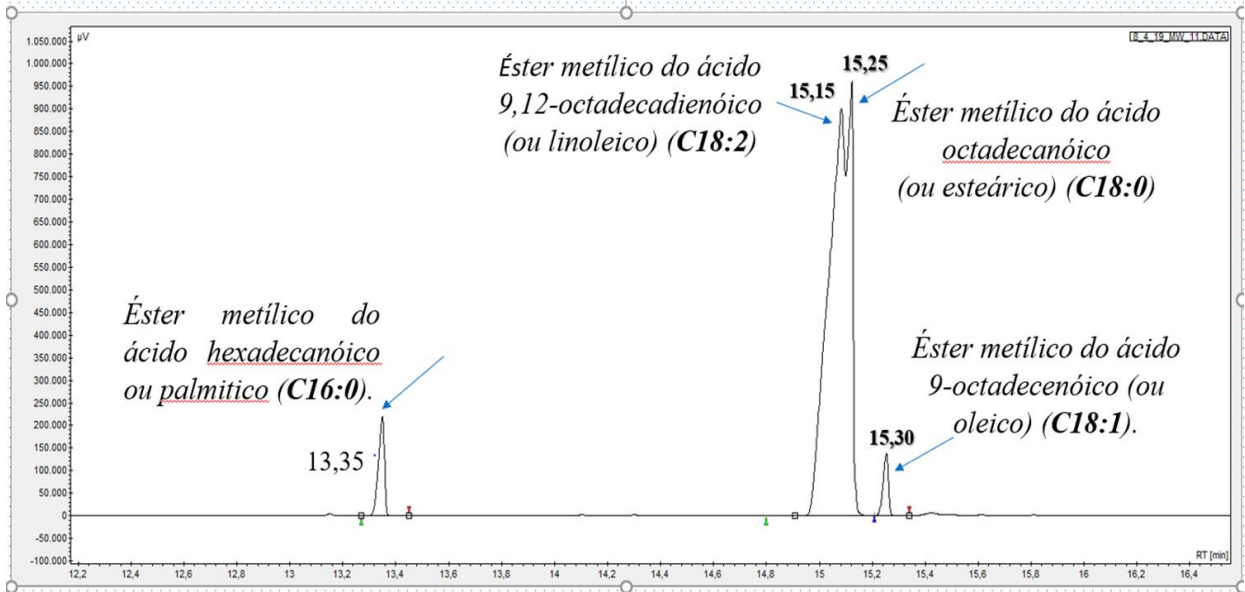


Figura 3.8: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de girassol

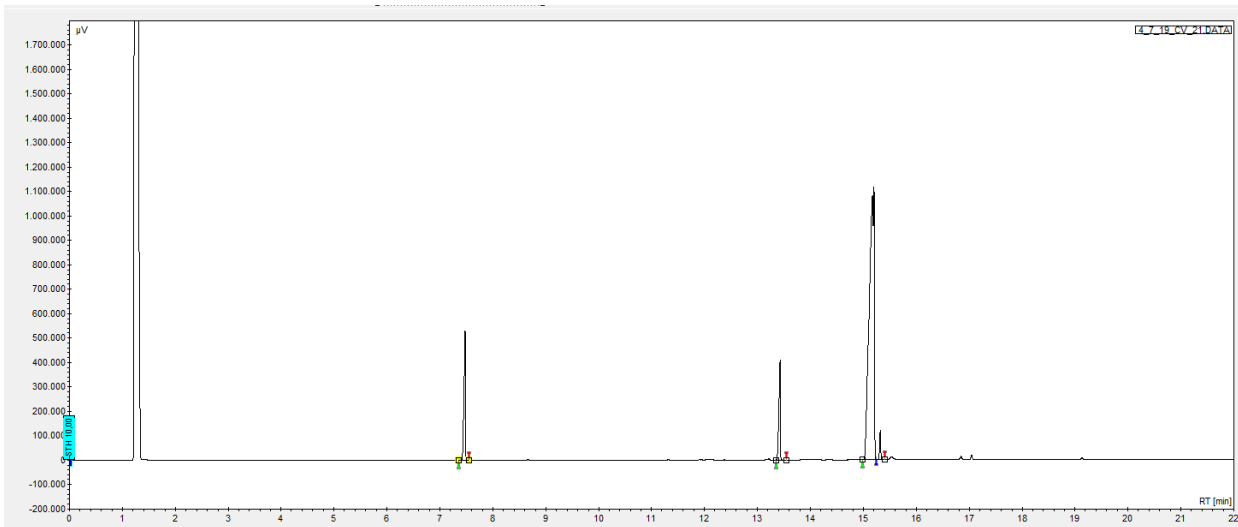


Figura 3.9 - Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de milho



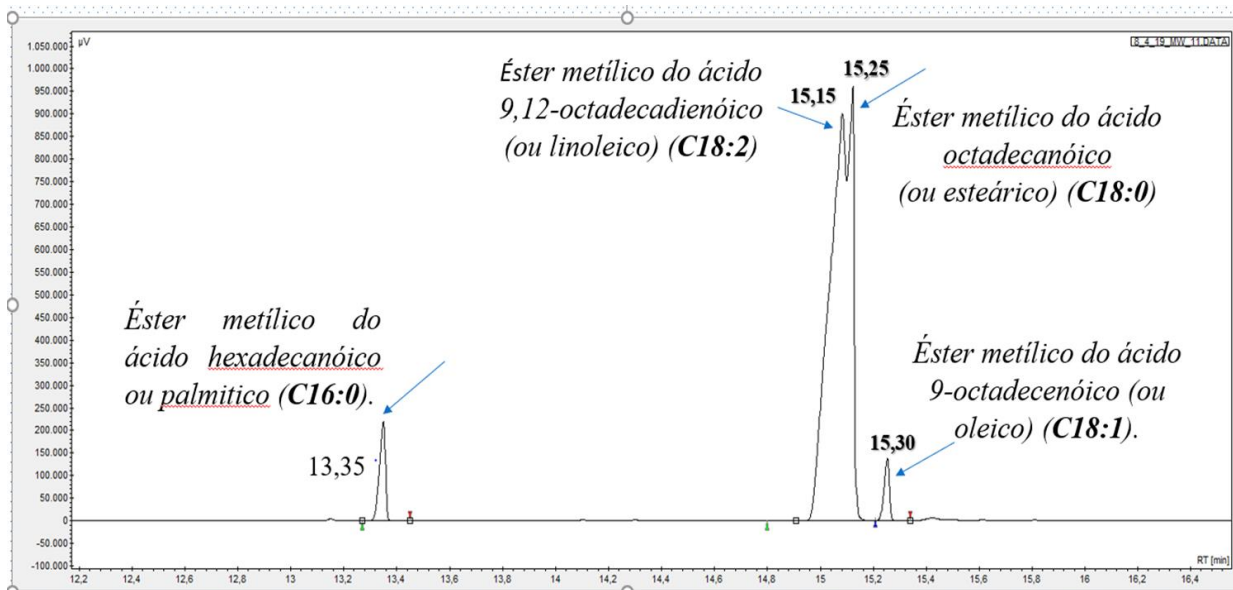


Figura 3.10: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do óleo de milho

Para o *azeite* o éster maioritário identificado foi o correspondente ao ácido oleico (C18:1; ácido 9-octadecenoico; tempo de retenção 15,30 minutos). Foram ainda identificados os ésteres correspondentes ao ácido palmítico (C16:0; ácido hexadecanóico; tempo de retenção 13,35 minutos) e ao ácido esteárico (C18:0; ácido octadecanóico; tempo de retenção 15,25 minutos). Na figura 3.11 está representado o cromatograma de GC correspondente à transesterificação do azeite. Nas figuras 3.12 está representada a expansão do cromatograma de GC correspondente à transesterificação do azeite.

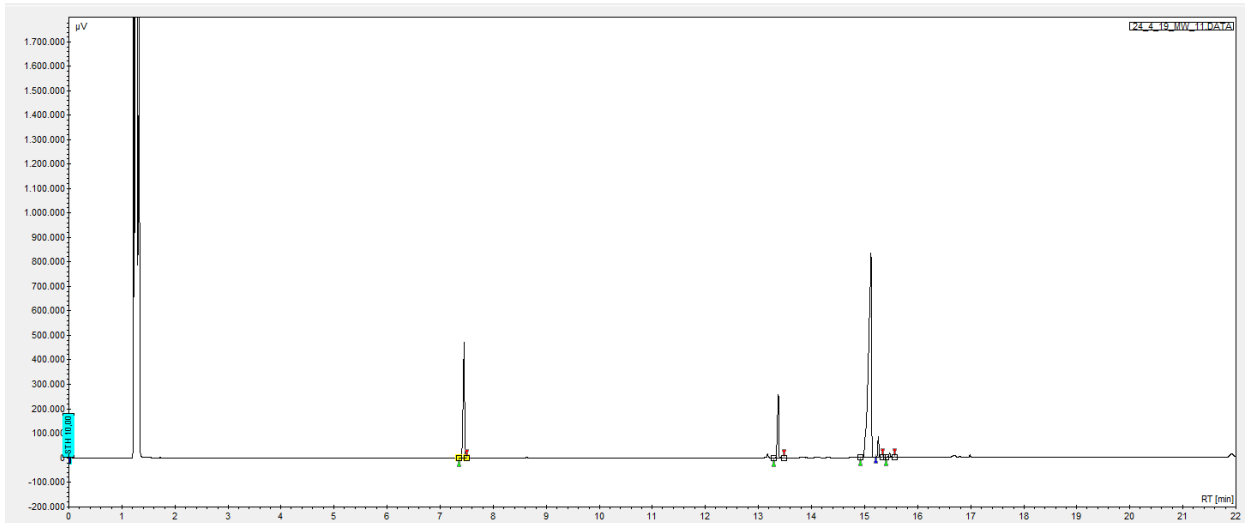


Figura 3.11: Cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do azeite

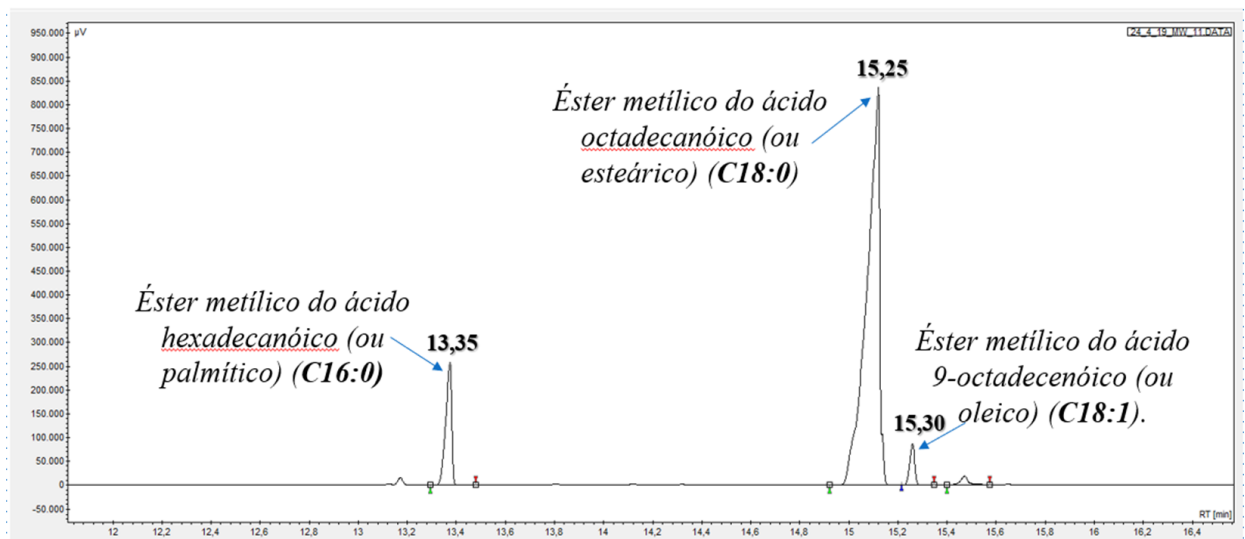


Figura 3.12: Expansão do cromatograma de GC/MS correspondente à transesterificação do azeite

#### 4. Conclusões e Perspetivas Futuras

- ✓ As reações de transesterificação realizadas sem catalisador e com os catalisadores  $\alpha$ -ZrP e  $\gamma$ -ZrP não apresentaram conversão dos triglicerídeos em FAMES.
- ✓ As reações de transesterificação com os catalisadores  **$\alpha$ -ZrPNa** e  **$\gamma$ -ZrPNa** apresentaram conversão dos triglicerídeos em FAMES.
- ✓ Os melhores rendimentos de FAMES, foram obtidos nas reações realizadas pelo método convencional ou de micro-ondas com o catalisador  **$\gamma$ -ZrPNa**.
- ✓ O maior rendimento demonstrado por este catalisador poder-se-á dever ao facto da distância entre as camadas ser relativamente alta, isto é, **12,2 Å**, relativamente ao  **$\alpha$ -ZrPNa** com uma distância entre as camadas de **7,56 Å**.
- ✓ Além disso, o catalisador  **$\gamma$ -ZrPNa** possui um maior número de pontos básicos tanto nas intercamadas como à superfície o que torna este catalisador muito mais eficiente para ser usado em reações de transesterificação de óleos relativamente ao catalisador  **$\alpha$ -ZrPNa**.
- ✓ A partir dos resultados obtidos é possível concluir que todas as reações realizadas pelo método de micro-ondas apresentaram rendimentos superiores em relação ao método convencional.
- ✓ Ao fim de **2 horas** de reação, pelo **método de micro-ondas** obtiveram-se rendimentos superiores em relação ao método convencional.
- ✓ Com ambos os catalisadores, obtiveram-se muito bons resultados com os **óleos de girassol e milho**.
- ✓ Com o azeite os rendimentos foram mais baixos. Poderá dever-se ao facto de azeite ter uma alta densidade e alta viscosidade.

- ✓ De salientar que os óleos com baixa densidade e baixa viscosidade são os preferidos para a produção de biodiesel.
- ✓ O biodiesel de baixa densidade e viscosidade proporciona um melhor rendimento e vida útil aos motores.

Com base na análise crítica da metodologia e dos resultados obtidos observa-se a necessidade de continuidade deste trabalho para consolidar este processo, tendo como sugestões:

- ✓ Explorar outros tipos de óleos que não sejam muito viscosos ou misturas de óleos.
- ✓ Relativamente aos catalisadores, explorar outros catalisadores, de preferência básicos que tenham maiores distâncias entre as camadas e com mais pontos básicos.

## 5. Bibliografia

- (1) Almeida, M. M. Produção de Biodiesel Catalisada Por Fosfatos Metálicos Tetravalentes Ácidos e Básicos, Relatório de projeto, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, 2017.
- (2) Lôbo, I. P.; Ferreira, S. L.; Da Cruz, R. S. Biodiesel: Quality Parameters and Analytical Methods. *Quim. Nova* **2009**, *32* (6), 1596–1608. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>.
- (3) Colombo, K.; Ender, L.; Barros, A. A. C. The Study of Biodiesel Production Using CaO as a Heterogeneous Catalytic Reaction. *Egypt. J. Pet.* **2017**, *26* (2), 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.ejpe.2016.05.006>.
- (4) Zabeti, M.; Wan Daud, W. M. A.; Aroua, M. K. Activity of Solid Catalysts for Biodiesel Production: A Review. *Fuel Process. Technol.* **2009**, *90* (6), 770–777. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.03.010>.
- (5) Wischra William A. Produção de Biodiesel Por Transesterificação Com Catálise Heterogénea Utilizando Reato Com Recirculação, Universidade Regional de Blumenau, 2012.
- (6) Dorado, M. P.; Ballesteros, E.; Arnal, J. M.; Gómez, J.; López, F. J. Exhaust Emissions from a Diesel Engine Fueled with Transesterified Waste Olive Oil. *Fuel* **2003**, *82* (11), 1311–1315. [https://doi.org/10.1016/S0016-2361\(03\)00034-6](https://doi.org/10.1016/S0016-2361(03)00034-6).
- (7) Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2005**, *9* (4), 363–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>.
- (8) Agarwal, A. K.; Park, S.; Dhar, A.; Lee, C. S.; Park, S.; Gupta, T.; Gupta, N. K. Review of Experimental and Computational Studies on Spray, Combustion, Performance, and Emission Characteristics of Biodiesel Fueled Engines. *J. Energy Resour. Technol.* **2018**, *140* (12), 120801. <https://doi.org/10.1115/1.4040584>.
- (9) Arzamendi, G.; Arguiñarena, E.; Campo, I.; Zabala, S.; Gandía, L. M. Alkaline and Alkaline-Earth Metals Compounds as Catalysts for the Methanolysis of Sunflower Oil. *Catal. Today* **2008**, *133–135* (1–4), 305–313. <https://doi.org/10.1016/j.cattod.2007.11.029>.
- (10) Tan, R. R.; Culaba, A. B.; Purvis, M. R. I. Carbon Balance Implications of Coconut Biodiesel Utilization in the Philippine Automotive Transport Sector. *Biomass and*

- Bioenergy* **2004**, 26 (6), 579–585. <https://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.10.002>.
- (11) Dmytryshyn, S. L.; Dalai, A. K.; Chaudhari, S. T.; Mishra, H. K.; Reaney, M. J. Synthesis and Characterization of Vegetable Oil Derived Esters: Evaluation for Their Diesel Additive Properties. *Bioresour. Technol.* **2004**, 92 (1), 55–64. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.07.009>.
- (12) Gui, M. M.; Lee, K. T.; Bhatia, S. Feasibility of Edible Oil vs. Non-Edible Oil vs. Waste Edible Oil as Biodiesel Feedstock. *Energy* **2008**, 33 (11), 1646–1653. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2008.06.002>.
- (13) Patil, P. D.; Deng, S. Optimization of Biodiesel Production from Edible and Non-Edible Vegetable Oils. *Fuel* **2009**, 88 (7), 1302–1306. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.01.016>.
- (14) Singh, S. P.; Singh, D. Biodiesel Production through the Use of Different Sources and Characterization of Oils and Their Esters as the Substitute of Diesel: A Review. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2010**, 14 (1), 200–216. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.07.017>.
- (15) Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B. Biocombustíveis a Partir de Oleos e Gorduras: Desafios Tecnológicos Para Viabilizá-los. *Quim. Nova* **2009**, 32 (3), 768–775.
- (16) 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. *Renew. Sustain. Energy Rev.* **2012**, 16 (4), 2070–2093. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.003>.
- (17) Damian, A.; Zuniga, G.; Paula, M. M.; Selia, J.; Reis, D. O. S.; Cristina, E.; Martins, A.; Xavier, D.; Silva, D. A.; Telis-romero, J. Revisão: Propriedades Físico-Químicas Do Biodiesel. *Pestic. r. ecotoxicol. e meio Ambient. Curitiba* **2011**, 21, 55–72.
- (18) Oliveira, F. C. C.; Suarez, P. A. Z.; Dos Santos, W. L. P. Biodiesel: Possibilidades e Desafios. **2008**.
- (19) Rinaldi, R.; Garcia, C.; Marciniuk, L. L.; Rossi, A. V.; Schuchardt, U. Synthesis of Biodiesel: A Contextualized Experiment Proposal for the General Chemistry Laboratory. *Quim. Nova* **2007**, 30 (5), 1374–1380. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500054>.
- (20) Lobo, I. P.; Ferreira, S. L. C.; Cruz, R. S. Da. Biodiesel: Parâmetros de Qualidade e

- Métodos Analíticos. *Quim. Nova* **2009**, 32 (6), 1596–1608. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422009000600044>.
- (21) Refaat, A. A. Correlation between the Chemical Structure of Biodiesel and Its Physical Properties. *Int. J. Environ. Sci. Technol.* **2009**, 6 (4), 677–694. <https://doi.org/10.1007/BF03326109>.
- (22) Knothe, G.; Steidley, K. R. Kinematic Viscosity of Biodiesel Fuel Components and Related Compounds. Influence of Compound Structure and Comparison to Petrodiesel Fuel Components. *Fuel* **2005**, 84 (9), 1059–1065. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2005.01.016>.
- (23) Cancian, C. A. Effect of Temperature on Viscosity of Refined Vegetable Oils. **2010**, 16 (1), 7–12. <https://doi.org/10.5212/Publ.Exatas.v.16il.0001>.
- (24) Brock, J.; Nogueira, M. R.; Zakrzewski, C.; De Castilhos Corazza, F.; Corazza, M. L.; De Oliveira, J. V. Experimental Measurements of Viscosity and Thermal Conductivity of Vegetable Oils. *Cienc. e Tecnol. Aliment.* **2008**, 28 (3), 564–570. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000300010>.
- (25) Xie, W.; Yang, Z. Ba-ZnO Catalysts for Soybean Oil Transesterification. *Catal. Letters* **2007**, 117 (3–4), 159–165. <https://doi.org/10.1007/s10562-007-9129-2>.
- (26) Parawira, W. Biotechnological Production of Biodiesel Fuel Using Biocatalysed Transesterification: A Review. *Crit. Rev. Biotechnol.* **2009**, 29 (2), 82–93. <https://doi.org/10.1080/07388550902823674>.
- (27) Balat, M.; Balat, H.; Öz, C. Progress in Bioethanol Processing. *Prog. Energy Combust. Sci.* **2008**, 34 (5), 551–573. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2007.11.001>.
- (28) Akoh, C. C.; Chang, S. W.; Lee, G. C.; Shaw, J. F. Enzymatic Approach to Biodiesel Production. *J. Agric. Food Chem.* **2007**, 55 (22), 8995–9005. <https://doi.org/10.1021/jf071724y>.
- (29) Lee, A. F.; Bennett, J. A.; Manayil, J. C.; Wilson, K. Heterogeneous Catalysis for Sustainable Biodiesel Production via Esterification and Transesterification. *Chem. Soc. Rev.* **2014**, 43 (22), 7887–7916. <https://doi.org/10.1039/c4cs00189c>.
- (30) Sahu, G.; Gupta, N. K.; Kotha, A.; Saha, S.; Datta, S.; Chavan, P.; Kumari, N.; Dutta, P. A Review on Biodiesel Production through Heterogeneous Catalysis Route. *ChemBioEng Rev.* **2018**, 5 (4), 231–252. <https://doi.org/10.1002/cben.201700014>.
- (31) Ulf, S.; Ricardo, S.; Rogí, V. Transesterification of Vegetable Oils: A Review. *J.*

- Braz. Chem. Soc.* **1998**, *9* (1), 199–210.
- (32) Freedman, B.; Butterfield, R. O.; Pryde, E. H. Transesterification Kinetics of Soybean Oil 1. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1986**, *63* (10), 1375–1380. <https://doi.org/10.1007/BF02679606>.
- (33) Paolo Bondioli. The Preparation of Fatty Acid Esters by Means of Catalytic Reactions. *Top. Catal.* **2004**, *27* (February), 77–82.
- (34) Freedman, B.; Pryde, E. H.; Mounts, T. L. Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils 1. *Am. Soc. Agric. Eng.* **1984**, *61* (10), 1638–1643. <https://doi.org/10.1007/BF02541649>.
- (35) Thangaraj, B.; Solomon, P. R.; Muniyandi, B.; Ranganathan, S.; Lin, L. Catalysis in Biodiesel Production—a Review. *Clean Energy* **2019**, *3* (1), 2–23. <https://doi.org/10.1093/ce/zky020>.
- (36) Ke-Shun, L. Preparation of Fatty Acid Methyl Esters for Gas-Chromatographic Analysis of Lipids in Biological Materials. *J. Am. Oil Chem. Soc.* **1994**, *71* (11), 1179.
- (37) Ono, Y.; Baba, T. Selective Reactions over Solid Base Catalysts. *Catal. Today* **1997**, *38* (3), 321–337. [https://doi.org/10.1016/S0920-5861\(97\)81502-5](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(97)81502-5).
- (38) Istadi, I.; Anggoro, D. D.; Buchori, L.; Rahmawati, D. A.; Intaningrum, D. Active Acid Catalyst of Sulphated Zinc Oxide for Transesterification of Soybean Oil with Methanol to Biodiesel. *Procedia Environ. Sci.* **2015**, *23* (Ictcred 2014), 385–393. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2015.01.055>.
- (39) Shu, Q.; Yang, B.; Yuan, H.; Qing, S.; Zhu, G. Synthesis of Biodiesel from Soybean Oil and Methanol Catalyzed by Zeolite Beta Modified with La 3 +. **2007**, *8*, 2159–2165. <https://doi.org/10.1016/j.catcom.2007.04.028>.
- (40) Feng, Y.; He, B.; Cao, Y.; Li, J.; Liu, M.; Yan, F.; Liang, X. Biodiesel Production Using Cation-Exchange Resin as Heterogeneous Catalyst. *Bioresour. Technol.* **2010**, *101* (5), 1518–1521. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.07.084>.
- (41) López, D. E.; Goodwin, J. G.; Bruce, D. A.; Furuta, S. Esterification and Transesterification Using Modified-Zirconia Catalysts. *Appl. Catal. A Gen.* **2008**, *339* (1), 76–83. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.01.009>.
- (42) Pattnayak, P. K.; Parida, K. M. Studies on PO<sub>4</sub>/3-/ZrO<sub>2</sub>. II. Effect of Phosphate Concentration and Activation Temperature on the Catalytic Properties of Zirconia. *J. Colloid Interface Sci.* **2000**, *226* (2), 340–345. <https://doi.org/10.1006/jcis.2000.6822>.



- (43) Zhang, C.; Guo, R.; Liu, Z.; Cai, G.; Guo, W.; Wu, C. Calculation and Analysis of the Lattice, Electronic Structures, and Dielectric Functions for Monoclinic ZrO<sub>2</sub> under High Pressure. *Chinese J. Phys.* **2015**, *53* (7), 1–11. <https://doi.org/10.6122/CJP.20150813>.
- (44) Mercera, P. D. L.; van Ommen, J. G.; Doesburg, E. B. M.; Burggraaf, A. J.; Roes, J. R. H. Stabilized Tetragonal Zirconium Oxide as a Support for Catalysts Evolution of the Texture and Structure on Calcination in Static Air. *Appl. Catal.* **1991**, *78* (1), 79–96. [https://doi.org/10.1016/0166-9834\(91\)80090-J](https://doi.org/10.1016/0166-9834(91)80090-J).
- (45) Pica, M. Zirconium Phosphate Catalysts in the XXI Century: State of the Art from 2010 to Date. *Catalysts* **2017**, *7* (6), 190. <https://doi.org/10.3390/catal7060190>.
- (46) Ali, A. A. M.; Zaki, M. I. Thermal and Spectroscopic Studies of Polymorphic Transitions of Zirconia during Calcination of Sulfated and Phosphated Zr(OH)<sub>4</sub> Precursors of Solid Acid Catalysts. *Thermochim. Acta* **1999**, *336* (1–2), 17–25.
- (47) Mekhemer, G. A. H.; Ismail, H. M. Structure Analysis of Phosphated Zirconia Catalysts Using XRD and Nitrogen Adsorption Methods. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2000**, *164* (2–3), 227–235. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(99\)00370-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(99)00370-2).
- (48) Saifuddin, N.; Samiuddin, A.; Kumaran, P. A Review on Processing Technology for Biodiesel Production. *Trends Appl. Sci. Res.* **2015**, *10* (1), 1–37.
- (49) Miranda M, C. D.; Ramírez S, A. E.; Jurado, S. G.; Vera, C. R. Superficial Effects and Catalytic Activity of ZrO<sub>2</sub>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> as a Function of the Crystal Structure. *J. Mol. Catal. A Chem.* **2015**, *398*, 325–335. <https://doi.org/10.1016/j.molcata.2014.12.015>.
- (50) Ali, A. A. M.; Zaki, M. I. Fourier-Transform Laser Raman Spectroscopy of Adsorbed Pyridine and Nature of Acid Sites on Calcined Phosphate/Zr(OH)<sub>4</sub>. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **1998**, *139* (1), 81–89. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(98\)00284-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(98)00284-2).
- (51) K. M. Parida, P. K. P. Effect of H<sub>3</sub> PO<sub>4</sub> on Textural and Acidic Properties of ZrO<sub>2</sub>. *J. coll* **1996**, *182*, 381–387. <https://doi.org/10.1006/jcis.1996.0477>.
- (52) de Souza, A. O.; Rangel, M. D.; Alves, O. L. Synthesis and Characterization of Alpha-Zirconium (IV) Hydrogenphosphate Containing Metallic Copper Clusters. *Quim. Nova* **2005**, *28* (1), 46–49.
- (53) Alberti, G.; Casciola, M.; Costantino, U.; Vivani, R. Layered and Pillared Metal(IV)

- Phosphates and Phosphonates. *Adv. Mater.* **1996**, *8* (4), 291–303. <https://doi.org/10.1002/adma.19960080405>.
- (54) G. Alberti, M. C. Layered Metal Phosphonates, a Large Class of Inorgano-Organic Proton Conductors. *Elsevier* **1997**, *97*, 177–186.
- (55) Nunes, L. M.; Airoidi, C. Hidrogeno Fosfato de Titânio Lamelar: Síntese, Troca Iônica e Intercalação. *Quim. Nov.* **1996**, *24* (6), 799–807.
- (56) David, A. B.; Mark, E. T. Synthesis of Amide- and Ester-Functionalized Zirconium Phosphonates. *ACS* **1991**, *3* (4), 730–737. <https://doi.org/10.1021/cm00016a030>.
- (57) Hayashi, A.; Fujimoto, Y.; Ogawa, Y.; Nakayama, H.; Tshuhako, M. Adsorption of Gaseous Formaldehyde and Carboxylic Acids by Ammonium-Ion-Exchanged  $\alpha$ -Zirconium Phosphate. *J. Colloid Interface Sci.* **2005**, *283* (1), 57–63. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2004.08.161>.
- (58) Bubenik, M.; Rej, R.; Nguyen-Ba, N.; Attardo, G.; Ouellet, F.; Chan, L. Novel Nucleotide Phosphonate Analogues with Potent Antitumor Activity. *Bioorganic Med. Chem. Lett.* **2002**, *12* (21), 3063–3066. [https://doi.org/10.1016/S0960-894X\(02\)00679-0](https://doi.org/10.1016/S0960-894X(02)00679-0).
- (59) Kaiser, M. M.; Jansa, P.; Dračinský, M.; Janeba, Z. A Novel Type of Acyclic Nucleoside Phosphonates Derived from 2-(Phosphonomethoxy)Propanoic Acid. *Tetrahedron* **2012**, *68* (21), 4003–4012. <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.03.066>.
- (60) Alberti, G.; Cherubini, F.; Palombari, R. Potentiometric and Amperometric Gas Sensors Based on the Protonic Conduction of Layered Zirconium Phosphates and Phosphonates. *Sensors Actuators B. Chem.* **1995**, *24* (1–3), 270–272. [https://doi.org/10.1016/0925-4005\(95\)85057-0](https://doi.org/10.1016/0925-4005(95)85057-0).
- (61) Curini, M.; Rosati, O.; Costantino, U. Heterogeneous Catalysis in Liquid Phase Organic Synthesis, Promoted by Layered Zirconium Phosphates and Phosphonates. *Curr. Org. Chem.* **2005**, *8* (7), 591–606. <https://doi.org/10.2174/1385272043370735>.
- (62) Bujoli, B.; Lane, S. M.; Nonglaton, G.; Pipelier, M.; Léger, J.; Talham, D. R.; Tellier, C. Metal Phosphonates Applied to Biotechnologies: A Novel Approach to Oligonucleotide Microarrays. *Chem. - A Eur. J.* **2005**, *11* (7), 1980–1988. <https://doi.org/10.1002/chem.200400960>.