



Universidade do Porto

FEUP Faculdade de
Engenharia

Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente

Melhoria do Processo de Produção de Biodiesel: Avaliação de Vias de Valorização do Glicerol

Dissertação submetida para obtenção do grau de

MESTRE EM ENGENHARIA DO AMBIENTE – RAMO DE GESTÃO

Pedro Filipe Silva Leite

Orientador: Prof. Joana Maia Dias

Co-Orientador: Prof. Manuel Fonseca Almeida

Julho de 2011

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA DO AMBIENTE 2010/2011

Editado por:

FACULDADE DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE DO PORTO

Rua Dr. Roberto Frias

4200-465 PORTO

Portugal

Tel. +351-22-508 1400

Fax +351-22-508 1440

Correio electrónico: feup@fe.up.pt

Endereço electrónico: <http://www.fe.up.pt>

Reproduções parciais deste documento serão autorizadas na condição que seja mencionado o Autor e feita referência a Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente – 2010/2011 – Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal, 2011.

As opiniões e informações incluídas neste documento representam unicamente o ponto de vista do respectivo Autor, não podendo o Editor aceitar qualquer responsabilidade legal ou outra em relação a erros ou omissões que possam existir.

Agradecimentos

À minha orientadora, Eng^a Joana Maia Dias, pela sua disponibilidade, incentivo e sabedoria. Obrigado pelo apoio prestado nas diferentes fases do processo.

À Eng^a Sílvia Pinho por todo o auxílio dado no laboratório.

Ao Eng.^o José Costa por todo o auxílio dado durante os trabalhos experimentais. Agradeço a amizade e o apoio que me deu ao longo de todas as etapas do processo.

Aos meus colegas de laboratório, Gustavo Pizarro e Isabel Guimarães por toda a simpatia e disponibilidade com que me receberam durante o tempo que partilhamos o laboratório.

Ao Eng.^o Manuel Fonseca Almeida por toda a disponibilidade dada.

À minha família e amigos por todo o apoio que me prestaram ao longo do percurso académico.

Resumo

Devido à diminuição das reservas mundiais de combustíveis fósseis, e ao impacto ambiental causado pela utilização dos mesmos, têm sido procuradas diferentes alternativas de produção de energia, recorrendo a fontes renováveis tais como os biocombustíveis.

O biodiesel é um biocombustível que é usado em motores de ignição por compressão em substituição do diesel mineral. Tem como principais vantagens ser biodegradável, ter uma inflamabilidade reduzida e contribuir para a redução das emissões dos gases com efeito de estufa. O biodiesel é normalmente produzido através de uma reacção de transesterificação sendo que por cada 100 g de biodiesel se produzem cerca de 10 g de um subproduto, o glicerol. O glicerol tem diversas aplicações estudadas, porém, com o aumento exponencial da produção de biodiesel nos últimos anos, o mercado não tem sido capaz de absorver todo o glicerol produzido. O objectivo do presente trabalho foi verificar a possibilidade de produção de biodiesel através do glicerol bruto proveniente da reacção de transesterificação, aproveitando o catalisador nele presente, dando-lhe um destino mais nobre e evitando assim utilizar novo catalisador na reacção.

Para concretização do trabalho, realizaram-se dois conjuntos de experiências, um conjunto, denominado série A, onde se produziram diferentes tipos de biodiesel utilizando um catalisador comercial puro e óleo de girassol como matéria-prima, e um conjunto de experiências B, onde se replicaram as condições da série A, reutilizando o glicerol daí resultante. Avaliou-se a influência da quantidade de catalisador e da razão molar metanol:óleo no rendimento e qualidade do produto obtido por forma a serem definidas as melhores condições reaccionais. Foram controlados os seguintes parâmetros de qualidade: viscosidade cinemática a 40 °C, o teor em ésteres metílicos e o número de iodo, segundo a norma EN 14214, de 2009.

Os resultados obtidos na série A demonstram que, com as condições reaccionais testadas, usando catalisador de pureza 98,0 %, consegue-se produzir biodiesel de muito boa qualidade, com a excepção do seu número de iodo, facto que se relaciona com a matéria prima utilizada. As condições óptimas de operação foram para esta série 0,6 % (m/m) de catalisador e a razão molar metanol:óleo de 6:1, para uma temperatura reaccional de 65 °C e 1 h de reacção. Verificou-se, no conjunto de experiências da série B, ser possível produzir biodiesel utilizando como catalisador, o catalisador presente no glicerol bruto, no entanto apenas quando se utilizou a razão molar metanol:óleo de 12:1 e o glicerol bruto foi obtido com uma concentração de NaOH de 0,6% m/m se conseguiu obter biodiesel de qualidade adequada.

O trabalho realizado mostrou sem dúvida o potencial de aplicação do glicerol no processo produtivo; no entanto, serão necessários estudos posteriores por forma a avaliar as melhores condições para a sua aplicação.

Palavras Chave: glicerol, biodiesel, óleo de girassol, transesterificação básica.

Abstract

Due to the reduction of the fossil fuels world reserves, and the environmental impact caused by the use of the same, different alternatives have been sought for the production of energy using renewable sources such as biofuels.

Biodiesel is a biofuel used in compression-ignition engines as an alternative of mineral diesel. Its main advantage is being biodegradable, having a reduced flammability and contributing to reduced emissions of greenhouse gases. Biodiesel is typically produced through a transesterification reaction and for every 100 g of produced biodiesel, about 10 g of a byproduct, glycerol is formed. Glycerol has several applications studied, but with the exponential increase in biodiesel production in recent years, the market has not been able to absorb the glycerol produced. The purpose of this study was to investigate the possibility of producing biodiesel using crude glycerol from the transesterification reaction, using the catalyst present in it, giving it a better destination and avoiding using new catalyst in the reaction.

For completion of work, there were two sets of experiments, a set called series A, in which produced different types of biodiesel were produced using a commercial catalyst and pure sunflower oil as feedstock, and a set of experiments B, where the conditions of the series A were replicated, reusing the resulting glycerol. We evaluated the influence of the amount of catalyst and molar ratio methanol:oil on yield and quality of the product in order to define the best reaction conditions. The following quality parameters were controlled: kinematic viscosity at 40 °C, the methyl esters content and iodine number, according to EN 14214, 2009.

The results show that in set A, with the tested reactional conditions, using a 98% purity catalyst, biodiesel with a very good quality can be produced, with the exception of its iodine number, a fact that relates to the raw material used. The optimum reaction conditions for this series were 0,6 % (w/w) of catalyst and molar ratio of 6:1 for a reaction temperature of 65 °C and 1 h of reaction. It was possible, in the experiments of set B, to produce biodiesel using as a catalyst, the catalyst present in the crude glycerol, but only when using the molar ratio methanol:oil 12:1 and crude glycerol obtained with a NaOH concentration of 0,6% (w/w) the biodiesel presented adequate quality.

The work clearly showed the potential application of glycerol during the production process, however, further studies are needed to assess the best conditions for its application.

Keywords: glycerol, biodiesel, sunflower oil, basic transesterification.

Índice

| | |
|---|----|
| 1. Introdução | 1 |
| 1.1 A problemática dos combustíveis fósseis | 1 |
| 1.2 Biocombustíveis | 2 |
| 1.3 Biodiesel | 4 |
| 1.3.1 Reacção de transesterificação..... | 5 |
| 1.3.2 Produção de biodiesel | 7 |
| 1.4 Glicerol | 9 |
| 1.5 Caracterização do glicerol bruto resultante da transesterificação básica | 13 |
| 1.6 Objectivos do trabalho | 16 |
| 2. Material e métodos | 18 |
| 2.1 Matéria prima..... | 18 |
| 2.2 Reagentes | 18 |
| 2.3 Produção de biodiesel | 19 |
| 2.3.1 Síntese do biodiesel..... | 19 |
| 2.3.2 Purificação do biodiesel | 20 |
| 2.4 Determinação da quantidade de catalisador presente em cada uma das fases formadas | 21 |
| 2.5 Planeamento experimental..... | 22 |
| 2.6 Determinação dos parâmetros de qualidade do biodiesel | 24 |
| 2.6.1 Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C..... | 25 |
| 2.6.2 Determinação do teor em ésteres metílicos..... | 26 |
| 2.6.3 Determinação do número de iodo | 27 |
| 3. Resultados e discussão | 28 |
| 3.1 Validação do método de determinação da quantidade de catalisador | 28 |
| 3.2 Rendimento mássico do produto | 28 |

| | |
|--|----|
| 3.2.1 Série de experiências A – utilização de NaOH comercial | 29 |
| 3.2.2 Série de experiências B – Utilização do NaOH existente no glicerol..... | 31 |
| 3.3 Distribuição do metanol em excesso nos produtos reaccionais..... | 33 |
| 3.3.1 Série de experiências A – utilização de NaOH comercial | 33 |
| 3.3.2 Série de experiências B - Utilização do NaOH existente no glicerol | 35 |
| 3.4 Determinação da quantidade de catalisador (NaOH) presente no glicerol..... | 38 |
| 3.5 Caracterização do biodiesel | 39 |
| 3.5.1 Viscosidade cinemática a 40 °C..... | 40 |
| 3.5.1.1 Influência das condições reaccionais na viscosidade na série de experiências A | 42 |
| 3.5.1.2 Influência das condições reaccionais na viscosidade na série de experiências B | 44 |
| 3.5.2 Composição do biodiesel | 45 |
| 3.5.3 Teor em ésteres metílicos | 47 |
| 3.5.3.1 Influência das condições reaccionais no teor de ésteres metílicos na série de experiências A | 48 |
| 3.5.3.2 Influência das condições reaccionais no teor de ésteres metílicos na série de experiências B | 49 |
| 3.5.4 Número de lodo | 51 |
| 3.6 Ensaio de Confirmação | 53 |
| 3.7 Considerações finais..... | 54 |
| 4. Conclusões..... | 56 |
| 5. Sugestões de Trabalho Futuro | 58 |
| 6. Referências..... | 59 |

Índice de Figuras

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Variação do preço do barril de petróleo ao longo do tempo, adaptado de ECB (2010) [4] | 1 |
| Figura 2 - Consumo de petróleo mundial em milhões de toneladas por sector ao longo do tempo, adaptado de EEA (2009) [5] | 2 |
| Figura 3 - Reacção de transesterificação (metanólise) por etapas (1 a 3) e reacção global (4), adaptado de Mittelbach, M. (2004) [10]..... | 6 |
| Figura 4 - Produção de Biodiesel na Europa, adaptado de EEB (2011) [19] | 8 |
| Figura 5 - Molécula de glicerol | 10 |
| Figura 6 - Aplicações do Glicerol [26] | 12 |
| Figura 7 - Reacção de glicerólise, adaptado de Felizardo, P. (2011) [27]..... | 12 |
| Figura 8 - Óleo de girassol “3 Às Equilíbrio” | 18 |
| Figura 9 - Esquematização da produção de biodiesel [31] | 19 |
| Figura 10 - Reactor imerso no banho termostático [12] | 20 |
| Figura 11 - Evaporador rotativo utilizado | 21 |
| Figura 12 - a) Banho de recirculação a 40 °C e viscosímetro imerso. b) Viscosímetro [29] | 25 |
| Figura 13 - Variação do rendimento em função da quantidade de catalisador nos ensaios A (Razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 30 |
| Figura 14 - Variação do rendimento mássico em função da razão molar metanol:óleo nos ensaios A (0,6 % m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 31 |
| Figura 15 - Variação do rendimento mássico em função da quantidade de catalisador nos ensaios B (Razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 32 |
| Figura 16 - Variação do rendimento mássico em função da razão Metanol:Óleo nos ensaios B.(0,6 % m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 32 |
| Figura 17 - Variação da viscosidade em função da quantidade de NaOH na série de experiências A (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C..... | 43 |
| Figura 18 - Variação da viscosidade em função da razão molar Metanol:Óleo na série de experiências A (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 43 |
| Figura 19 - Variação da viscosidade em função da quantidade de NaOH na série de experiências B (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C) | 44 |

| | |
|---|----|
| Figura 20 - Variação da viscosidade em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências B (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)..... | 45 |
| Figura 21 - Exemplo de um dos cromatograma obtido (ensaio n.º 1 C17:0 é o padrão interno utilizado)..... | 47 |
| Figura 22 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da quantidade de NaOH na série de experiências A (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)..... | 48 |
| Figura 23 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências A (0,6 % m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)..... | 49 |
| Figura 24 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da quantidade de NaOH na série de experiências B (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)..... | 50 |
| Figura 25 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências B (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)..... | 51 |

Índice de Tabelas

| | |
|---|----|
| Tabela 1 - Biocombustíveis de acordo com o Decreto-Lei nº 62/2006 [9] | 3 |
| Tabela 2 - Propriedades do Biodiesel, adaptado de Appleby, D.B. (2006) [14] | 5 |
| Tabela 3 - Condições Operatórias para a Produção de Biodiesel [7] | 7 |
| Tabela 4 - Produção de biodiesel nos diferentes países Europeus em 2009 e capacidade em 2010, adaptado de EBB (2011) [19] | 9 |
| Tabela 5 - Propriedades do Glicerol puro [23] | 10 |
| Tabela 6 - Composição do Biodiesel e Glicerol Bruto [30] | 14 |
| Tabela 7 - Distribuição dos diferentes componentes no biodiesel e glicerol bruto [30] | 14 |
| Tabela 8 - Composição do glicerol bruto [36] | 15 |
| Tabela 9 - Distribuição do álcool em excesso e catalisador pela fase do glicerol [36] | 16 |
| Tabela 10 - Planeamento dos ensaios da série A..... | 24 |
| Tabela 11 - Planeamento dos ensaios da série B | 24 |
| Tabela 12 - Factores dos ésteres metílicos [29] | 27 |
| Tabela 13 - Rendimento (% m/m) do produto nos ensaios A | 29 |
| Tabela 14 - Rendimento (% m/m) do produto nos ensaios B | 31 |
| Tabela 15 - Metanol recuperado nos ensaios A..... | 33 |
| Tabela 16 - Percentagem de metanol recuperado na série de experiências A..... | 34 |
| Tabela 17 - Distribuição do metanol recuperado pelas duas fases nos ensaios A..... | 35 |
| Tabela 18 - Metanol recuperado nos ensaios B..... | 36 |
| Tabela 19 - Metanol recuperado nas experiências da série B e percentagem relativamente ao inicial | 36 |
| Tabela 20 - Distribuição do metanol recuperado pelas duas fases nos ensaios B..... | 37 |
| Tabela 21 - Quantidade de glicerol formado na série de experiências A | 38 |
| Tabela 22 - Quantidade de catalisador presente no glicerol formado na série de experiências A e percentagem relativamente à quantidade inicialmente usada | 39 |
| Tabela 23 - Propriedades do biodiesel produzido na série de experiências A..... | 40 |

| | |
|--|----|
| Tabela 24 - Propriedades do biodiesel produzido na série de experiências B..... | 40 |
| Tabela 25 - Viscosidade cinemática média na série de experiências A | 41 |
| Tabela 26 - Viscosidade cinemática na série de experiências B..... | 42 |
| Tabela 27 - Composição do biodiesel produzido na série de experiências A | 46 |
| Tabela 28 - Composição do biodiesel produzido na série de experiências B | 46 |
| Tabela 29 - Teor de ésteres metílicos obtido na série de experiências A e B..... | 48 |
| Tabela 30 - Número de iodo nos ensaios A e B..... | 52 |
| Tabela 31 - Condições reaccionais dos ensaios C..... | 53 |
| Tabela 32 - Resultados obtidos nos ensaios C | 53 |

Simbologia

Símbolos

| | |
|---------------|---|
| A | Área |
| A_{EI} | Área do pico correspondente ao heptadecanoato de metilo |
| A_L | Área do pico correspondente ao éster metílico do ácido linolénico |
| C_{EI} | Concentração da solução de heptadecanoato de metilo |
| C_{HCl} | Concentração da solução de ácido clorídrico |
| C_{visc} | Constante do viscosímetro a 40 °C |
| I | Número de iodo |
| m | Massa da amostra |
| $teor_{NaOH}$ | Teor de hidróxido de sódio |
| M_{NaOH} | Massa molar do hidróxido de sódio |
| t | Tempo |
| T | Temperatura |
| TE | Teor em ésteres metílicos |
| V_{EI} | Volume da solução de heptadecanoato de metilo |
| V_{HCl} | Volume da solução ácida de ácido clorídrico |
| v | Viscosidade cinemática a 40 °C |

Siglas

| | |
|----------|--|
| EN 14214 | Norma europeia para o controlo de qualidade do biodiesel |
| RM | Razão molar metanol:óleo |
| FAME | Ésteres metílicos de ácidos gordos (sigla em inglês) |

1. Introdução

1.1 A problemática dos combustíveis fósseis

Na actualidade a maior parte da energia utilizada, por volta dos 85%, é proveniente de combustíveis fósseis, como o petróleo, carvão ou gás natural. Dentre estes, só o petróleo é responsável por cerca de 40% da energia utilizada [1]. Para além de não ser renovável, o petróleo é responsável por provocar graves danos ambientais, como a emissão de poluentes atmosféricos que degradam os recursos naturais e os ecossistemas, e potenciam o efeito de estufa [2;3].

Devido ao aumento do consumo do petróleo, aliado à redução das reservas de combustíveis fósseis, o preço do petróleo sofreu acentuadas variações ao longo do tempo. Essas variações podem ser observadas na Figura 1 [4].



Figura 1 - Variação do preço do barril de petróleo ao longo do tempo, adaptado de ECB (2010) [4]

O preço do petróleo manteve-se relativamente constante entre 1991 e 1999, mas a partir desse ano verificaram-se variações acentuadas, chegando a atingir um máximo de mais de 85 € por barril em 2008 e 2011 [4].

O principal sector responsável pelo consumo final de petróleo é o sector dos transportes, como se pode verificar na Figura 2.

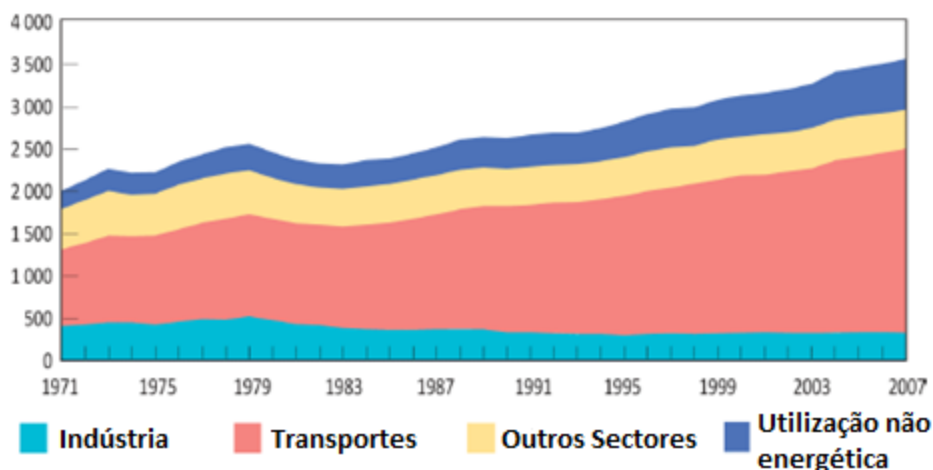


Figura 2 - Consumo de petróleo mundial em milhões de toneladas por sector ao longo do tempo, adaptado de EEA (2009) [5]

Desde 1971 até 2007 observa-se que o consumo de petróleo no sector dos transportes sofreu um aumento acentuado, sendo em 2007 significativamente superior ao verificado em 1971. A principal razão para este aumento deve-se à preferência populacional pelo transporte pessoal em vez de utilizar meios menos poluentes, assim como ao aumento da utilização do transporte de mercadorias movido a derivados do petróleo [2;5]. Já no sector da indústria, houve um ligeiro decréscimo desse consumo.

1.2 Biocombustíveis

O aumento do preço dos combustíveis, as crescentes preocupações ambientais e a existência de reservas limitadas, associados à dependência energética existente, origina um problema mundial, tornando-se assim imprescindível o desenvolvimento de alternativas fiáveis para combater esta dependência. Devido a esta problemática têm sido desenvolvidos/estudados diferentes tipos de biocombustíveis [2].

O uso de biocombustíveis em motores a diesel é antigo. O próprio *Rudolf Diesel* desenvolveu o seu primeiro motor a diesel a funcionar com óleo de amendoim, tendo-o apresentado em 1900 em Paris, na *World Exhibition*. Após a sua morte, em 1913, os motores sofreram alterações para funcionar com um derivado do petróleo, que era economicamente mais vantajoso, denominado de diesel. Nas décadas posteriores os óleos vegetais foram apenas esporadicamente utilizados como substitutos do diesel [6;7].

Os biocombustíveis apresentam-se como um contributo para responder aos problemas energéticos actuais pois são obtidos através de fontes renováveis e, dependendo do ciclo de vida de cada um, são normalmente capazes de fornecer energia com reduzidas

emissões de poluentes atmosféricos, nomeadamente gases com efeito de estufa. Segundo diversos autores, os biocombustíveis são obtidos através de biomassa e podem ser aplicados para produção de diversos tipos de energia, como electricidade, produção de calor e utilização como combustíveis nos transportes. Entre estes combustíveis encontram-se a madeira, resíduos florestais, resíduos animais, gases sintéticos derivado de plantas e matéria animal, biogás, biodiesel e bioetanol. Alguns autores apenas consideram como biocombustíveis os que são utilizados no sector dos transportes [8].

A utilização directa de óleos vegetais em motores a diesel é possível, mas também problemática, pois a combustão directa de óleos vegetais pode provocar a carbonização de combustível na cabeça do injector, problemas na injeção nos segmentos dos êmbolos, a diluição do óleo do cárter e a contaminação do óleo lubrificante [7].

Segundo o Decreto-Lei nº 62/2006 de 21 de Março [9], que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, são considerados biocombustíveis os que se apresentam na Tabela 1.

Tabela 1 - Biocombustíveis de acordo com o Decreto-Lei nº 62/2006 [9]

| Biocombustível | Definição |
|---|---|
| Bioetanol | etanol produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível |
| Biodiesel | éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível |
| Biogás | gás combustível produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira |
| Biometanol | metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível |
| Bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico) | ETBE produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-ETBE considerada como biocombustível de 47% |
| Bio-MTBE (bioéter metil-ter-butílico) | combustível produzido com base no biometanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-MTBE considerada como biocombustível de 36% |
| Biocombustíveis sintéticos | hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa |
| Biohidrogénio | hidrogénio produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível |
| Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas | óleo produzido por pressão, extracção ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões |
| Bioéter dimetílico | éter dimetílico produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível |

De todos os biocombustíveis há que salientar o biodiesel, que pode ser utilizado em veículos como substituto do diesel, e o bioetanol, que pode ser utilizado como substituto da gasolina. Ambos são normalmente utilizados em mistura, no caso do biodiesel, numa mistura com 70% de diesel petrolífero, e no caso de bioetanol, numa mistura com 5 a 10% do biocombustível [10].

Na União Europeia, no ano de 2005 (dados mais recentes encontrados), do total de biocombustíveis produzidos para o sector dos transportes, 80% foi biodiesel e apenas 20% foi bioetanol. Isto deve-se a uma maior utilização de veículos movidos a diesel na Europa. Nos casos da América do Norte, por exemplo, verifica-se o oposto [11].

1.3 Biodiesel

O biodiesel surge como uma alternativa renovável, contribuindo para a diminuição da dependência dos derivados de petróleo, mais propriamente do diesel mineral. É um combustível líquido e renovável, que apresenta uma eficiência de combustão mais elevada quando comparado com o diesel e apresenta imensas vantagens quer em termos ambientais, quer em termos operacionais, pois é biodegradável, não tóxico, tem uma inflamabilidade reduzida e permite uma melhor lubrificação do motor, aumentando o seu tempo de vida e reduzindo a necessidade de manutenções [2].

Uma das principais vantagens é a redução da emissão de CO₂ para a atmosfera, pois como o carbono existente no biocombustível é proveniente da fixação do CO₂ pelas plantas utilizadas na sua produção, através da fotossíntese, quando este carbono for libertado para a atmosfera será de novo fixado por espécies vegetais, completando o ciclo de carbono. Numa análise de ciclo de vida efectuada ao biodiesel, verificou-se uma redução de 78% na emissão de CO₂ relativamente ao diesel mineral[12].

Na maior parte das vezes aparece designado como FAME (fatty acid methyl esters), abreviatura em inglês para ésteres metílicos de ácidos gordos [4].

A sua incorporação como substituto do diesel mineral pode ser feita com misturas, que vão usualmente de 5% (B5) a 30% (B30) de biodiesel com diesel mineral, ou pode até mesmo ser utilizado na sua forma pura (B100). As propriedades do biodiesel têm que respeitar determinadas especificações. A norma que regula a qualidade do B100 é a norma europeia EN 14214, de 2009 [4]. Entre as propriedades controladas encontra-se a viscosidade, o índice de acidez, o ponto de inflamação, o teor em ésteres e água, e o número de iodo. Na Tabela 2 encontram-se algumas propriedades, mais genéricas, do biodiesel [13].

Tabela 2 - Propriedades do Biodiesel, adaptado de Appleby, D.B. (2006) [14]

| | |
|--|--|
| Nome comum | Biodiesel |
| Nome químico | Éster (m)etílico de ácidos gordos |
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² .s ⁻¹) | 3,3 - 5,2 |
| Massa volúmica a 15 °C (kg.m ⁻³) | 860 - 894 |
| Ponto de ebulição (°C) | >202 |
| Ponto de inflamação (°C) | 157 - 182 |
| Gama de destilação (°C) | 197 - 327 |
| Pressão de vapor a 22 °C (mm Hg) | <5 |
| Solubilidade em água | Insolúvel |
| Aparência | Líquido amarelo claro a escuro |
| Biodegradabilidade | Mais biodegradável que o petróleo líquido |
| Reactividade | Estável na ausência de agentes de oxidação forte |

Relativamente ao diesel mineral, o biodiesel apresenta algumas desvantagens, nomeadamente uma maior viscosidade, um menor teor energético, geralmente leva a um aumento das emissões de NO_x e há possibilidade de solidificação a temperaturas baixas, sendo necessário adicionar substâncias anticongelantes quando utilizado em climas frios. No entanto, a grande desvantagem actual prende-se com o facto de a sua produção não ser economicamente competitiva relativamente ao diesel mineral, devido ao elevado custo das matérias-primas e baixa rentabilidade dos subprodutos [13;15].

1.3.1 Reacção de transesterificação

O biodiesel é normalmente produzido através da reacção de transesterificação de óleos vegetais, como o óleo de soja, colza, girassol, mamona e palma, e de gorduras animais, como o sebo de bovino, banha de porco e gordura de aves. O óleo reage com um álcool. A reacção é designada por metanólise quando se utiliza o metanol e por etanólise quando se utiliza o etanol. Devido a razões económicas e técnicas (menor custo e maior facilidade de separação do metanol residual da fase do glicerol), usualmente utiliza-se o metanol [16;17].

A reacção de transesterificação, como se pode observar na Figura 3, resulta de três reacções reversíveis consecutivas, em que os triglicéridos da matéria-prima, juntamente com o álcool e na presença de um catalisador, vão produzir uma mistura de ésteres de ácidos gordos, o biodiesel, e também um co-produto, o glicerol.

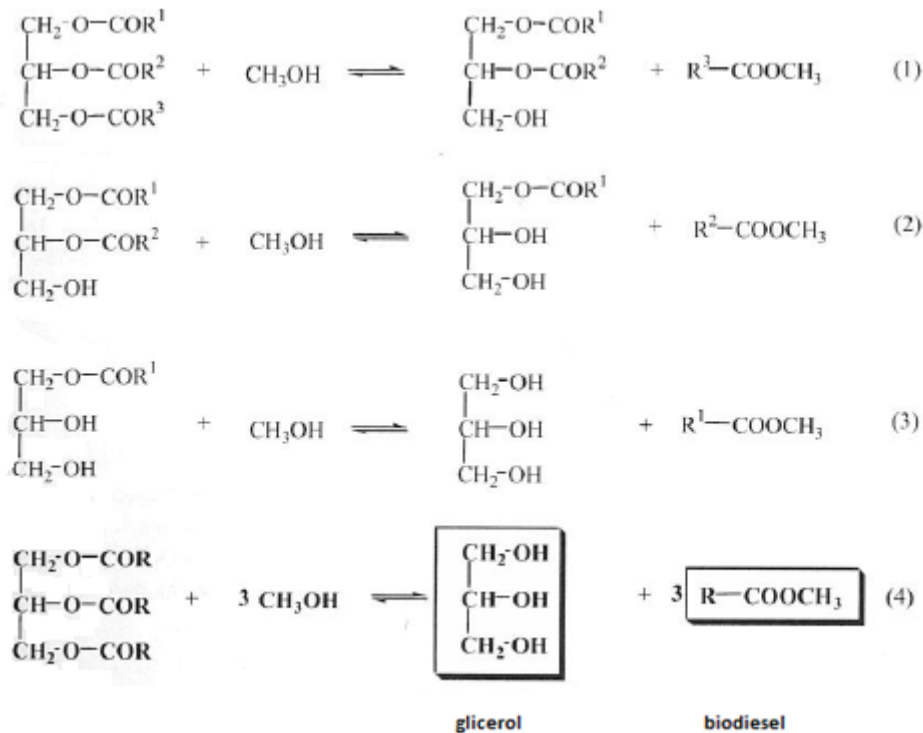


Figura 3 - Reacção de transesterificação (metanólise) por etapas (1 a 3) e reacção global (4), adaptado de Mittelbach, M. (2004) [10]

Na primeira reacção, os triglicéridos são convertidos em diglicéridos, seguidamente os diglicéridos são convertidos em monoglicéridos e esses monoglicéridos são, por fim, convertidos em glicerol. Em cada uma das reacções forma-se um éster, pelo que por cada mole de triglicéridos são formadas três moles de ésteres [10;17]. Apesar de serem necessárias três moles de álcool para converter uma mole de triglicérido em três moles de ésteres, na prática, devido à reversibilidade da reacção, adiciona-se sempre álcool em excesso de forma a promover a formação dos produtos, aumentando o rendimento da reacção e facilitando a separação do glicerol formado. O catalisador usado poderá ser homogéneo ou heterogéneo, ácido, básico ou enzimático. Adicionalmente existem processos que não utilizam catalisador, como a transesterificação com metanol supercrítico [6].

O método de produção através de metanol supercrítico tem como principais vantagens a não utilização de catalisador e o menor tempo de reacção comparativamente à transesterificação convencional. Por outro lado, este método requer elevadas pressões (entre 35 a 40 MPa) e temperaturas superiores a 300 °C, provocando elevados consumos energéticos e elevados custos operacionais, inflacionando assim o preço do biodiesel [18].

Na Tabela 3 é possível ver as diferentes condições operatórias para a produção de biodiesel utilizando catalisadores de diferentes naturezas.

Tabela 3 - Condições Operatórias para a Produção de Biodiesel [7]

| Variável | Catálise Básica | Catálise Ácida | Catálise Enzimática | Metanol Supercrítico |
|------------------------|---|--|---------------------|----------------------|
| Rendimento | 95 - 99 % | 95 - 99 % | <90% | - |
| Tempo de Reacção | 1,5 h | 3 - 50h | Até 50h | Poucos min |
| Temperatura | 55 – 70 °C | 55 – 80 °C | 30 – 40 °C | 239 – 385 °C |
| Catalisador | NaOH, KOH, KOCH ₃ , NaOCH ₃ | H ₂ SO ₄ , CH ₃ SO ₃ H | Lípases | - |
| Metanol:óleo (mol:mol) | 6:1 | 30:1 | 3:1 | 42:1 |
| Catalisador:Óleo (g:g) | 0,5 - 1% | 0,5 - 3,5% | - | - |

Na Tabela 3 é possível ver as diferentes condições operatórias para a produção de biodiesel utilizando catalisadores de diferentes naturezas.

Tendo em conta as condições operacionais acessíveis e o baixo custo, a transesterificação homogénea básica é o processo mais utilizado ao nível industrial.

1.3.2 Produção de biodiesel

A União Europeia produziu em 2009 mais de 9 mil kt de biodiesel, em cerca de 40 unidades de produção. Isso corresponde a cerca de 90% da produção mundial de biodiesel. Os governos incentivam os produtores através de benefícios fiscais, além de promover leis específicas para o produto, visando a melhoria das condições ambientais através da utilização de fontes de energia mais limpas. A tributação dos combustíveis de petróleo na Europa, inclusive do diesel mineral, é extremamente alta, promovendo a competitividade do biodiesel no mercado [19].

O maior país produtor e consumidor de biodiesel na Europa é a Alemanha, como se pode observar na Figura 4 [19].

Verifica-se que a produção de biodiesel aumentou substancialmente em todos os países da Europa. Em 2007 a Alemanha produziu mais de 50% do biodiesel na Europa, mas, no final de 2009, a sua cota não ultrapassou 30% devido ao aumento na produção dos outros estados membros [19].

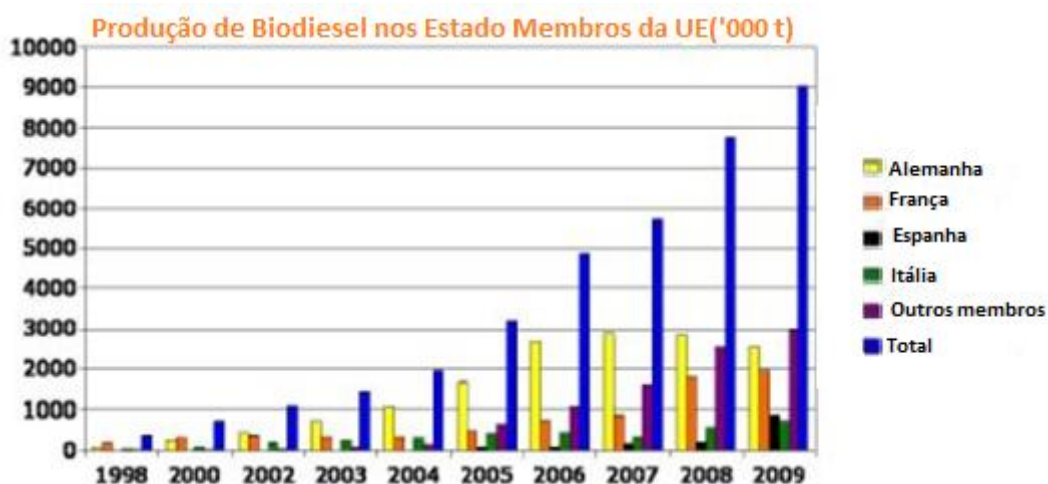


Figura 4 - Produção de Biodiesel na Europa, adaptado de EEB (2011) [19]

Em Portugal só se começou a produzir biodiesel a partir de 2006, sendo em 2005 um dos 4 estados membros que não produzia biodiesel. Durante o ano de 2006 ficaram operacionais 5 unidades industriais de biodiesel, com capacidade para produzir cerca de 200 000 toneladas por ano. Em 2007 ficaram operacionais novas instalações e a capacidade aumentou em 150 000 toneladas por ano. No final de 2008 a capacidade de produção nacional já era superior a 400 000 toneladas por ano [19;20]. Na Tabela 4 pode-se observar a produção de biodiesel (kt), em cada país europeu, em 2009, e a respectiva capacidade prevista para 2010.

Tabela 4 - Produção de biodiesel nos diferentes países Europeus em 2009 e capacidade em 2010, adaptado de EBB (2011) [19]

| País | Produção em 2009 (kt) | Capacidade de produção em 2010 (kt) |
|------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| Alemanha | 2539 | 4933 |
| Áustria | 310 | 560 |
| Bélgica | 416 | 670 |
| Bulgária | 25 | 425 |
| Chipre | 9 | 20 |
| Dinamarca\Suécia | 233 | 527 |
| Eslováquia | 101 | 156 |
| Eslovénia | 9 | 105 |
| Espanha | 859 | 4100 |
| Estónia | 24 | 135 |
| Finlândia | 220 | 340 |
| França | 1959 | 2505 |
| Grécia | 77 | 662 |
| Holanda | 323 | 1328 |
| Hungria | 133 | 158 |
| Irlanda | 17 | 76 |
| Itália | 737 | 2375 |
| Letónia | 44 | 156 |
| Lituânia | 98 | 147 |
| Luxemburgo | 0 | 0 |
| Malta | 1 | 5 |
| Polónia | 332 | 710 |
| Portugal | 250 | 468 |
| Reino Unido | 137 | 609 |
| República Checa | 164 | 427 |
| Roménia | 29 | 307 |
| Total | 9046 | 21904 |

1.4 Glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanotriol, é um álcool que se apresenta como um líquido viscoso, inodoro e incolor [21].

A descoberta deste álcool é da autoria de *Carl Wilhelm Scheele*, um químico sueco que em 1779 o extraiu de uma mistura aquecida contendo azeite no decorrer de estudos sobre saponificação. Obteve o mesmo líquido incolor e viscoso quer usando óleo de amêndoa quer gordura de porco, demonstrando que o composto estava presente tan-

to em gorduras animais como em óleos vegetais. Formalizou assim a descoberta de que os óleos e gorduras naturais contêm o que chamamos hoje glicerol. Depois de provar o composto e verificar o seu sabor doce, chamou-lhe “ölsüß” [21].

Esta descoberta não teve, no entanto, qualquer impacto nem a nível da investigação científica, nem da indústria, e só em 1811 é que o nome “glicerol” foi atribuído ao álcool pelo químico *Michel Eugene Chevreul* [21].

Somente em 1855 é que *Charles-Adolphe Würtz* propôs a fórmula correcta do glicerol cuja estrutura contém três carbonos e três hidroxilos (Figura 5) [22].

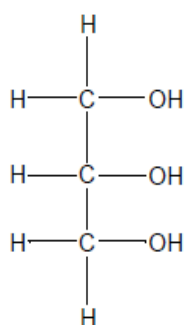


Figura 5 - Molécula de glicerol

Tabela 5 - Propriedades do Glicerol puro [23]

| Propriedade | Valor |
|--|-------|
| Massa molar ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 92,09 |
| Massa volúmica a 20 °C ($\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$) | 1,26 |
| Viscosidade a 20 °C (mPa) | 1410 |
| Ponto de fusão (°C) | 18 |
| Ponto de ebulição a 1013 hPa (°C) | 290 |
| Calor específico a 25 °C ($\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$) | 2,435 |
| Entalpia de vaporização a 55 °C ($\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 88,12 |
| Condutividade térmica ($\text{W}\cdot\text{m}^{-1}\cdot\text{k}^{-1}$) | 0,28 |
| Calor de formação ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) | 667,8 |
| Tensão superficial a 20 °C ($\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$) | 63,4 |
| pH (solução) | 7 |

O nome glicerol é somente aplicado ao composto químico puro. Os produtos comerciais que contêm glicerol com uma percentagem igual ou superior a 95%, denominam-se glicerina. É solúvel em água e etanol, pouco solúvel em éter, acetato de etilo e dioxano, e insolúvel em hidrocarbonetos. Na Tabela 5 apresentam-se algumas das propriedades do glicerol puro [23].

Na reacção de transesterificação, o glicerol produzido após reacção é denominado por glicerol bruto. Este glicerol bruto é impuro, apresenta uma cor escura e pode conter quantidades variáveis de sabão, catalisador, álcool (normalmente metanol), monoglicéridos, diglicéridos, oligómeros de glicerol, polímeros e água [24].

O excesso de metanol da reacção vai estar distribuído pelo biodiesel produzido e pelo glicerol bruto, sendo que o mesmo acontece com o catalisador utilizado.

Teoricamente, na produção de biodiesel por transesterificação, por cada 100 g de biodiesel produzidos, obtém-se 10 g de glicerol [25].

O glicerol bruto é normalmente constituído por aproximadamente 50 a 60% de glicerol, 20 a 25% de álcool (se não houver recuperação do álcool) e restantes impurezas [25].

Segundo a Directiva Europeia 2003/30/EC, o uso de biocombustíveis nos transportes teve como objectivo atingir 5,75% de quota do mercado em finais de 2010 [24]. Com esta meta atingida, a procura de biodiesel aumentou para 10 milhões de toneladas por ano, o que corresponde a cerca de 1 milhão de toneladas de glicerol [21].

Actualmente, as metas para o uso de biocombustíveis em Portugal encontram-se fixadas em 7% de quota de mercado, devido a questões legislativas (Decreto-Lei n.º 49/2009) e também de cariz normativo (EN 590) que estipula esse máximo de incorporação no diesel [26].

O glicerol, quando purificado, pode ser usado em diversas áreas. O primeiro uso técnico do glicerol data de 1866, ano em que começou a ser empregue para a produção de nitroglicerol, também designado por trinitrato de glicerol. Este composto explosivo é obtido por nitratação do glicerol. No entanto, a ocorrência de explosões acidentais era um obstáculo demasiadamente grande, o que acabou por levar à redução do seu uso e à procura de alternativas [21].

Actualmente já existe um grande número de aplicações para o glicerol. É normalmente usado directamente, ou então com simples modificações estruturais básicas, para servir de aditivo a materiais. Na indústria farmacêutica é usado como lubrificante e também usado para produção de expectorantes, elixires, anestésicos, entre outros. Pode também ser utilizado na cosmética, como por exemplo na produção de condicionadores de cabelo hidratantes, pastas dentífricas, desodorizantes, creme para rosto, entre outros [25]. É possível também utilizar o glicerol para a produção de polímeros, como o propanodiol, ácido propiónico, isopropanol, entre outros. O composto que obteve maior relevância no mercado foi o propanodiol, que pode ser directamente utilizado

como aditivo na produção de comida, em produtos de cosmética, solventes para tingir, assim como em desidratantes, lubrificantes e anticongelantes [25]. As principais aplicações do glicerol encontram-se representadas na Figura 6.

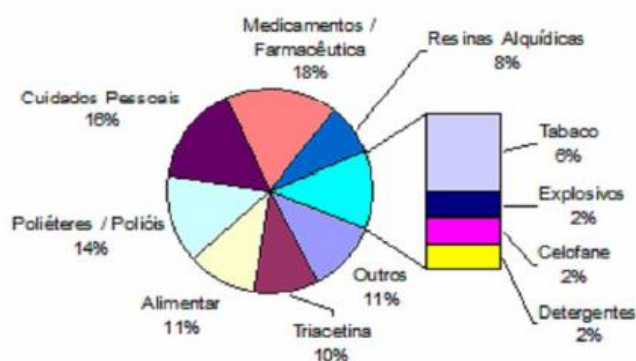


Figura 6 - Aplicações do Glicerol [26]

O glicerol também pode ser utilizado no ciclo de vida da produção de biodiesel, no sentido de realizar um pré-tratamento da matéria-prima, quando esta possui uma elevada acidez. Esse processo denomina-se glicerólise e através desta reacção os ácidos gordos são convertidos em mono, di e triglicéridos, havendo formação de água (Figura 7).

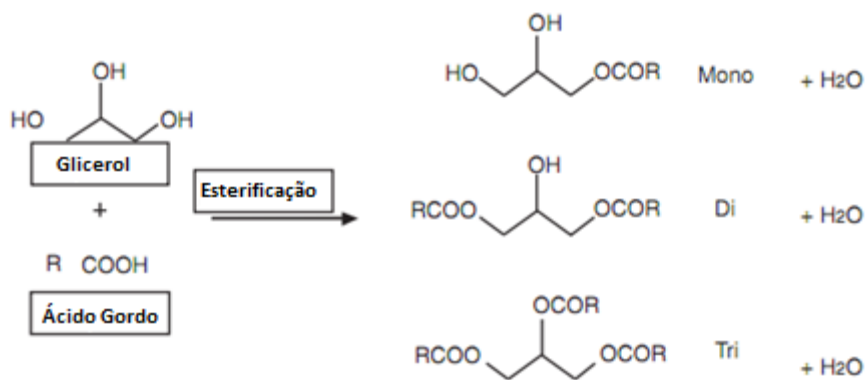


Figura 7 - Reacção de glicerólise, adaptado de Felizardo, P. (2011) [27]

De forma a que a reacção se desloque mais facilmente no sentido dos produtos é necessário que a água seja retirada eficazmente do reactor. É também usado um catalisador, como por exemplo o cloreto de zinco, de forma a acelerar a reacção [28].

Este processo é apenas utilizado quando o teor em ácidos gordos livres é elevado, entre 5 a 60%. Após este procedimento, a acidez do óleo decresce e já se pode recorrer à transesterificação por catálise alcalina [27].

As principais desvantagens deste processo são o facto de o tempo de reacção ser elevado, a temperatura requerida ser elevada, por volta de 250 °C, e de ser limitada pelo equilíbrio. O uso de glicerol em excesso não provoca necessariamente uma maior conversão no equilíbrio. Não se utilizam temperaturas superiores a 250 °C para não acontecer a formação de um produto negro, devido a reacções de decomposição e oxidação, de odor forte e baixa concentração em monoglicéridos. [27]

Os mono e diglicéridos são também utilizados como emulsificantes nas indústrias alimentares, cosméticas e farmacêuticas, pelo que podem, desta forma, ser obtidos por uma reacção de glicerólise dos triglicéridos com o glicerol.

O processo de glicerólise é um processo que ainda não foi explorado ao máximo, estando ainda sujeito a vários estudos de investigação. A própria cinética da reacção ainda não é conhecida [27].

Inicialmente, o facto de o glicerol ter um mercado definido viu-se como uma vantagem, uma vez que possibilitava o aumento do valor do processo de produção. Porém, devido ao aumento da produção de biodiesel, são produzidas grandes quantidades de glicerol, o que provoca uma saturação do mercado [25]. A título de exemplo, entre 2000 e 2003 o preço do glicerol encontrava-se na gama de 1000 a 1300 € por tonelada, tendo diminuindo para 500 a 700 € por tonelada entre 2004 e 2006 [21].

Este cenário indica que a viabilização comercial de biodiesel deve obrigatoriamente passar pelo consumo da quantidade extra de glicerina. O aumento da produção deste novo combustível só poderá ser economicamente viável se forem encontradas novas aplicações e novos mercados para o glicerol produzido. De facto, apesar da glicerina ter dezenas de aplicações, as quantidades disponíveis são tais que o mercado actual já não tem capacidade para absorver este excedente. Como resultado, o destino frequente do glicerol em excesso é a queima em caldeiras, bastante atractiva por absorver grandes quantidades, mas com a desvantagem do seu baixo poder calorífico e a emissão de poluentes tóxicos[29].

Para melhor eficiência, os processos de valorização do glicerol devem partir do glicerol bruto. Diferenças no tipo de óleo e nos reagentes utilizados na produção do biodiesel influenciam a qualidade do glicerol bruto pelo que os estudos de valorização do glicerol devem ser realizados em função das suas características específicas.

1.5 Caracterização do glicerol bruto resultante da transesterificação básica

Foram avaliados diferentes estudos de produção de biodiesel através de uma reacção

de transesterificação, utilizando diferentes matérias-primas e catalisadores. Procurou-se informação relativa à caracterização das fases resultantes da reacção, quer do biodiesel, quer do glicerol. Dentro dos estudos encontrados [6;13;16;17;23;25;30;31], são de realçar dois onde a caracterização do biodiesel e glicerol bruto é realizada, e que passam a ser descritos de seguida.

No estudo realizado por Zhou, W. *et al* (2006) [30], foi simulada a produção de biodiesel a partir de óleo de soja. Utilizou-se metanol e etanol, e os catalisadores usados foram o metóxido de sódio (NaOCH_3) com o metanol, e o etóxido de sódio (NaOC_2H_5) com o etanol. A quantidade utilizada foi de 1,0 % de massa de catalisador por massa de óleo e a razão molar álcool:óleo utilizada foi de 24:1.

A formação de sabões não foi tida em conta neste estudo, pois, de acordo com os autores, a quantidade de sabões formada é pequena e incapaz de influenciar a composição das fases. Nas Tabelas 6 e 7 é possível analisar as características do biodiesel e do glicerol formado.

Tabela 6 - Composição do Biodiesel e Glicerol Bruto [30]

| | Metanólise | | Etanólise | |
|-------------------|--------------|----------------|------------|----------------|
| | Biodiesel | Glicerol Bruto | Biodiesel | Glicerol Bruto |
| Glicerol (m/m) | 0,21 ±0,001% | 60,3 ±1,0% | 1,6 ±0,01% | 70,5 ±1,0% |
| Álcool (m/m) | 4,3 ±0,1% | 33,1 ±1,0% | 12,7 ±0,1% | 27,5 ±1,0% |
| Ester (m/m) | 95,5 ±1,0% | <1,0% | 84,3 ±1,0% | <1,0% |
| Catalisador (m/m) | 0,05 ±0,01% | 5,57 ±0,01% | N/D | N/D |

* N/D - Não disponível

Tabela 7 - Distribuição dos diferentes componentes no biodiesel e glicerol bruto [30]

| | Metanólise | | Etanólise | |
|-------------------|------------|----------------|-----------|----------------|
| | Biodiesel | Glicerol Bruto | Biodiesel | Glicerol Bruto |
| Glicerol (m/m) | 2,3% | 97,7% | 19,3% | 80,7% |
| Álcool (m/m) | 42,0% | 58,0% | 75,4% | 24,6% |
| Ester (m/m) | 99,0% | 1,0% | 99,0% | 1,0% |
| Catalisador (m/m) | 5,8% | 94,2% | 10,1% | 89,9% |

Analisando a Tabela 7, verifica-se que neste estudo o metanol em excesso distribuiu-se mais pela fase do glicerol do que pela fase do biodiesel, quando o álcool usado é o metanol, observando-se o contrário quando se utilizou o etanol. Isto acontece porque o éster é uma molécula apolar e, como o etanol é menos polar que o metanol, torna-o mais solúvel no éster [30]. Verifica-se que o catalisador ficou praticamente todo no glicerol bruto; no entanto, deve referir-se que, independentemente da baixa quantidade de catalisador no biodiesel, serão necessárias etapas de purificação para o remover posteriormente. Verifica-se também que o glicerol bruto apenas conteve 60,3% de glicerol na metanólise e 70,5% na etanólise, sendo o restante constituído pelo álcool e catalisador.

No estudo realizado por Thompson, J.C., *et al* (2006) [36], foi produzido biodiesel utilizando diferentes matérias-primas. O álcool utilizado para a transesterificação foi o metanol, e como catalisador utilizou-se o metóxido de sódio (NaOCH_3). Neste estudo foram avaliadas diferentes matérias-primas: colza, canola (menor teor de ácido erúxico que a colza), soja e crambe. As condições reaccionais foram: razão molar catalisador:óleo de 0,085:1 (a massa de catalisador utilizada foi fixada em 0,46 g, tendo a percentagem mássica variado entre 0,46 e 0,52 % de massa de catalisador por massa de óleo) e razão molar metanol:óleo de 6:1. A quantidade de catalisador+metanol a utilizar fixou-se nas 20 g para todos os ensaios (19,54 g de metanol + 0,46 g de catalisador) [36].

Considerou-se que o glicerol bruto era constituído por glicerol, catalisador e metanol e que apenas metade do metanol usado foi consumido na reacção de transesterificação, ou seja das 19,54 g utilizadas, 9,77 g não reagiram [36].

Nas Tabelas 8 e 9 encontram-se os resultados obtidos. Os valores percentuais do catalisador não se encontram no referido estudo, mas foram por nós determinados com os dados dele, considerando que todo o sódio encontrado na caracterização do glicerol bruto (por análise de absorção atómica) era proveniente do catalisador, NaOCH_3 .

Tabela 8 - Composição do glicerol bruto [36]

| | Colza | Canola | Soja | Crambe |
|-------------------|--------|--------|--------|--------|
| Glicerol (m/m) | 63,22% | 65,28% | 64,98% | 59,92% |
| Metanol (m/m) | 34,3% | 32,2% | 32,1% | 37,5% |
| Ester (m/m) | N/D | N/D | N/D | N/D |
| Catalisador (m/m) | 2,48% | 2,52% | 2,82% | 2,58% |

* ND - Não disponível

Tabela 9 - Distribuição do álcool em excesso e catalisador pela fase do glicerol [36]

| | Colza | Canola | Soja | Crambe |
|-------------------|-------|--------|-------|--------|
| Metanol (m/m) | 53,5% | 52,6% | 53,2% | 67,6% |
| Catalisador (m/m) | 82,2% | 87,4% | 99,1% | 98,5% |

Verifica-se que o catalisador se distribuiu predominantemente pelo glicerol, e que constituiu pouco mais de 2% do glicerol bruto em todos os casos. No caso do metanol, verifica-se que também se distribui preferencialmente pelo glicerol, sendo essa preferência mais evidente quando se usou óleo de crambe (37,5), e que constitui entre 32 a 38% do biodiesel bruto.

Analisando as tabelas 7 e 9 verifica-se que, quando utilizado o metanol como álcool, parece haver uma tendência para este se encontrar preferencialmente no glicerol. Verifica-se também que o catalisador se encontra praticamente todo na fase do glicerol, independentemente dos estudos.

Tendo em consideração que quase todo o catalisador fica na fase do glicerol, do ponto de vista da rentabilidade do catalisador e glicerol bruto, será interessante avaliar a possibilidade da utilização do glicerol bruto como fonte de catalisador na reacção de transesterificação, aspecto que, de acordo com a revisão bibliográfica efectuada, não foi até ao momento bem estudado.

1.6 Objectivos do trabalho

Como foi referido anteriormente, com o crescimento acentuado da produção de biodiesel a nível mundial, a produção de glicerol tem aumentado drasticamente, de tal forma que o mercado não é capaz de o absorver na totalidade.

Na reacção de transesterificação para produção de biodiesel utiliza-se um catalisador de forma a acelerar a reacção. Esse catalisador, sendo homogéneo, fica posteriormente distribuído pelos dois produtos formados: biodiesel e glicerol. Através dos casos de estudo analisados anteriormente, sabe-se que a maior parte do catalisador fica na fase do glicerol; desta forma, o objectivo principal deste trabalho é verificar se é possível realizar a reacção de transesterificação utilizando, em vez de catalisador, o glicerol bruto, como fonte dele, por forma a reduzir os custos de produção, aumentar o valor deste produto e aumentar o seu ciclo de vida.

As principais etapas do trabalho realizado foram:

- Produzir diferentes tipos de biodiesel através de um óleo virgem, variando as quantidades de catalisador e álcool usadas;
- Determinar a quantidade de catalisador presente na fase do glicerol em cada tipo de biodiesel produzido;
- Produzir diferentes tipos de biodiesel usando a condições experimentais dos ensaios iniciais, mas substituindo o catalisador pelo glicerol obtido nos primeiros ensaios;
- Analisar a qualidade dos todos os tipos de biodiesel produzidos, de acordo com a norma europeia EN 14214 de 2009;
- Comparar o biodiesel produzido com o catalisador puro com o que é produzido com glicerol bruto.

2. Material e métodos

2.1 Matéria-prima

Para a realização deste trabalho experimental escolheu-se como matéria-prima o óleo de girassol. Foi usado o óleo comercializado como “3 Às Equilíbrio”, que foi fornecido pela empresa Sovena, SA, Portugal (Figura 8). A matéria-prima foi utilizada directamente da embalagem, sem recorrer a nenhum tipo de pré-tratamento.



Figura 8 - Óleo de girassol “3 Às Equilíbrio”

2.2 Reagentes

Todos os reagentes utilizados na reacção e métodos de avaliação da qualidade do produto apresentaram grau analítico. Na reacção de transesterificação, o catalisador seleccionado foi o hidróxido de sódio, NaOH. O NaOH usado apresentava uma pureza de 98% (*Panreac*, pastilhas). O metanol apresentava uma pureza de 99,8% (VWR, *AnalaR NORMAPUR*).

O ácido utilizado para preparar as diferentes soluções ácidas utilizadas foi o ácido clorídrico comercializado pela *MERCK*, com uma concentração de 37% (m/m).

A glicerina comercial utilizada no método de validação da quantificação do catalisador tem marca *HIGILIM*.

2.3 Produção de biodiesel

O processo utilizado para a produção de biodiesel neste trabalho experimental foi a transesterificação por catálise básica. O processo de produção de biodiesel pode ser dividido em duas diferentes etapas, sendo elas a síntese e a purificação. Na Figura 9 está representado um esquema da produção de biodiesel semelhante ao utilizado neste trabalho experimental.

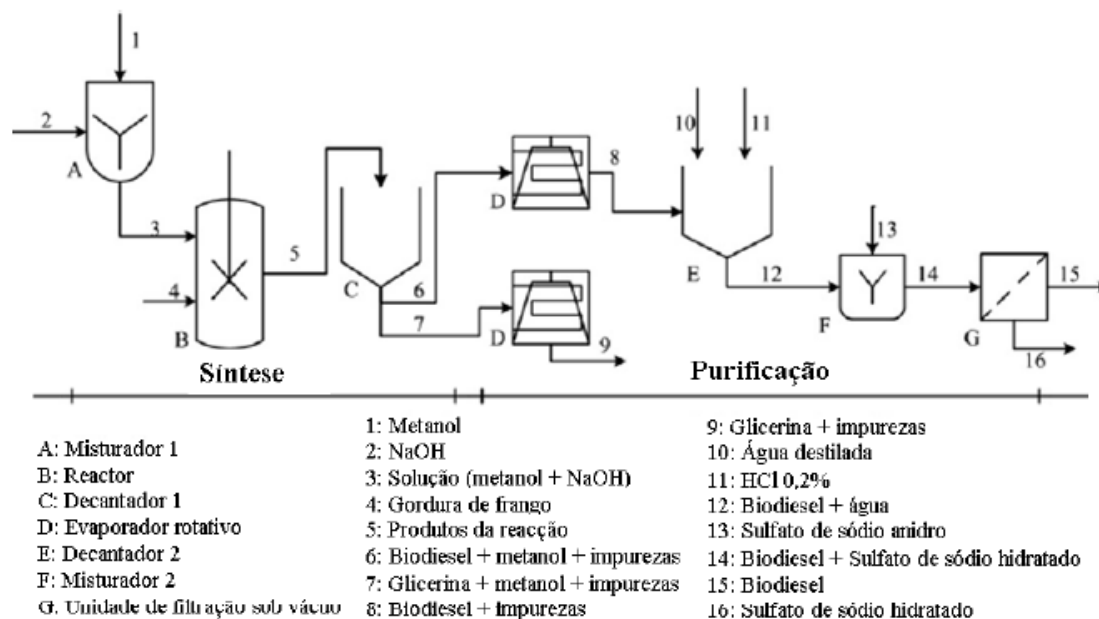


Figura 9 - Esquematização da produção de biodiesel [31]

2.3.1 Síntese do biodiesel

Para se proceder à reacção de transesterificação, primeiro colocou-se a quantidade de matéria-prima desejada no reactor e imergiu-se o reactor num banho termostático à temperatura de 65 °C. A instalação experimental usada é à que se apresenta na Figura 10. O banho termostático estava equipado com um condensador, ligado a um banho de refrigeração, e com um agitador magnético.



Figura 10 - Reactor imerso no banho termostático [12]

A adição do metanol e do catalisador, misturados anteriormente (de acordo com a quantidade estipulada para cada ensaio), realizou-se quando a temperatura do óleo no reactor submerso no banho termostático se encontrava a 65 °C; de seguida iniciou-se a agitação magnética, o mais vigorosa possível.

Após início da agitação, cronometrou-se 1 hora, tempo de reacção definido para todos os ensaios realizados.

Após finalizado o tempo de reacção, retirou-se o reactor do banho termostático, deixando-o arrefecer até perto de 40 °C (para evitar perdas do metanol em excesso), aplicando gelo na parte exterior do reactor para facilitar a diminuição da temperatura, e transferiu-se o conteúdo do reactor para uma ampola de decantação. Apesar da separação ocorrer aparentemente de imediato, deixou-se decantar o conteúdo da ampola de decantação durante 1 hora, para assegurar uma separação completa. Seguidamente separaram-se as duas fases formadas, glicerol e biodiesel.

2.3.2 Purificação do biodiesel

Após a separação procedeu-se à recuperação do metanol em excesso em ambas a fases. Nesta etapa utilizou-se um evaporador rotativo sob pressão reduzida (Figura 11).



Figura 11 - Evaporador rotativo utilizado

Posteriormente procedeu-se à lavagem do biodiesel de forma a retirar as impurezas. Esta etapa foi realizada numa ampola de decantação, sendo que primeiro lavou-se o biodiesel com uma solução de ácido clorídrico de 0,2% (m/m), utilizando 50% de volume da solução ácida em função do volume de produto, e depois lavou-se várias vezes com água destilada, utilizando também 50% de volume de água em função do volume de produto. A lavagem do biodiesel foi dada como concluída quando o pH da água de lavagem estava próximo do pH da água destilada utilizada.

Por fim secou-se o biodiesel. Esta etapa foi realizada numa placa de aquecimento com agitação, através de aquecimento do biodiesel a uma temperatura superior a 100 °C, durante uma hora, com agitação de forma a extrair toda a água dele; depois guardou-se cada amostra no frio e na ausência da luz, de modo a não alterar as suas propriedades. Este procedimento foi validado pelo método analítico de *Karl Fischer* que no primeiro ensaio realizado conduziu a um valor inferior a 500 mgkg^{-1} de água, por isso dentro dos limites impostos pela norma de qualidade do biodiesel.

2.4 Determinação da quantidade de catalisador presente em cada uma das fases formadas

Para determinar a quantidade de catalisador presente na fase do glicerol utilizou-se o método de titulação, usando como titulante uma solução de ácido clorídrico de con-

centração 0,1 M. Este foi o método utilizado por Martin Hájek (2010) [32] para a determinação da quantidade de catalisador no glicerol, no seu caso o hidróxido de potássio. [32]

Para validar o método de determinação do catalisador presente no glicerol formado dissolveram-se 0,42 g de NaOH em 6 g de glicerina comercial e procedeu-se de acordo com o método referido anteriormente, tendo sido realizados três ensaios concordantes.

Para analisar a quantidade de catalisador nas amostras de glicerol produzidas nos ensaios, tiraram-se 2 g de glicerol em cada uma delas e colocou-se a amostra num matraz juntamente com 100 mL de água destilada (solvente). Seguidamente juntaram-se três gotas de fenolftaleína (indicador) e agitou-se a amostra de forma a facilitar a sua homogeneização. Por fim titulou-se a amostra com a solução de ácido clorídrico de concentração 0,1 M, padronizada. Foram realizadas três réplicas para cada amostra.

Para determinar o teor de NaOH presente no glicerol utilizou-se a Equação 1:

$$teor_{NaOH} = \frac{M_{NaOH} \times V_{HCl} \times C_{HCl}}{m} \quad (1)$$

Sendo M_{NaOH} ($g\text{mol}^{-1}$) a massa molar do hidróxido de sódio, V_{HCl} (L) o volume da solução ácida gasta na titulação, C_{HCl} (mol L^{-1}) a concentração da solução ácida e m (g) a massa de amostra usada. No final multiplicou-se este teor pela massa de glicerol formada, em gramas, de forma a saber a quantidade de catalisador presente no glicerol.

Para determinar a quantidade de catalisador presente na fase do biodiesel utilizou-se o método semelhante ao usado para a determinação no glicerol, com a excepção de que como solvente se utilizaram 100 mL de uma mistura de éter dietílico e etanol na proporção de 50:50 (V/V).

2.5 Planeamento experimental

O planeamento das experiências foi efectuado de forma a avaliar a influência do catalisador e da razão metanol:óleo essencialmente na pureza e viscosidade do produto obtido por transesterificação tradicional e com reutilização do glicerol.

Foram realizadas duas séries de experiências, denominadas A e B, sendo as primeiras com NaOH em lentilhas e as segundas usando o glicerol resultante da série A (tirando partido do NaOH existente). De acordo com o estudo de Dias, J.M. (2008) [31], usou-se uma quantidade de catalisador entre 0,4 e 1,2 % m/m (massa de catalisador por massa de óleo) e a razão molar de metanol:óleo entre 6:1 e 12:1. De acordo com o mesmo

estudo, as condições de referência escolhidas foram de 0,6 % (m/m) para a quantidade de catalisador e 6:1 para a razão molar metanol:óleo. Quando se variou a quantidade de catalisador, manteve-se a razão molar metanol:óleo de referência; quando se variou a razão molar metanol:óleo manteve-se a quantidade de catalisador de referência. Para todas as reações a temperatura utilizada foi de 65 °C e o tempo de reação de 1 hora, tal como descrito no ponto 2.3 Todas as experiências realizadas na série A e B foram replicadas uma vez.

Para a primeira série de experiências, série A, a massa de óleo usada foi de 200 g. Na Tabela 10 pode-se observar o planejamento dos ensaios da primeira série.

Na segunda série de experiências fixou-se a massa de glicerol a utilizar em 15,0 gramas, de forma a não correr riscos de não haver glicerol suficiente para realizar todos os ensaios nas mesmas condições, e adicionou-se a quantidade de óleo e de metanol de acordo com as condições necessárias, tendo em consideração a quantidade de NaOH presente nos 15,0 g de glicerol utilizados, de acordo com a quantificação realizada. Nestes ensaios o objectivo foi reproduzir as condições reaccionais do ensaio A (percentagem de catalisador e razão molar), pelo que para tal se teve que utilizar menor quantidade de óleo. Os valores de metanol e de matéria-prima utilizados foram, desta forma, determinados de acordo com a massa de catalisador presente nos 15 g de glicerol utilizado.

Tabela 10 - Planeamento dos ensaios da série A

| Nº de Ensaio | Óleo (g) | Catalisador (% m/m) | Catalisador (g) | Razão molar metanol:óleo | Metanol (mL) |
|--------------|----------|---------------------|-----------------|--------------------------|--------------|
| 1 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 6:1 | 55 |
| 2 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 12:1 | 110 |
| 3 A | 200 | 0,8 | 1,6 | 6:1 | 55 |
| 4 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 9:1 | 83 |
| 5 A | 200 | 0,4 | 0,8 | 6:1 | 55 |
| 6 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 6:1 | 55 |
| 7 A | 200 | 0,8 | 1,6 | 6:1 | 55 |
| 8 A | 200 | 1,2 | 2,4 | 6:1 | 55 |
| 9 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 12:1 | 110 |
| 10 A | 200 | 1,2 | 2,4 | 6:1 | 55 |
| 11 A | 200 | 0,6 | 1,2 | 9:1 | 83 |
| 12 A | 200 | 0,4 | 0,8 | 6:1 | 55 |

Na Tabela 11 encontra-se o planeamento das experiências da série B.

Tabela 11 - Planeamento dos ensaios da série B

| Nº de Ensaio | Quantidade de catalisador em 15 g de glicerol (g) | Catalisador (% m/m) | Massa de óleo utilizado (g) | Razão molar metanol:óleo | Metanol (mL) |
|--------------|---|---------------------|-----------------------------|--------------------------|--------------|
| 1 B | 0,554 | 0,6 | 92,0 | 6:1 | 25,0 |
| 2 B | 0,276 | 0,6 | 46,0 | 12:1 | 25,0 |
| 3 B | 0,297 | 0,8 | 37,0 | 6:1 | 10,0 |
| 4 B | 0,448 | 0,6 | 75,0 | 9:1 | 31,0 |
| 5 B | 0,370 | 0,4 | 93,0 | 6:1 | 26,0 |
| 6 B | 0,447 | 0,6 | 75,0 | 6:1 | 21,0 |
| 7 B | 0,514 | 0,8 | 64,0 | 6:1 | 18,0 |
| 8 B | 0,294 | 1,2 | 25,0 | 6:1 | 7,0 |
| 9 B | 0,390 | 0,6 | 65,0 | 12:1 | 36,0 |
| 10 B | 0,255 | 1,2 | 21,0 | 6:1 | 6,0 |
| 11 B | 0,439 | 0,6 | 73,0 | 9:1 | 30,0 |
| 12 B | 0,417 | 0,4 | 104,0 | 6:1 | 29,0 |

2.6 Determinação dos parâmetros de qualidade do biodiesel

O biodiesel produzido foi caracterizado de acordo com a norma europeia em vigor, EN 14214 de 2009 [33]. Os parâmetros de controlo analisados foram a viscosidade cinemática a 40 °C, o teor em esteres metílicos e o número de iodo. Seleccionaram-se estes parâmetros pois são os mais importantes para garantir a qualidade do biodiesel (de

maior dificuldade de cumprimento), de acordo com estudos anteriores [12;31;32], e que permitiriam uma comparação entre os resultados de qualidade do biodiesel obtido nos ensaios da série A e B.

Os procedimentos de determinação usados passam a ser descritos nos pontos seguintes.

2.6.1 Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade é um parâmetro importante pois afecta o desempenho da injeção do combustível e o desempenho da própria combustão [12].

Na Figura 12 pode-se observar o equipamento utilizado para a determinação da viscosidade cinemática a 40 °C.

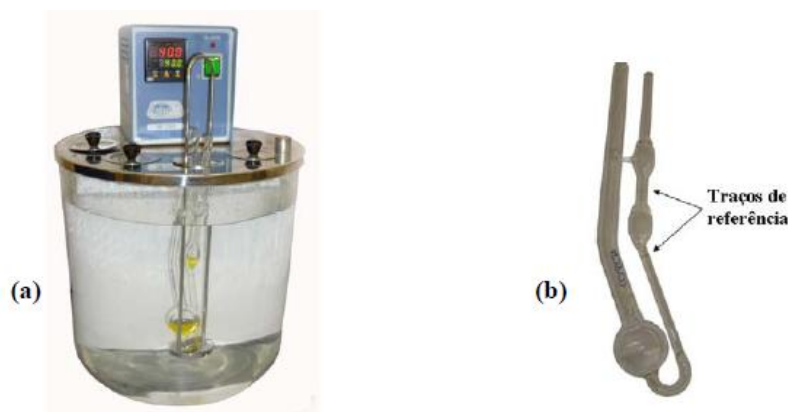


Figura 12 - a) Banho de recirculação a 40 °C e viscosímetro imerso [29]. b) Viscosímetro [29]

Para o cálculo deste parâmetro utilizou-se um viscosímetro capilar de vidro calibrado e o método da norma ISO 3104 de 1994. Os resultados são expressos em mm^2s^{-1} .

De acordo com a norma referida anteriormente, foram pipetados 10 mL de biodiesel para um viscosímetro imerso num banho a 40 °C e aspirou-se a amostra através do capilar. Seguidamente, deixou-se a amostra fluir livremente no capilar e cronometrou-se o tempo que o biodiesel demorou a percorrer o capilar e bolbo, entre dois traços de referência, calibrados. Por fim determinou-se a viscosidade cinemática a 40 °C através da Equação 2:

$$v = t \times C_{visc} \quad (2)$$

Em que v representa a viscosidade cinemática a 40 °C, t o tempo de escoamento em

segundos e c_{visc} a constante do viscosímetro a 40 °C em mm^2s^{-2} .

2.6.2 Determinação do teor em ésteres metílicos

O teor em ésteres metílicos é um dos parâmetros mais importantes pois mede a pureza do biodiesel [12].

Para a determinação do teor em ésteres metílicos utilizou-se o método de cromatografia gasosa com heptadecanoato de metilo como padrão interno, seguindo a norma EN 14103 de 2003.

O equipamento utilizado foi um cromatógrafo gasoso Dani GC 1000 DPC (DANI Instruments S.p.A.), com uma coluna AT-WAX com 30 metros, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μm de espessura de filme. As temperaturas do injetor *split* e do detector FID (detector de ionização da chama) foram colocadas a 250 °C e 255 °C, respectivamente. A injeção do biodiesel foi feita em modo *split* a um caudal de 50 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e o volume injectado foi de 1 μL . O programa de temperaturas utilizado consistia no início a 120 °C, seguida de um aumento de temperatura à velocidade de 4 °C por cada minuto, até atingir 220 °C, ficando finalmente a 220 °C durante 10 minutos.

Foi necessário preparar uma solução de heptadecanoato de metilo, de concentração 10 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$. Essa solução foi preparada dissolvendo 500 mg de heptadecanoato de metilo em 50 mL de heptano (preparação em balão volumétrico).

Para preparar as amostras de biodiesel para a análise no cromatógrafo gasoso pesaram-se 100 mg de amostra e adicionaram-se 2 mL de padrão interno; seguidamente diluíram-se as amostras oito vezes com heptano, antes de injectar.

Após preparadas as amostras para análise, procedeu-se à injeção delas no cromatógrafo e através de um *software* apropriado identificaram-se os ésteres metílicos do biodiesel, por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos.

O cálculo do teor em ésteres foi de acordo com a Equação 3:

$$TE = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100 \quad (3)$$

Onde $\sum A$ representa o somatório das áreas entre o éster metílico C14:0 e o C24:1, A_{EI} a área do pico correspondente ao heptadecanoato de metilo, C17:0, C_{EI} a concentração em mg/mL da solução de heptadecanoato de metilo, V_{EI} o volume em mL da solução de heptadecanoato de metilo e m a massa de amostra de biodiesel, em mg.

2.6.3 Determinação do número de iodo

O número de iodo determina o grau de insaturação do biodiesel, sendo assim um parâmetro de elevada importância [12].

O número de iodo foi determinado através do teor em ésteres, de acordo com o anexo B da norma EN 14214 de 2003. Os resultados são expressos em gramas de iodo por 100 g de ésteres metílicos de ácidos gordos.

O número de iodo de cada amostra foi calculado através do somatório das contribuições individuais de cada éster metílico, ou seja, através da multiplicação da percentagem de cada éster metílico pelo respectivo factor. Os factores podem ser consultados na Tabela 12.

Tabela 12 - Factores dos ésteres metílicos [29]

| Éster metílico | C16:1 | C18:1 | C18:2 | C18:3 | C20:1 | C22:1 |
|----------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| Factor | 0,950 | 0,860 | 1,732 | 2,616 | 0,785 | 0,723 |

3. Resultados e discussão

3.1 Validação do método de determinação da quantidade de catalisador

De forma a garantir que o método de determinação da quantidade de catalisador usado por Martin Hájek (2010) [32] era adequado a este estudo realizou-se um ensaio de validação do método, utilizando o procedimento mencionado em 2.4.

No caso da determinação do catalisador na glicerina, após realizados os três ensaios de titulação com uma solução $|\text{HCl}| = 0,1076 \text{ M}$, obteve-se um volume médio gasto de 99,25 mL. Recorrendo à Equação 1, o valor calculado de NaOH presente foi de 0,4185 g. Comparando com o valor inicial de NaOH dissolvido na glicerina, 0,4225 g, confirmou-se que o método era válido para determinar a quantidade de NaOH no glicerol.

Para validar o método de determinação de NaOH no biodiesel, utilizou-se NaOH em pó (para facilitar a dissolução, uma vez que o NaOH usado nos ensaios experimentais A era em lentilhas e a dissolução não era possível); no entanto, verificou-se que a quantidade que era possível dissolver não era suficientemente elevada para permitir a detecção do ponto final quer pelo método do indicador (com e sem solvente), quer por potenciometria. Desta forma, não foi possível validar o método de determinação da quantidade de NaOH na fase do biodiesel.

Contactou-se o Laboratório Nacional de Energia e Geologia, LNEG, para análise da quantidade de NaOH presente em uma amostra de biodiesel não purificado, mas não foi possível obter os resultados dentro do prazo limite de realização do trabalho experimental, pelo que será avaliada esta questão futuramente.

3.2 Rendimento mássico do produto

O rendimento mássico da transformação da matéria-prima em biodiesel foi determinado pela Equação 4.

$$\frac{\text{massa de produto final (após purificação)}}{\text{massa de matéria-prima}} \times 100 \quad (4)$$

O rendimento é expresso em % (m/m).

O rendimento mássico é um dos parâmetros mais importantes em termos económicos, pois condiciona a viabilidade económica de todo o processo produtivo. Pretende-se que este seja o maior possível, ao menor custo de produção.

Verifica-se que a fase que mais influencia o rendimento é a purificação, concretamente a lavagem do produto, onde pode ocorrer a formação de emulsões difíceis de quebrar,

afectando negativamente o rendimento da reacção através da perda de produto. Outro factor que influencia negativamente o rendimento é a presença de água no meio reaccional que pode originar a hidrólise dos triglicéridos, formando ácidos gordos livres que, por reacção com o NaOH, formam sabões [35].

3.2.1 Série de experiências A – utilização de NaOH comercial

Na Tabela 13 encontram-se os rendimentos obtidos na série de experiências A. Na Tabela apresentam-se agrupados os ensaios de acordo com as respectivas réplicas de forma a facilitar a análise.

Tabela 13 - Rendimento (% m/m) do produto nos ensaios A

| Nº de ensaio | 1 A -- 6 A | 2 A -- 9 A | 3 A -- 7A | 4 A -- 11 A | 5 A -- 12 A | 8 A -- 10 A |
|---------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Rendimento (% m/m) | 94,5 -- 95,7 | 95,9 -- 95,1 | 88,1 -- 89,3 | 95,8 -- 94,9 | 95,1 -- 96,1 | 83,1 -- 82,2 |
| Valor médio (% m/m) | 95,1 | 95,5 | 88,7 | 95,6 | 95,6 | 82,7 |
| Erro relativo (%)* | 1,27 | 0,83 | 1,34 | 0,94 | 1,04 | 1,08 |

* Erro médio relativo de dois ensaios= (maior valor – menor valor) / (maior valor) x 100

Os valores de rendimento foram concordantes nas diferentes réplicas realizadas tendo sido obtida uma variação entre 82,2 e 96,1%, dependendo das condições reaccionais utilizadas.

Foi estudada a influência da quantidade de catalisador no rendimento da reacção, utilizando a média dos valores de rendimento obtidos nas réplicas. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 13.

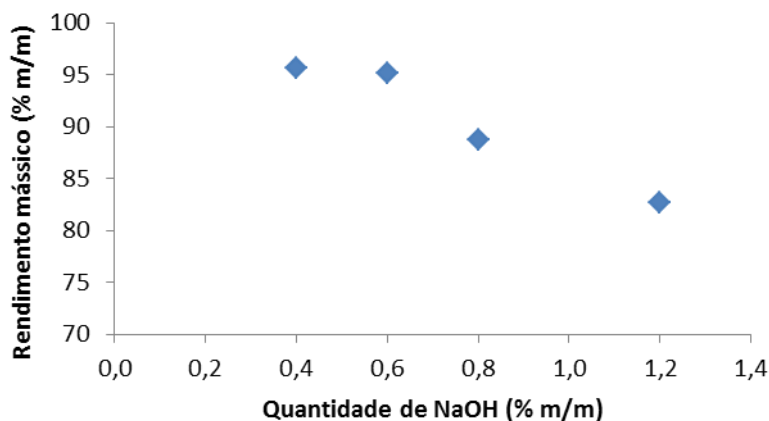


Figura 13 - Variação do rendimento em função da quantidade de catalisador nos ensaios A (Razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

Verificou-se que o rendimento decresce com o aumento da quantidade de catalisador utilizado, para concentrações superiores a 0,6 % m/m. O motivo do decréscimo deve-se ao facto de uma maior quantidade de NaOH promover uma maior formação de sabões, dificultando assim a fase de purificação do biodiesel, e, conseqüentemente, afectando negativamente o rendimento mássico da reacção. Verificou-se também que, com o aumento da quantidade de catalisador utilizada, a quantidade de emulsões formada era superior, prejudicando também o rendimento da reacção. Estes resultados encontram-se de acordo com os obtidos por Dias, J.M. *et al* (2008) [31]. Em geral, no entanto, os valores do rendimento obtidos foram um pouco mais elevados do que os verificados nesse estudo.

Analisou-se também o efeito da razão molar metanol:óleo no rendimento. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 14.

Verificou-se que o rendimento não variou em função das diferentes razões molares metanol:óleo utilizadas. Comparando com os resultados obtidos por Leung D.Y.C. (2006) [35], que utilizou como matéria-prima óleo de canola e óleo de fritura usado, verifica-se o mesmo comportamento, tendo-se mantido o rendimento praticamente constante entre as razões molares metanol:óleo entre 6:1 e 12:1.

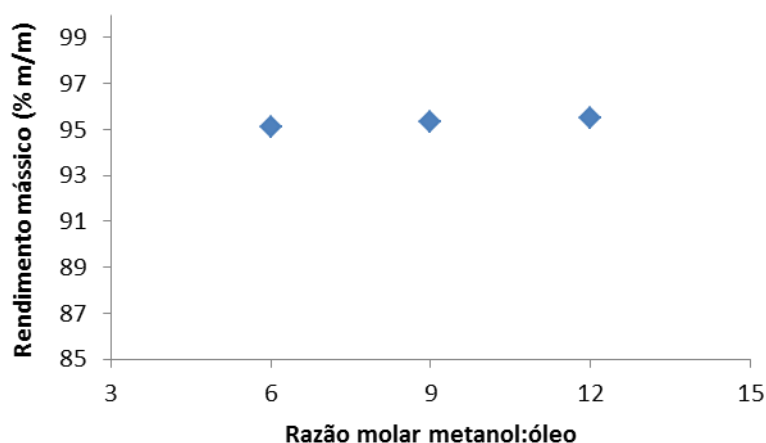


Figura 14 - Variação do rendimento mássico em função da razão molar metanol:óleo nos ensaios A (0,6 % m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

3.2.2 Série de experiências B – Utilização do NaOH existente no glicerol bruto

Na Tabela 14 encontram-se os resultados do rendimento obtido na série de experiências B. Na Tabela apresentam-se agrupados os ensaios de acordo com as respectivas réplicas.

Tabela 14 - Rendimento (% m/m) do produto nos ensaios B

| Nº de ensaio | 1 B -- 6 B | 2 B -- 9 B | 3 B -- 7B | 4 B -- 11 B | 5 B -- 12 B | 8 B -- 10 B |
|-----------------------------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|
| Rendimento mássico (% m/m) | 93,0 -- 95,5 | 92,4 -- 95,8 | 87,3 -- 89,5 | 95,2 -- 93,6 | 95,0 -- 94,2 | 84,0 -- 82,1 |
| Valor médio (% m/m) | 94,3 | 94,1 | 88,4 | 94,4 | 94,6 | 83,1 |
| Erro relativo (%) | 2,62 | 0,35 | 2,46 | 1,68 | 0,84 | 2,26 |

* Erro médio relativo de dois ensaios= (maior valor – menor valor) / (maior valor) x 100

Verifica-se que os valores do rendimento mássico variam entre 82,1% e 95,8%. Há que notar que neste caso a variação entre as réplicas foi superior à que se verificou nos ensaios A (Tabela 13), e os valores de rendimento foram ligeiramente inferiores aos obtidos nos ensaios A. Tal como foi efectuado para os ensaios A, analisou-se a variação do rendimento em função da quantidade de catalisador utilizado em cada ensaio. Os resultados encontram-se na Figura 15.

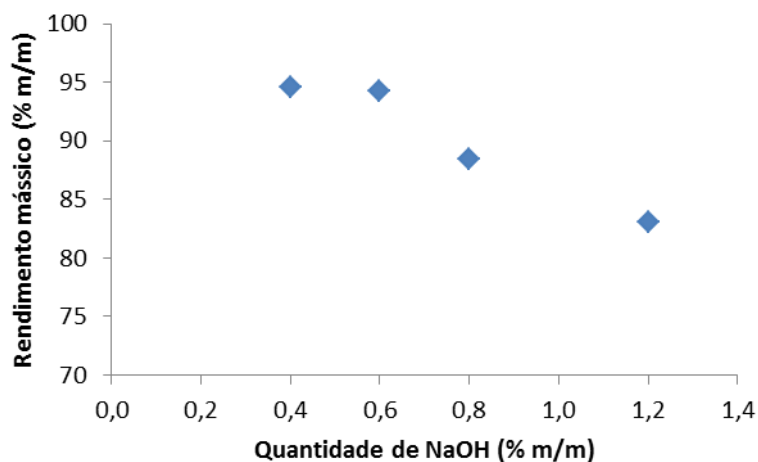


Figura 15 - Variação do rendimento mássico em função da quantidade de catalisador nos ensaios B (Razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

Tal como o sucedido nas experiências da série A, verificou-se que o rendimento da reacção diminuiu com o aumento da quantidade de catalisador, sendo as razões equivalentes às anteriormente expostas.

Analisou-se também a variação do rendimento mássico em função da variação da razão molar metanol:óleo utilizado, estando os resultados apresentados na Figura 16.

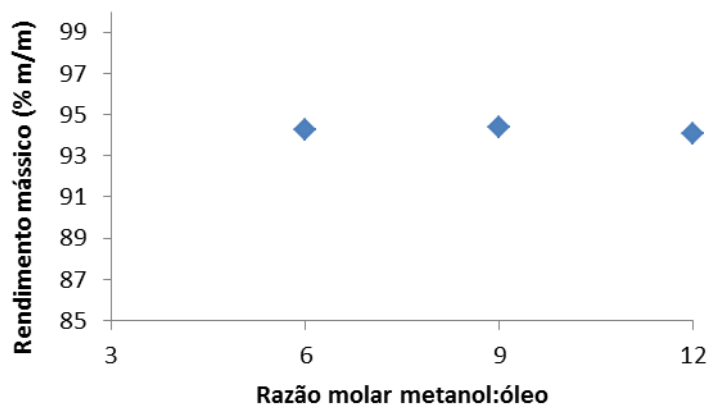


Figura 16 - Variação do rendimento mássico em função da razão metanol:óleo nos ensaios B (0,6 % m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

Os resultados obtidos nesta série de experiências foram também, relativamente à variação da razão molar metanol:óleo, concordantes com os obtidos na série A, não sendo observada variação significativa do rendimento com o aumento da razão molar metanol:óleo.

Comparando as duas séries experimentais, no que diz respeito à ordem de grandeza

dos resultados obtidos em termos de rendimento e comportamento em função das variáveis estudadas, verifica-se que os resultados são semelhantes, notando-se apenas uma pequena redução do rendimento nos ensaios laboratoriais B e um maior erro entre as réplicas nos ensaios laboratoriais B.

3.3 Distribuição do metanol em excesso nos produtos reaccionais

Como já foi anteriormente referido, estequiometricamente reagem 3 moles de metanol por cada mol de óleo, ficando o excesso de metanol distribuído pela fase do glicerol e biodiesel. Pela análise realizada em 1.5, verifica-se, de acordo com alguns autores, que o metanol se distribui preferencialmente pela fase do glicerol, sendo em média 60 % no glicerol e 40 % no biodiesel.

Foi determinada a distribuição do metanol presente nas diferentes fases pela diferença de massa antes e após a evaporação do metanol.

3.3.1 Série de experiências A – utilização de NaOH comercial

Os resultados de metanol recuperado na série de experiências A, obtidos em cada uma das fases para o conjunto de ensaios A encontra-se na Tabela 15. Na Tabela apresentam-se agrupados os ensaios de acordo com as respectivas réplicas.

Tabela 15 - Metanol recuperado nos ensaios A

| Nº de Ensaio | Metanol recuperado (mL) | | | |
|--------------------------------------|-------------------------|-------|----------------|-------|
| | Glicerol | | Biodiesel | |
| | Cada ensaio | Média | Cada ensaio | Média |
| 1 A – 6 A (RM * 6:1 / NaOH 0,6**) | 13,01 -- 12,63 | 12,82 | 10,48 -- 11,74 | 11,11 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 52,65 -- 52,27 | 52,46 | 23,23 -- 26,64 | 49,87 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 11,62 -- 12,37 | 12,00 | 8,59 -- 11,36 | 9,98 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 32,58 -- 30,93 | 31,76 | 19,82 -- 18,18 | 19,00 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 13,38 -- 13,63 | 13,51 | 11,49 -- 11,11 | 11,30 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 12,88 -- 12,63 | 12,76 | 11,36 -- 9,85 | 10,61 |

*RM – razão molar metanol: óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Verifica-se que quanto maior a razão molar metanol:óleo, maior o volume de metanol recuperado, tal como seria de esperar.

Considerando que o metanol que reagiu foi o correspondente à estequiometria reaccional (27,60 mL), determinou-se a percentagem total de metanol recuperado, relativamente ao teoricamente existente. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 - Percentagem de metanol recuperado na série de experiências A

| Nº de ensaio | Metanol recuperado (% m/m) | Valor médio |
|---------------------------------------|----------------------------|-------------|
| 1 A – 6 A (RM * 6:1 / NaOH 0,6 **) | 85,7 -- 88,9 | 87,30 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 92,1 -- 95,8 | 93,96 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 73,8 -- 86,6 | 80,20 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 94,6 -- 88,6 | 91,60 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 90,8 -- 90,3 | 90,55 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 88,5 -- 82,0 | 85,25 |

*RM – razão molar metanol: óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Verificou-se que as percentagens de recuperação foram superiores nos ensaios em que se usou maior razão molar de metanol:óleo e que diminuiu ligeiramente com o aumento da quantidade de catalisador. Em termos práticos, verificou-se que, quanto maior a quantidade de catalisador presente, mais difícil era a remoção do metanol no evaporador rotativo devido ao facto do glicerol bruto ebulir a uma pressão mais elevada do que com menor quantidade de catalisador (provavelmente devido à maior quantidade de impurezas). Quando se utilizaram maiores razões molares metanol:óleo verificou-se, de facto, uma mais fácil separação do metanol no referido equipamento. A análise da quantidade de impurezas presentes nas diferentes fases deverá ser realizada posteriormente. No que diz respeito à distribuição do metanol por ambas as fases, os resultados obtidos após a evaporação do metanol em cada uma das fases apresentaram-se na Tabela 17. Estes resultados foram obtidos pela pesagem da massa de metanol recuperado após a destilação, dividindo a massa obtida em cada uma das fases pela massa total (massa de metanol recuperado em ambas as fases).

Tabela 17 - Distribuição do metanol recuperado pelas duas fases nos ensaios A

| Nº de ensaio | Metanol no biodiesel (% m/m) | Metanol no glicerol (% m/m) |
|---------------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|
| 1 A – 6 A (RM * 6:1 / NaOH 0,6 **) | 46,4 | 53,6 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 32,2 | 67,8 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 45,2 | 54,8 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 37,4 | 62,6 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 45,6 | 54,4 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 45,4 | 54,6 |

*RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Verificou-se que o metanol em excesso se distribuiu preferencialmente pela fase do glicerol, tendo variado entre o mínimo de 51,8% (m/m) e o máximo de 69,4% (m/m). Verificou-se também que com o aumento da razão molar metanol:óleo aumentou a quantidade de metanol preferencialmente encontrada na fase do glicerol. A variação da quantidade de NaOH não pareceu influenciar substancialmente a distribuição do metanol.

Comparando os valores da distribuição do metanol em excesso pelas duas fases da transesterificação com os estudos analisados em 1.5, verifica-se que os resultados encontram-se na mesma ordem de grandeza dos obtidos por Thompson, J.C. *et al* (2006) [36] para as matérias primas colza e soja, em condições experimentais semelhantes (razão molar de 6:1 e quantidade de catalisador de 0,4 e 0,6 % m/m).

3.3.2 Série de experiências B - Utilização do NaOH existente no glicerol bruto

Para o conjunto de experiências da série B determinou-se a quantidade de metanol recuperado pelo mesmo método usado para a série A. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 18.

Tabela 18 - Metanol recuperado nos ensaios B

| Nº de ensaio | Metanol Recuperado (mL) | |
|-------------------------------------|-------------------------|-------------|
| | Glicerol | Biodiesel |
| 1 B – 6 B (RM* 6:1 / NaOH 0,6**) | 10,23 – 9,09 | 4,17 – 3,28 |
| 2 B – 9 B (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 18,56 – 23,74 | 3,66 – 6,31 |
| 3 B – 7 B (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 7,95 – 8,46 | 1,77 – 2,40 |
| 4 B – 11 B (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 15,78 – 15,78 | 4,92 – 4,78 |
| 5 B – 12 B (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 9,91 – 13,01 | 5,05 – 6,06 |
| 8 B – 10 B (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 4,67 – 3,79 | 0,88 – 1,14 |

*RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Os valores oscilam um pouco no volume de metanol recuperado para ensaios com as mesmas condições reaccionais. Note-se que as condições reaccionais foram estabelecidas tendo por base a percentagem de catalisador existente no glicerol, e fixando a massa do glicerol em 15 g, o que levou a utilizar quantidades de óleo e metanol distintas, como referido em 2.5.

Uma vez que se desconhecia se neste caso todo o metanol existente reagiria nas condições estequiométricas, tendo em conta que a disponibilidade de catalisador poderia ser distinta, a quantidade de metanol recuperada em termos percentuais foi determinada face à quantidade inicial colocada. Os resultados encontram-se na Tabela 19.

Tabela 19 - Metanol recuperado nas experiências da série B e percentagem relativamente ao inicial

| Nº de Ensaio | Total Metanol Recuperado (mL) | Metanol Recuperado (% m/m) |
|-------------------------------------|-------------------------------|----------------------------|
| 1 B – 6 B (RM* 6:1 / NaOH 0,6**) | 14,40 – 12,37 | 57,65% – 60,0% |
| 2 B – 9 B (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 22,22 – 30,04 | 88,8% – 83,4% |
| 3 B – 7 B (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 9,72 – 10,86 | 97,2% – 60,3% |
| 4 B – 11 B (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 20,70 – 20,50 | 66,7% – 68,3% |
| 5 B – 12 B (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 14,96 – 19,07 | 57,5% – 65,8% |
| 8 B – 10 B (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 5,55 – 4,93 | 79,3% – 82,2 |

*RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Analisando os valores percentuais obtidos verifica-se que se recuperou uma quantidade de metanol superior ao valor esperado caso a reacção ocorresse na totalidade (50,0% para a razão molar 6:1, 66,7% para a razão molar 9:1 e 75,0% para a razão molar 12:1) indicando que a reacção não de deu na totalidade, com a excepção dos ensaios 4 B e 11 B onde se utilizou uma razão molar metanol:óleo de 9:1, em que se recuperou uma quantidade próxima da teórica. Uma vez que se recuperou praticamente todo o metanol que lá se colocou, no ensaio 3 B provavelmente a conversão é muito reduzida. Comparando com os valores teóricos de metanol excedente caso a reacção se desse na totalidade, os resultados indicam que os ensaios que apresentarão maior conversão são os 1 B, 4 B, 5 B, 9 B e 11 B (considerou-se como ensaios de maior conversão aqueles que apresentaram diferenças de pelo menos 10% entre o metanol recuperado e o metanol recuperável).

Analisando a distribuição do metanol pelas duas fases, tal como se fez para os resultados da série A, obtiveram-se os resultados que se apresentam na Tabela 20.

Tabela 20 - Distribuição do metanol recuperado pelas duas fases nos ensaios B

| Nº de Ensaio | % Metanol no biodiesel | % Metanol no glicerol |
|-------------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| 1 B – 6 B (RM 6:1* / NaOH 0,6**) | 29,0 -- 26,5 | 71,0 -- 73,5 |
| 2 B – 9 B (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 16,5 -- 21,0 | 83,5 -- 79,0 |
| 3 B – 7 B (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 23,2 -- 22,1 | 76,8 -- 77,9 |
| 4 B – 11 B (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 23,8 -- 23,2 | 76,2 -- 77,8 |
| 5 B – 12 B (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 33,8 -- 31,8 | 66,2 -- 68,2 |
| 8 B – 10 B (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 15,9 -- 23,1 | 84,1 -- 76,9 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Os valores percentuais de metanol no glicerol variam entre o mínimo de 66,2 e o máximo de 84,1, enquanto os do biodiesel variam entre o mínimo de 15,9 e o máximo de 33,8. Comparando estes valores com a distribuição de metanol nas experiências da série A (Tabela 16) verifica-se que no conjunto de ensaios B o metanol encontra-se numa quantidade superior na fase do glicerol, sendo a quantidade existente na fase do biodiesel bastante reduzida. Isto possivelmente deve-se ao facto de existir uma maior massa de glicerol nos produtos (glicerol formado mais o glicerol adicionado no início da reacção).

3.4 Determinação da quantidade de catalisador (NaOH) presente no glicerol

Determinou-se da quantidade de catalisador existente no glicerol na série de experiências A, por forma a serem definidas as condições reaccionais da série B.

Após a remoção do álcool, para cada experiência pesou-se o glicerol bruto obtido. Os resultados encontram-se na Tabela 21.

Tabela 21 - Quantidade de glicerol formado na série de experiências A

| Nº de Ensaio | Glicerol formado (g) |
|-------------------------------------|----------------------|
| 1 A – 6 A (RM 6:1* / NaOH 0,6**) | 23,8 -- 23,6 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 30,8 -- 26,9 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 33,3 -- 27,7 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 25,9 -- 26,6 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 22,0 -- 21,2 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 43,7 -- 45,8 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Analisando os resultados obtidos verificou-se que a quantidade de glicerol formado aumenta com o aumento da quantidade de NaOH utilizado na reacção de transesterificação. O aumento da razão molar metanol:óleo provoca também um pequeno aumento do glicerol formado, mas muito menos acentuado quando comparado ao aumento devido à variação da quantidade de NaOH.

Para determinar a quantidade de NaOH presente no glicerol obtido utilizou-se o método referido em 2.4. Na Tabela 22 apresentam-se os resultados obtidos.

Tabela 22 - Quantidade de catalisador presente no glicerol formado na série de experiências A e percentagem relativamente à quantidade inicialmente usada

| Nº de Ensaio | NaOH (g) | %NaOH _{em relação ao inicial} |
|-------------------------------------|----------------|--|
| 1 A – 6 A (RM 6:1* / NaOH 0,6**) | 0,804 -- 0,699 | 67,0 -- 58,3 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 0,604 -- 0,651 | 50,3 -- 54,3 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 0,613 -- 0,883 | 38,3 -- 55,2 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 0,720 -- 0,723 | 60,0 -- 60,3 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 0,504 -- 0,551 | 63,0 -- 68,9 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 0,795 -- 0,723 | 33,1 -- 30,1 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Os valores obtidos variaram entre o mínimo de 0,504 gramas e o máximo de 0,804 gramas. Neste caso não se apresentam os valores médios das réplicas uma vez que, em alguns casos, os resultados obtidos nas réplicas não foram concordantes. Estes valores são um pouco inferiores ao esperado, que seria da ordem dos 90% como os verificados em 1.5. Verifica-se, porém, que quanto maior a quantidade de NaOH, menor é a percentagem de NaOH, em relação ao NaOH inicial, presente no glicerol. O que parece indicar que existe alguma alteração de catalisador para maiores percentagens, facto que deverá ser analisado com estudos posteriores de degradação e recorrendo a outros métodos analíticos.

Em função dos valores de NaOH obtidos no glicerol do conjunto de ensaios A determinaram-se as condições reaccionais para os ensaios B (apresentadas em 2.5), partindo sempre de uma massa de glicerol de 15 gramas de forma a garantir quantidade suficiente de glicerol para todos os ensaios, e replicando as condições referentes à percentagem de catalisador (medida pela quantidade de catalisador e óleo) necessária para reproduzir as condições da série A.

3.5 Caracterização do biodiesel

O biodiesel produzido foi caracterizado de acordo com a norma europeia EN 14214 de 2009. Seleccionaram-se dois parâmetros cruciais tendo em conta a sua relação com a conversão reaccional, tendo por base estudos anteriores [31 - 33]. Esses parâmetros foram a viscosidade cinemática a 40 °C e o teor em ésteres metílicos. O número de

iodo foi também determinado, pois, com a realização da análise cromatográfica para determinação do teor de ésteres metílicos, era possível obter este parâmetro.

A gama de resultados obtida para os dois conjuntos de ensaios encontra-se nas Tabelas 23 e 24.

Tabela 23 - Propriedades do biodiesel produzido na série de experiências A

| Propriedades | Resultados | EN 14214 |
|---|-------------------|-----------------|
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm^2s^{-1}) | 4,33 – 4,61 | 3,50 - 5,00 |
| Teor em ésteres metílicos (%(m/m)) | 96,9 – 100,0 | >96,5 |
| Número de Iodo ($\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) | 124 - 126 | <120 |

Verifica-se que no conjunto de ensaios A, todos eles respeitaram os valores limites para a viscosidade cinemática e para o teor de ésteres metílicos. Por outro lado o número de iodo não respeita a legislação em vigor, facto que já era de esperar tendo em consideração a composição do óleo de girassol [12].

Tabela 24 - Propriedades do biodiesel produzido na série de experiências B

| Propriedades | Resultados | EN 14214 |
|---|-------------------|-----------------|
| Viscosidade cinemática a 40 °C (mm^2s^{-1}) | 4,86 – 32,48 | 3,50 - 5,00 |
| Teor em ésteres metílicos (%(m/m)) | 3,2 – 96,9 | >96,5 |
| Número de Iodo ($\text{g I}_2 \cdot 100 \text{ g}^{-1}$) | 123 - 126 | <120 |

No caso das experiências da série B, verifica-se uma gama bastante alargada de resultados, tendo o mínimo valor da viscosidade cinemática respeitado a norma europeia EN 14214, assim como máximo do teor de ésteres.

3.5.1 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática é usada como medida da resistência interna ao escoamento de um combustível. Esta propriedade afecta o desempenho quer da injeção do combustível, quer o da própria combustão, sendo assim de enorme importância a sua determinação adequada [12].

Para viscosidades elevadas, a resistência da bomba injectora é maior, provocando um aumento da pressão e do volume de combustível injectado, especialmente em ambientes de temperaturas reduzidas. Como consequência deste factor, o tempo de ignição e injeção do combustível torna-se ligeiramente superior, o que é apontado como potencial responsável pelo aumento das emissões de NO_x no biodiesel (viscosidade superior ao diesel). Este problema pode ser reduzido utilizando sensores capazes de determinar o tipo de combustível a ser utilizado e que ajustem os parâmetros de dosa-

gem de injeção de acordo com ele [10].

Outro dos problemas ligados a elevadas viscosidades é o desgaste das partes lubrificadas da injeção, o escoamento na bomba de combustível, a atomização incorrecta na câmara de combustão e a carbonização nos pistões [10].

A viscosidade cinemática pode também ser utilizada como indicador da pureza do biodiesel, estando relacionada com o teor em ésteres metílicos; ou seja, quanto maior a quantidade de mono, di e triglicéridos presentes, o que indica uma menor conversão, maior a viscosidade [10;37]. Por outro lado, está inversamente relacionada com o número de ligações duplas das cadeias de ácidos gordos dos ésteres, explicando assim os elevados valores de viscosidade que são obtidos no biodiesel produzido através de matérias-primas saturadas, tais como as gorduras [10].

A sua reduzida viscosidade é um dos principais factores que leva à utilização de ésteres de ácidos gordos como combustível em vez dos óleos e gorduras [10].

Os resultados da viscosidade cinemática obtidos experimentalmente para os conjuntos de ensaios A e B encontram-se nas Tabelas 25 e 26 respectivamente. Tendo em consideração a concordância de valores na série de experiências A, apresentam-se os valores médios obtidos nas réplicas.

Tabela 25 - Viscosidade cinemática média na série de experiências A

| Nº de ensaio | (ν) (mm^2s^{-1}) | Desvio Padrão | Média (ν) (mm^2s^{-1}) |
|-------------------------------------|--|------------------|--|
| 1 A – 6 A (RM 6:1* / NaOH 0,6**) | 4,61 -- 4,57 | 0,0080 -- 0,0018 | 4,59 |
| 2 A – 9 A (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 4,59 -- 4,61 | 0,0044 -- 0,0013 | 4,60 |
| 3 A – 7 A (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 4,39 -- 4,36 | 0,0030 -- 0,0053 | 4,48 |
| 4 A – 11 A (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 4,51 -- 4,69 | 0,0046 -- 0,0084 | 4,60 |
| 5 A – 12 A (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 4,68 -- 4,53 | 0,0055 -- 0,0019 | 4,61 |
| 8 A – 10 A (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 4,30 -- 4,36 | 0,0022 -- 0,0023 | 4,33 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Tabela 26 - Viscosidade cinemática na série de experiências B

| Nº de ensaio | ν (mm ² s ⁻¹) | Desvio Padrão |
|-------------------------------|--|---------------|
| 1 B (RM 6:1* / NaOH 0.6**) | 10,13 | 0,0019 |
| 2 B (RM 12:1 / NaOH 0.6) | 32,12 | 0,0100 |
| 3 B (RM 6:1 / NaOH 0.8) | 32,48 | 0,0173 |
| 4 B (RM 9:1 / NaOH 0.6) | 7,28 | 0,0027 |
| 5 B (RM 6:1 / NaOH 0.4) | 15,80 | 0,0190 |
| 6 B (RM 6:1 / NaOH 0.6) | 8,75 | 0,0032 |
| 7 B (RM 6:1 / NaOH 0.8) | 8,68 | 0,0023 |
| 8 B (RM 6:1 / NaOH 1.2) | 23,57 | 0,0042 |
| 9 B (RM 12:1 / NaOH 0.6) | 4,86 | 0,0095 |
| 10 B (RM 6:1 / NaOH 1.2) | 12,78 | 0,0191 |
| 11 B (RM 9:1 / NaOH 0.6) | 6,24 | 0,0095 |
| 12 B (RM 6:1 / NaOH 0.4) | 10,72 | 0,0030 |

*RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

Verifica-se que, para os ensaios A todos os valores se encontram dentro da gama de valores limite presente na norma europeia EN 14214 e variam entre o mínimo de 4,48 e o máximo de 4,60 mm²s⁻¹.

Nos ensaios B a viscosidade variou entre o mínimo de 4,86 e máximo de 32,48 mm²s⁻¹, neste caso tendo-se verificado por vezes grandes diferenças nas réplicas. Apenas a viscosidade cinemática do ensaio 9 B se encontrou dentro dos limites estabelecidos na norma Europeia EN 14214. Os ensaios 1 B, 4 B, 6 B, 7 B, 11 B apresentam viscosidades relativamente próximas de atingir esses valores limites.

3.5.1.1 Influência das condições reaccionais na viscosidade na série de experiências A

Na Figura 17 apresenta-se a influência da quantidade de catalisador usado na viscosidade do biodiesel da série de experiências A.

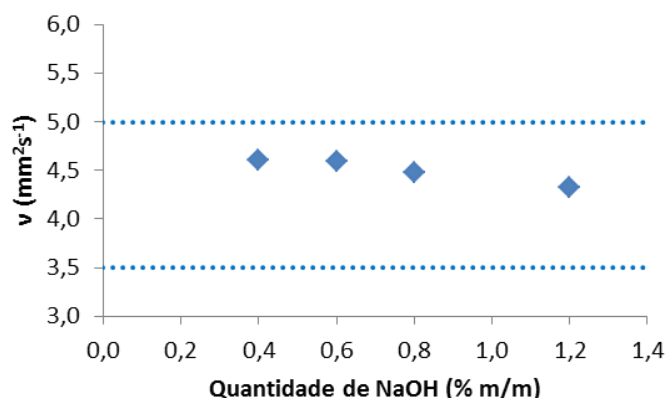


Figura 17 - Variação da viscosidade em função da quantidade de NaOH na série de experiências A (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reação 1 h, 65 °C)

As linhas limitam o limite mínimo e máximo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que com o aumento da quantidade de catalisador há uma ligeira redução da viscosidade. Comparando estes valores com Dias, J.M. *et al* (2008) [31], os valores obtidos de viscosidade cinemática são idênticos, assim como também a sua variação em função da quantidade de catalisador.

Analisou-se também a variação da viscosidade em função da razão molar de metanol:óleo. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 18.

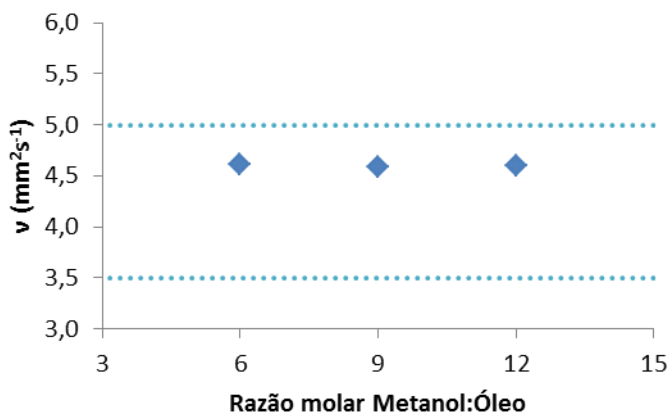


Figura 18 - Variação da viscosidade em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências A (0,6% m/m NaOH, tempo de reação 1 h, 65 °C)

As linhas limitam o limite mínimo e máximo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que o aumento da razão molar metanol:óleo não altera significativamente o valor da viscosidade, dentro das condições experimentais estudadas. Comparando estes resultados com os obtidos por Moreira, A.L. (2009) [12], que utilizou contudo gordura de frango como matéria-prima, verificou-se uma situação semelhante.

3.5.1.2 Influência das condições reaccionais na viscosidade na série de experiências B

Fez-se a mesma análise para a série de experiências B. A variação da viscosidade em função do catalisador encontra-se na Figura 19.

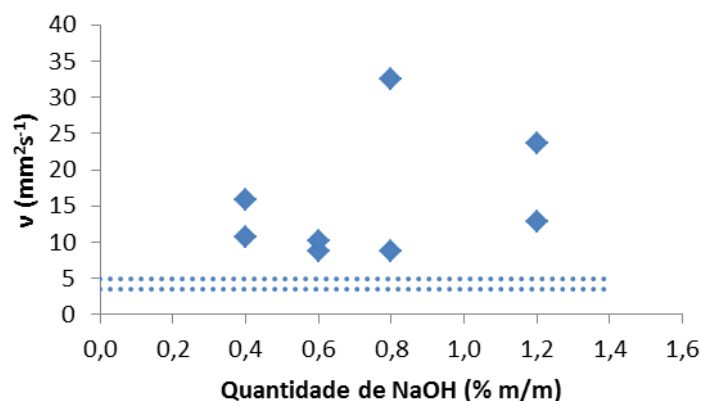
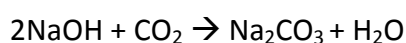


Figura 19 - Variação da viscosidade em função da quantidade de NaOH na série de experiências B (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

As linhas limitam o limite mínimo e máximo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se uma discordância de resultados entre as réplicas, especialmente no que se refere à utilização de 0,8 % m/m de NaOH. Para o ensaio de 0,6 % m/m os valores foram, no entanto, bastantes semelhantes. Um dos factores que pode ter provocado estas oscilações pode ter sido uma degradação do catalisador presente na amostra de glicerol usada, uma vez que o glicerol foi armazenado no frigorífico após ter sido produzido; porém, o tempo de armazenamento não foi igual para todos os ensaios, podendo assim este factor influenciar os resultados. De facto, recorrendo à Tabela 26 verifica-se que, para os ensaios em que foram utilizadas as mesmas condições laboratoriais, os realizados primeiro levaram a um produto com viscosidade cinemática superior, sustentando assim a ideia da degradação do NaOH no glicerol.

Alguns factores que poderão ter levado à degradação do NaOH no glicerol são o facto de o NaOH ser uma substância higroscópica e que pode, por isso, ter captado alguma água, aumentando assim a massa do glicerol e alterando a concentração do catalisador. Outro dos possíveis motivos é a possibilidade do NaOH ter reagido com o CO₂ presente no ar, formando carbonato de sódio, de acordo com a reacção abaixo descrita, modificando assim a concentração do catalisador NaOH no glicerol. Note-se que o carbonato de sódio não funciona como catalisador.



A utilização de uma quantidade diferente de óleo nos ensaios pode também ser responsável por diferenças observadas, uma vez que esta quantidade interferirá com as

dificuldades de contacto glicerol/catalisador (quanto menor a massa de óleo para a mesma percentagem de catalisador, maior a dificuldade de contacto com o glicerol, devido à maior viscosidade).

A variação da viscosidade cinemática em função da razão molar metanol:óleo também foi analisada e os resultados encontram-se na Figura 20.

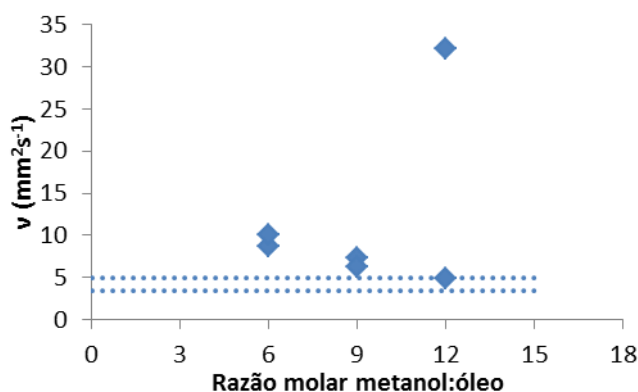


Figura 20 - Variação da viscosidade em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências s B (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

As linhas limitam o limite mínimo e máximo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se uma concordância dos resultados nas razões molares metanol:óleo de 6:1 e 9:1 e uma diferença grande nos resultados obtidos usando uma razão molar de 12:1. O motivo destas diferenças pode estar relacionado com as questões anteriormente apontadas. Se considerarmos o resultado de muito elevada viscosidade a 12:1 de razão molar como um *outlier*, verifica-se que a viscosidade tende a diminuir com o aumento da razão molar, sendo o menor valor de viscosidade observado à razão molar de 12:1, o que se encontra dentro dos limites estipulados pela norma europeia EN 14214. O motivo possivelmente deve-se à maior diluição do glicerol com o aumento do teor de metanol, facilitando assim o contacto do catalisador com o óleo, promovendo assim um maior efeito na reacção.

Analisando as viscosidades cinemáticas obtidas nos ensaios 2 B e 3 B (31,12 e 32,48 mm^2s^{-1} respectivamente) e comparando com a viscosidade cinemática da matéria-prima (36,0 mm^2s^{-1}) [38] pode-se prever que a conversão nestes ensaios será bastante reduzida, já que a viscosidade em ambos os ensaios foi muito próxima da viscosidade da matéria-prima.

3.5.2 Composição do biodiesel

A composição do biodiesel relaciona-se com a composição do óleo que lhe deu origem

e foi realizada pelo método de cromatografia gasosa, de acordo com a norma europeia 14103, referido em 2.5.2 aquando da determinação do teor de ésteres metílicos. A composição foi determinada através da média dos valores percentuais de cada éster relativamente ao total. Os resultados obtidos para a série de experiências A e B encontram-se na Tabela 27 e 28, respectivamente.

Tabela 27 - Composição do biodiesel produzido na série de experiências A

| Éster de ácido Gordo | Composição (% m/m) | Desvio Padrão |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------|
| Palmitato de metilo (C16:0) | 5,8 | 0,19 |
| Estearato de metilo (C18:0) | 4,1 | 0,21 |
| Oleato de metilo (C18:1) | 36,0 | 0,22 |
| Linoleato de metilo (C18:2) | 54,1 | 0,42 |

Tabela 28 - Composição do biodiesel produzido na série de experiências B

| Éster de ácido Gordo | Composição (% m/m) | Desvio Padrão |
|-----------------------------|---------------------------|----------------------|
| Palmitato de metilo (C16:0) | 6,14 | 0,30 |
| Estearato de metilo (C18:0) | 4,10 | 0,24 |
| Oleato de metilo (C18:1) | 35,05 | 0,68 |
| Linoleato de metilo (C18:2) | 54,71 | 0,87 |

Comparando os valores obtidos com os obtidos por Dias, J.M. *et al* (2008) [31] que, como referido anteriormente, utilizou a mesma matéria-prima, verifica-se que os valores são semelhantes. O éster metílico maioritário do biodiesel é o linoleato de metilo, seguido do oleato de metilo, palmitato de metilo e estearato de metilo. Não foram consideradas as áreas dos picos de menores dimensões porque estas eram inferiores à área mínima definida no método de determinação.

Comparando a composição do biodiesel obtido nas duas séries verifica-se que são semelhantes, notando-se um ligeiro aumento do palmitato de metilo e uma ligeira redução no oleato de metilo na série B. Este erro é provavelmente devido ao facto de que muitas destas amostras apresentaram teores de ésteres muito mais reduzidos e consequentemente menores áreas de picos, o que pode ter aumentado o erro de análise.

Na Figura 21 encontra-se um exemplo de cromatograma obtido na análise cromatográfica. O pico C17:0 corresponde ao padrão interno, heptadecanoato de metilo, e os res-

tantes correspondem aos ácidos gordos identificados nas Tabelas 27 e 28.

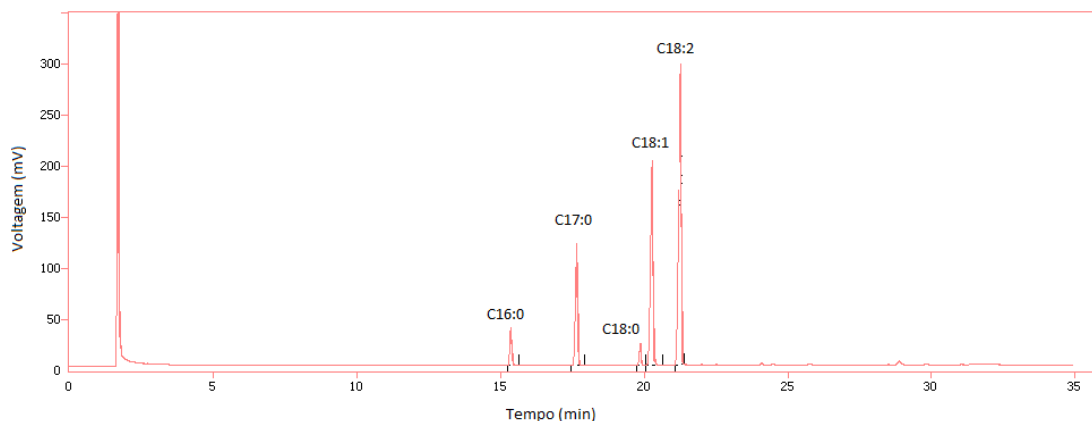


Figura 21 - Exemplo de um dos cromatogramas obtido (ensaio n.º 1; C17:0 é o padrão interno utilizado)

3.5.3 Teor em ésteres metílicos

A pureza do biodiesel é determinada em função do teor de ésteres metílicos. Segundo a norma europeia em vigor, EN 14214, a percentagem mínima de ésteres metílicos no biodiesel é de 96,5% m/m, ou seja, o teor mínimo ou a pureza mínima é 96,5% m/m. Este parâmetro é especialmente usado para prevenir a utilização de misturas ilegais de biodiesel [12].

Um teor reduzido em ésteres metílicos pode ser provocado por diferentes factores, como a má selecção das condições operacionais, uma matéria-prima de fraca qualidade, a existência de impurezas quer na matéria-prima usada, quer nos reagentes e a presença de álcool ou glicerol no produto final. A influência da maioria destes factores pode ser reduzida se a fase da purificação do biodiesel for rigorosa e eficaz [10].

Os resultados obtidos na determinação do teor de ésteres encontram-se na Tabela 29. Foram considerados válidos os ensaios com um erro relativa inferior a 2,50%. Agruparam-se os resultados correspondentes às mesmas condições reaccionais de forma a facilitar a análise.

Alguns resultados obtidos ultrapassaram os 100%, pelo que nesses casos, por ser considerado um valor sem validade interpretativa considerou-se 100% para valor médio. Verificou-se que, na série de experiências A, a pureza foi sempre superior ao mínimo exigido pela norma em vigor (96,5% m/m), enquanto que no conjunto de ensaios B apenas o ensaio 9 B respeitou esse limite.

Tabela 29 - Teor de ésteres metílicos obtido na série de experiências A e B

| Nº de Ensaio | Teor em ésteres metílicos na série A (% m/m) | Valor médio considerado | Teor em ésteres metílicos na série B (% m/m) |
|---------------------------------|--|-------------------------|--|
| 1 – 6 (RM 6:1* / NaOH 0,6**) | 99,0-- 99,5 | 99,3 | 59,8 -- 65,3 |
| 2 – 9 (RM 12:1 / NaOH 0,6) | 102,3 -- 101,8 | 100,0 | 3,2 -- 96,9 |
| 3 – 7 (RM 6:1 / NaOH 0,8) | 100,7 -- 101,1 | 100,0 | 3,5 -- 68,2 |
| 4 – 11 (RM 9:1 / NaOH 0,6) | 101,0 -- 101,5 | 100,0 | 75,2 -- 82,5 |
| 5 – 12 (RM 6:1 / NaOH 0,4) | 97,4 -- 96,9 | 97,2 | 36,9 -- 55,6 |
| 8 – 10 (RM 6:1 / NaOH 1,2) | 99,5 -- 100,3 | 99,8 | 19,7 -- 44,9 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

3.5.3.1 Influência das condições reaccionais no teor de ésteres metílicos na série de experiências A

Analisou-se a influência da variação do catalisador no teor dos ésteres metílicos na série de experiências A e os resultados obtidos podem ser observados na Figura 22.

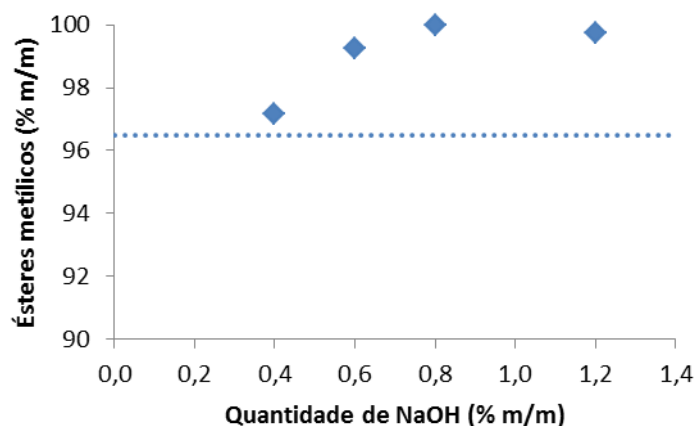


Figura 22 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da quantidade de NaOH na série de experiências A (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

A linha limita o limite mínimo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que a percentagem de ésteres metílicos foi inferior quando a quantidade de catalisador utilizada foi de 0,4 % m/m de NaOH. Nos restantes valores utilizados a taxa de conversão em ésteres metílicos rondou os 100% m/m. Comparando os resultados

com os obtidos por Dias, J.M., *et al* (2008) [31], verifica-se que em ambos os estudos e nas mesmas condições operatórias todos os ensaios respeitaram o limite previsto na legislação. Nota-se também que a percentagem de conversão foi um pouco superior neste caso. Isso é possivelmente devido a se ter usado NaOH de pureza superior e a temperatura ter sido superior (65 °C neste trabalho experimental e 60 °C no estudo referenciado) [31].

Avaliou-se também a variação dos ésteres metílicos consoante a razão molar metanol:óleo utilizada. Os resultados obtidos podem ser analisados na Figura 23.

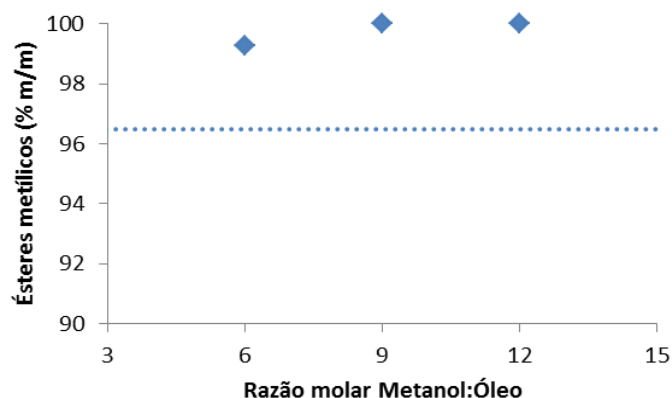


Figura 23 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências A (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

A linha limita o limite mínimo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que a variação do teor em ésteres metílicos em função da razão molar é mínima, tendo sido obtido valores perto dos 100% m/m em todos os ensaios. Comparando com o estudo realizado por Moreira, A.L. (2009) [12], verifica-se que, apesar das percentagens de conversão serem diferentes, devido às matérias-primas não serem as mesmas, a influência deste parâmetro é semelhante.

3.5.3.2 Influência das condições reaccionais no teor de ésteres metílicos na série de experiências B

Fez-se a mesma análise para a série de experiências B. Os resultados da variação do teor em ésteres metílicos em função do catalisador encontram-se na Figura 24.

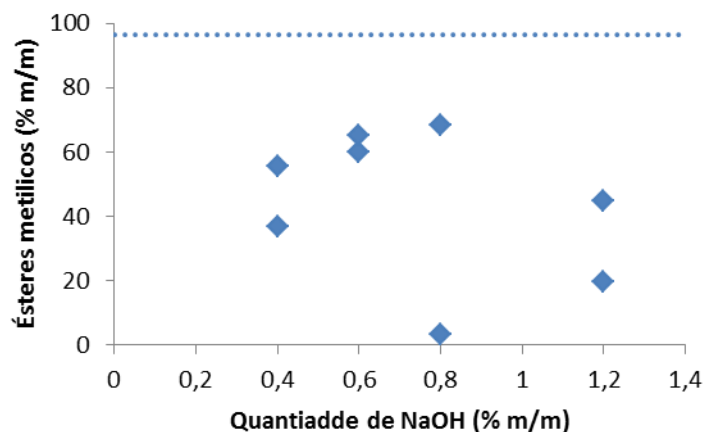


Figura 24 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da quantidade de NaOH na série de experiências B (razão molar metanol:óleo 6:1, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

A linha limita o limite mínimo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que houve uma variação acentuada entre os ensaios e respectivas réplicas, porventura pelos motivos expostos em 3.5.1.2. Analisando apenas os ensaios com maior pureza, verificou-se um aumento de formação de ésteres com o aumento da quantidade de catalisador, de 55,6 para 68,2 % (m/m) entre as quantidades de NaOH 0,4 e 0,8 % m/m (em concordância com a diminuição de viscosidade anteriormente observada). No ensaio em que a quantidade de catalisador foi máxima [1,2 % m/m], obteve-se um valor menor do que no ensaio com menor quantidade de NaOH, em concordância também com o observado na viscosidade (maior nestes ensaios). Isto possivelmente deve-se à dificuldade de contacto do NaOH presente no glicerol resultante da reacção com maior concentração de catalisador com o óleo para essa concentração. Isto poder-se-á dever a uma degradação deste glicerol ou presença de mais impurezas neste caso. Tendo em conta os resultados obtidos, parece não fazer muito sentido para esta aplicação, nestas condições, usar mais de 0,8 % (m/m) de catalisador.

Avaliou-se também a variação dos ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo. Os resultados obtidos encontram-se na Figura 25.

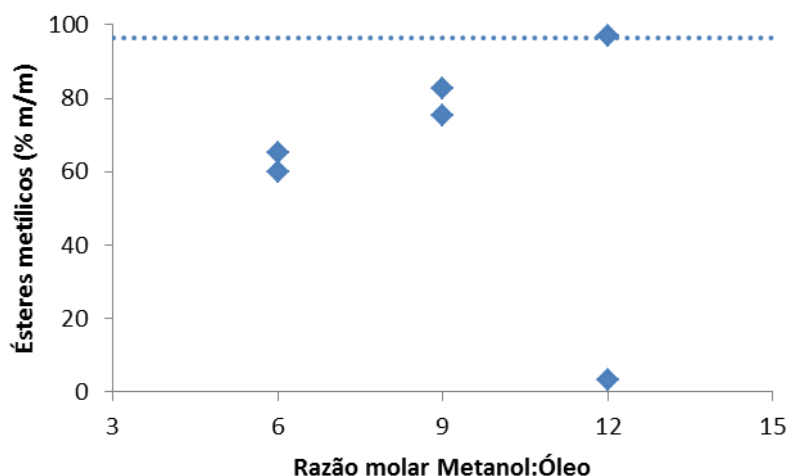


Figura 25 - Variação do teor em ésteres metílicos em função da razão molar metanol:óleo na série de experiências B (0,6% m/m NaOH, tempo de reacção 1 h, 65 °C)

A linha limita o limite mínimo de acordo com a norma Europeia EN 14214

Verifica-se que, com a excepção do ensaio 2 B, em que a conversão em ésteres metílicos foi muito baixa (é de considerar este resultado como um *outlier*), a conversão tende a subir com o aumento da razão molar metanol:óleo, tendo sido obtido um teor de ésteres metílicos superior ao valor mínimo requerido na norma em vigor para o maior valor de razão metanol: óleo estudado. Comparando com os resultados obtidos na viscosidade cinemática (Tabela 26), verifica-se, como esperado, que a sua elevada viscosidade está directamente relacionada com a baixa pureza obtida no ensaio 2 B.

Note-se que apesar da razão molar metanol:óleo não ter apresentado influência nas características do produto obtido na série A tem influência significativa nas experiências da série B. Tal poderá estar relacionado com problemas de transferência de massa. Isto porque, considerando o catalisador que está no glicerol, e tendo em conta a viscosidade deste produto, será mais difícil este estar disponível na reacção num caso de menor quantidade de metanol (pois o glicerol encontra-se mais viscoso e a concentração no meio reaccional é maior) do que no caso em que existe uma maior quantidade de metanol (que dilui o glicerol e facilita a transferência de massa). Comparando os valores de teor de ésteres obtidos com os valores da viscosidade determinados em 3.5.1, verifica-se que o teor de ésteres se relaciona inversamente com a viscosidade cinemática.

3.5.4 Número de Iodo

O grau de insaturação do biodiesel é medido através do número de iodo. Este parâmetro é tido em conta devido à existência de ligações duplas que podem levar à polimeri-

zação dos glicéridos por aquecimento, provocando a formação de espuma [12].

Segundo a norma europeia EN 14214, o valor limite do número de iodo é de $120 \text{ I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$. Este valor limite tornou-se problemático para a produção de biodiesel através de alguns óleos vegetais, tais como o de soja e o de girassol. No caso das gorduras animais este parâmetro não tem grande dificuldade, pois o seu grau de insaturação é menor [31]. Os resultados obtidos na determinação do número de iodo encontram-se na Tabela 30.

Tabela 30 - Número de iodo nos ensaios A e B

| Nº de Ensaio | Número de iodo nos ensaios A ($\text{I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$) | Número de iodo nos ensaios B ($\text{I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$) |
|-----------------------------|--|--|
| 1 (RM 6:1* / NaOH 0.6**) | 124 | 125 |
| 2 (RM 12:1 / NaOH 0.6) | 124 | 126 |
| 3 (RM 6:1 / NaOH 0.8) | 126 | 124 |
| 4 (RM 9:1 / NaOH 0.6) | 125 | 125 |
| 5 (RM 6:1 / NaOH 0.4) | 125 | 126 |
| 6 (RM 6:1 / NaOH 0.6) | 124 | 124 |
| 7 (RM 6:1 / NaOH 0.8) | 124 | 125 |
| 8 (RM 6:1 / NaOH 1.2) | 124 | 125 |
| 9 (RM 12:1 / NaOH 0.6) | 124 | 124 |
| 10 (RM 6:1 / NaOH 1.2) | 124 | 123 |
| 11 (RM 9:1 / NaOH 0.6) | 124 | 125 |
| 12 (RM 6:1 / NaOH 0.4) | 125 | 125 |

* RM – razão molar metanol:óleo

** Percentagem mássica de catalisador relativamente à quantidade de óleo

O valor médio do número de iodo foi semelhante entre experiências e em ambas as séries, tal como seria de esperar, uma vez que este se relaciona com a matéria-prima utilizada, que foi o óleo de girassol em ambos os casos. Efectivamente, tal valor é ligeiramente superior ao limite estipulado pela norma em vigor ($120 \text{ I}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$) o que faz com que muitas vezes este óleo seja utilizado em mistura com outros mais saturados para evitar este problema [31].

3.6 Ensaios de Confirmação

Devido à discrepância dos resultados obtidos nos ensaios B, decidiu-se realizar mais dois ensaios recorrendo a glicerol que havia sobrado.

Os ensaios foram realizados utilizando as condições reaccionais do ensaio 9 B (massa de óleo de 65,0 g, volume de metanol de 36 mL, massa de glicerol de 15 g e temperatura de 65 °C), de forma a verificar se era possível obter produto com qualidade semelhante, uma vez que foi neste ensaio que se obtiveram os melhores resultados e a réplica 2 B não se apresentou concordante.

O glicerol utilizado foi o do ensaio 10 A, de que sobrou suficiente para realizar um novo ensaio, e outro glicerol resultante dum ensaio com as condições operatórias iguais ao 9 A, que foi realizado como ensaio preliminar. A estes ensaios chamou-se 1 C e 2 C, respectivamente.

No ensaio 1 C procurou-se verificar se, com o glicerol proveniente de um dos ensaios com maior quantidade de NaOH e com as condições reaccionais de 9 B, se conseguia obter uma maior pureza do que em 10 B. No ensaio 2 C tentou-se verificar se era possível obter outro biodiesel idêntico ao 9 B, já que a sua réplica (2 A) obteve uma pureza muito reduzida (3,2 % (m/m)).

As condições reaccionais deste conjunto de ensaios, denominados de ensaios C, encontram-se na Tabela 31. Neste caso fixou-se a quantidade de óleo usado, assumindo que a questão da variação desta quantidade poderia estar a afectar os resultados.

Tabela 31 - Condições reaccionais dos ensaios C

| Nº de Ensaio | Quantidade de glicerol (g) | Quantidade de óleo (g) | Razão molar metanol/óleo (mol/mol) | Metanol (mL) |
|--------------|----------------------------|------------------------|------------------------------------|--------------|
| 1 C | 15 | 65 | 12:1 | 36 |
| 2 C | 15 | 65 | 12:1 | 36 |

Nestes novos ensaios avaliou-se o rendimento da reacção, a viscosidade cinemática a 40 °C, o teor em ésteres metílicos e o número de iodo. Os resultados obtidos encontram-se na Tabela 32.

Tabela 32 - Resultados obtidos nos ensaios C

| Nº de Ensaio | Rendimento (% m/m) | ν (mm ² s ⁻¹) | Teor em ésteres metílicos (% m/m) | Nº de Iodo (I ₂ ·100g ⁻¹) |
|--------------|--------------------|--|-----------------------------------|--|
| 1 C | 86,0 | 18,03 | 31,4 | 126 |
| 2 C | 96,8 | 5,01 | 95,1 | 125 |

Comparando os resultados os resultados 1C e 2 C com os ensaios 10 B e 9 B, respectivamente, verificou-se que no ensaio 1 C o valor da viscosidade cinemática é superior ao obtido no ensaio 10 B e que o teor em ésteres metílicos é inferior. Esperava-se que neste ensaio a conversão fosse superior, devido à razão molar metanol:óleo ser superior ao utilizado em 10 B (12:1 em vez de 6:1), descrito em 3.5.3.2. A explicação do sucedido poderá estar relacionada com a degradação do glicerol armazenado, naturalmente, por um período superior ao usado em 10 B.

No caso do ensaio 2 C, verificou-se uma viscosidade um pouco superior ao do ensaio 9 B, mas suficiente para ultrapassar o máximo permitido pela legislação em vigor. O teor em ésteres também foi ligeiramente mais reduzido, o suficiente para que também não respeitasse a legislação em vigor. O rendimento encontrou-se na mesma ordem de grandeza, assim como o número de iodo (neste caso último tal seria de esperar). No entanto, os resultados obtidos estão muito mais de acordo com os obtidos no ensaio 9 B, provando que é possível obter um produto com a qualidade anteriormente demonstrada.

3.7 Considerações finais

Através da análise anterior verificou-se que o biodiesel produzido no conjunto de ensaios A é de boa qualidade, tendo respeitado os valores limite estipulados na norma europeia EN 14214 relativamente aos parâmetros considerados chave. No número de iodo tal não sucedeu, mas relaciona-se com a matéria-prima estudada e não com as condições processuais adoptadas/estudadas. Comparando os valores obtidos neste trabalho experimental com os obtidos por Dias, J.M. *et al* (2008) [31] verifica-se que os resultados são concordantes, tendo os valores de rendimento e teor de ésteres sido ligeiramente superiores neste trabalho. Tal facto deverá estar relacionado com se ter utilizado um catalisador de pureza 98,0 % em vez de 97,0 % como no estudo em questão e com se ter usado diferentes temperaturas (65 °C neste trabalho experimental e 60 °C no referenciado).

Na análise aos resultados da série B, verifica-se que alguns valores divergiram acentuadamente entre réplicas, possivelmente por degradação do NaOH, diferenças na quantidade de óleo usado e influência acrescida da quantidade de metanol. Verifica-se que os parâmetros de qualidade analisados na série B, mostraram um produto de menor qualidade do que o obtido na série A. Em apenas uma experiência da série B, em que a quantidade percentual de NaOH foi de 0,6 e a razão molar metanol:óleo era de 12:1, foi possível obter um produto de viscosidade cinemática e teor em ésteres metílicos dentro dos limites estipulados. Tal facto mostra que é possível tirar proveito do catalisador existente no subproduto glicerol para produzir biodiesel com qualidade sem recurso a novo catalisador.

No conjunto dos ensaios B observa-se que a variação da quantidade de metanol influencia significativamente a qualidade do produto, facto que não acontece na série A. Tal dever-se-á ao facto de existir um efeito de diluição do metanol que permite uma melhor acessibilidade ao catalisador, sendo assim mais facilitada a actuação do NaOH na catálise da reacção.

Verifica-se que é possível produzir biodiesel utilizando como catalisador o presente no glicerol bruto proveniente das reacções de transesterificação. Com uma razão molar de metanol:óleo mais elevada a qualidade do biodiesel produzido é superior, tendo sido possível em uma experiência obter um produto que respeita os parâmetros de qualidade considerados críticos em termos processuais.

Das condições reaccionais utilizadas, pode-se estipular que, utilizando NaOH puro, as melhores são a razão molar metanol óleo de 6:1 e a quantidade de catalisador de 0,8 % (m/m), para uma temperatura reaccional de 65 °C e um tempo de reacção de 1 h. Quando o glicerol bruto é novamente aplicado, para utilização do catalisador nele presente, as melhores condições operacionais de entre as testadas foram uma razão molar de 12:1 e uma quantidade de NaOH de 0,6 % m/m, o que levou à obtenção de um produto com uma viscosidade de $4,86 \text{ mm}^2\text{s}^{-1}$ e uma pureza de 96,9 %. Como houve uma melhoria da qualidade do biodiesel com o aumento da quantidade de catalisador de 0,6 % m/m para 0,8 % m/m, pode-se prever que as melhores condições seriam uma razão molar de 12:1 e uma quantidade de catalisador de 0,8 % m/m.

4. Conclusões

O trabalho de investigação desenvolvido permitiu concluir que, utilizando um óleo de girassol virgem e condições reaccionais tradicionalmente usadas em processo de transesterificação básica, o metanol em excesso tende a encontrar-se preferencialmente no glicerol bruto. A razão molar metanol:óleo parece influenciar a distribuição do metanol em excesso uma vez que nas experiências realizadas, quanto maior a razão molar, maior a percentagem relativa de metanol no glicerol bruto, comparativamente com o biodiesel “impuro”.

Nas experiências realizadas utilizando NaOH de pureza 98,0% como catalisador (ensaios A9), verificou-se que o rendimento da reacção diminui com o aumento da quantidade de NaOH (m/m), sendo que a variação da razão molar metanol:óleo não influenciou o rendimento.

O biodiesel purificado resultante dos ensaios A respeitou os limites de qualidade chave relativos à viscosidade cinemática e teor de ésteres metílicos em termos de qualidade do produto, impostos pela norma Europeia EN 14214, de 2009. Verificou-se também neste conjunto de experiências, que um aumento da quantidade de NaOH diminui a viscosidade do produto. A razão molar metanol:óleo mostrou não influenciar significativamente a qualidade do produto. Dentro da gama experimental estudada, foi possível obter uma pureza perto de 100% utilizando 0,6 % (m/m) de NaOH, razão molar de 6:1, 65 °C e tempo de reacção de 1 h, tendo, para uma concentração de NaOH de 0,8 % m/m e uma razão molar metanol:óleo 6:1, atingido 100%.

No caso dos ensaios em que se usou o glicerol bruto como fonte de catalisador na reacção (ensaios B) verificou-se que apenas numa das experiências o produto tinha características que permitiram cumprir os limites de viscosidade cinemática e teor de ésteres metílicos constantes da norma Europeia EN 14214. Nos ensaios realizados, verificou-se que o aumento da razão molar aumentou a pureza do produto obtido e diminuiu a viscosidade, possivelmente por facilitar o contacto das fases (catalisador/álcool/óleo) e diminuir a viscosidade do glicerol. Assim, a quantidade de metanol pode ser um parâmetro importante a considerar tendo em conta a aplicação do glicerol bruto no processo, com os objectivos estudados. No caso da quantidade de catalisador, com o seu aumento verificou-se também um aumento da pureza do produto e diminuição da viscosidade; no entanto, tal não se verificou para todos os casos. Para o valor mais elevado de quantidade de NaOH (1,2 % (m/m)), a pureza foi de facto mais reduzida, pelo que a avaliação da degradação do catalisador a diferentes concentrações e a formação de uma maior quantidade de impurezas no glicerol bruto deve ser estudada por forma a concluir melhor sobre esta questão.

Em ambos os conjuntos de ensaios (A e B) o número de iodo foi superior ao limite de-

finido na legislação; no entanto, isto deve-se ao tipo do biodiesel, concretamente à matéria-prima utilizada, pelo que pode ser corrigido através de misturas com matérias-primas mais saturadas.

Os ensaios de confirmação permitiram concluir que uma maior razão molar metanol:óleo influencia positivamente a produção de biodiesel utilizando o catalisador presente no glicerol como agente catalítico. Foi possível também confirmar que uma razão molar metanol:óleo superior favorece a formação de ésteres metílicos e que uma quantidade maior de NaOH prejudica.

O trabalho realizado permitiu concluir que é possível, de facto, utilizar o glicerol bruto na reacção de transesterificação, com vista a aproveitar o catalisador nele existente e assim rentabilizar o produto com valor comercial cada vez menor e ao mesmo tempo rentabilizar o próprio processo de produção do biodiesel. Apesar de se ter mostrado viável a sua utilização, a obtenção de condições reaccionais óptimas para tal aplicação carecem ainda de estudos adicionais.

5. Sugestões de Trabalho Futuro

De acordo com os resultados obtidos no presente estudo, sugerem-se as seguintes vertentes para trabalho futuro:

- Confirmar a distribuição do catalisador nas fases de biodiesel impuro e glicerol bruto para validar os resultados de caracterização do glicerol bruto;
- Analisar o teor de sódio no glicerol para confirmar se existe mais do que o determinado por titulação, ou seja, se existe catalisador que ficou indisponível, nomeadamente pela formação de sabões;
- Nos ensaios de aplicação do glicerol bruto como fonte de catalisador, estudar a variação de outros parâmetros experimentais para além da quantidade de catalisador e razão molar do metanol:óleo, tais como o tempo de reacção e a velocidade de agitação que poderão levar a melhores resultados e também usar quantidade de metanol mais elevada para ver até que ponto esta quantidade ainda pode influenciar positivamente a reacção;
- Avaliar se existe degradação do catalisador no glicerol ao longo do tempo, para verificar este efeito na aplicação deste produto;
- Utilizar o glicerol bruto também como fonte de metanol na reacção, para além da contribuição catalítica, assim como estudar o efeito combinado (catalisador + álcool);
- Utilizar glicerol para purificar o biodiesel, aproveitando o facto de tanto o álcool como o catalisador terem mais afinidade com o glicerol, tentando assim extrair os resíduos de álcool e de catalisador no biodiesel impuro.

6. Referências

- [1] Key World Statistics (2008). *International Energy Agency*, Paris;
- [2] Dias, J. (2010). *Biodiesel Production from wastes: Process, Development and Quality Control*. Tese de doutoramento, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;
- [3] Tester, J.W. (2005) *Sustainable Energy Choosing among Option*. Cambridge, MIT Press;
- [4] ECB (2010) *Statistical Data*. Oil Prices;
- [5] EEA (2009) *Greenhouse gas emissions trends and projections in Europe 2009, tracking progresses towards Kyoto targets*. EEA 2009 nº 9/2009, European Environmental Agency;
- [6] Agarwal, A.K., (2007) *Biofuels (Alcohol and Biodiesel) Applications as Fuels for Internal Combustion Engines*. *Progress in Energy and Combustion Science*, 33, 233-271;
- [7] Felizardo, P. (2009) *Espectroscopia de Infravermelho Próximo e Quimioterapia na Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais e Gorduras Animais*. Tese de doutoramento, Instituto Superior Técnico;
- [8] Tabac, J. (2009) *Biofuel*. Energy and Environmental, Facts on File;
- [9] Decreto-Lei nº62/2006 Ministério da Economia e Inovação. Diário da República, I série-A, 58, 2079-2080;
- [10] Mittelbach, M., Remschmidt, C. (2004). *Biodiesel: The Comprehensive Handbook*. Boersdruck Ges, First edition;
- [11] COM (2006) *Biofuels Progress Report*. Commission of the European Communities;
- [12] Moreira, A.L. (2009) *Produção de biodiesel a partir de gordura de frango*. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto;
- [13] Bourney, L., Casanave, D., Delfort, B., Hillion, G., Chodorge, J.A. (2005) *New heterogeneous process for biodiesel production: A way to improve the quality and the value of the crude glycerin produced by biodiesel plants*. *Catalysis Today*, 106, 190-192;
- [14] Appleby, D.B. (2006) *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Blucher, 295-300;
- [15] Demibras, A. (2008) *Biodiesel: a Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines*. Springer, 1ª Edição;
- [16] Maa, F., Hanna, A.F. (1999) *Biodiesel production: a review*. *Bioresource Technology*, 70, 1-15;
- [17] Felizardo, P., Correia, M.J.N., Raposo, I., Mendes, J.F., Berkmeier, R., Bordado, J.M. (2005)

- Production of Biodiesel from Waste Frying Oils*. Waste Management, 26, 487-494;
- [18] Warabi, Y., Kusdiana, D., Saka, S. (2004) *Reactivity of Triglycerides and Fatty Acids of Rapeseed Oil in Supercritical Alcohols*. Bioresource Technology, 91, 283-287;
- [19] EBB. <http://www.ebb-eu.org/stats.php> - Acedido em: 15, Maio, 2011;
- [20] Biofuels Progress Report. Comissão das comunidades europeias, Bruxelas, 2006;
- [21] Behr, A., Eilting, J., Irawadi, K., Leschinski, J., Lindner, F. (2008) *Improved utilization of renewable resources: New important derivatives of Glycerol*. Green Chemistry, 10, 1-140;
- [22] Kenar, J.A. (2007) *Glycerol as a platform chemical: sweet opportunities on the horizon?* Lipid Technology, 19, 249-253;
- [23] Morrison, L.R. (1994) *Glycerol*. In: *Encyclopedia of Chemical Technology*. Wiley, 921-932;
- [24] Ooi, T.L., Yong, K.C., Hazimah, A.H., Dzulkfly, K., Wan-Yunos, W.M.Z. (2001) *Refining of crude glycerine recovered from glycerol residue by simple vacuum distillation*. Journal of Oil Palm Research, 13, 39-44;
- [25] Singhabhandhu, A., Tezuka, T. (2010) *A perspective on incorporation of glycerin purification process in biodiesel plants using waste cooking oil as feedstock*. Elsevier, Energy 2010, 35, 2493-2504;
- [26] Rodrigues E.G. (2008) *Valorização do Glicerol por Oxidação Catalítica*. Tese de mestrado, Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Portugal;
- [27] Felizardo, P., Machado, J., Vergueiro, D., Correia, M.J.N., Gomes, J.P. (2011) *Study on the glycerolysis reaction of high free fatty acid oils for use as biodiesel feedstock*. Fuel Processing Technology, 92, 1225-1229;
- [28] Shanks, B., Clementes, D., Knothe, G., Van Gerpen, J., Pruszko, R. (2004) *Biodiesel Production Technology*. National Renewable Energy Laboratory;
- [29] Johnson, D.T., Taconi K.A. (2007) *The glycerin glut: Options for the value-added conversion of crude glycerol resulting from biodiesel production*. Environmental Progress, 26, 338-348;
- [30] Zhou, W., Boocock, D.G.B. (2006) *Phase Distributions of Alcohol, Glycerol, and Catalyst in the Transesterification of Soybean Oil*. AOCS Press, JAOCS, 83, 12, 1047-1052;
- [31] Dias, J.M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F. (2008) *Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality*. Fuel, 87, 3572-3578;
- [32] Hájek, M., Skopal, F. (2010) *Treatment of glycerol phase formed by biodiesel production*. Bioresource Technology, 101, 3242-3245;
- [33] Norma europeia EN 14214, de 2009. Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME)

for diesel engines - Requirements and test methods;

[34] Ma, F., Hanna, M.A. (1999) *Biodiesel Production: A Review*. *Bioresource technology*, 70, 1-15;

[35] Leung, D.Y.C., Guo, Y. (2006) *Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production*. *Fuel Processing Technology*, 87, 883 – 890;

[36] Thompson, JC, He, B. (2006) *Characterization of crude glycerol from biodiesel production from multiple feedstocks*. *Applied Engineering in Agriculture*; 22, 261-265;

[37] Allen, C.A.W., Watts, K.C., Ackman, R.G., Pegg, M.J. (1999) Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*, 78, 1319-1326;

[38] Pizarro, G., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M. F., Dias, J. M., Martins, F. G., Pires. J. C. (2011) *Modelling Viscosity of Raw Materials for Biodiesel Production*. 6th Annual International Symposium on Environment. 16-19.