

## AGRADECIMENTOS

À Engenheira Paula Cristina Silva pela orientação e auxílio prestado ao longo de todo o trabalho efectuado para a realização desta tese.

À Engenheira Ana Paula Capeto por toda a disponibilidade e paciência para me ajudar em muitos momentos de aflição vividos no Laboratório de Tecnologias.

Às minhas amigas e alunas do ISEP Sílvia Silva e Nilza Lopes por me ajudarem dentro e fora do ISEP, por me apoiarem em todos os momentos e, no caso da Sílvia, no laboratório também.

Finalmente, aos meus pais por compreenderem o meu mau humor nos dias em que as coisas corriam menos bem e porque sem eles nunca me poderia ter formado. A eles devo tudo o que sou.

## RESUMO

Este trabalho teve como objectivo estudar a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados através de catálise heterogénea básica com metanol e catalisador sólidos à base de cálcio.

Como catalisadores foram escolhidos compostos à base de cálcio com diferentes modos de preparação: activação de CaO por calcinação a 900°C com ar (CaO – Ar), activação de CaO por calcinação a 900°C com atmosfera inerte de Azoto (CaO – N<sub>2</sub>) e finalmente activação de CaCO<sub>3</sub> por calcinação a 900°C com atmosfera inerte de Azoto (CaCO<sub>3</sub>).

Ao longo do trabalho laboratorial foram realizados vários ensaios testando diferentes condições de reacção, alterando parâmetros como a temperatura da reacção e agitação, bem como diferentes razões óleo/metanol/catalisador e ainda activação do catalisador com metanol. Estes ensaios foram realizados com o intuito de se avaliar as condições de reacção e os resultados obtidos pelos vários catalisadores nas diversas situações.

As condições reaccionais com melhores resultados foram: razão mássica óleo/metanol de 1:4, o que corresponde a um razão molar óleo/metanol de 1:125 e 0,53% em peso de catalisador, temperatura de 70°C e um tempo de reacção de 4 horas, obtendo-se uma percentagem de FAME's (Fatty acid methyl esters) máxima para os catalisadores CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> de 85,7 e 86,7% respectivamente. Quando comparados estes resultados com o ensaio de referência em catálise homogénea básica com Hidróxido de sódio, que apresenta uma percentagem de FAME de 84,1%, pode-se concluir que os baixos teores obtidos nas amostras se poderão dever à presença de uma impureza na matéria-prima (óleo alimentar usado) que interfere no processo de transesterificação ou a um tempo de reacção insuficiente, fazendo assim diminuir a percentagem de FAME's obtida.

Para a caracterização das amostras foram determinadas as seguintes propriedades: Índice de acidez, percentagem de FAME's, densidade, viscosidade e ainda quantidade de cálcio lixiviado para o produto.

Durante a reacção, uma parte do catalisador é lixiviado para o meio reaccional e subsequentemente para os produtos obtidos. Com a exposição ao ar e evaporação do metanol residual, verifica-se a formação de um precipitado de aspecto gelatinoso, segundo Granados et. al <sup>[15]</sup>, resultado da reacção entre o CO<sub>2</sub> atmosférico e o cálcio lixiviado no produto, originando Carbonato de cálcio. Analisando as propriedades do biodiesel produzido contendo quantidades de cálcio significativas, pode-se verificar que a viscosidade é

altamente afectada, bem como o índice de acidez, ultrapassando os limites impostos. Torna-se assim pertinente a remoção deste composto do biodiesel por interferir no seu aspecto visual e propriedades físicas e químicas.

A lixiviação de cálcio no biodiesel, aumenta com o aumento do tempo de reacção, ou seja, com o aumento do tempo de contacto entre as duas substâncias. No caso do catalisador CaO – N<sub>2</sub> estes valores oscilam entre 109 e 457ppm, enquanto que para o catalisador CaCO<sub>3</sub> oscilam entre 9,6 e 205ppm. Torna-se assim pertinente a remoção desta impureza, o que neste caso foi feito testando dois agentes complexantes, o ácido oxálico e o ácido cítrico. A percentagem máxima de remoção obtida foi de 77% com o Ácido oxálico na amostra CaO – N<sub>2</sub> activada com 7 horas de reacção.

Analisando o Índice de acidez do produto após a remoção de cálcio, verificou-se que este aumentou após o contacto das amostras com os agentes complexantes. De modo a evitar este problemas, futuramente deverá ser testada a utilização de outros métodos de remoção de cálcio, como por exemplo resinas catiónicas, sugeridos por Kouzu et.al<sup>[13]</sup> num estudo recente.

Após o estudo realizado pode-se concluir que o processo de produção de biodiesel via catalisa heterogénea básica utilizando óleos alimentares usados é eficaz. No entanto deverá ser continuado o trabalho experimental desenvolvido, no sentido de melhorar o teor de FAME's no produto, de conseguir uma remoção mais eficaz do cálcio, de estudar mais exaustivamente outras propriedades do produto e ajustá-las aos limites impostos pela legislação e ainda de estender a pesquisa à utilização de gorduras animais como matéria-prima.

## ABSTRACT

This research was aimed to study biodiesel production by basic heterogeneous catalysis with methanol using solid calcium based catalysts and waste cooking oils as raw material.

The chosen solid catalysts were calcium compounds with different ways of preparation: activation of CaO by calcination at 900°C with Air (CaO – Ar), activation of CaO by calcination at 900°C with inert atmosphere of Nitrogen (CaO – N<sub>2</sub>) and finally, activation of CaCO<sub>3</sub> by calcination at 900°C with inert atmosphere of Nitrogen (CaCO<sub>3</sub>).

During the laboratory work, several experiments were carried out testing different reaction conditions, altering parameters as the reaction temperature and agitation, as well as different oil/methanol/catalyst ratios and activation of the catalysts with methanol. These attempts were performed in order to evaluate the conditions of reaction and the results obtained by the catalysts in each situation.

The reaction conditions with better results were: oil/methanol mass ratio of 1:4, 0.53% (wt) of catalyst, temperature of 70°C and reaction time of 4 hours, leading to a maximum FAME content of 85.7 and 86.7% for the catalysts CaO – N<sub>2</sub> and CaCO<sub>3</sub>, respectively. Comparing these results with the reference experiment (basic homogeneous catalysis) with Sodium hydroxide, (FAME content of 84,1%), it is possible to conclude that the low content of methyl esters obtained may be due to the presence of an impurity in the raw material (waste cooking oil) or to an insufficient reaction time.

During the reaction, part of the solid catalyst is leached into the reaction mixture and subsequently to the products. With the exposure of the ester product to the air and the evaporation of the remaining methanol, the formation of a jellylike precipitate is verified. This may be the result of the reaction between atmospheric CO<sub>2</sub> and the leached calcium, forming Calcium carbonate. The determination of the properties of the biodiesel samples that contain significant amounts of calcium, shows that the viscosity is highly affected, as well as the acid value, surpassing the imposed standard limits. Therefore, the removal of the calcium from the biodiesel is important, as it interferes in the visual aspect, as well as in the chemical and physical properties of the product.

The calcium leaching into biodiesel increases with increasing reaction time, due to the increase of the time of contact between the two substances. In the case of the catalyst CaO – N<sub>2</sub> these values oscillate between 109 and 457ppm, whereas for the catalyst CaCO<sub>3</sub> they oscillate between 9.6 and 205ppm. The removal of this impurity becomes important,

therefore two complexing agents were tested, Oxalic acid and Citric acid. The maximum calcium removal obtained was of 77% with the Oxalic acid in the sample CaO – N<sub>2</sub> activated with 7 hours of reaction and of 51% utilizing the double of the dosage of Citric acid recommended for a sample of 20 ml.

The acid value of the product increased after calcium removal, due to the contact of the samples with the complexing agents. To avoid this problem, other calcium removal methods, as ion-exchange resins, should be tested.

This study allows to conclude that biodiesel production by basic heterogeneous catalysis using waste cooking oils is efficient. However, further experimental work should be developed, in order to improve the percentages of FAME's obtained, to promote a more efficient removal of the calcium, to study more exhaustively other properties of the product and its settlement to the imposed legislation limits and also to extend the research to the utilization of animal fats as raw material.

**ÍNDICE**

AGRADECIMENTOS .....	i
RESUMO.....	ii
ABSTRACT .....	iv
ÍNDICE .....	vi
ÍNDICE DE FIGURAS .....	viii
ÍNDICE DE TABELAS.....	x
1 INTRODUÇÃO .....	1
1.1 BIODIESEL .....	1
1.2 REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO .....	3
1.3 CATÁLISE HOMOGÉNEA .....	4
1.4 CATÁLISE HETEROGÉNEA .....	5
1.5 MATÉRIA-PRIMA: ÓLEOS .....	6
1.6 ÁLCOOIS .....	7
1.7 CATALISADORES .....	8
1.8 CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA COM ÓXIDO DE CÁLCIO - ESTADO DA ARTE .....	8
2 PARTE EXPERIMENTAL .....	17
2.1 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES.....	17
2.1.1 CATALISADOR – CAO-AR .....	17
2.1.2 CATALISADOR – CAO-N <sub>2</sub> .....	17
2.1.3 CATALISADOR – CaCO <sub>3</sub> .....	17
2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: FORÇA BÁSICA E NÚMERO DE CENTROS ACTIVOS BÁSICOS .....	18
2.2.1 PROCEDIMENTO 1 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM CICLOHEXANO.....	18
2.2.2 PROCEDIMENTO 2 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM METANOL.....	18
2.2.3 PROCEDIMENTO 3 – TITULAÇÃO COM ÁCIDO BENZÓICO.....	19
2.3 CATÁLISE HOMOGÉNEA BÁSICA .....	20
2.3.1 REAGENTES .....	20
2.3.2 PROCEDIMENTO.....	20
2.4 CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA .....	21
2.4.1 PROCEDIMENTO.....	21
2.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL .....	22
2.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CÁLCIO LIXIVIADO .....	22

2.6.1	PROCEDIMENTO.....	23
2.7	REMOÇÃO DE CÁLCIO .....	23
2.7.1	PROCEDIMENTO.....	23
3	RESULTADOS.....	24
3.1	CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: FORÇA BÁSICA E CENTROS ACTIVOS .....	24
3.1.1	PROCEDIMENTO 1 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM CICLOHEXANO.....	24
3.1.2	PROCEDIMENTO 2 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM METANOL.....	25
3.1.3	PROCEDIMENTO 3 – TITULAÇÃO COM ÁCIDO BENZÓICO.....	26
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: ÓLEO USADO .....	31
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HOMOGÉNEA BÁSICA.....	31
3.4	BODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA.....	32
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA .....	36
3.5.1	DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CÁLCIO .....	40
3.5.2	REMOÇÃO DE CÁLCIO .....	41
4	CONCLUSÕES .....	43
5	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	46
6	BIBLIOGRAFIA .....	47
7	ANEXOS .....	I
A.	REACTOR PARR 5100 .....	I
B.	ENSAIOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA.....	II
A.	CATÁLISE HOMOGÉNEA .....	III
B.	ENSAIO CAO – N <sub>2</sub> ACTIVADO .....	IV
C.	ENSAIO CACO <sub>3</sub> ACTIVADO.....	X
D.	ENSAIO CAO – N <sub>2</sub> NÃO ACTIVADO .....	XIII
E.	ENSAIO CACO <sub>3</sub> NÃO ACTIVADO .....	XV
C.	DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE .....	XVII
D.	DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ .....	XX
E.	CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÓMICA .....	XXI
A.	DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CÁLCIO .....	XXI
B.	REMOÇÃO DE CÁLCIO .....	XXII

## ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1 - Exemplo de uma amostra de Biodiesel. ....	1
Figura 1.2 - Esquema simplificado da produção de Biodiesel.....	2
Figura 1.3 – Reacção de transesterificação dos óleos vegetais. ....	3
Figura 1.4 – Óleos vegetais com diversas origens. ....	6
Figura 1.5 - Estrutura molecular do Metanol.....	7
Figura 1.6 - Variação da percentagem de FAME para diferentes catalisadores à base de cálcio na transesterificação de óleo de soja com metanol. Adaptado de Kouzu et al <sup>[13]</sup> . ....	12
Figura 3.1 - Gráfico da variação da percentagem de FAME's para os diferentes catalisadores, tempos de reacção e activação do catalisador e comparação com a catálise homogénea. ....	38
Figura 3.2 – Variação da concentração de Cálcio lixiviado para os diferentes catalisadores com o tempo de reacção do biodiesel. ....	40
Figura 3.3 – Variação da percentagem de remoção de Cálcio para as diferentes amostras. ....	42
Figura 7.1– Reactor PARR 5100. ....	I
Figura 7.2 – Cromatogramas do ensaio em catálise homogénea. ....	III
Figura 7.3 – Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 2 horas de reacção. ....	IV
Figura 7.4 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 4 horas de reacção. ....	V
Figura 7.5 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 5 horas de reacção. ....	VI
Figura 7.6 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 6 horas de reacção. ....	VII
Figura 7.7 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 7 horas de reacção. ....	VIII
Figura 7.8 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 8,5 horas de reacção. ....	IX
Figura 7.9 - Cromatogramas do ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 2 horas de reacção. ....	X
Figura 7.10 - Cromatogramas do ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 4 horas de reacção. ....	XI
Figura 7.11 - Cromatogramas do ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 8,5 horas de reacção. ....	XII
Figura 7.12 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> e 2 horas de reacção. ....	XIII
Figura 7.13 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N <sub>2</sub> e 4 horas de reacção. ....	XIV
Figura 7.14 - Cromatogramas do ensaio com CaCO <sub>3</sub> e 2 horas de reacção. ....	XV
Figura 7.15 - Cromatogramas do ensaio com CaCO <sub>3</sub> e 4 horas de reacção. ....	XVI
Figura 7.16 – Curva de calibração para os padrões de Cálcio. ....	XXI

Figura 7.17 - Curva de calibração para os padrões de Cálcio. ....XXII

## ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 1.1 - Eficiência da descalcificação dos diferentes agentes no biodiesel. Adaptado de Granados et al <sup>[15]</sup> .....	14
Tabela 2.1 – Variação de parâmetros dos ensaios realizados.....	21
Tabela 2.2 – Normas e valores de referência da caracterização do biodiesel, segundo a norma EN 14214. ....	22
Tabela 2.3 – Dosagem de agente complexante requerido para a remoção de cálcio no biodiesel.....	23
Tabela 3.1 – Resultados obtidos com o Procedimento 1.....	24
Tabela 3.2 - Resultados obtidos com o Procedimento 2.....	25
Tabela 3.3 - Resultados obtidos com o Procedimento 2, utilizando outros indicadores. ....	25
Tabela 3.4 – Pontos de viragem e respectivas colorações para os indicadores utilizados. <sup>[19]</sup> .....	26
Tabela 3.5 - Resultados obtidos com o Procedimento 3, com uma solução de Ácido benzóico 0,01M.....	26
Tabela 3.6 - Resultados obtidos com o Procedimento 3 e com solução de Ácido Benzóico 0,001M.....	27
Tabela 3.7 – Determinação da concentração de sítios básicos nos diferentes catalisadores. ....	28
Tabela 3.8 – Concentração dos centros básicos nos diferentes catalisadores. ....	29
Tabela 3.9 – Características do óleo utilizado na realização dos ensaios. ....	31
Tabela 3.10 – Caracterização do Biodiesel produzido por Catálise Homogénea Básica. ....	32
Tabela 3.11 – Resultados, observações e conclusões dos ensaios realizados para a produção de biodiesel por catálise heterogénea básica. ....	33
Tabela 3.12 – Condições operatórias para os ensaios realizados com activação de metanol. ....	35
Tabela 3.13 – Caracterização do biodiesel produzido por catálise heterogénea básica. ....	36
Tabela 3.14 – Determinação da lixiviação do cálcio nas várias amostras de biodiesel. ....	40
Tabela 3.15 – Percentagem de remoção de Cálcio para as diferentes amostras activadas utilizando como agentes complexantes: Ácido oxálico e Ácido cítrico. Valores do Índice de acidez e viscosidade das amostras após remoção de Cálcio. ....	41
Tabela 7.1 – Injecções e resultados obtidos para o ensaio em catálise homogénea.....	III

Tabela 7.2 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 2 horas de reacção. ....	IV
Tabela 7.3 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 4 horas de reacção. ....	V
Tabela 7.4 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 5 horas de reacção. ....	VI
Tabela 7.5 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 6 horas de reacção. ....	VII
Tabela 7.6 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 7 horas de reacção. ....	VIII
Tabela 7.7 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> activado e 8,5 horas de reacção. ....	IX
Tabela 7.8 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 2 horas de reacção. ....	X
Tabela 7.9 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 4 horas de reacção. ....	XI
Tabela 7.10 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO <sub>3</sub> activado e 8,5 horas de reacção. ....	XII
Tabela 7.11 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> e 2 horas de reacção. ....	XIII
Tabela 7.12 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N <sub>2</sub> e 4 horas de reacção. ....	XIV
Tabela 7.13 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO <sub>3</sub> e 2 horas de reacção. ....	XV
Tabela 7.14 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO <sub>3</sub> e 4 horas de reacção. ....	XVI
Tabela 7.15 – Determinação da viscosidade das amostras utilizando um capilar de Cannon-Fenske 100, com numa constante k=0,01654. ....	XVII
Tabela 7.16 – Determinação da viscosidade das amostras utilizando um capilar de Cannon-Fenske 200, com uma constante k=0,1. ....	XVII
Tabela 7.17 – Determinação da viscosidade das amostras por média aritmética dos valores obtidos para os capilares Cannon- Fenske 100 e 200. ....	XVIII
Tabela 7.18 – Determinação da viscosidade das amostras após remoção de cálcio por utilizando um capilar Cannon- Fenske 100, com constante k=0,01654. ....	XVIII
Tabela 7.19 – Determinação da viscosidade das amostras após remoção de cálcio por utilizando um capilar Cannon- Fenske 200, com constante k=0,1. ....	XIX

Tabela 7.20 – Determinação da viscosidade das amostras após remoção do cálcio por média aritmética dos valores obtidos para os capilares Cannon- Fenske 100 e 200. ....	XIX
Tabela 7.21 – Determinação do índice de acidez das amostras.....	XX
Tabela 7.22 – Determinação do índice de acidez das amostras após remoção do cálcio....	XX
Tabela 7.23 – Valores para a construção da curva de calibração a partir de soluções padrão de Cálcio. ....	XXI
Tabela 7.24 – Valores de absorvância obtidos para as amostras e respectiva concentração de Cálcio. ....	XXI
Tabela 7.25 - Valores para a construção da curva de calibração a partir de soluções padrão de Cálcio. ....	XXII
Tabela 7.26 - Valores de absorvância obtidos para as amostras e respectiva concentração de Cálcio. ....	XXII

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 BIODIESEL

Biodiesel é o termo utilizado para definir um combustível produzido a partir de óleos de origem animal ou vegetal (virgens ou usados) e gorduras, através de uma reacção de transesterificação na presença de um catalisador e de um álcool.

O biodiesel é considerado como sendo uma forma de energia renovável, uma vez que é produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis, sendo capaz de substituir o diesel derivado do petróleo.



**Figura 1.1** - Exemplo de uma amostra de Biodiesel.

Quimicamente, o biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos gordos derivados de lípidos de ocorrência natural e que pode ser produzido, juntamente com a glicerina, através da reacção catalítica de transesterificação de triacilgliceróis (ou triglicérides) com álcoois, geralmente de cadeia curta, tais como metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido, básico ou enzimático. <sup>[1]</sup>

A composição do biocombustível, permite-lhe características especialmente vantajosas relativamente ao diesel, tais como:

- Possuir menor risco de fuga (vazamento);
- Apresentar uma maior tendência a sofrer combustão completa;
- Utilização aplicável em motores convencionais com pequenas alterações;
- Dispensar um armazenamento especial;
- Biodegradabilidade;
- Contribuir para a redução do efeito de estufa;
- Utilização no estado puro ou em mistura com diesel de petróleo;
- Possuir uma maior capacidade lubrificante, aumentando assim a vida útil do motor;
- Apresentar uma maior segurança no transporte;
- Acarretar menor dependência na importação do petróleo bruto e dos seus derivados.

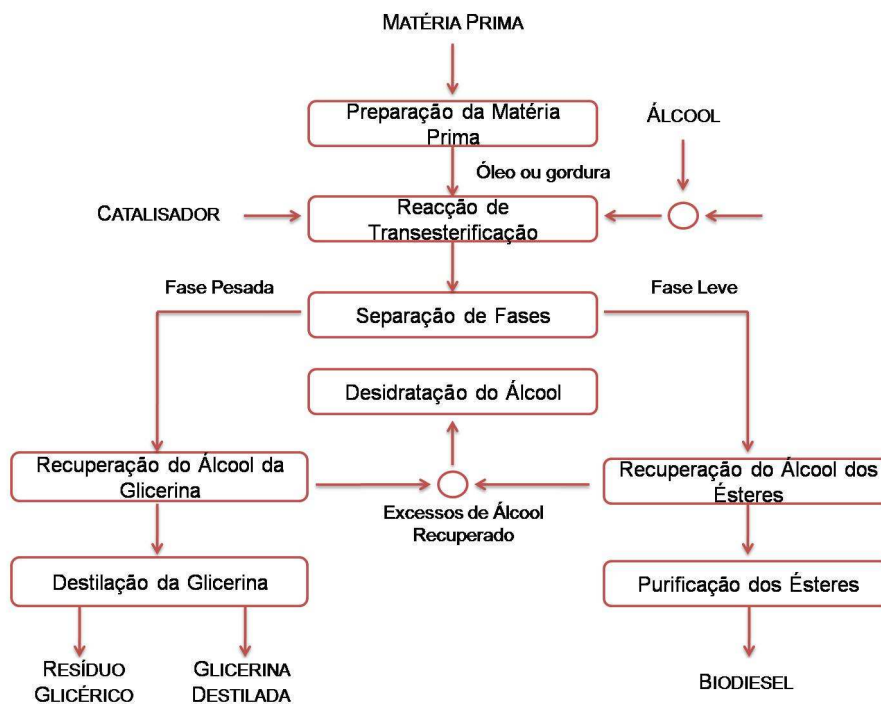
No entanto, este combustível renovável e ecológico possui também algumas desvantagens, como:

- Aumentar a emissão de  $\text{NO}_x$ ;
- Apresentar uma maior solubilidade em água;
- Provocar um desgaste maior nos motores devido à possibilidade de vestígios de álcool e glicerina;
- Dissolve componentes elastómeros (borracha e derivados);
- Formar uma maior quantidade de depósitos de resíduos na câmara de combustão.

Quando comparado com os produtos derivados do petróleo, o biodiesel tem como vantagem a menor emissão de dióxido de carbono para a atmosfera.

Por outro lado, e segundo estudos efectuados recentemente, o biodiesel poderá apresentar maiores taxas de emissão de derivados compostos de  $\text{NO}_x$ . A emissão destes compostos poderá dever-se à existência de azoto nos produtos de funcionamento e desempenho dos motores (não adaptados a este tipo de combustível) ou ainda das condições reaccionais. [2]

De um modo geral e simplista o processo de produção do biodiesel pode ser representado pelo esquema da figura 1.2:

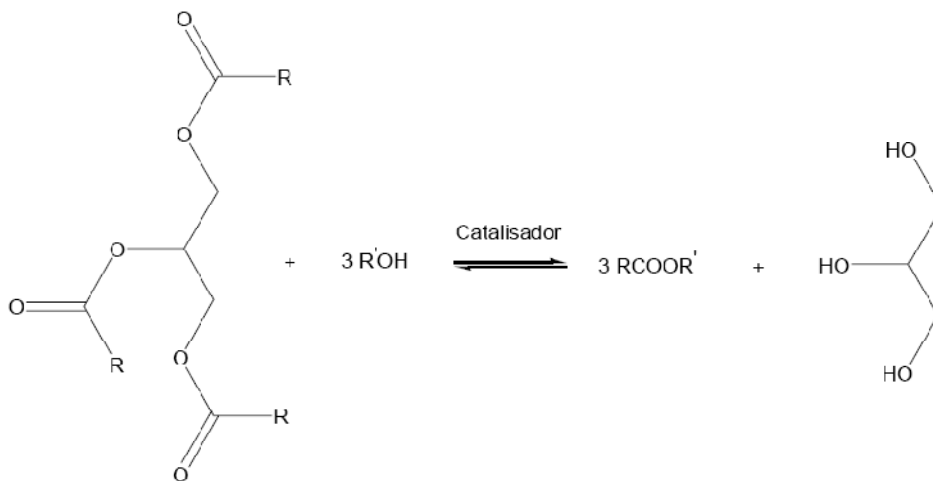


**Figura 1.2** - Esquema simplificado da produção de Biodiesel.

## 1.2 REACÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

Actualmente, a transesterificação é o processo mais utilizado e comercialmente mais viável, para a produção de biodiesel.

Neste processo, o álcool reage com o óleo na presença de um catalisador, formando como produto desejado o biodiesel e ainda como produto secundário a glicerina (um líquido incolor de alta viscosidade e alto ponto de ebulição, o qual encontra amplo espectro de aplicações). A reacção pode ser sucintamente traduzida pelo esquema da figura 1.3:



**Figura 1.3** – Reacção de transesterificação dos óleos vegetais.

O álcool é adicionado em excesso para promover o aumento do rendimento dos ésteres, ou seja, deslocar a reacção para a formação de produtos. A reactividade desse processo depende das características do óleo.<sup>[2]</sup>

A reacção de transesterificação é um processo reversível, no qual o equilíbrio depende da reactividade (disponibilidade do grupo álcool) e da relação molar entre os reagentes.

A velocidade da reacção diminui seguindo a ordem: metanol > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário, sendo o metanol o álcool primário mais simples (de menor cadeia), logo mais reactivo. Assim, as esterificações utilizando álcoois terciários são mais lentas.<sup>[3]</sup>

A reacção de transesterificação pode ocorrer por via catalítica homogénea ou heterogénea, ácida ou básica.

### 1.3 CATÁLISE HOMOGÉNEA

Na catálise homogénea, o catalisador permanece dissolvido no meio reaccional, devendo ser removido após a síntese. Os catalisadores mais usados em fase homogénea são os catalisadores básicos ou alcalinos, devido à maior velocidade que conferem à reacção e maiores rendimentos, não exigindo elevadas pressões, temperaturas (25°C a 70°C aproximadamente), razões álcool/óleo e tempos reaccionais.

A catálise homogénea básica possui algumas desvantagens, como:

- Impossibilidade de recuperação e reutilização do catalisador;
- Formação de sabões no processo de produção do biodiesel, levando a uma diminuição do rendimento da reacção;
- Diminuição do grau de pureza da glicerina;
- Aumento dos custos de produção devido à necessidade de separação dos diferentes produtos da reacção;
- Utilização de elevadas quantidades de água para proceder à lavagem dos produtos da reacção. <sup>[4]</sup>

A catálise homogénea ácida, por outro lado, permite a utilização de óleos residuais não neutralizados, não havendo, também, a necessidade de existir um meio reaccional isento de água. No entanto, torna-se um processo desvantajoso na medida em que são exigidas elevadas temperaturas reaccionais, apresenta uma baixa conversão e uma acentuada acidez residual do catalisador no produto final. <sup>[5]</sup>

## 1.4 CATÁLISE HETEROGÉNEA

No sentido de minimizar os problemas associados à catálise homogénea, têm sido propostos sistemas catalíticos heterogéneos, com o intuito de aumentar o rendimento da reacção de transesterificação e de diminuir os custos de produção do biodiesel.

Na catálise heterogénea o catalisador não se dissolve nos reagentes durante a reacção, ficando sob a forma sólida. Desta forma, a separação e recuperação do catalisador e dos produtos reaccionais, como a glicerina, é facilitada, diminuindo assim os custos associados, sendo também possível a reutilização do catalisador, diminuindo, de um modo geral, os custos de produção do biodiesel e ainda viabilizando a produção do biocombustível por meio de um processo contínuo com reactores de leito fixo. <sup>[4]</sup>

A utilização de catalisadores heterogéneos não leva à produção de sabões, via neutralização dos ácidos gordos livres ou saponificação de triacilglicéridos, excepto em casos onde o catalisador sofre lixiviação.

O desempenho dos catalisadores heterogéneos não se sobrepõe aos catalisadores homogéneos alcalinos, uma vez que as reacções utilizando catalisadores heterogéneos necessitam de maiores temperaturas e tempos reaccionais.

Os catalisadores heterogéneos ácidos, promovem, maioritariamente, reacções de alcoólise de triglicérideos e de esterificação dos ácidos gordos livres em simultâneo, apresentam-se como substitutos promissores dos catalisadores homogéneos básicos. <sup>[5]</sup>

Para a realização deste trabalho foram escolhidos catalisadores heterogéneos básicos. A escolha foi tomada após uma extensiva recolha e análise de informação respeitante a catalisadores.

O ião cálcio é o denominador comum nos catalisadores heterogéneos básicos escolhidos devido a características como:

- Matéria-prima barata e abundante;
- Bons resultados na reacção de transesterificação;
- Facilidade de preparação;
- Fácil recuperação;
- Possibilidade de reutilização;
- Baixa solubilidade.

## 1.5 MATÉRIA-PRIMA: ÓLEOS

Os óleos vegetais, podendo ter diversas origens, são constituídos principalmente por triglicerídeos, que através de hidrólise ácida geram moléculas de glicerol e de ácidos gordos numa proporção de 1:3.

Nos ácidos gordos, predominam as cadeias lineares, saturadas ou não saturadas, com número par de átomos, que variam entre 4 e 24 carbonos. Os compostos saturados não apresentam ligações duplas, enquanto que os insaturados podem possuir um variado número de ligações duplas, dependendo da fonte de matéria-prima. É de salientar que os ácidos gordos livres presentes nestes óleos lhes conferem a sua acidez.

Grupos como: fosfolipídios, ceras e substâncias que conferem aos óleos cor, odor e sabor, também se encontram presentes nos mesmos, assim como substâncias consideradas perigosas quando em elevadas quantidades, como metais pesados.

Os óleos vegetais usados, sob o ponto de vista químico, apresentam uma composição semelhante aos virgens. No entanto, parte dos triglicerídeos sofrem transformações durante os repetitivos aquecimentos do processo, produzindo hidróxi-ceto-aldeído, aldeídos, cetonas, epóxi-ácidos, óxi-polímeros entre outros, sem que se observe queda significativa na produtividade.<sup>[2]</sup>

Para o desenvolvimento deste trabalho, foi escolhido como matéria-prima óleo alimentar usado. Sendo um desperdício da sociedade sem qualquer utilidade adicional, altamente contaminante e poluidor das águas, o óleo alimentar usado aparece como sendo uma matéria-prima barata, com o benefício da reciclagem, sendo ainda uma boa forma de escoamento deste produto por parte dos seus consumidores sem custos acrescidos. Assim, encontra-se também uma alternativa e uma resolução para a polémica mundial da utilização de bem essenciais alimentares (como o milho, a soja, a cana de açúcar, entre outros) e a exploração de campos agrícolas para a produção de plantas oleaginosas.

Antes da sua utilização para a transesterificação o óleo usado deve ser filtrado, removendo-se todas as partículas sólidas existentes provenientes da fritura dos alimentos sólidos.



Figura 1.4 – Óleos vegetais com diversas origens.

## 1.6 ÁLCOIS

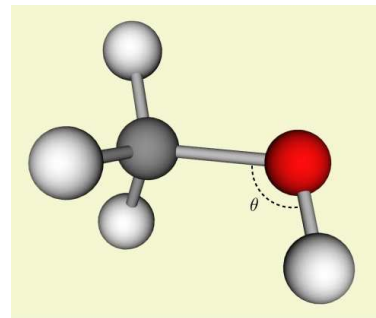
Por uma questão económica, de polaridade, eficiência e rapidez na reacção, apenas devem ser usados álcoois simples na reacção de transesterificação.

A polaridade dos álcoois simples auxilia na separação dos ésteres da glicerina e de outras impurezas, sendo os álcoois mais utilizados o metanol e o etanol. O metanol apresenta maior polaridade e a vantagem de reter um teor de água menor que o álcool etílico, sendo preferencialmente utilizado para a reacção.

O etanol, do ponto de vista ambiental, possui a vantagem de ser produzido a partir de uma fonte renovável e não tóxica. Contudo o etanol utilizado deve ser anidro, uma vez que a ausência de água diminui a possibilidade de ocorrer hidrólise dos ésteres, aumentando o rendimento da reacção. <sup>[2]</sup>

Por estes motivos, para este trabalho, o álcool escolhido foi o metanol, cuja estrutura molecular se encontra representada na figura 1.5. A utilização deste álcool tem como vantagens:

- O consumo no processo de transesterificação é cerca de 45% menor que do etanol anidro;
- É mais barato, relativamente ao etanol;
- Apresenta uma maior reactividade;
- Para uma mesma taxa de conversão e nas mesmas condições operatórias, o tempo de reacção é menos de metade do tempo relativamente ao etanol.



**Figura 1.5** - Estrutura molecular do Metanol.

No entanto, a utilização deste álcool também apresenta algumas desvantagens:

- É um produto de origem fóssil apesar de também poder ser produzido a partir de biomassa;
- Apresenta elevada toxicidade;
- É extremamente volátil e inflamável.

## 1.7 CATALISADORES

Os catalisadores escolhidos para a realização deste trabalho são de carácter básico, tendo como denominador comum o constituinte principal cálcio, sendo os compostos utilizados: Óxido de cálcio e Carbonato de cálcio.

Estes catalisadores caracterizam-se pela sua elevada rapidez de reacção, elevada eficácia e fácil recuperação, podendo ser reutilizados num determinado número de ciclos sem que tal influencie a sua conversão.

Quando comparados com os catalisadores ácidos, estes catalisadores têm a vantagem de não baixarem o seu rendimento quando em presença de água, no entanto a sua desvantagem prende-se com o aparecimento de produtos indesejados como o sabão.

As decisões tomadas para a escolha dos catalisadores tiveram como base artigos publicados referentes aos estudos da catálise heterogénea básica e sobre os catalisadores em causa.

## 1.8 CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA COM ÓXIDO DE CÁLCIO - ESTADO DA ARTE

Nesta secção será feita uma revisão bibliográfica dos trabalhos publicados recentemente, na qual foram baseadas muitas das decisões tomadas, bem como o caminho percorrido no decorrer desta investigação.

Os catalisadores heterogéneos básicos têm muitas vantagens: são não corrosivos, benignos para o ambiente e não apresentam problemas significativos no momento de eliminação. Por outro lado, estes catalisadores são facilmente separados dos produtos líquidos e podem ser projectados de modo a possuírem uma maior actividade, selectividade e tempo de vida.

Até à actualidade têm sido estudados vários tipos de catalisadores heterogéneos para a transesterificação de óleo vegetal, como óxidos metálico-alcálico terrosos e vários compostos de metais alcalinos suportados em alumina ou zeolitos. No entanto, para a maioria dos catalisadores alcalinos suportados, os elementos activos são facilmente desactivados pelo metanol e possuem um tempo de vida pequeno e limitado enquanto catalisador.

O óxido de cálcio possui sítios/centros activos com força básica superior a  $H = 26,5$  [6] e tem sido estudado como sendo um catalisador sólido fortemente básico por vários investigadores.

A produção de biodiesel utilizando o CaO como catalisador sólido básico tem imensas vantagens, como elevada actividade, condições operacionais moderadas, tempo de vida do catalisador longo, baixo custo do catalisador, entre outras. Reddy [7] produziu biodiesel a partir de Óxidos de cálcio nanocristalizados à temperatura ambiente. No entanto a velocidade da reacção mostrou-se lenta e requereu entre 6 a 12h para obter a conversão mais elevada com o catalisador mais activo. Reddy também verificou a desactivação do catalisador após oito ciclos com óleo de soja e após três ciclos com gordura de galinha. Zhu [8] obteve uma conversão de 93% com óleo de *Jatropha curcas* utilizando o CaO como catalisador. É no entanto necessário tratar previamente o catalisador com uma solução de Carbonato de amónia e posteriormente calciná-lo a uma temperatura elevada.

Zhang et al, [9] descobriram que a água provoca um aumento significativo na actividade e selectividade do álcool diacetona utilizando o Óxido de magnésio como catalisador sólido básico. Eles propuseram que a base HO é um sítio/centro activo para a adição de aldol de acetona. Kusdiana e Saka [10] propuseram que a água poderá actuar como um forte catalisador, que com apenas metanol, e que a presença de uma pequena quantidade de água poderá potencializar a formação de metil esterés na reacção de transesterificação com metanol supercrítico. Com este trabalho, determinou-se que a actividade catalítica do CaO na transesterificação do óleo de soja em biodiesel foi aumentada com a adição de uma pequena quantidade de água ao metanol. Por outro lado, propôs-se um mecanismo da reacção de transesterificação na presença de água no metanol, e posteriormente investigou-se os efeitos das condições da reacção e do tempo de vida do catalisador.

Embora o tempo de reacção seja relativamente mais longo que no caso da catálise homogénea, o tempo dispendido na recuperação e neutralização dos produtos, como por exemplo a neutralização, lavagem e secagem, é menor. Se o catalisador puder ser utilizado comercialmente, a filtração é uma via possível para a reciclagem do catalisador e diminuição dos custos. Como um catalisador heterogéneo sólido básico, o CaO tem um tempo de vida elevado e uma estabilidade melhor quando comparado com os actuais catalisadores homogéneos. [11]

Zhu et al [8] desenvolveram um processo de produção de biodiesel a partir de óleo de *Jatropha curcas* (purgueira ou pinhão manso) utilizando um catalisador heterogéneo básico sólido, Óxido de cálcio. Os resultados mostraram que a força básica do óxido de cálcio era superior a 26,5 após imersão numa solução de carbonato de amónio seguida de calcinação.

Foram optimizadas as condições de reacção para a transesterificação do óleo de *Jatropha curcas* (JCO). Nas condições óptimas de temperatura de calcinação do catalisador de 900°C, temperatura de reacção de 70°C, tempo de reacção de 2,5h, dosagem do catalisador de 1,5% e uma razão molar óleo/metanol de 9:1, a conversão de óleo obtida foi de 93%.

Foi ainda investigada a utilização de agentes descalcificantes para a eliminação de cálcio lixiviado para o biodiesel durante a reacção, tendo o Ácido cítrico apresentado um bom desempenho. As propriedades do biodiesel purificado analisadas encontraram-se dentro dos limites para as normas de referência.

De modo a criar na superfície do óxido de cálcio centros de carácter básico forte, a água e o dióxido de carbono adsorvidos devem ser removidos. Ao mesmo tempo, o  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  deverão estar numa determinada disposição espacial na superfície do Óxido de cálcio. Após calcinação a 850°C, a actividade do catalisador na transesterificação de JCO aumenta, indo os resultados de encontro a informações previamente recolhidas. O Carbonato de cálcio, presente no óxido de cálcio usado, quando decomposto a 850°C origina Óxido de cálcio que apresenta vários defeitos na estrutura cristalina. Os defeitos favorecem a formação de Metilóxido de cálcio, que é um intermediário de superfície na reacção de transesterificação.

Para uma temperatura de calcinação acima de 900°C, a actividade catalítica diminui gradualmente. As isotérmicas de adsorção de azoto mostram que a área específica do catalisador não varia significativamente com a temperatura de calcinação, isto é, a diminuição da actividade catalítica não resulta de uma diminuição na área superficial, mas de uma transformação estrutural do cristal, que se tornou mais compacto como aumento da temperatura de calcinação. Por outro lado, a disposição de iões  $\text{Ca}^{2+}$  e  $\text{O}^{2-}$  na superfície do Óxido de cálcio mudou, variando assim a quantidade e a força dos locais/centros básicos, e assim sendo a actividade catalítica. [8]

Kawashima *et al* [12], num trabalho publicado em 2009, estudaram a aceleração da actividade catalítica do Óxido de cálcio (CaO) tendo em vista a sua aplicação na produção de biodiesel por transesterificação de óleo vegetal com metanol.

O catalisador foi activado através de um pré-tratamento com metanol, tendo sido utilizado posteriormente na reacção de transesterificação. As condições de activação e reacção foram optimizadas: Assim, para a reacção utilizaram-se 0,1g de CaO, 3,9g de metanol e 15g de óleo de colza e um tempo de reacção de 3h a 60°C. A activação foi

efectuada durante 1,5h à temperatura ambiente. Nestas condições, obteve-se um rendimento de aproximadamente 90%.

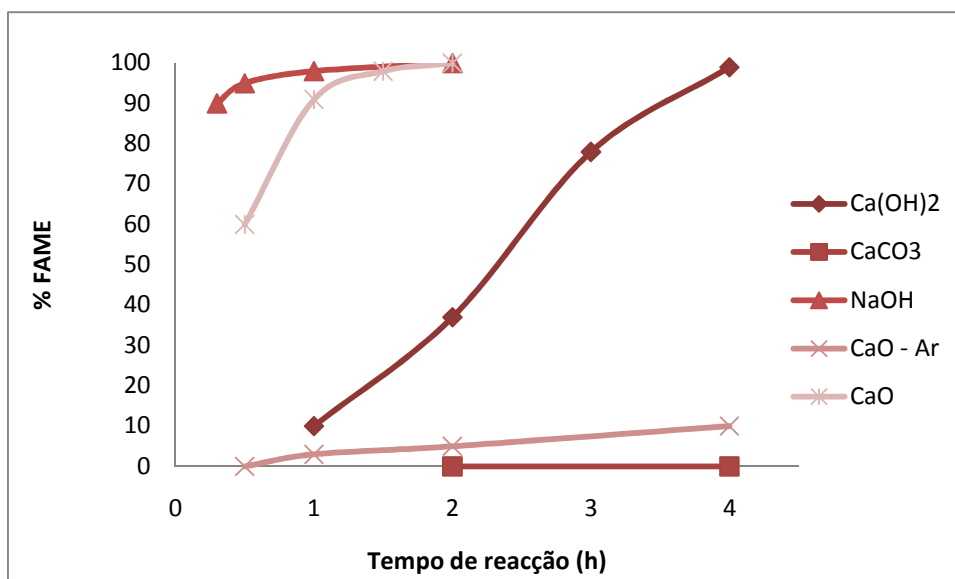
Foi também proposto o seguinte mecanismo de activação: o pré-tratamento com metanol converte uma pequena quantidade do óxido de cálcio em  $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ , que actua como um reagente que inicia a reacção de transesterificação, produzindo como produto secundário a glicerina. Subsequentemente é formado um complexo de cálcio e glicerina, devido à reacção entre ambos, que funciona como catalisador principal e acelera a reacção de transesterificação.<sup>[12]</sup>

Num trabalho publicado em 2008, Kouzu *et al*<sup>[13]</sup> estudaram compostos de cálcio ( $\text{CaO}$ ,  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  e  $\text{CaCO}_3$ ) como catalisadores sólidos básicos para a transesterificação de óleo de soja com refluxo de metanol. O Óxido de cálcio usado foi obtido após calcinação de Carbonato de cálcio a  $900^\circ\text{C}$  durante 1,5horas em fluxo de Hélio.

A transesterificação foi realizada com refluxo de metanol e em fluxo de Azoto, num frasco de 500mL, tendo-se introduzido 100mL de óleo vegetal, 50mL de metanol e 14mmol de catalisador, o que corresponde a 0,78g de  $\text{CaO}$ , tendo-se mantido o refluxo durante 2 a 4h, com o frasco numa manta eléctrica com agitação constante.

Os principais resultados obtidos neste trabalho apresentam-se na figura 1.6 e indicam que a actividade catalítica segue a sequência  $\text{CaO} > \text{Ca}(\text{HO})_2 \gg \text{CaCO}_3$ . O rendimento em FAME (Fatty Acids Methyl Esters ou Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos) atingiu os 93% para um tempo de reacção de 1h com  $\text{CaO}$ , mas com a utilização de  $\text{Ca}(\text{HO})_2$  foram necessárias cerca de 3,5h para atingir o mesmo rendimento. O  $\text{CaCO}_3$  mostrou-se ineficaz na catálise da transesterificação, uma vez que não se detectaram FAME nos produtos. Nas mesmas condições, o Hidróxido de sódio, catalisador homogéneo básico, originou a conversão total do óleo em FAME.

A sequência da actividade catalítica encontra-se de acordo com as propriedades básicas dos catalisadores. Os dados experimentais obtidos usando  $\text{CaO}$  calcinado em ar ( $\text{Ca} - \text{Ar}$ ), forneceram indicações importantes relativamente à desactivação do óxido de cálcio quando exposto ao ar. Na presença de  $\text{CaO} - \text{Ar}$ , o rendimento em FAME situou-se abaixo de 10% mesmo após 4h de reacção. Também se verificou que as propriedades básicas são seriamente deterioradas com a exposição ao ar. Os sítios/centros básicos adsorvem  $\text{CO}_2$  ou humidade presentes na atmosfera. Possivelmente, a elevada adsorção de  $\text{CO}_2$  é o factor responsável pela desactivação. Se a desactivação se devesse à humidade, o rendimento do  $\text{Ca} - \text{Ar}$  seria semelhante ao obtido com  $\text{Ca}(\text{HO})_2$ , o que não se verificou.



**Figura 1.6** - Variação da percentagem de FAME para diferentes catalisadores à base de cálcio na transesterificação de óleo de soja com metanol. Adaptado de Kouzu et al <sup>[13]</sup>.

Na sequência destes resultados, o CaO foi utilizado para testes posteriores de transesterificação de óleo alimentar usado (WCO) com um índice de acidez de 5,1 mg KHO/g. O rendimento obtido foi superior a 99% para um tempo de reacção de 2 horas, mas parte do catalisador foi transformado em sabões através da reacção dos ácidos gordos livres existentes no WCO na fase inicial do processo.

Devido à reacção de neutralização do catalisador, a concentração de Cálcio nos FAME aumentou de 187ppm (obtidos com óleo de soja) para 3065ppm. Ao pré-tratar o WCO com refluxo de metanol na presença de uma resina catiónica, consegue-se esterificar os ácidos gordos livres em FAME. A transesterificação do WCO obtido através deste processo, resultou na produção de FAME com 565ppm de cálcio, com um Índice de acidez de 0,3 mg KHO/g.

Num trabalho de 2009, Kouzu <sup>[14]</sup> afirma que a utilização do óxido de cálcio como catalisador heterogéneo para a produção de biodiesel tem-se mostrado muito eficaz, mas verifica-se que parte do catalisador sólido se solubiliza na mistura reaccional, transferindo-se assim para os produtos. A lixiviação do cálcio durante a reacção de transesterificação heterogénea do óleo de soja com refluxo de metanol foi assim estudada por estes autores.

Utilizando o óxido de cálcio como catalisador na reacção, a concentração de cálcio no óleo produzido e no glicerol foi de 139 e 4602 ppm respectivamente. Estes dados indicam que cerca de 10,5% do peso do catalisador empregue passou para a fase líquida. Como se considera que o óxido de cálcio se transforma em gliceróxido de cálcio no início da reacção,

parte das substâncias solúveis derivam deste composto. Por outro lado, quando se usa o gliceróxido de cálcio na reacção, a percentagem de material solubilizado foi de apenas 4%. Neste caso, a substância solúvel não catalisou a reacção de conversão do óleo de soja em ésteres metílicos. A remoção da substância solúvel foi também testada, utilizando uma resina catiónica com o objectivo de purificar o óleo.

Segundo Granados et. al, <sup>[15]</sup> a determinação da quantidade de Óxido de cálcio lixiviada pela dissolução do sólido no meio reactivo é relevante, por vários factores. Primeiro, as espécies lixiviadas apresentam actividade catalítica homogénea cuja contribuição pode ser comparada com a actividade dos centros activos na superfície do catalisador (contribuição heterogénea). Segundo, a presença do ião cálcio na fase alcoólica e na fase éster tem implicações no consumo de água, especialmente na remoção da mesma no biodiesel. A concentração de cálcio no biodiesel é limitada por regulamentos restritos. Finalmente, o grau de lixiviação afecta directamente o número de reutilizações do catalisador, quando opera em descontínuo, ou o tempo de operação, no caso de um processo contínuo.

Para estimar a contribuição homogénea das espécies lixiviadas, é necessário determinar a quantidade de Óxido de cálcio dissolvido na mistura reaccional. Esta quantificação não é facilmente realizada. As técnicas de separação convencionais, como filtração e centrifugação, não são adequadas uma vez que, geralmente, são realizadas sob condições de operação ambientais. Por outro lado, é necessária a recolha de informação a temperaturas mais elevadas, uma vez que a metanólise ocorre a temperaturas entre 60 e 80°C, o que complica o procedimento experimental para a determinação do Óxido de cálcio lixiviado. Deve ser evitado e prevenido o contacto das amostras com o ar de modo a prevenir a ocorrência de reacções entre o cálcio e o CO<sub>2</sub> atmosférico originando CaCO<sub>3</sub> que é um composto insolúvel. Finalmente, a filtração é normalmente realizada a vácuo e a evaporação do metanol pode levar a uma quantificação por excesso das espécies lixiviada.

A descalcificação do biodiesel torna-se num etapa determinante na produção do biodiesel uma vez que a presença de cálcio influencia negativamente as suas características e diminuindo por consequência a sua qualidade. Zhu et. al <sup>[8]</sup> após uma série de experiências apresentou soluções para este problema.

Para o processo de descalcificação adiciona-se o agente complexante a 20 mL de biodiesel, a mistura é deixada com agitação constante durante 15 minutos. O produto é centrifugado, obtendo-se um líquido límpido e purificado, livre de catalisador.

A performance dos agentes complexantes foi avaliada através da avaliação da variação da concentração dos iões cálcio no biodiesel antes e depois da descalcificação. A razão de descalcificação do biodiesel é calculada a partir da relação:

$$\text{Razão de descalcificação} = \frac{1 - \text{Quantidade de cálcio após descalcificação}}{\text{Quantidade de cálcio lixiviado}} \times 100$$

Quando um catalisador básico é utilizado na preparação do biodiesel, alguns dos catiões permanecem nos produtos. Frequentemente, é utilizada uma solução ácida para remover os catiões e outros compostos polares do biodiesel. Ao analisar o efeito do método de lavagem com água, podem ser retiradas algumas conclusões:

1. É necessária uma elevada quantidade de água. Geralmente, a razão óleo/água em volume é de 2:1 a 5:1, o que inevitavelmente produz uma elevada quantidade de água poluída.
2. A operacionalidade do processo de refinação é baixa. Quando a velocidade de agitação é pequena, o efeito de refinação não é tão notório; contrariamente, uma velocidade demasiado elevada pode originar numa emulsão, o que diminui o rendimento do produto.
3. Uma elevada quantidade do produto é perdida. Frequentemente, o rendimento do biodiesel é de 70%. Nestes casos, quando apenas é utilizada água para lavar as impurezas, a razão de descalcificação é de cerca 50% e as características do biodiesel não se encaixam nos padrões de qualidade do mesmo.

Por conseguinte, o método de lavagem com água não é apropriado para o processo, A estratégia de purificação do biodiesel será o emprego de agentes complexantes para remover os iões cálcio. No trabalho citado foram testados três agentes complexantes na descalcificação, sob as mesmas condições operatórias. Os resultados são apresentados na tabela 1.1.

**Tabela 1.1** - Eficiência da descalcificação dos diferentes agentes no biodiesel. Adaptado de Granados et al <sup>[15]</sup>.

Agente descalcificante	Dosagem (g)	Cálcio residual (µg/ml)	Eficiência da descalcificação (%)
Água	10,00	500,00	69,45
Ácido Oxálico	0,0540	93,83	90,65
Ácido Cítrico	0,1153	45,20	95,45
EDTA*	0,1753	193,75	92,31

\* Condições da reacção: n(EDTA) : n(Ca) = 1:1; V(óleo) : V(água) = 10:1; temperatura da reacção 45°C, tempo de reacção 20 minutos.

O método de lavagem com água apenas consegue remover metade dos iões de cálcio existentes no biodiesel e o rendimento de biodiesel puro é baixo. Por outro lado, o método utilizando agentes complexantes apresenta elevadas eficiências de descalcificação e de rendimento de biodiesel purificado.

No decorrer das experiências, foi observado que quanto maior for a quantidade de água utilizada, menor será o rendimento do biodiesel purificado. A razão molar do agente complexante teve uma elevada importância na remoção de iões de cálcio e por conseguinte na eficiência da descalcificação. Para uma razão de 1:1, a eficiência da descalcificação do Ácido oxálico e do Ácido cítrico foi superior a 90%. Diminuindo a dosagem para metade do agente complexante, ocorreu um decréscimo, na eficiência de descalcificação para metade. No entanto, a eficiência de descalcificação não sofreu mudanças significativas quando se diminuiu a dosagem no método de lavagem com água.

Assim, para elevadas eficiências de descalcificação, a razão de agente complexante para a remoção dos iões cálcio persistentes não deverá ser diminuída, e a quantidade de água deverá diminuir quando são utilizados agentes complexantes *a priori*. Além disso, a lavagem do biodiesel com água pode levar a formação de emulsões, que impedem a separação do biodiesel da mistura.

O Ácido oxálico dissolve facilmente no biodiesel e assim a sua separação da mistura é dificultada, resultando facilmente na formação de uma emulsão após o contacto com água. O Ácido cítrico não dispersa de imediato no biodiesel devido à aglomeração, podendo, no entanto, ser facilmente removido do biodiesel e não leva à formação de uma emulsão em contacto com a água. Resumindo, o Ácido cítrico é um melhor agente complexante.

De entre as propriedades chave do biodiesel purificado que foram determinadas, verificou-se que a viscosidade se apresenta acima do valor indicado pelas normas, pelo que será necessário diminuir este valor.

Uma outra alternativa para a remoção de cálcio é-nos apresentada por Kouzu et al.<sup>[18]</sup> com base na utilização de resinas catiónicas. Os autores utilizaram resinas com características macroporosas, dado que uma remoção eficiente supõe o acesso do óleo ao interior da resina, e de carácter catiónico, para permitir a remoção da substância solúvel por permuta iónica.

Num teste inicial foi comparada uma resina sulfónica com uma resina carboxílica. A resina sulfónica removeu a substância solúvel (remoção de 99% de ião cálcio). Por outro lado, a percentagem de remoção da resina carboxílica não ultrapassou os 50%, sob as mesmas condições de operação. Uma vez que a resina sulfónica é mais ácida que a carboxílica, é desejável uma resina com uma elevada acidez para remover a substância solúvel.

## 2 PARTE EXPERIMENTAL

Nesta secção serão apresentados alguns procedimentos experimentais realizados no decorrer do trabalho laboratorial, tendo como base de fundamento artigos científicos da especialidade e as normas nacionais e internacionais aplicadas.

### 2.1 PREPARAÇÃO DE CATALISADORES

Após a escolha do cálcio como catalisador para a realização de ensaios de produção de biodiesel, procedeu-se a um pré-tratamento das substâncias para eliminar eventuais contaminantes (impurezas e água).

#### 2.1.1 CATALISADOR – CAO-AR

Calcinação de Óxido de cálcio (CaO – 99% Merck) a 900°C durante 1,5h numa mufla, com renovação de ar, seguida de arrefecimento numa estufa a 120°C e de 120°C até à temperatura ambiente num excicador.

#### 2.1.2 CATALISADOR – CAO-N<sub>2</sub>

Calcinação de Óxido de cálcio (CaO - 99% Merck) a 900°C durante 1,5h num forno pirolítico, com uma atmosfera inerte de azoto

O processo de calcinação no forno é dividido em três fases: aquecimento do forno de 20 a 900°C a uma velocidade de 40°C/min, calcinação durante 1,5h e arrefecimento, Durante todas estas fases a atmosfera do forno é mantida inerte, sendo fornecido ao forno um caudal baixo e constante de azoto.

#### 2.1.3 CATALISADOR – CaCO<sub>3</sub>

Calcinação de Carbonato de cálcio (CaCO<sub>3</sub> – 95-99% Merck) a 900°C durante 1,5h num forno pirolítico, com uma atmosfera inerte de azoto.

O processo de calcinação para este catalisador é o mesmo do catalisador CaO–N<sub>2</sub>.

## 2.2 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: FORÇA BÁSICA E NÚMERO DE CENTROS ACTIVOS BÁSICOS

Estes métodos têm como objectivo determinar a força básica dos catalisadores estudados, que será estimada recorrendo à mudança de cor de indicadores seleccionados. A força do catalisador será mais forte do que o indicador mais fraco que exiba mudança de cor, mas mais fraca que o indicador mais forte que não sofre mudança de cor.

O Procedimento 3 permite determinar, de forma aproximada, a quantidade de centros activos básicos existentes na superfície dos catalisadores estudados

### 2.2.1 PROCEDIMENTO 1 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM CICLOHEXANO

#### 2.2.1.1 REAGENTES

- Indicadores sólidos: Fenolftaleína, Amarelo Alizarina, Carmin Indigo;
- Ciclohexano (95% Merck);
- Amostras de catalisadores calcinadas e secas a vácuo.

#### 2.2.1.2 PROCEDIMENTO

Preparar soluções 0,1% peso dos diferentes indicadores em Ciclohexano.

Em matrizes colocar uma pequena quantidade de amostra do catalisador (cerca de 25mg) e acrescentar 20 mL de Ciclohexano.

Colocar os matrizes numa placa com agitação magnética e adicionar algumas gotas da solução de indicador, manter em agitação constante durante 15 minutos e observar, caso ocorra, a mudança de cor. <sup>[16]</sup>

### 2.2.2 PROCEDIMENTO 2 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM METANOL

#### 2.2.2.1 REAGENTES

- Indicadores sólidos: Fenolftaleína, Timolftaleína, Amarelo Alizarina, Magneson I, Carmin Indigo;
- Metanol (95 - 99% Merck);
- Amostras de catalisadores calcinadas e secas a vácuo.

### 2.2.2.2 PROCEDIMENTO

Preparar soluções 0,1% peso dos diferentes indicadores em Metanol.

Em matrizes colocar uma pequena quantidade de amostra do catalisador (cerca de 25mg) e acrescentar 20 mL de Metanol.

Colocar os matrizes numa placa com agitação magnética e adicionar algumas gotas da solução de indicador, manter em agitação constante durante 15 minutos e observar, caso ocorra, a mudança de cor. <sup>[12]</sup>

## 2.2.3 PROCEDIMENTO 3 – TITULAÇÃO COM ÁCIDO BENZÓICO

### 2.2.3.1 REAGENTES

- Indicadores sólidos: Fenolftaleína e Azul de bromotimol;
- Tolueno (95% Merck);
- Solução de Ácido Benzóico em Tolueno 0,01M;
- Amostras de catalisadores calcinadas e secas a vácuo.

### 2.2.3.2 PROCEDIMENTO

Preparar soluções 0,1% peso dos dois indicadores em Tolueno.

Em matrizes pesar cerca de 0,15g de amostra do catalisador e adicionar 2mL das soluções de indicador à solução previamente preparada.

Proceder à titulação com uma solução de Ácido benzóico em Tolueno com uma concentração de 0,01M. <sup>[17]</sup>

## 2.3 CATÁLISE HOMOGÉNEA BÁSICA

### 2.3.1 REAGENTES

- Óleo alimentar usado;
- Metanol (95 – 99% Merck);
- Catalisador (Hidróxido de Sódio (95 – 99% Merck)).

### 2.3.2 PROCEDIMENTO

- Pesar para um frasco 230g de óleo e colocar num banho termostaticado a 65°C com agitação constante;
- Pesar 2,3g de catalisador e dissolver em 60mL de metanol;
- Adicionar o catalisador e o metanol ao óleo e agitar a mistura vigorosamente;
- Colocar novamente o frasco no banho e deixar reagir durante 2,5h a 65°C com agitação constante;
- Após a reacção, retirar o frasco do banho e colocar a mistura numa ampola de decantação e esperar até que ocorra a separação das fases;
- Simultaneamente aquecer cerca de 300mL de água desionizada;
- Retirar a fase mais densa (glicerol) para um gobelé e medir o volume produzido;
- Na ampola de decantação lavar o biodiesel, inicialmente com água quente acidificada e seguidamente com água quente até se obter uma água de lavagem límpida e com pH neutro;
- Retirar o biodiesel lavado para um gobelé e adicionar 1g de Óxido de magnésio, misturar vigorosamente para a remoção completa da água presente no biodiesel;
- Filtrar a mistura, retirando o Óxido de magnésio, num sistema a vácuo;
- Guardar o biodiesel num frasco.

## 2.4 CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA

### 2.4.1 PROCEDIMENTO

- Num frasco introduzir o óleo usado, o metanol e o catalisador;
- Agitar vigorosamente a mistura;
- Colocar o frasco rolhado num banho termostaticado a uma temperatura constante e com agitação mecânica constante;
- Após o tempo de reacção pré-definido, retirar o frasco da placa e filtrar as duas fases, num sistema de vácuo;
- Após filtração, lavar o catalisador com Metanol e armazenar numa caixa de Petri;
- Colocar a mistura numa ampola de decantação e esperar que ocorra separação das fases;
- Recolher a fase mais densa para um gobelé;
- Transferir o biodiesel para um gobelé e deixar evaporar o Metanol em excesso.

**Tabela 2.1** – Variação de parâmetros dos ensaios realizados.

Ensaio	Catalisador	Razão metanol /óleo (m/m)	% Catalisador (mássica)	Temperatura (°C)	Tempo (h)
E <sub>1</sub>	CaO – Ar	1:2	0,52	70	2
E <sub>2</sub>	CaO – Ar CaO – N <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	1:2	0,52	67	5
E <sub>3</sub>	CaO – Ar CaO – N <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	1:2	0,52	80	3
E <sub>4</sub> <sup>(1)</sup>	CaCO <sub>3</sub>	1:2	0,52	70	2,5
E <sub>5</sub>	CaO – Ar CaO – N <sub>2</sub>	1:2	0,52	80	5
E <sub>6</sub>	CaO – Ar CaO – N <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	1:2	0,52	80	12
E <sub>7</sub> <sup>(2)</sup>	CaO – N <sub>2</sub>	1:2	0,52	80	3
E <sub>8</sub> <sup>(3)</sup>	CaO – Ar CaO – N <sub>2</sub> CaCO <sub>3</sub>	1:4	0,53	70	8,5

**NOTA:**

- (1) Ensaio realizado no Reactor PARR 5100 (consulta Anexos);  
 (2) Ensaio realizado no Reactor PARR 5100, com uma atmosfera inerte de azoto;  
 (3) Activação prévia do catalisador em Metanol durante 1,5h com agitação constante e à temperatura ambiente.

## 2.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL

A caracterização do biodiesel é efectuada com base nas normas internacionais estipuladas para o efeito. Na tabela 2.2 apresentam-se para cada parâmetro a respectiva norma bem como os seus valores limites de aceitação.

**Tabela 2.2** – Normas e valores de referência da caracterização do biodiesel, segundo a norma EN 14214.

Características	Unidades	Limites		Método
		Mínimo	Máximo	
CFPP <sup>(*)</sup>	°C	7	-	ASTM D6371
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão ao cobre	Classificação	Classe 1		EN ISO 2160
Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675
FAME	%	96,5	-	EN 14103
Flash Point <sup>(**)</sup>	°C	120	-	EN ISO 3679
Índice de acidez	mg KHO/g	-	0,50	EN 14104
Teor de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Índice de iodo	g I/ 100g	-	120	EN 14111
Sódio + Potássio	mg/kg	-	0,5	EN 14108 EN 14109
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5	EN ISO 3104

<sup>(\*)</sup> CFPP ou Temperatura limite de filtrabilidade

<sup>(\*\*)</sup> Flash Point ou Temperatura de inflamação

## 2.6 DETERMINAÇÃO DA QUANTIDADE DE CÁLCIO LIXIVIADO

Durante a reacção de produção do biodiesel uma quantidade de ião cálcio dissolve-se para a mistura reaccional. Torna-se assim pertinente a determinação desta mesma quantidade uma vez que o processo de separação por filtração não é suficiente na remoção total do ião. A quantificação do cálcio apenas foi realizada nos ésteres.

### 2.6.1 PROCEDIMENTO

- Recolher uma amostra de 2 mL e adicionar 10 mL de Ácido clorídrico puro (95%);
- Agitar vigorosamente e deixar a mistura repousar durante 10 minutos na hotte;
- Centrifugar a mistura e separar a fase superior do ácido;
- Medir 1 mL da nova amostra, transferir para um balão e completar o volume com água;
- Analisar a amostra num Espectrofotómetro de Absorção Atómica (PG – 900 Atomic Absorption Spectrophotometer).<sup>[14]</sup>

## 2.7 REMOÇÃO DE CÁLCIO

A remoção de cálcio do biodiesel torna-se necessária na medida em que os vestígios deste ião em contacto com o dióxido de carbono atmosférico formam um precipitado de carbonato de cálcio, o qual torna o biodiesel turvo, aglomerando-se uma massa branca de aspecto gelatinoso no fundo do recipiente de armazenamento.

O excesso de cálcio influencia negativamente as características do biodiesel, assim de modo a se cumprirem as especificações deste produto procedeu-se à remoção do cálcio recorrendo à complexação com Ácido oxálico e Ácido cítrico.

### 2.7.1 PROCEDIMENTO

- Recolher uma amostra de biodiesel de 20mL num frasco de 50mL;
- Pesar uma amostra do agente complexante, segundo as dosagens adequadas apresentadas na tabela 2.3;
- Deixar a mistura agitar durante 15 minutos com agitação constante;
- Centrifugar a mistura durante 10 minutos a 3000 rpm e separar as duas fases;
- Filtrar o biodiesel certificando-se que não permanecem resquícios do agente complexante.<sup>[8]</sup>

**Tabela 2.3** – Dosagem de agente complexante requerido para a remoção de cálcio no biodiesel.

Agente Complexante	Dosagem (g)
Ácido Oxálico	0,054
Ácido Cítrico	0,11

### 3 RESULTADOS

Nesta secção são apresentados os resultados principais obtidos no seguimento das experiências realizadas com base nos procedimentos descritos na secção anterior.

#### 3.1 CARACTERIZAÇÃO DOS CATALISADORES: FORÇA BÁSICA E CENTROS ACTIVOS

A caracterização e determinação da força básica e centros activos dos catalisadores mostrou-se morosa, pouco eficiente e de difícil concordância de resultados. Devido às contínuas dificuldades que se prendiam com esta caracterização foi necessário proceder a diferentes métodos de análise e alterações dos procedimentos.

##### 3.1.1 PROCEDIMENTO 1 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM CICLOHEXANO

Tabela 3.1 – Resultados obtidos com o Procedimento 1.

Indicador	CaO – Ar	CaO – N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Fenolftaleína	Não ocorre mudança	Mudança de cor	Não ocorre mudança
Amarelo Alizarina	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança
Carmin Indigo	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança

#### NOTA

O Ciclohexano não dissolveu satisfatoriamente nenhum dos indicadores ou catalisador.

Na preparação das soluções de indicador foi necessário aquecer as misturas, com o intuito de solubilizar os indicadores. No entanto, após este procedimento as soluções não apresentaram uma boa qualidade, havendo uma elevada quantidade de indicador sólido depositado no fundo dos recipientes.

### 3.1.2 PROCEDIMENTO 2 – SOLUÇÃO DE INDICADORES EM METANOL

**Tabela 3.2** - Resultados obtidos com o Procedimento 2.

Indicador	CaO – Ar	CaO – N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Fenolftaleína	Mudança de cor após agitação	Mudança de cor instantânea	Mudança de cor após agitação
Amarelo Alizarina	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança
Carmin Indigo	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança

O Metanol mostrou ser um solvente mais apropriado para solubilizar quer os indicadores quer os catalisadores. Os indicadores dissolvem-se facilmente após um ligeiro aquecimento e agitação magnética constante, enquanto que para os catalisadores apenas é necessária agitação constante.

Uma vez que todos os catalisadores apenas reagiram na presença de Fenolftaleína, repetiu-se o mesmo ensaio utilizando desta vez indicadores com pontos de viragem relativamente próximos ao da Fenolftaleína, de modo a conseguir uma maior aproximação do pH dos catalisadores. Assim escolheram-se os indicadores Timolftaleína e Magneson I.

**Tabela 3.3** - Resultados obtidos com o Procedimento 2, utilizando outros indicadores.

Indicador	CaO – Ar	CaO – N <sub>2</sub>	CaCO <sub>3</sub>
Timolftaleína	Não ocorre mudança	Mudança de cor após agitação	Mudança de cor após agitação
Magneson I	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança	Não ocorre mudança

Comparando os pontos de viragem dos diferentes indicadores, apresentados na tabela 3.4 e analisando os resultados obtidos, pode-se concluir que:

O catalisador Óxido de cálcio calcinado em ar (CaO - Ar) apresenta uma força básica compreendida entre 8.3 e 9.3, uma vez que este catalisador apenas reagiu na presença de Fenolftaleína.

Por outro lado, os catalisadores CaO-N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, apresentam uma força básica, compreendida entre 9.3 e 10.0, uma vez que ambos reagiram na presença de Fenolftaleína e Timolftaleína.

**Tabela 3.4** – Pontos de viragem e respectivas colorações para os indicadores utilizados. <sup>[19]</sup>

Indicador	Zona de viragem	Forma ácida	Forma básica
Fenolftaleína	8,3 – 10,0	Incolor	Vermelho
Timolftaleína	9,3 – 10,5	Incolor	Azul
Amarelo Alizarina	10,1 – 12,0	Amarelo	Lilás
Magneson I	10,2 – 12,0	Amarelo	Violeta
Carmin Indigo	11,5 - 14	Azul	Amarelo

### 3.1.3 PROCEDIMENTO 3 – TITULAÇÃO COM ÁCIDO BENZÓICO

**Tabela 3.5** - Resultados obtidos com o Procedimento 3, com uma solução de Ácido benzóico 0,01M.

Amostra	m catalisador (g)	Cor	V Ácido (mL)
Azul de Bromotimol	CaO–Ar	Verde	0,35
	CaO–N <sub>2</sub>	Amarelo + Verde	0,40
	CaCO <sub>3</sub>	Amarelo	0,40
Fenolftaleína	CaO–Ar	Rosa Forte	0,80
	CaO–N <sub>2</sub>	Rosa Forte	0,40
	CaCO <sub>3</sub>	Rosa Pálido	0,15

#### NOTA

A solução de Ácido Benzóico em Tolueno tem uma concentração de 0,00994 mol/L.

O indicador Azul de bromotimol tem um ponto de viragem para pH 7,2, ocorrendo uma mudança de cor de verde para amarelo.

Nos ensaios iniciais realizados (tabela 3.5), o ponto de viragem dos indicadores foi obtido com volumes reduzidos de titulante, o que torna os ensaios pouco reprodutíveis e com baixa exactidão. De modo a contrariar esta ocorrência, dilui-se a solução de Ácido benzóico dez vezes.

Na tabela 3.6 apresentam-se os resultados obtidos com Solução de Ácido Benzóico em Tolueno 0,001M. Nestes ensaios, o volume gasto nas titulações continua a não ser suficiente para a reprodutibilidade dos ensaios, exceptuando nos ensaios CaO-Ar e CaO-N<sub>2</sub> com Fenolftaleína.

No caso do ensaio do catalisador  $\text{CaCO}_3$  com Azul de bromotimol não foi possível titular, uma vez que na presença do indicador o catalisador apresentou uma cor amarela, indicativa da forma ácida. Tal facto pode dever-se à perda das características básicas do catalisador em contacto com o ar.

**Tabela 3.6** - Resultados obtidos com o Procedimento 3 e com solução de Ácido Benzóico 0,001M.

Amostra	$m_{\text{catalisador}}$ (g)	Cor	$V_{\text{Ácido}}$ (mL)
Azul de Bromotimol	CaO-Ar	Verde	1,10
			1,15
	CaO-N <sub>2</sub>	Amarelo + Verde	1,05
			1,00
	CaCO <sub>3</sub>	Amarelo	-
			-
Fenolftaleína	CaO-Ar	Rosa Forte	9,70
			9,90
	CaO-N <sub>2</sub>	Rosa Forte	4,40
			4,60
	CaCO <sub>3</sub>	Rosa Pálido	0,60
			0,60

Quando se adiciona o indicador, a cor fica concentrada no sólido e o titulado não apresenta volume suficiente para se proceder a uma titulação correcta, pelo que se passou a adicionar um pequeno volume de Tolueno à mistura.

O ensaio  $\text{CaCO}_3$  com Azul de bromotimol apresenta a forma ácida, o que poderá indicar a desactivação do catalisador; assim sendo foi produzido um novo lote deste catalisador.

Os resultados apresentados na tabela 3.7 referem-se aos ensaios realizados adicionando 10mL de Tolueno ao titulado (0,15 g de amostra e 2 mL da solução de indicador) e titulando seguidamente com uma solução de Ácido benzóico 0,001M.

**Tabela 3.7** – Determinação da concentração de sítios básicos nos diferentes catalisadores.

Amostra	$m_{\text{catalisador}}$ (g)	Cor	V Ácido (mL)	C (mmol sítios básicos/g catalisador)
Azul de Bromotimol	CaO–Ar	Verde	2,75	0,0174
			3,00	
	CaO–N <sub>2</sub>	Azul	-	-
			-	
	CaCO <sub>3</sub>	Verde + Azul	2,30	0,0196
			2,50	
Fenolftaleína	CaO–Ar	Rosa Forte	7,40	0,0473
			7,35	
	CaO–N <sub>2</sub>	Rosa Forte	3,10	0,0201
			3,05	
	CaCO <sub>3</sub>	Rosa Forte	2,30	0,0153
			2,50	

#### NOTA

O catalisador CaO-Ar em contacto com o indicador Azul de bromotimol fica verde. Com a adição da solução de Ácido benzóico a cor vai progredindo para amarelo (titulação lenta e progressiva). Após o fim da titulação e em repouso a mistura vai alterando de cor para uma tonalidade castanha escura, deixando de se manifestar a tonalidade do ponto de viragem.

O ensaio CaCO<sub>3</sub> apresenta uma tonalidade verde azulada em contacto com o indicador Azul de bromotimol. Adicionando o ácido, a solução passa para uma tonalidade verde mais claro, não se conseguindo obter a cor amarela, indicadora do ponto de viragem de pH.

O ensaio CaCO<sub>3</sub> apresenta uma cor rosa forte em contacto com o indicador Fenolftaleína. Com a adição do titulante a solução fica com um aspecto leitoso (branco); no entanto no centro do matraz é possível observar uma aglomeração da tonalidade rosa. A adição contínua do ácido não faz desaparecer totalmente a cor, apenas atenua a mesma.

**Tabela 3.8** – Concentração dos centros básicos nos diferentes catalisadores.

Amostra	C (mmol/g)		C total (mmol/g)
	Azul bromotimol	Fenolftaleína	
CaO–Ar	0,0174	0,0473	0,0647
CaO-N <sub>2</sub>	-	0,0201	0,0201
CaCO <sub>3</sub>	0,0196	0,0152	0,0348

Na titulação, os centros activos titulados com o indicador Azul de bromotimol são considerados os centros activos fracos, enquanto que com a Fenolftaleína são considerados centros activos fortes.

Assim, analisando a tabela 3.8 podemos concluir que o catalisador CaO - Ar apresenta uma maior concentração de centros activos fortes e uma concentração total de centros activos também superior aos outros dois catalisadores, concluindo assim que este é, teoricamente, o melhor catalisador. Seguidamente o catalisador CaCO<sub>3</sub> é o que apresenta melhores resultados. De salientar que não foi possível a determinação dos centros fracos para o catalisador CaO – N<sub>2</sub>, o que poderá influenciar os resultados obtidos.

Segundo os resultados obtidos por Kouzu et. al <sup>[13]</sup> titulando os vários catalisadores com o indicador fenolftaleína, para o catalisador CaCO<sub>3</sub>, a força básica varia entre 7,2 e 9,3 no entanto para este catalisador não foi possível determinar a concentração de centros básicos uma vez que estes não reagiram na presença do indicador. Por outro lado, o catalisador CaO – Ar apresenta uma força básica entre 9,3 e 15,0 o que corresponde a uma concentração de centros básicos de 0,03 mmol/g.

Quando comparados estes resultados com os obtidos, podemos verificar que para o catalisador CaO – Ar a força básica obtida por Kouzu apresenta melhor resultados, ou seja, o catalisador possui maior força básica, enquanto que a obtida experimentalmente apenas poderá atingir um máximo de força básica de 9,3. Relativamente à concentração de centros básicos esta é superior à obtida por Kouzu. O catalisador CaCO<sub>3</sub> apresenta um intervalo de força básica enquadrado no intervalo obtido por Kouzu, não sendo possível retirar conclusões relativamente à concentração dos centros básicos uma vez que Kouzu não conseguiu proceder à sua determinação.

Num estudo realizado por Zavoianu <sup>[20]</sup> utilizando catalisadores heterogéneos à base de Molibdénio com diferentes tipos de pré-tratamentos, após uma análise às características dos mesmos catalisadores, pode-se chegar à conclusão que estes catalisadores apresentam uma força básica num intervalo de 9 a 10,2 e uma concentração total de centros activos que varia entre 0,13 e 0,26 mmol/g. Por outro lado, Yan et. al <sup>[21]</sup> utilizando catalisadores à base de Cálcio modificados com Lantânio apresenta concentrações de centros activos entre 0,1 e 14,4 mmol/g.

Assim, comparando os resultados obtidos com os apresentados pelos autores anteriormente referidos, podemos concluir que os catalisadores utilizados à base de Cálcio apresentam forças básicas e concentrações de centros activos dentro dos níveis conhecidos para os catalisadores heterogéneos básicos.

### 3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA: ÓLEO USADO

A caracterização da matéria-prima, o óleo usado, foi levada a cabo para se verificar a qualidade do óleo e a viabilidade da sua aplicação para a produção de biodiesel de qualidade e com os parâmetros dentro dos limites impostos. Na tabela 3.9 apresentam-se os valores obtidos para os parâmetros analisados.

**Tabela 3.9** – Características do óleo utilizado na realização dos ensaios.

Características	Unidades	Valor	Método
Densidade	g/cm <sup>3</sup>	900	-
Índice de acidez	mg KHO/100 g	0,400	NP 903
Teor de água	%	0,085	NP EN ISO 12937
Índice de iodo	g I/ 100 g	122	EN 14111

Sendo a matéria-prima um óleo comestível usado, podemos considerar que esta apresenta boas características, uma baixa percentagem da quantidade de água bem como do teor de acidez.

### 3.3 CARACTERIZAÇÃO DO BODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HOMOGÉNEA BÁSICA

De modo a poder estudar o comportamento do óleo usado na reacção de transesterificação foi realizado um ensaio de produção de biodiesel via catálise homogénea básica utilizando como catalisador o Hidróxido de sódio. Foi escolhido este catalisador e este tipo de reacção catalítica, uma vez que se dispõe de informação alargada e conhecimentos sobre esta reacção nestas condições de operação. Servindo, assim, este ensaio de catálise homogénea como um padrão de comparação para os ensaios de catálise heterogénea básica.

**Tabela 3.10** – Caracterização do Biodiesel produzido por Catálise Homogénea Básica.

Características	Unidades	Valor
CFPP	°C	-5
FAME	%	84,1
Flash Point	°C	> 120
Índice de acidez	mg KHO/g	0,23
Teor de água	%	0,117
Massa volúmica a 15°C	g/cm <sup>3</sup>	870
Índice de iodo	g l / 100 g	95
Sódio + Potássio	mg/kg	12,6
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	4,37

Dos parâmetros de caracterização de biodiesel analisados, o parâmetro Sódio + Potássio é que se encontra fora do limite imposto pela legislação (verificar limites estabelecidos pela legislação na tabela 2.2) e o Índice de iodo é o parâmetro que sofreu uma maior variação de valor após a reacção de transesterificação, comparativamente com o óleo. Os elevados teores de sódio poderão estar na origem de uma lixiviação do próprio catalisador (Hidróxido de sódio) para o produto obtido.

É de salientar que a percentagem de FAME's se encontra abaixo do limite imposto de 96,5%. Estes baixos valores de FAME's poderão dever-se à presença de alguma impureza da matéria-prima (óleo) que não permita a total transesterificação dos ésteres.

### 3.4 BIODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA

Foram levados a cabo diversos ensaios de produção de biodiesel por catálise heterogénea básica. O elevado número de ensaios efectuados decorreu da falta de resultados satisfatórios na reacção, quer devido às condições reaccionais implementadas quer às características/preparação do catalisador.

Na tabela 3.11 são apresentados os diversos ensaios e as respectivas observações efectuadas. Destas observações e de ensaio para ensaio foram retiradas conclusões importantes para a resolução de determinados problemas, nomeadamente das condições de operação e emprego do catalisador.

**Tabela 3.11** – Resultados, observações e conclusões dos ensaios realizados para a produção de biodiesel por catálise heterogénea básica.

Ensaio	Catalisador	Observações	Notas
E <sub>1</sub>	CaO–Ar	Após a reacção, o catalisador foi levado à estufa a 120°C durante 24h. Devido à falta de lavagem, após secagem, o catalisador ficou inutilizado devido à presença de resquícios de óleo. Com a passagem do tempo e a evaporação do álcool, verifica-se a formação de aglomerados gelatinosos no fundo do frasco de armazenamento do biodiesel.	De modo a recuperar o catalisador, deve proceder-se a uma lavagem prévia do mesmo, antes da secagem, com Metanol, tornando assim a sua superfície livre.
E <sub>2</sub>	CaO–Ar	Após o tempo de reacção estabelecido, não se verifica a formação das duas fases características no ensaio com este catalisador, podendo concluir-se que não ocorreu reacção.	Com o intuito de melhorar a separação do catalisador da mistura, alterou-se a ordem das etapas de separação: procede-se primeiro à filtração do catalisador e depois à decantação e separação das duas fases da mistura. Ao longo do processo de evaporação do Metanol de ambas as fases, verificou-se a formação de uma película gelatinosa na superfície do biodiesel, seguida da formação de aglomerados gelatinosos no fundo, ficando o biodiesel sob a forma de uma pasta
	CaO-N <sub>2</sub>	Após a reacção, formam-se duas fases distintas. A fase superior é ligeiramente mais turva que a fase inferior. O catalisador depositou no fundo do frasco.	
	CaCO <sub>3</sub>	Tal como no ensaio anterior, formam-se duas fases; no entanto, neste ensaio o catalisador encontra-se dissolvido na fase superior.	
E <sub>3</sub>	CaO–Ar	Após o tempo de reacção estabelecido não se verificou a formação das duas fases características da formação do biodiesel com nenhum dos catalisadores utilizados.	
	CaO-N <sub>2</sub>		
	CaCO <sub>3</sub>		
E <sub>4</sub>	CaCO <sub>3</sub>	No final da reacção não era perceptível a formação das duas fases. Tal apenas foi possível após a recuperação do catalisador e repouso da mistura numa ampola de decantação.	Ao longo do processo de evaporação do Metanol de ambas as fases, verificou-se a formação de uma película gelatinosa na superfície do biodiesel, seguida da formação de aglomerados gelatinosos no fundo, ficando o biodiesel sob a forma de uma pasta
E <sub>5</sub>	CaO–Ar	O ensaio realizado mostra a formação de duas fases.	
	CaO-N <sub>2</sub>	O ensaio realizado mostra a formação de duas fases, apresentando também uma mudança de coloração, comparativamente com a tonalidade da matéria-prima, de ambas as fases para castanho translúcido.	

E <sub>6</sub>	CaO–Ar	Não ocorrem reacções favoráveis visíveis com nenhum dos catalisadores.	
	CaO-N <sub>2</sub>		
	CaCO <sub>3</sub>		
E <sub>7</sub>	CaO-N <sub>2</sub>	Verifica-se a formação de duas fases distintas, ambas de cor castanha.	Ao longo do processo de evaporação do Metanol de ambas as fases, verificou-se a formação de uma película gelatinosa na superfície do biodiesel, seguida da formação de aglomerados gelatinosos no fundo, ficando o biodiesel sob a forma de uma pasta
E <sub>8</sub>	CaO–Ar	Após o tempo de reacção de reacção pré definido, não se verifica a formação de duas fases distintas.	Ao longo do processo de evaporação do Metanol de ambas as fases, verificou-se a formação de uma película gelatinosa na superfície do biodiesel, seguida da formação de aglomerados gelatinosos no fundo, ficando o biodiesel sob a forma de uma pasta
	CaO-N <sub>2</sub>	Ocorre a formação de duas fases distintas, embora em ambos os casos a fase mais densa (glicerol) se encontre em maior quantidade que a fase mais leve (biodiesel). É de salientar também que ambas as fases glicerol apresentam uma tonalidade acastanhada, mais escura que a fase biodiesel que se apresenta da tonalidade característica do biodiesel.	
	CaCO <sub>3</sub>		

Segundo Granados et. al <sup>[15]</sup>, estes aglomerados gelatinosos poderão dever-se à precipitação de Carbonato de cálcio, que se forma devido à exposição ao ar pela reacção do Óxido de cálcio com CO<sub>2</sub>. Uma simples filtração a vácuo das amostras remove na totalidade os aglomerados gelatinosos, apresentando-se o líquido límpido, sem impurezas perceptíveis a olho nu e de cor amarela.

No entanto, com o decorrer do tempo, vestígios dos aglomerados vão sendo perceptíveis, indicando quantidades vestigiais de Carbonato de cálcio no produto final. Torna-se assim pertinente a quantificação de catalisador lixiviado para o biodiesel bem como a utilização de um método para remover o mesmo.

Os ensaios E<sub>1</sub>, E<sub>2</sub> CaO – Ar, E<sub>3</sub>, E<sub>4</sub> e E<sub>6</sub> não apresentaram resultados satisfatórios uma vez que no final das condições operatórias estipuladas para cada ensaio, não foi visível o aparecimento de duas fases distintas e características da formação de biodiesel.

Por outro lado, os ensaios E<sub>2</sub> CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, E<sub>5</sub> e E<sub>7</sub>, apesar da reacção ocorrer favoravelmente, o aparecimento de um aglomerado gelatinoso, derivado da reacção entre o cálcio lixiviado no biodiesel e o CO<sub>2</sub> atmosférico, inviabilizou a utilização das amostras adquiridas.

No decorrer do ensaio E<sub>8</sub>, foi possível verificar um comportamento consistente com a ocorrência da reacção de transesterificação, uma hora após o início da reacção observa-se a formação de duas fases distintas, a fase mais densa apresentando uma tonalidade castanha escura e a fase mais leve um tom amarelado.

No final da reacção, colocaram-se os ensaios com os diferentes catalisadores em ampolas de decantação. Findo o período de repouso foi possível observar distintamente as duas fases que se formaram: a fase superior, de maior volume, apresentando o tom amarelo característico e fase mais densa, de tom acastanhado, resumia-se a um pequeno volume no fundo da ampola.

Foram recolhidas amostras da fase leve do ensaio E<sub>8</sub> para se proceder à sua análise por Cromatografia gasosa, segundo a norma EN 14103. Devido aos resultados obtidos, em que se determinou um teor de FAME's da ordem dos 84%, decidiu-se escolher o procedimento com activação de metanol como método reaccional a estudar com mais detalhe. Realizou-se um novo conjunto de ensaios com este método, variando o tempo de reacção. Realizaram-se em paralelo ensaios nos quais não se procedeu à activação do catalisador, com o intuito de estudar as variações das características dos produtos obtidos para os dois métodos. Devido aos resultados menos satisfatórios com a utilização do catalisador CaO – Ar, e com base em referências bibliográficas, decidiu-se proceder com a experiência apenas utilizando os catalisadores CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>.

Na tabela 3.12 apresentam-se as condições operatórias relativas a estes ensaios. Na secção 3.5 apresentam-se os resultados da caracterização dos produtos obtidos.

**Tabela 3.12** – Condições operatórias para os ensaios realizados com activação de metanol.

Catalisador	Activação	Tempo de reacção (h)
CaO - N <sub>2</sub>	Sim	2
		4
		5
		6
		7
		8,5
	Não	2
		4
CaCO <sub>3</sub>	Sim	2
		4
		8,5
	Não	2
		4

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DO BIODIESEL OBTIDO POR CATÁLISE HETEROGÉNEA BÁSICA

Para a caracterização do biodiesel produzido por catálise heterogénea foram escolhidos os parâmetros considerados mais importantes ou que possam fornecer uma maior quantidade de informação relativamente à qualidade do produto obtido, sendo eles:

- Densidade;
- Teor de FAME's;
- Índice de acidez;
- Viscosidade a 40°C;
- Lixiviação do catalisador – ião cálcio.

Outros parâmetros, como o Teor de água e o Índice de iodo, são de elevada importância, no entanto, devido à falta de reagentes, no primeiro caso e à insuficiente quantidade de amostra para analisar, no segundo caso, não foi possível proceder à determinação destes mesmos parâmetros.

**Tabela 3.13** – Caracterização do biodiesel produzido por catálise heterogénea básica.

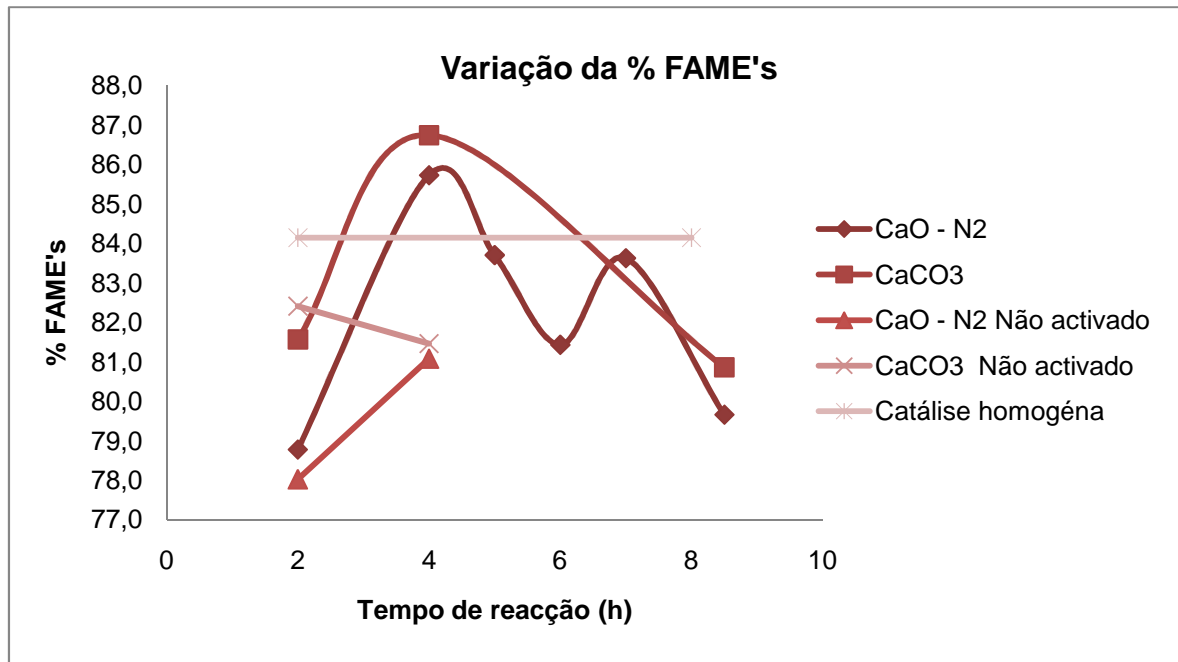
Catalisador	Tempo reacção (h)	Activação do catalisador	% FAME	Densidade (kg/m <sup>3</sup> )	Índice de Acidez (mg KHO/g)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	78,8	850	1,21	8,81
	4	Sim	85,7	880	1,26	6,97
	5	Sim	83,7	880	1,39	7,17
	6	Sim	81,4	860	1,56	6,46
	7	Sim	83,6	860	1,35	6,51
	8,5	Sim	79,7	900	2,56	7,16
	2	Não	78,0	890	1,24	7,36
CaCO <sub>3</sub> (*)	4	Não	81,1	890	1,27	7,17
	2	Sim	81,6	860	1,06	6,56
	4	Sim	86,7	870	1,13	6,52
	8,5	Sim	80,9	890	1,27	6,68
	2	Não	82,4	890	0,68	6,25
4	Não	81,5	870	1,05	6,91	

(\*) Devido a problemas ocorridos na preparação do catalisador CaCO<sub>3</sub>, não foi possível a obtenção de amostras viáveis para análise e caracterização do biodiesel correspondente aos tempos de reacção de 5, 6 e 7 horas com catalisador activado em metanol.

Da análise da tabela 3.13, podemos verificar que:

- A percentagem de FAME's em todas as amostras não atinge o valor mínimo de 96,5% imposto pela legislação. Assim, e apesar das elevadas percentagens determinadas, as amostras produzidas não poderão ser consideradas como sendo biodiesel;
- A densidade encontra-se dentro dos limites estabelecidos para todas as amostras;
- O limite do Índice de acidez é ultrapassado em todas as amostras, estes valores vão contra ao que era esperado, uma vez que a matéria-prima apresenta este valor dentro dos limites (0,23 mg KHO/g) e sendo a reacção de natureza básica os valores do índice de acidez deveriam diminuir e não aumentar, como se veio a verificar;
- A viscosidade a 40°C encontra-se acima dos limites estabelecidos. É de frisar que a determinação deste parâmetro é afectada em erro devido à falta de um viscosímetro de Cannon-Fenske com um diâmetro de capilar adequado para efectuar a leitura de viscosidades dentro desta gama, neste caso um capilar de 150. Para a obtenção destes valores foram efectuadas leituras em capilares de 100 e 200 para todas as amostras, obtendo-se um valor médio para a viscosidade de cada amostra.

Numa análise mais detalhada aos valores dos teores de FAME's, (figura 3.1) pode-se concluir que a activação dos catalisadores em metanol é um processo a ser levado em conta, uma vez que provoca um aumento do rendimento de FAME's, quando comparados os ensaios utilizando o mesmo catalisador e para o mesmo tempo reaccional.



**Figura 3.1** - Gráfico da variação da percentagem de FAME's para os diferentes catalisadores, tempos de reacção e activação do catalisador e comparação com a catálise homogénea.

Para ambos os catalisadores, CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub>, a percentagem de FAME's tem um valor máximo para um tempo de reacção de 4 horas, na ordem dos 85,7 e 86,7% respectivamente, diminuindo ligeiramente para os tempos de reacção seguintes.

Quando comparados os valores obtidos para a percentagem de FAME's para catálise homogénea e os dois valores máximos obtidos com os catalisadores em estudo, podemos concluir que a catálise heterogénea básica tem um maior rendimento. No entanto, a percentagem obtida para a catálise homogénea básica não traduz os valores conhecidos para este tipo de catálise utilizando como matéria-prima óleo usado, estes valores são significativamente superiores, rondando os 94%, assim podemos apenas concluir que o óleo utilizado durante a experiência poderá conter alguma substância/impureza que interfere com a reacção de transesterificação fazendo diminuir a percentagem de FAME's.

Consultando a bibliografia, os resultados obtidos são diversificados, devendo-se tal à preparação do catalisador, bem como às condições reaccionais.

No trabalho realizado por Kouzu <sup>[13]</sup>, as percentagens de FAME's obtidas foram de 93% para o CaO activado a 900°C com um fluxo de hélio e de 0% para CaCO<sub>3</sub>, ao fim de 1 hora de reacção, utilizando 100 ml de óleo vegetal, 50 ml de metanol e 0,78 g de catalisador. A percentagem de FAME's aumenta para 99% para o CaO ao fim de 2 horas de reacção.

A técnica de activação do catalisador em metanol durante uma hora, permitiram a Kawashima <sup>[12]</sup> obter uma percentagem de FAME's de 64% para uma mistura reaccional de 0,01g de catalisador CaO, 3,9 g de metanol e 15 g de óleo e 87% para 0,05g de catalisador e as mesmas quantidades de metanol e óleo, ao fim de 10 horas de reacção a 60°C.

Já Zhu <sup>[8]</sup>, com o catalisador CaO activado com uma solução de Carbonato de amónia e utilizando condições óptimas de calcinação do catalisador a 900°C, temperatura reaccional de 70°C, tempo reaccional de 2,5 horas, uma relação molar óleo/metanol de 9:1 e uma dosagem de 1,5% de catalisador CaO, obteve uma conversão de 93%.

De um modo geral, os resultados obtidos pelos autores acima mencionados são melhores que os obtidos experimentalmente. Kouzu obtém uma melhor conversão para o catalisador CaO, sendo este no entanto activado por calcinação em atmosfera de hélio, enquanto que neste trabalho o mesmo catalisador é activado em ar ou atmosfera inerte de N<sub>2</sub>, não conseguindo no entanto obter resultados para o CaCO<sub>3</sub>. Kawashima obtém melhores resultados utilizando 0,05 g de catalisador, uma menor quantidade de catalisador quando comparada a relação óleo/metanol utilizada experimentalmente, no entanto, para obter esta conversão foram necessárias mais horas de reacção (10h). Zhu apresenta os melhores resultados utilizando as condições óptimas reaccional e de calcinação de catalisador após impregnação de Carbonato de amónia.

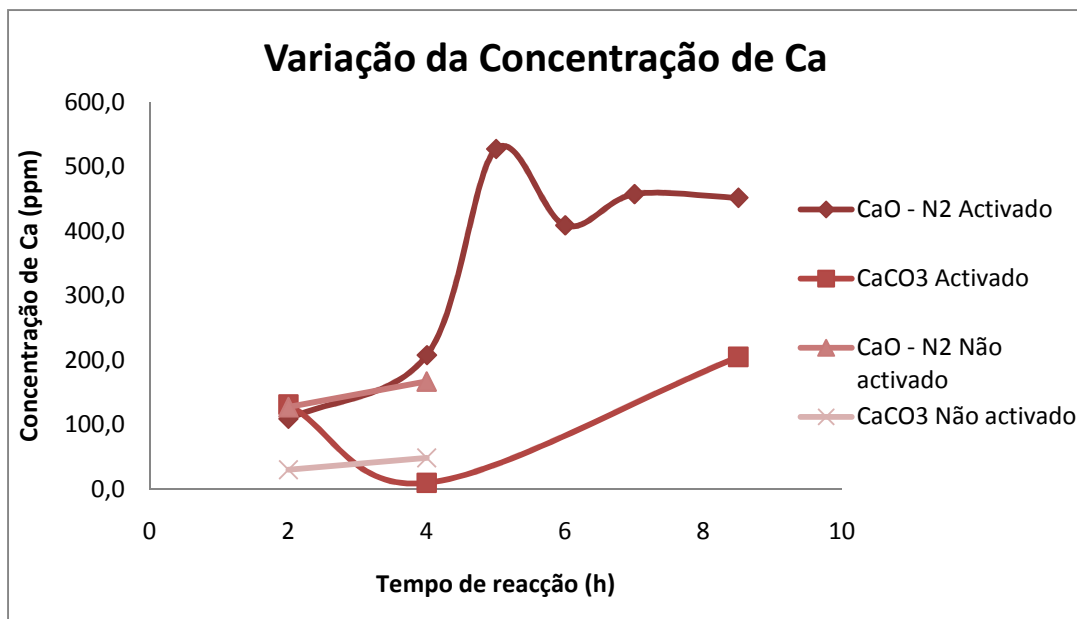
### 3.5.1 DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CÁLCIO

A determinação da lixiviação de cálcio torna-se imperativa na medida em que a formação de aglomerados de Carbonato de cálcio no biodiesel influencia as características e a pureza do produto final. Na tabela 3.14 (ou na figura 3.2) apresentam-se os valores obtidos para a concentração de cálcio no biodiesel.

**Tabela 3.14** – Determinação da lixiviação do cálcio nas várias amostras de biodiesel.

Catalisador	Tempo reacção (h)	Activação do catalisador	Concentração de Ca (ppm)
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	109,2
	4	Sim	207,8
	5	Sim	527,2
	6	Sim	409,0
	7	Sim	457,4
	8,5	Sim	451,7
	2	Não	127,1
4	Não	166,9	
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	131,1
	4	Sim	9,6
	8,5	Sim	205,0
	2	Não	30,2
	4	Não	48,4

**NOTA:** Consultar curvas de calibração em Anexos.



**Figura 3.2** – Variação da concentração de Cálcio lixiviado para os diferentes catalisadores com o tempo de reacção do biodiesel.

Por observação da figura 3.2, podemos analisar que de um modo geral, a concentração do ião Cálcio aumenta no produto final com o aumento do tempo de reacção, ou seja, quanto maior for o tempo de exposição entre as duas substâncias maior será quantidade de cálcio solubilizada pelo biodiesel, com excepção do ensaio com catalisador  $\text{CaCO}_3$  activado com 4 horas de reacção e o catalisador  $\text{CaO} - \text{N}_2$  activado com 6 horas de reacção.

É de salientar que para o catalisador  $\text{CaCO}_3$  a concentração de cálcio no biodiesel é mais baixa que para os ensaios realizados com  $\text{CaO} - \text{N}_2$  para os mesmos tempos de reacção.

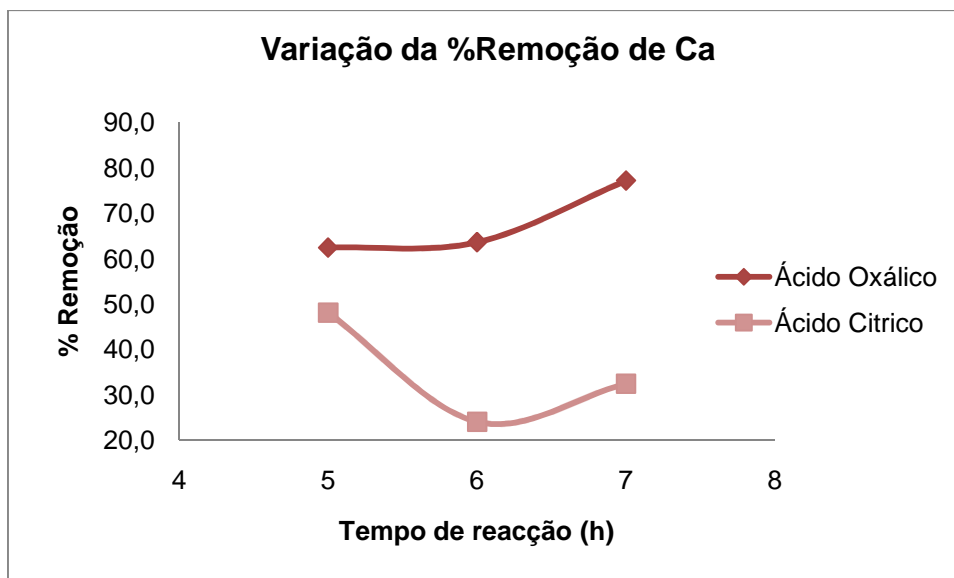
### 3.5.2 REMOÇÃO DE CÁLCIO

A remoção do Cálcio é uma etapa importante na purificação do biodiesel. Esta etapa não só permite a remoção do ião Cálcio, que se encontra na origem da formação de aglomerados de Carbonato de cálcio, bem como a melhoria de alguns parâmetros, nomeadamente a viscosidade das amostras. Os resultados obtidos para a remoção efectuada por complexação com ácido oxálico e ácido cítrico apresentam-se na tabela 3.15.

**Tabela 3.15** – Percentagem de remoção de Cálcio para as diferentes amostras activadas utilizando como agentes complexantes: Ácido oxálico e Ácido cítrico. Valores do Índice de acidez e viscosidade das amostras após remoção de Cálcio.

Catalisador	Tempo reacção (h)	Agente complexante	Dosagem (g/20mL)	Conc. Ca final (ppm)	% Remoção	Índice acidez (mg KHO/g)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
CaO - N <sub>2</sub>	5	Ác. Oxálico	0,0540	197,95	62,45	1,85	6,06
	6	Ác. Oxálico		148,69	63,64	3,44	6,08
	7	Ác. Oxálico		104,35	77,19	5,67	5,60
	5	Ác. Cítrico	0,1100	273,48	48,12	1,65	6,66
	6	Ác. Cítrico		310,43	24,09	2,07	6,44
	7	Ác. Cítrico		308,78	32,49	1,81	5,38
	5	Ác. Cítrico	0,2460	257,54	51,15	1,99	6,03

**NOTA:** Consultar curvas de calibração em Anexos.



**Figura 3.3** – Variação da percentagem de remoção de Cálcio para as diferentes amostras.

Por análise da tabela 3.15 pode-se verificar que há um decréscimo da concentração do ião Cálcio, após a utilização dos agentes complexantes. Quando determinada a percentagem de remoção do ião, conclui-se que o Ácido oxálico é um melhor agente complexante que o Ácido cítrico, uma vez que permite uma maior percentagem de remoção em todas amostras, contrariando assim os resultados obtidos por Zhu et. al <sup>[8]</sup>.

As percentagens de remoção de cálcio com o agente Ácido oxálico encontram-se acima dos 62%, enquanto que para o Ácido cítrico essa percentagem apenas atinge os 50% quando a dosagem deste agente é duplicada, do qual podemos concluir que para uma mesma dosagem molar de agente complexante, o Ácido oxálico apresenta melhores resultados.

Fazendo uma análise à viscosidade pode-se verificar que estes valores decresceram em todas as amostras, mesmo quando a percentagem de remoção de Cálcio não é significativa, o que indica que a presença do ião Cálcio influencia negativamente as características, e logo a qualidade do biodiesel obtido. Assim, de modo a se obter um produto com melhores características seria necessário repetir o procedimento de remoção do cálcio de modo a extraí-lo na totalidade.

Por outro lado, é de salientar que para todas as amostras há um aumento do Índice de acidez, que poderá ser causado pelo contacto das amostras com os agentes complexantes (ácidos) que lhes poderão ter conferido essa característica, uma vez que após a remoção do cálcio não se efectuou uma lavagem das amostras de modo a se remover possíveis contaminações provocadas pelos agentes complexantes. O aumento da acidez é mais acentuado com o Ácido oxálico, este aumento mais significativo da acidez poderá dever-se a uma maior concentração de ácido livre na amostra.

## 4 CONCLUSÕES

Este trabalho teve como objectivo estudar a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados através de catálise heterogénea básica com metanol e catalisador sólidos à base de cálcio.

Após uma extensa pesquisa bibliográfica escolheram-se diferentes modos de preparação de catalisadores, sendo eles: activação de CaO por calcinação a 900°C com ar (CaO – Ar), activação de CaO por calcinação a 900°C com atmosfera inerte de Azoto (CaO – N<sub>2</sub>) e finalmente activação de CaCO<sub>3</sub> por calcinação a 900°C com atmosfera inerte de Azoto (CaCO<sub>3</sub>).

Recorreu-se à determinação da força básica e da concentração de centros activos para se caracterizar os catalisadores utilizados. O catalisador CaO – Ar apresenta uma maior concentração de centros activos, na ordem dos 0,065 mmol/g, significativamente superior à obtida para o CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> de 0,0201 e 0,0348 mmol/g respectivamente. Relativamente à força básicas dos mesmos catalisadores, verificou-se que tanto o CaO – N<sub>2</sub> como o CaCO<sub>3</sub> apresentam para a força básica um intervalo entre 9,3 e 10, ficando o CaO – Ar entre 8,3 e 9,3. Assim sendo, baseando-nos nos resultados obtidos podemos concluir que o catalisador CaO – Ar apresenta maiores possibilidades de ser um melhor catalisador.

Seguidamente procedeu-se ao estudo das condições de operação que permitiriam a realização da reacção de transesterificação. Após a realização de vários ensaios com resultados menos satisfatórios e consultando também artigos da especialidade, chegou-se à conclusão que a activação do catalisador com metanol, fazendo previamente reagir os dois componentes durante 1,5 horas à temperatura ambiente, era o método mais eficaz para a produção de biodiesel.

Tendo-se seleccionado este método, foram estudadas as condições reaccionais que para cada catalisador conduziram aos melhores resultados: razão mássica óleo/metanol de 1:4, 0,53% em peso de catalisador, temperatura de 70°C e tempos reaccionais de 2, 4, 5, 6, 7 e 8,5 horas. É de salientar que devido a problemas ocorridos durante a preparação do catalisador CaCO<sub>3</sub> não foi possível apresentar os resultados para os tempos de reacção de 5, 6 e 7 horas. Para o tempo de reacção de 4 horas obteve-se uma percentagem de FAME's máxima para os catalisadores CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> de 85,7 e 86,7% respectivamente. Estes resultados vão de encontro aos resultados obtidos para a concentração de centros activos, que davam o CaCO<sub>3</sub> como melhor catalisador em relação ao CaO – N<sub>2</sub>, com uma concentração de centros activos de 0,0348 mmol/g.

Comparando com os ensaios realizados com os mesmos catalisadores, mas sem se recorrer à activação com metanol, podemos verificar que a percentagem de FAME's diminui significativamente para 81,1 e 81,4% para o CaO – N<sub>2</sub> e CaCO<sub>3</sub> respectivamente. Torna-se assim pertinente a activação dos catalisadores em metanol uma vez que este simples processo provoca um aumento de cerca 5% no teor de FAME's obtidos.

As percentagens de FAME's máximas obtidas encontram-se abaixo dos valores esperados e estipulados pela legislação (96,5%). Em comparação com o ensaio de referência em catálise homogénea básica com Hidróxido de sódio, que apresenta uma percentagem de FAME de 84,1%, pode-se concluir que os baixos teores obtidos nas amostras se poderão dever à presença de uma impureza na matéria-prima (óleo alimentar usado) que interfere no processo de transesterificação ou a um tempo de reacção insuficiente, fazendo assim diminuir a percentagem de FAME's obtida.

Caso os baixos teores de FAME's obtidos para as amostras tenham sido influenciados pela presença de uma impureza na matéria-prima, a conversão para os dois tipos de catálise, homogénea e heterogénea, apresentam o mesmo desempenho em termos de conversão.

Com a evaporação do metanol residual no biodiesel e subsequente exposição do mesmo ao ar, ocorre a formação de um precipitado de aspecto gelatinoso, que segundo Granados et. al <sup>[15]</sup> se deve à reacção do ião cálcio lixiviado para o biodiesel durante a reacção de transesterificação, com o CO<sub>2</sub> atmosférico. Torna-se assim pertinente a remoção deste composto do biodiesel por interferir no seu aspecto visual e propriedades físicas e químicas.

Numa breve análise da quantidade de cálcio lixiviada para o biodiesel verificou-se que de um modo geral a quantidade de cálcio existente no biodiesel aumenta com o aumento do tempo reaccional, ou seja, com o aumento do tempo de exposição das duas substâncias. No caso do catalisador CaO – N<sub>2</sub> estes valores oscilam entre 109 e 457ppm, enquanto que para o catalisador CaCO<sub>3</sub> oscilam entre 9,6 e 205ppm.

Estudos recentes realizados por Zhu et. al <sup>[8]</sup> e Kouzu et.al <sup>[13]</sup>, apresentam várias soluções para a remoção do elemento cálcio do biodiesel, como a utilização de complexantes ou de resinas catiónicas. Para este trabalho foram escolhidos os agentes complexantes (Ácido oxálico e Ácido cítrico) para proceder à descalcificação.

Para a realização dos testes utilizaram-se as amostras com maior quantidade de cálcio correspondente ao catalisador CaO-N<sub>2</sub> com activação para 5, 6 e 7 horas. Assim, a percentagem máxima de remoção obtida foi de 77% com o agente complexante Ácido

oxálico na amostra CaO – N<sub>2</sub> activada com 7 horas de reacção. Contrariamente às informações recolhidas nas referências bibliográficas (Zhu et. al <sup>[8]</sup>), o Ácido cítrico, não apresentou boas características como agente complexante, nunca ultrapassando percentagens de remoção de 51%, até para o dobro da dosagem normal requerida para a amostra recolhida.

O estudo das propriedades dos produtos obtidos mostra que:

- A densidade encontra-se, para todas as amostras, dentro dos limites estabelecidos;
- A viscosidade das amostras ultrapassa os limites estabelecidos, no entanto com a descalcificação do cálcio estes valores decrescem, ficando em alguns casos perto dos valores de referência, o que nos leva a concluir que a presença do ião cálcio influencia negativamente as propriedades do biodiesel;
- O Índice de acidez ultrapassa os limites em todas as amostras, sendo estes valores agravados após a descalcificação das amostras. Tal acontecimento poderá dever-se à reactividade dos agentes complexantes com o biodiesel;
- Seria pertinente o estudo de parâmetros como o Índice de iodo e o Teor de água mas devido à falta de amostra suficiente, no primeiro caso, e dos reagentes necessários, no segundo, não foi possível a sua determinação.

De um modo geral e face aos obstáculos deparados durante a realização do trabalho conseguiu-se estudar a aplicação dos catalisadores básicos heterogéneos à base de cálcio. Este breve estudo demonstra que este elemento apresenta características promissoras para a produção de biodiesel, que deverão ser estudadas mais aprofundadamente.

## 5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Para trabalhos futuros sugere-se o estudo da aplicação dos catalisadores heterogéneos básicos à base de Cálcio na transesterificação de gorduras de origem animal, uma vez que não houve tempo necessário para a realização de ensaios desta natureza.

Será interessante estudar o comportamento de catalisadores à base de cálcio com um pré-tratamento diferente dos apresentados neste trabalho, como o referido por Zhu<sup>[8]</sup> na activação do catalisador com uma solução de Carbonato de amónia, entre outros.

De modo a diminuir os custos de produção de biodiesel dever-se-ão testar novas relações molares óleo/metanol, otimizar as condições operatórias e a reutilização do catalisador.

As alternativas para a remoção do ião cálcio do produto final deverão ser também estudadas, como por exemplo, a aplicação de resinas catiónicas ou a utilização de outros agentes complexantes mais eficazes e inertes, que não alterem as propriedades do biodiesel.

Deverá ser feito um estudo mais exaustivo da influência do cálcio nas propriedades do biodiesel.

Finalmente, o estudo da viabilidade económica da aplicação deste tipo de catálise deverá também ser realizado, focando-se nos gastos energéticos para a produção do catalisador e os gastos na remoção do cálcio e purificação do biodiesel.

## 6 BIBLIOGRAFIA

- [1]. Bail, Alessandro, 2008. Utilização de catalisador heterogêneo para a obtenção de ésteres metílicos de ácidos graxos a partir da transesterificação do óleo de soja. Tese de Mestrado em Química. Universidade Federal do Panamá. 103pp;
- [2]. Pedrotti, Fabrício, 2006; Biodiesel – Combustível Ecológico. Enciclopédia Biosfera nº2. Universidade Federal do Rio Grande do Sul;
- [3]. Marques, Marcelo Volpato, Silva, Carlos Filipe Gonçalves, Naciuk, Fabrício Fredo e Fontoura, Luiz Antonio Mazzini, Fevereiro/Março 2008. A química, os processos de obtenção e as especificações do Biodiesel. Fundação de Ciência e Tecnologia, Departamento de Engenharia de Processos. Revista Analytica. (versão PDF descarregada a 25 de Março de 2009);
- [4]. Queiroz, A.A.A., Capaz, R.S. Metanólise do óleo de soja sob catálise heterogênea por suporte nanoestruturado. Instituto de Ciência Exactas, Universidade Federal de Itajubá, Brasil. (versão PDF descarregada a 30 de Janeiro de 2009);
- [5]. Schuchardt, Ulf, Garcia, Camila M., Teixeira, Sérgio, Marciniuk, Leticia L. Matérias-primas alternativas para a produção de biodiesel por catálise ácida. Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas, Brasil. (versão PDF descarregada a 30 de Janeiro de 2009);
- [6]. Peterson, GR; Scarrah, WP. Rapeseed oil transesterification by heterogeneous catalysis. JAOCS, 1984; 10:1593–6.
- [7]. Reddy, CRV; Oshel, R; Verkade, JG. Room-temperature conversion of soybean oil and poultry fat to biodiesel catalyzed by nanocrystalline calcium oxides. Energy Fuels, 2006; 20:1310–4.
- [8]. Zhu, Huaping; Wu, Zongbin; Chen, Yuanxiong; Zhang, Ping; Duan, Shijie; Liu, Xiaohua; Mao, Zongqiang. Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process. Chinese Journal of Catalysis, Volume 27, Número 5, Maio de 2006
- [9]. Zhang, G; Hattori, H; Tanabe, K. Aldol addition of acetone, catalyzed by solid-base catalysts: magnesium oxide, calcium oxide, strontium oxide, barium oxide, antimony(III) oxide and zirconium oxide. Applied Catalysts, 1988; 36:189–97.

- [10]. Kusdiana D, Saka S. Effects of water on biodiesel fuel production by supercritical methanol treatment. *Bioresource Technology*, 2004; 91:289– 94.
- [11]. Liu, Xuejun; He, Huayang; Wang, Yujun; Zhu, Shenlin; Piao, Xianglan. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. *Elsevir – Fuel* 87 (2008) 216–221, 21 de Maio de 2007.
- [12]. Kawashima, Ayato; Matsubara, Koh; Honda, Katsuhisa. Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production. *Bioresource Technology* 100 (2009) 696–700;
- [13]. Kouzu, Masato; Kasuno, Takekazu; Tajika, Masahiko; Sugimoto, Yoshikazu; Yamanaka, Shinya; Hidaka, Jusuke. Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production. *Elsevir - Fuel* 87 (2008) 2798–2806, 20 de Novembro de 2007.
- [14]. Kouzu, Masato; Yamanaka, Shin-ya; Hidaka, Jyu-suke; Tsunomori, Michito. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Elsevier - Applied Catalysis A: General* 355 (2009) 94–99
- [15]. Granados, M. Lopez; Alonso, D. Martin; Sádaba, I.; Mariscal, R.; Ocón, P. Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO. *Elsevier - Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265–272
- [16]. Brei, V.V. Correlation between the strength of the basic sites of catalysis and their activity in the decomposition of 2 – methyl – 3 – butyn – 2 – ol as a test reaction. *Theoretical and Experimental Chemistry*, Vol. 44, No. 5, 2008, 320 – 324 pp;
- [17]. Van Laar, F.M.P.R.; De Vos, D.E.; Pierard, F.; Kirsch-De Mesmaeker, A.; Fiermans, L.; Jacobs, A. Generation of Singlet Molecular Oxygen from H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> with Molybdate-Exchanged Layered Double Hydroxides: Effects of Catalyst Composition and Reaction Conditions. *Journal of Catalysis* 197, 139–150 (2001);
- [18]. Kouzu, Masato; Yamanaka, Shin-ya; Hidaka, Jyu-suke. Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol. *Applied Catalysis* 355 (2009) 94–99;
- [19]. Basset, J.; Denney, R.C.; Jeffrey, G.H.; Mendham, J.; Vogel – *Análise Inorgânica Quantitativa*. Editora Guanabara, Quarta Edição;

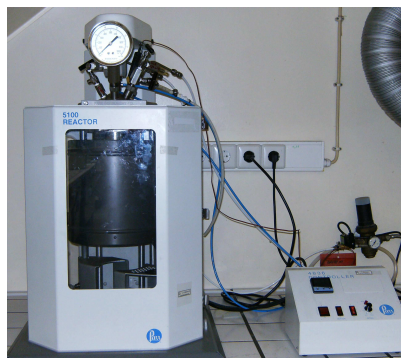
- [20]. Zavoianu, Rodica; Bîreja, Ruxundra; Pavel, Octavian Dumitru; Cruceanu, Anca; Alifanti, Mihai. Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide. *Applied Catalysis* 286 (2005) 211–220;
- [21]. Yam, Shuli; Kim, Manhoe; Salley, Steven O.; Ng, K. Y. Simon. Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum. *Applied Catalysis* 360 (2009) 163–170.

## 7 ANEXOS

### A. REACTOR PARR 5100

Os ensaios E<sub>4</sub> e E<sub>7</sub> foram realizados no reactor fechado PARR 5100 de modo a se poder verificar a influência da velocidade de agitação e do sistema de aquecimento na produção de biodiesel.

Este reactor existente no Laboratório de Tecnologias é apresentado na figura 7.1.



**Figura 7.1**– Reactor PARR 5100.

Este reactor possui um controlador da temperatura, válvulas para escape de gases, sistema de agitação interno, manta eléctrica que envolve o reactor de alumínio e manómetro que facilitam a utilização e operação do reactor e das condições de operação.

## B. ENSAIOS DE CROMATOGRAFIA GASOSA

Nesta secção são apresentados os cromatogramas e respectivas tabelas de valores dos ensaios que se consideraram concordantes para efeitos de cálculo e determinação da percentagem de FAME's nas amostras.

As análises foram realizadas num cromatógrafo Dani GC 1000, utilizando uma coluna capilar Teknokrama modelo Phase: TR-Wax com as dimensões 30 m, 0,32 mm e 0,25 µm.

As condições de análise são:

- Temperaturas:
  - Forno – 195 °C
  - Injector – 250 °C
  - Detector – 250 °C
  
- Caudais:
  - Ar – 1 ml/min
  - H<sub>2</sub> – 0,54 ml/min
  - He – 0,9 ml/min
  
- Razão split – 0,9 ml/min

O padrão utilizado para a preparação das amostras foi o Metilheptadecanoato com uma concentração aproximada de 10 mg/ml. A amostra para injeção e preparada por uma mistura prévia de 0,1 g de biodiesel e 2 ml do padrão interno.

## a. CATÁLISE HOMOGÉNEA

Tabela 7.1 – Injecções e resultados obtidos para o ensaio em catálise homogénea.

Injecção 1		Injecção 2		Injecção 3	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
1,94	181,398	1,94	180,356	1,94	226,792
2,157	104,101	2,16	311,327	2,157	124,838
2,807	1265,135	2,810	1299,538	2,810	2267,038
3,520	3374,516	3,523	2905,542	3,527	5342,159
4,510	603,028	4,523	499,157	4,520	926,641
4,777	4829,975	4,780	4012,236	4,787	7613,201
5,207	121,905	5,207	113,394	5,217	201,015
5,417	9074,411	5,417	7476,322	5,433	14265,590
5,897	281,363	5,907	288,591	5,910	508,706
6,433	61,460	6,440	83,290	6,447	102,121
7,810	80,659	7,850	37,437	7,833	61,823
8,253	48,429	8,290	47,314	8,273	66,698
14,170	115,993				
<b>Área total</b>	<b>16767,857</b>	<b>14348,962</b>	<b>26364,463</b>		
<b>% FAME</b>	<b>84,515</b>	<b>83,996</b>	<b>83,940</b>		
<b>Média</b>			<b>84,150</b>		

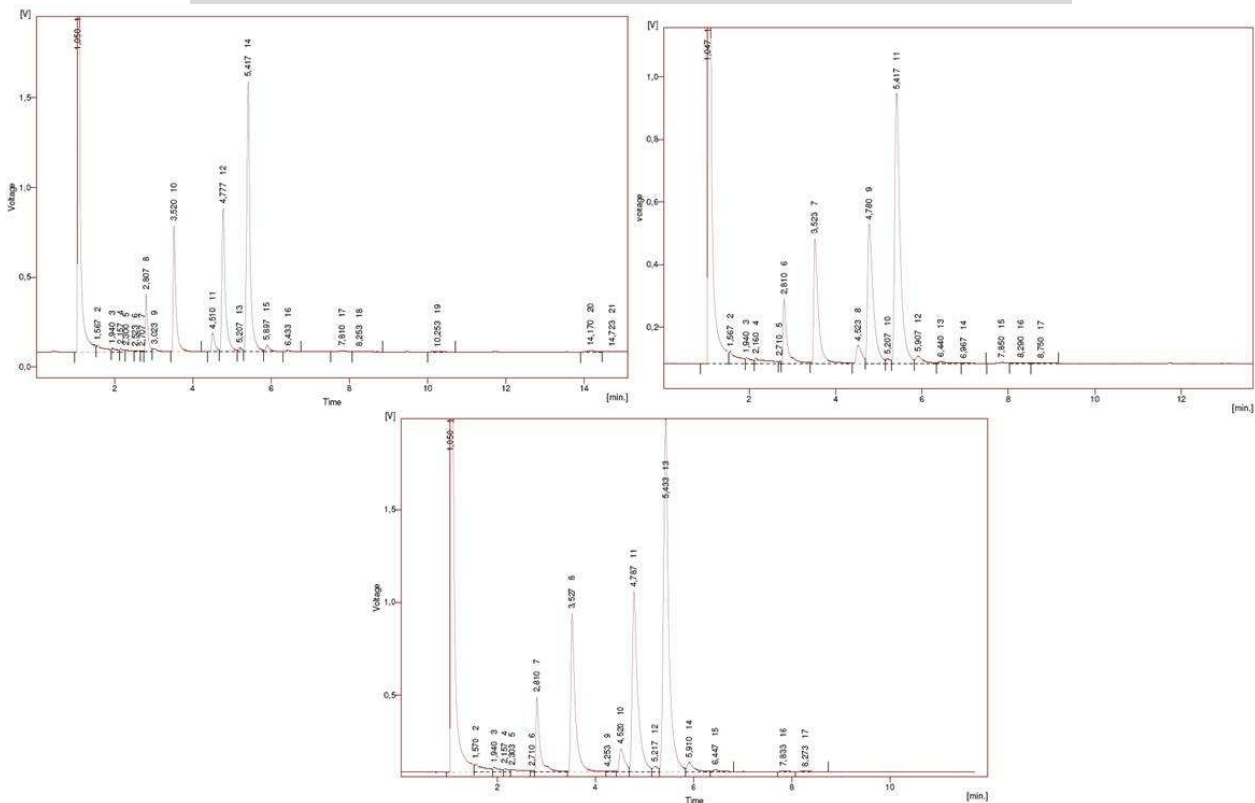


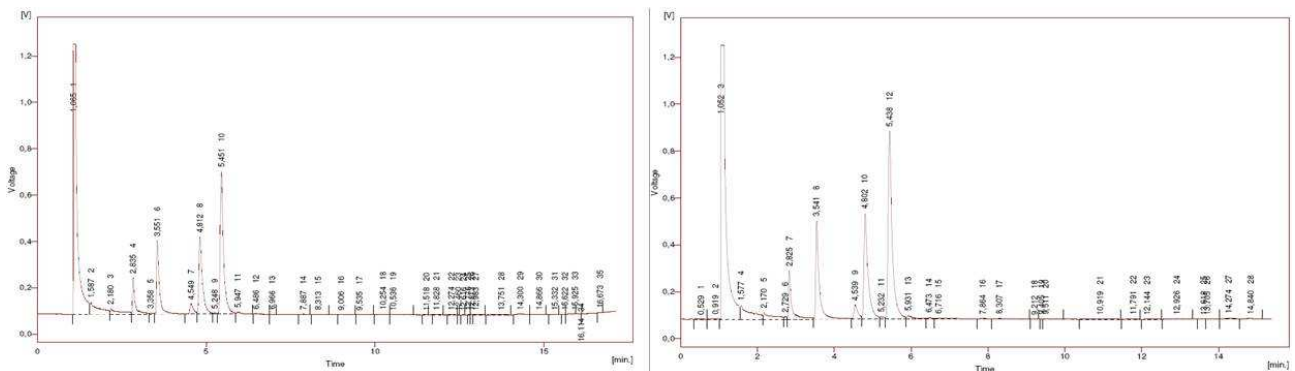
Figura 7.2 – Cromatogramas do ensaio em catálise homogénea.

## b. ENSAIO CAO – N<sub>2</sub> ACTIVADO

### i. COM 2 HORAS DE REACÇÃO

**Tabela 7.2** - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 2 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,793	979,347	2,827	983,850
3,507	1955,587	3,547	2296,358
4,507	351,097	4,547	361,974
4,767	2405,754	4,807	2999,856
5,200	51,456	5,433	4998,170
5,400	4018,250	5,933	100,963
5,893	110,950	6,473	33,374
6,427	76,151	8,307	23,281
7,800	20,658	14,247	82,403
14,187	72,662		
<b>Área total</b>	<b>8086,325</b>		<b>9583,871</b>
<b>% FAME</b>	<b>78,412</b>		<b>79,142</b>
<b>Média</b>			<b>78,777</b>

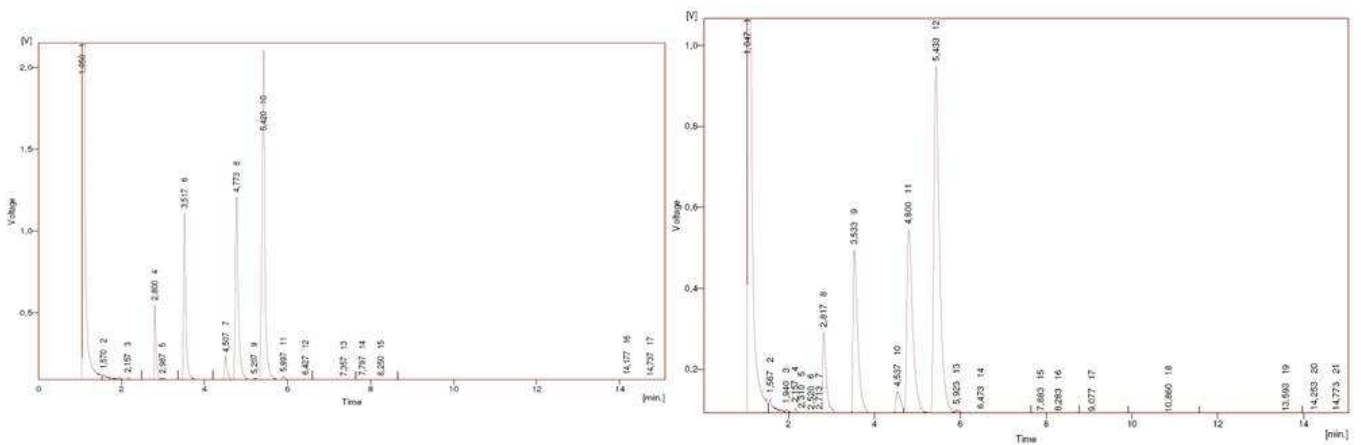


**Figura 7.3** – Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 2 horas de reacção.

## ii. COM 4 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.3 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 4 horas de reacção.

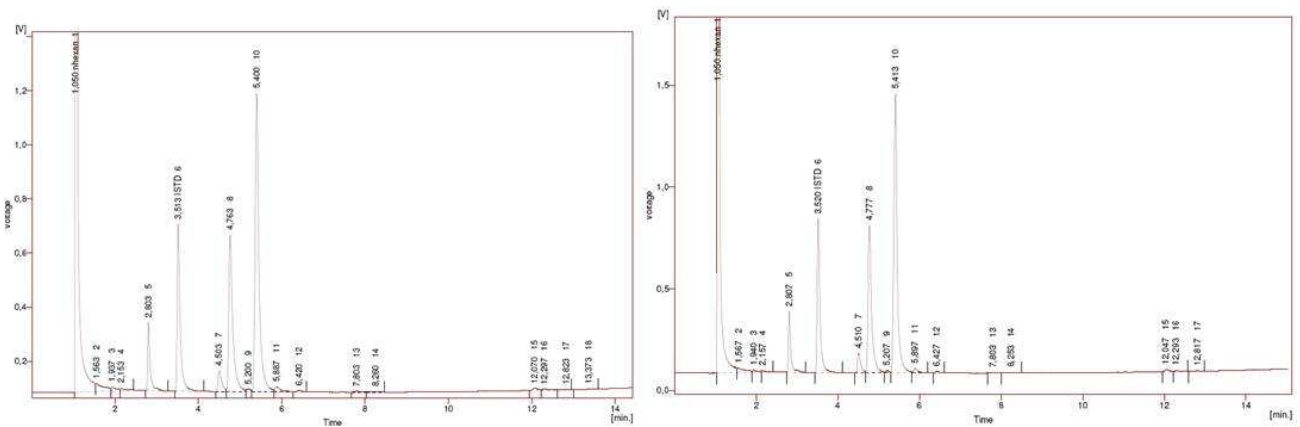
Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,157	98,066	1,94	187,609
2,800	1460,766	2,157	122,345
2,987	87,416	2,817	1438,395
3,517	4026,994	3,533	3368,881
4,507	743,207	4,537	566,672
4,773	5714,766	4,800	4719,522
5,207	87,820	5,433	8089,266
5,420	10234,058	5,923	236,727
5,897	191,366	6,473	227,419
6,427	58,397	7,883	40,893
7,797	49,721	8,283	44,441
8,250	49,652	14,253	113,794
14,177	161,434		
<b>Área total</b>	<b>18751,187</b>		<b>15787,083</b>
<b>% FAME</b>	<b>85,458</b>		<b>86,005</b>
<b>Média</b>			<b>85,731</b>

Figura 7.4 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 4 horas de reacção.

## iii. COM 5 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.4 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 5 horas de reacção.

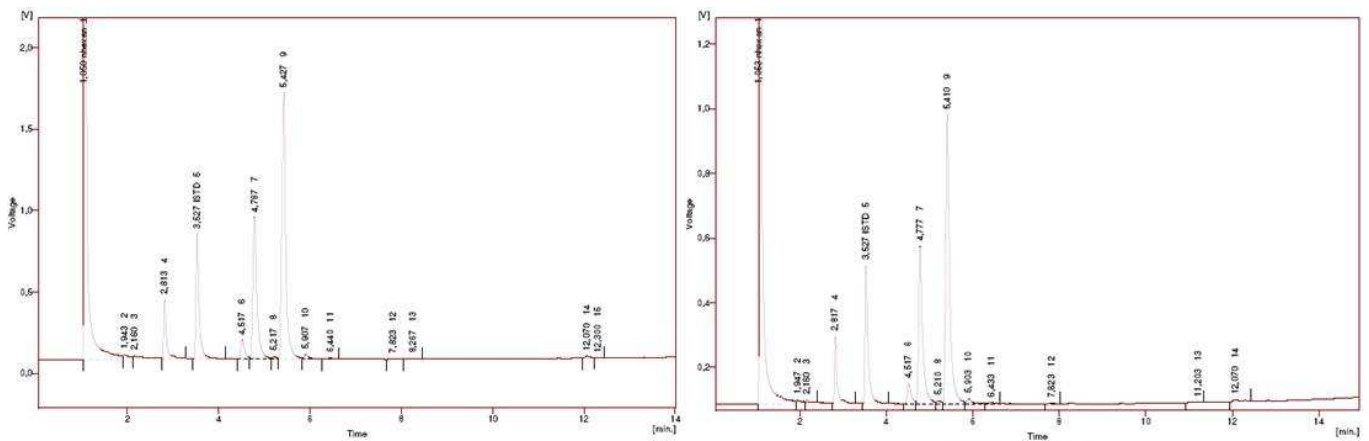
Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
1,943	114,658	1,94	82,91
2,163	63,519	2,157	45,403
2,803	1026,251	2,807	1194,824
3,513	3058,292	3,520	3495,369
4,503	473,505	4,510	536,238
4,763	3810,03	4,777	4270,965
5,200	70,163	5,207	69,485
5,400	7062,804	5,413	7925,138
5,887	167,334	5,897	149,796
6,420	42,381	6,427	36,791
7,803	29,072	7,803	28,134
8,260	28,378	8,256	32,839
14,207	78,416	14,207	84,14
<b>Área total</b>	<b>12966,511</b>		<b>14456,663</b>
<b>% FAME</b>	<b>84,745</b>		<b>82,669</b>
<b>Média</b>			<b>83,707</b>

Figura 7.5 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 5 horas de reacção.

## iv. COM 6 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.5 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 6 horas de reacção.

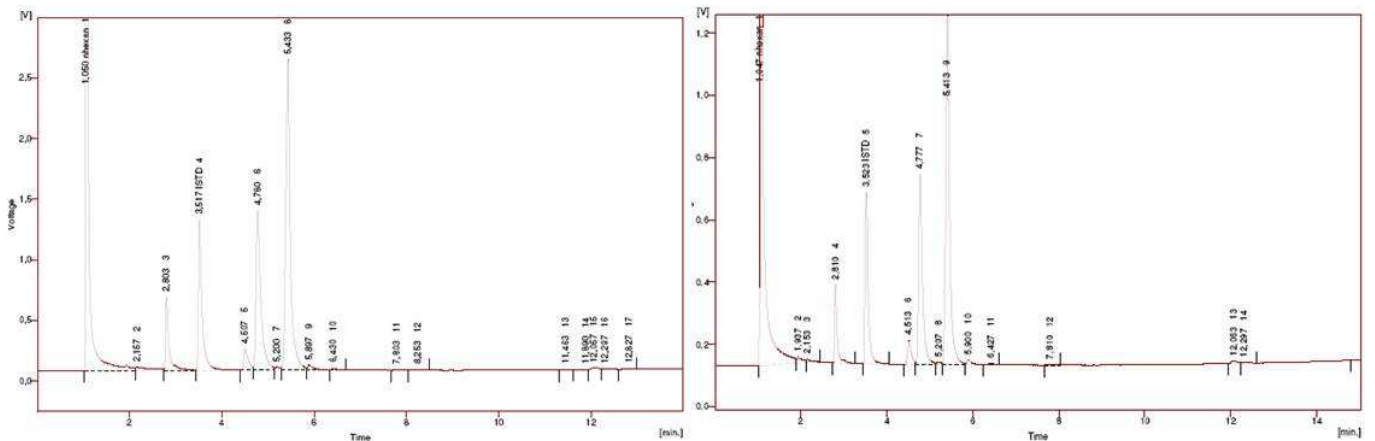
Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
1,943	237,253	1,947	73,507
2,160	324,892	2,16	41,178
2,813	1543,167	2,817	561,534
3,527	3729,177	3,527	2111,523
4,517	678,605	4,517	374,536
4,787	5307,128	4,777	3045,374
5,217	94,867	5,210	59,243
5,427	9744,400	5,410	5671,177
5,907	214,330	5,903	126,461
6,440	57,077	6,433	28,486
7,823	41,739	7,823	21,074
8,267	32,585		
<b>Área total</b>	<b>18276,043</b>	<b>9887,885</b>	
<b>% FAME</b>	<b>83,285</b>	<b>79,580</b>	
<b>Média</b>		<b>81,432</b>	

Figura 7.6 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 6 horas de reacção.

## V. COM 7 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.6 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 7 horas de reacção.

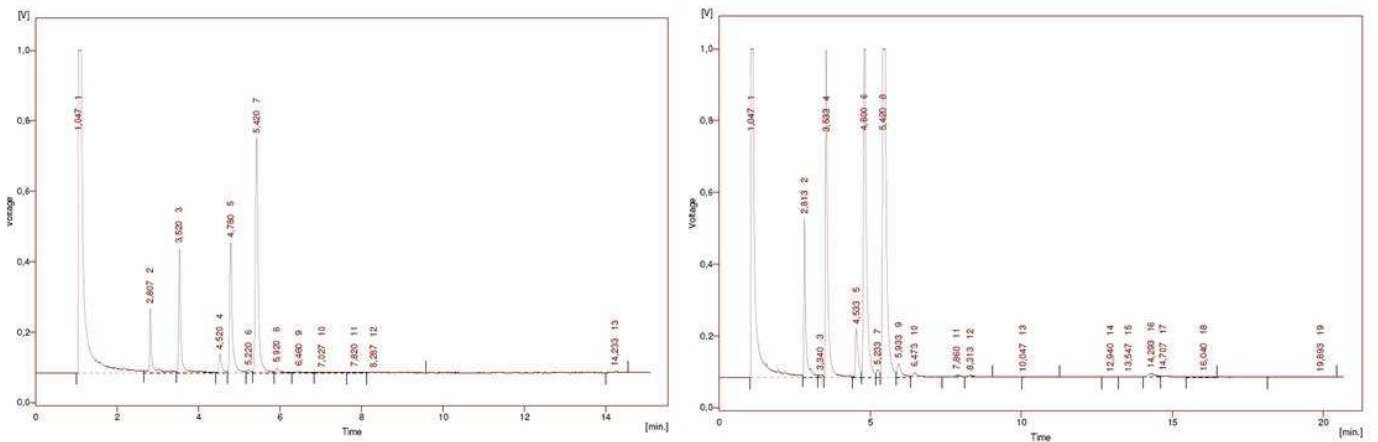
Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,157	580,784	1,937	163,13
2,803	2967,096	2,153	86,375
3,517	7013,902	2,810	1057,324
4,507	1197,556	3,523	2714,178
4,780	9531,233	4,513	427,015
5,200	177,681	4,777	3791,200
5,433	17549,335	5,207	55,969
5,897	401,618	5,413	7164,115
6,430	101,130	5,900	126,825
7,803	68,846	6,427	40,091
8,253	58,531	7,810	26,453
14,207	187,307	14,207	74,1
<b>Área total</b>	<b>32821,117</b>		<b>13012,597</b>
<b>% FAME</b>	<b>82,616</b>		<b>84,644</b>
<b>Média</b>			<b>83,630</b>

Figura 7.7 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 7 horas de reacção.

## vi. COM 8,5 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.7 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 8,5 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,807	748,442	2,813	636,642
3,520	1356,872	3,527	1135,243
4,520	252,374	4,533	218,069
4,780	1704,829	4,793	1397,246
5,220	51,757	5,233	44,443
5,420	3118,803	5,427	2543,286
5,920	113,235	5,927	114,377
6,460	62,899	6,460	121,210
7,820	41,403	7,880	25,642
8,287	57,402	8,287	54,635
14,233	39,946		
<b>Área total</b>	<b>6191,090</b>	<b>5155,550</b>	
<b>% FAME</b>	<b>79,846</b>	<b>79,472</b>	
<b>Média</b>		<b>79,659</b>	

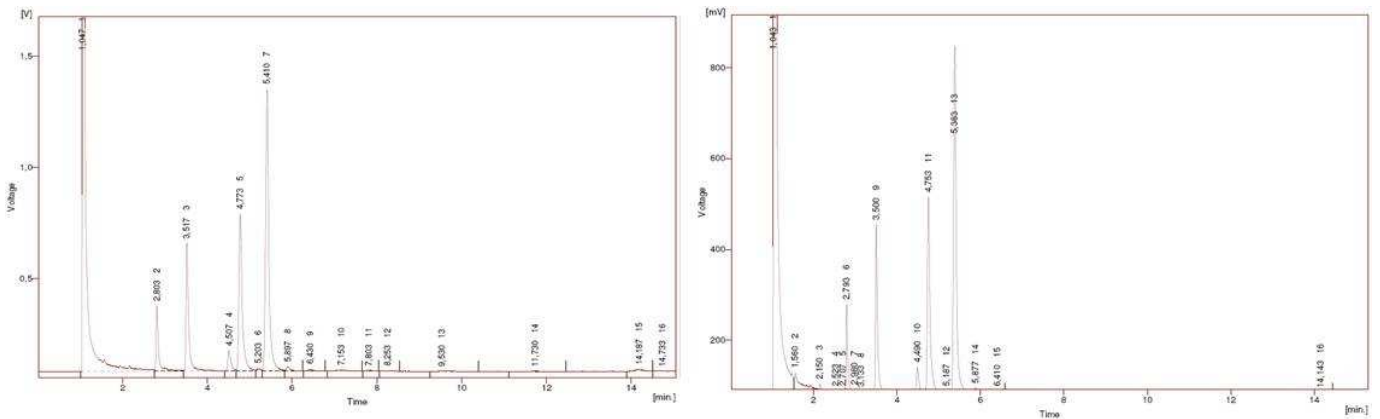
Figura 7.8 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> activado e 8,5 horas de reacção.

## c. ENSAIO $\text{CaCO}_3$ ACTIVADO

### i. COM 2 HORAS DE REACÇÃO

**Tabela 7.8** - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com  $\text{CaCO}_3$  activado e 2 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,803	1197,838	2,150	244,129
3,517	2545,125	2,793	595,000
4,507	493,657	2,98	71,115
4,773	3772,515	3,500	1424,007
5,203	63,134	4,490	270,664
5,410	6762,565	4,753	1985,443
5,897	122,370	5,187	46,514
6,430	41,102	5,383	3594,572
7,803	32,303	5,877	148,127
8,253	21,305	6,410	24,462
14,187	104,136	14,143	52,942
<b>Área total</b>	<b>12610,925</b>		<b>7032,968</b>
<b>% FAME</b>	<b>81,701</b>		<b>81,436</b>
<b>Média</b>			<b>81,569</b>

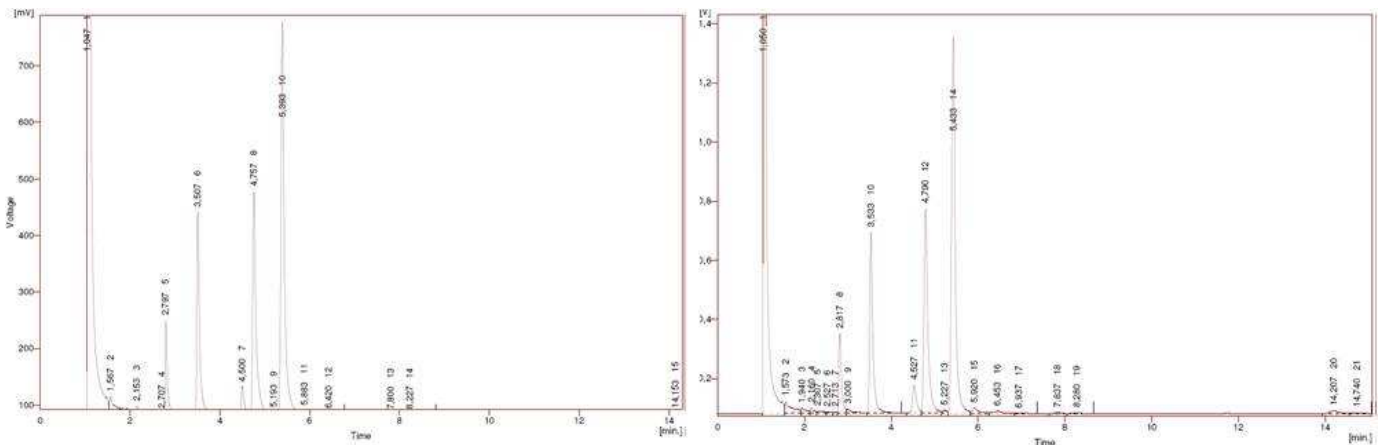


**Figura 7.9** - Cromatogramas do ensaio com  $\text{CaCO}_3$  activado e 2 horas de reacção.

## ii. COM 4 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.9 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO<sub>3</sub> activado e 4 horas de reacção.

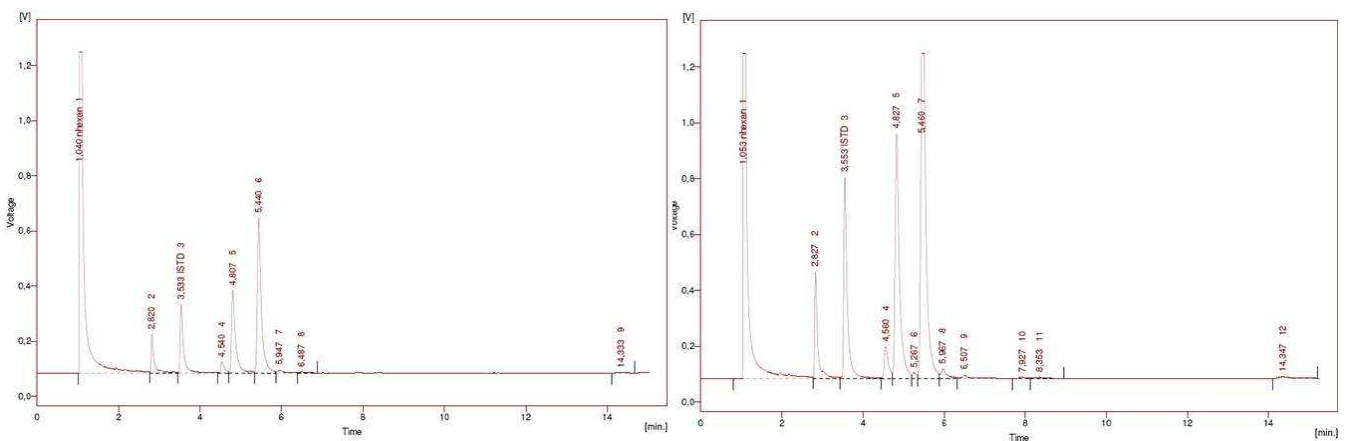
Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,153	230,157	1,94	145,626
2,797	718,038	2,16	97,898
3,507	1626,557	2,817	1152,443
4,500	286,862	3,000	126,846
4,757	2169,603	3,533	3129,959
5,193	44,572	4,527	565,812
5,393	3854,331	4,790	4355,631
5,883	83,899	5,227	70,054
6,420	36,015	5,433	7656,401
7,800	31,830	5,920	182,014
8,227	61,602	6,453	104,956
14,153	43,032	7,837	37,615
		8,280	33,798
		14,207	129,980
<b>Área total</b>	<b>7559,941</b>		<b>14659,074</b>
<b>% FAME</b>	<b>86,413</b>		<b>87,076</b>
<b>Média</b>			<b>86,745</b>

Figura 7.10 - Cromatogramas do ensaio com CaCO<sub>3</sub> activado e 4 horas de reacção.

## iii. COM 8,5 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.10 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaCO<sub>3</sub> activado e 8,5 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,827	1992,284	2,820	769,861
3,553	4332,005	3,533	1454,123
4,560	810,943	4,540	267,092
4,827	6579,959	4,807	2103,335
5,267	153,073	5,440	3857,872
5,460	11002,314	5,947	125,977
5,967	370,121	6,487	35,573
6,507	196,351	14,333	36,697
7,927	55,834		
8,353	67,110		
14,347	180,024		
<b>Área total</b>	<b>21408,013</b>		<b>7196,407</b>
<b>% FAME</b>	<b>80,804</b>		<b>80,921</b>
<b>Média</b>			<b>80,863</b>

Figura 7.11 - Cromatogramas do ensaio com CaCO<sub>3</sub> activado e 8,5 horas de reacção.

## d. ENSAIO CAO – N<sub>2</sub> NÃO ACTIVADO

### i. COM 2 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.11 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> e 2 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
1,943	238,603	1,943	544,289
2,163	424,276	2,157	143,356
2,820	2273,520	2,813	1473,234
3,540	5186,098	2,993	142,529
4,530	975,996	3,527	3821,819
4,803	7461,596	4,520	734,785
5,233	136,461	4,783	5595,898
5,447	12488,876	5,217	86,353
5,923	305,790	5,427	9388,980
6,453	124,390	5,910	191,153
7,833	62,411	6,443	45,979
8,280	50,947	7,820	47,831
14,207	240,932	8,270	45,340
		14,197	152,245
<b>Área total</b>	<b>24783,798</b>		<b>18591,972</b>
<b>% FAME</b>	<b>77,330</b>		<b>78,718</b>
<b>Média</b>			<b>78,024</b>

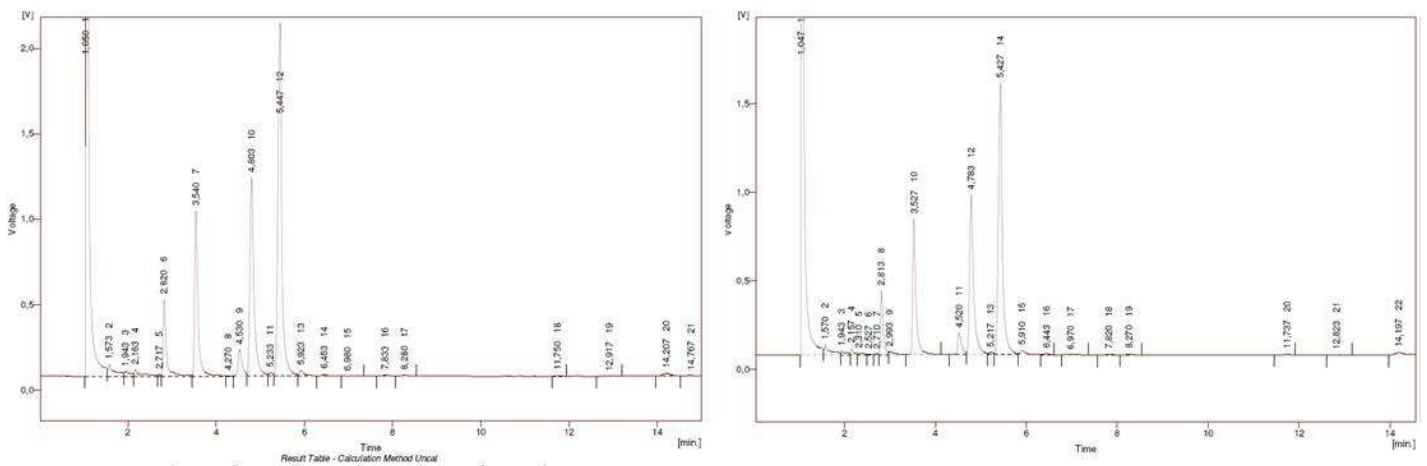
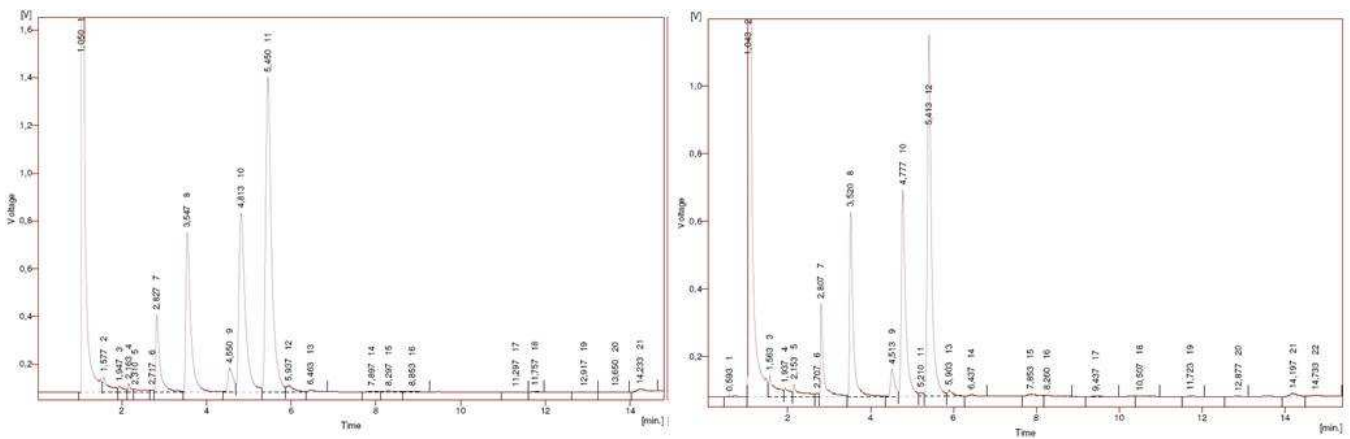


Figura 7.12 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> e 2 horas de reacção.

## ii. COM 4 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.12 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com CaO – N<sub>2</sub> e 4 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
1,947	214,815	1,937	233,887
2,163	175,286	2,153	411,612
2,827	2255,407	2,807	1416,000
3,547	5361,393	3,520	3158,602
4,550	875,969	4,513	561,136
4,813	7822,338	4,777	4368,595
5,450	12813,641	5,210	84,898
5,937	324,596	5,413	7298,671
6,463	79,789	5,903	181,877
7,897	68,676	6,437	58,561
8,297	101,566	7,853	92,791
14,233	157,626	8,260	51,510
		14,197	126,369
<b>Área total</b>	<b>24889,709</b>	<b>14885,907</b>	
<b>% FAME</b>	<b>80,468</b>	<b>81,689</b>	
<b>Média</b>		<b>81,078</b>	

Figura 7.13 - Cromatogramas do ensaio com CaO – N<sub>2</sub> e 4 horas de reacção.

## e. ENSAIO $\text{CaCO}_3$ NÃO ACTIVADO

### i. COM 2 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.13 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com  $\text{CaCO}_3$  e 2 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2		Injecção 3	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,143	382,066	1,943	91,995	2,15	180,433
2,783	921,168	2,157	66,014	2,790	699,253
3,493	2026,550	2,817	1486,668	2,98	71,556
4,473	340,741	3,533	4060,144	3,497	1932,497
4,733	2410,994	4,530	653,769	4,483	326,896
5,163	54,047	4,790	5364,675	4,747	2375,857
5,367	4287,839	5,223	93,279	5,177	54,951
5,853	104,757	5,430	9574,917	5,380	4277,483
6,387	33,625	5,917	235,579	5,867	118,722
7,743	22,594	6,450	67,291	6,400	46,681
14,083	62,477	7,843	43,358	14,133	58,106
		8,283	48,984		
		14,213	153,227		
<b>Área total</b>	<b>8620,308</b>		<b>17879,756</b>		<b>8209,938</b>
<b>% FAME</b>	<b>82,464</b>		<b>85,372</b>		<b>82,360</b>
<b>Média</b>					<b>82,412</b>

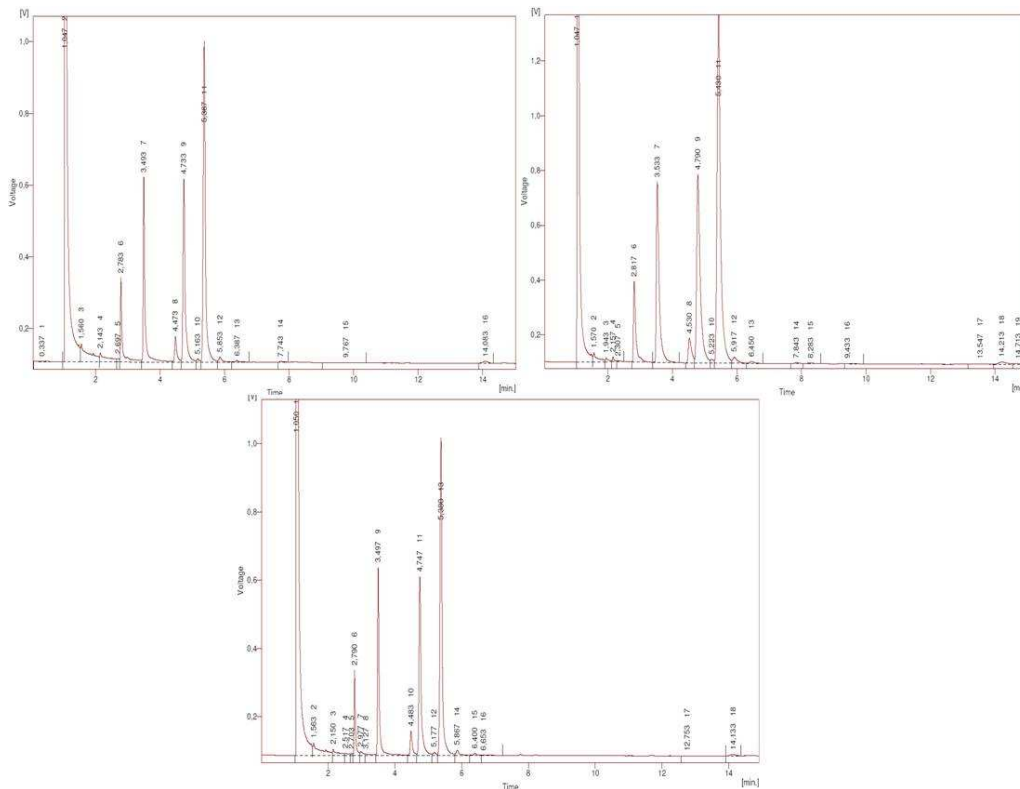
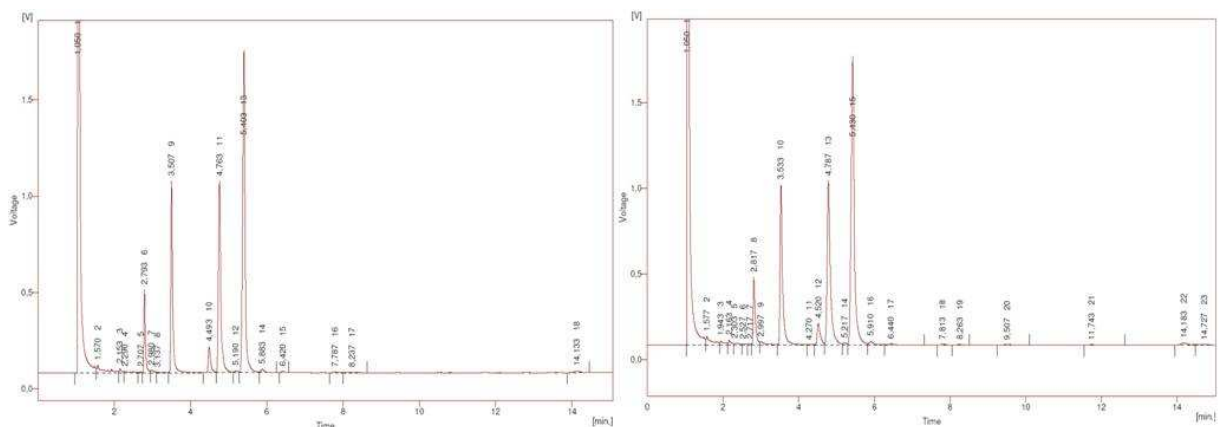


Figura 7.14 - Cromatogramas do ensaio com  $\text{CaCO}_3$  e 2 horas de reacção.

## ii. COM 4 HORAS DE REACÇÃO

Tabela 7.14 - Injecções e resultados obtidos para o ensaio com  $\text{CaCO}_3$  e 4 horas de reacção.

Injecção 1		Injecção 2	
Tempo retenção	Área (mV.s)	Tempo retenção	Área (mV.s)
2,153	95,47	1,943	192,207
2,793	1188,632	2,163	151,484
2,98	83,515	2,817	1528,099
3,507	3372,091	2,997	229,538
4,493	577,528	3,533	4433,456
4,763	4344,725	4,520	754,038
5,190	56,303	4,787	5748,238
5,403	7536,300	5,217	88,242
5,883	108,320	5,430	9905,762
6,420	33,918	5,910	206,787
7,787	41,161	6,440	115,131
8,237	43,128	7,813	49,303
14,133	112,532	8,263	40,375
		14,183	168,469
<b>Área total</b>	<b>14221,532</b>	<b>19177,673</b>	
<b>% FAME</b>	<b>80,433</b>	<b>82,498</b>	
<b>Média</b>		<b>81,465</b>	

Figura 7.15 - Cromatogramas do ensaio com  $\text{CaCO}_3$  e 4 horas de reacção.

### C. DETERMINAÇÃO DA VISCOSIDADE

**Tabela 7.15** – Determinação da viscosidade das amostras utilizando um capilar de Cannon- Fenske 100, com uma constante  $k=0,01654$ .

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação do catalisador	Tempo (s)			Viscosidade ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
			$t_1$	$t_2$	$t_{\text{médio}}$	
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	465	463	464	7,67
	4	Sim	403	407	405	6,70
	5	Sim	424	421	422,5	6,99
	6	Sim	428	427	427,5	7,07
	7	Sim	430	430	430	7,11
	8,5	Sim	427	429	428	7,08
	2	Não	427	427	427	7,06
4	Não	389	390	389,5	6,44	
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	403	403	403	6,67
	4	Sim	435	437	436	7,21
	8,5	Sim	440	440	440	7,28
	2	Não	392	394	393	6,50
	4	Não	394	394	394	6,52

**Tabela 7.16** – Determinação da viscosidade das amostras utilizando um capilar de Cannon- Fenske 200, com uma constante  $k=0,1$ .

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação do catalisador	Tempo (s)			Viscosidade ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
			$t_1$	$t_2$	$t_{\text{médio}}$	
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	100	99	99,5	9,95
	4	Sim	73	72	72,5	7,25
	5	Sim	74	73	73,5	7,35
	6	Sim	59	58	58,5	5,85
	7	Sim	59	59	59	5,90
	8,5	Sim	73	72	72,5	7,25
	2	Não	75	75	75	7,50
	4	Não	70	71	70,5	7,05
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	60	61	60,5	6,05
	4	Sim	66	66	66	6,60
	8,5	Sim	67	67	67	6,70
	2	Não	60	60	60	6,00
	4	Não	73	73	73	7,3

**Tabela 7.17** – Determinação da viscosidade das amostras por média aritmética dos valores obtidos para os capilares Cannon- Fenske 100 e 200.

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação do catalisador	Viscosidade Capilar 100 (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade Capilar 200 (mm <sup>2</sup> /s)	Viscosidade Média (mm <sup>2</sup> /s)
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	7,67	9,95	8,81
	4	Sim	6,70	7,25	6,97
	5	Sim	6,99	7,35	7,17
	6	Sim	7,07	5,85	6,46
	7	Sim	7,11	5,90	6,51
	8,5	Sim	7,08	7,25	7,16
	2	Não	7,06	6,05	6,56
4	Não	6,44	6,60	6,52	
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	6,67	6,70	6,68
	4	Sim	7,21	7,50	7,36
	8,5	Sim	7,28	7,05	7,17
	2	Não	6,50	6,00	6,25
	4	Não	6,52	7,30	6,91

**Tabela 7.18** – Determinação da viscosidade das amostras após remoção de cálcio por utilizando um capilar Cannon- Fenske 100, com constante k=0,01654.

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação catalisador	Agente complexante	Dosagem (g/20 ml)	Tempo (s)			Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
					t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t médio	
CaO - N <sub>2</sub>	5	Sim	Ácido Oxálico	0,054	393	395	394	6,52
	6	Sim			396	397	396,5	6,56
	7	Sim			336	336	336	5,56
	5	Sim	Ácido Cítrico	0,110	413	417	415	6,86
	6	Sim			403	404	403,5	6,67
	7	Sim			324	325	324,5	5,37
	5	Sim			0,246	410	413	411,5

**Tabela 7.19** – Determinação da viscosidade das amostras após remoção de cálcio por utilizando um capilar Cannon- Fenske 200, com constante  $k=0,1$ .

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação catalisador	Agente complexante	Dosagem (g/ 20 ml)	Tempo (s)			Viscosidade ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
					$t_1$	$t_2$	$t_{\text{médio}}$	
CaO - N <sub>2</sub>	5	Sim	Ácido Oxálico	0,054	56	56	56	5,60
	6	Sim			56	56	56	5,60
	7	Sim			57	56	56,5	5,65
	5	Sim	Ácido Cítrico	0,110	65	64	64,5	6,45
	6	Sim			62	62	62	6,20
	7	Sim			54	54	54	5,40
	5	Sim			0,246	52	53	52,5

**Tabela 7.20** – Determinação da viscosidade das amostras após remoção do cálcio por média aritmética dos valores obtidos para os capilares Cannon- Fenske 100 e 200.

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação catalisador	Agente complexante	Dosagem (g/ 20 ml)	Viscosidade	Viscosidade	Viscosidade Média ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )
					Capilar 100 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	Capilar 200 ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )	
CaO - N <sub>2</sub>	5	Sim	Ácido Oxálico	0,054	6,52	5,60	6,06
	6	Sim			6,56	5,60	6,08
	7	Sim			5,56	5,65	5,60
	5	Sim	Ácido Cítrico	0,110	6,86	6,45	6,66
	6	Sim			6,67	6,20	6,44
	7	Sim			5,37	5,40	5,38
	5	Sim			0,246	0,00	0,00

## D. DETERMINAÇÃO DO ÍNDICE DE ACIDEZ

Tabela 7.21 – Determinação do índice de acidez das amostras.

Catalisador	Tempo reacção (h)	Activação catalisador	Massa de amostra (g)		V solução (ml)	V KHO (ml)		Índice de Acidez		IA médio (mg KHO/g)
			m <sub>1</sub>	m <sub>2</sub>		V <sub>1</sub>	V <sub>2</sub>	IA <sub>1</sub>	IA <sub>2</sub>	
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	10,44	10,40	50	2,420	2,400	1,22	1,21	1,21
	4	Sim	10,00	10,12	50	2,404	2,412	1,26	1,25	1,26
	5	Sim	10,25	10,20	50	2,750	2,680	1,41	1,38	1,39
	6	Sim	10,32	10,20	50	3,068	3,012	1,56	1,55	1,56
	7	Sim	10,22	10,01	50	2,618	2,602	1,34	1,36	1,35
	8,5	Sim	10,05	10,12	50	4,920	4,928	2,57	2,56	2,56
	2	Não	10,20	10,24	50	2,396	2,420	1,23	1,24	1,24
4	Não	10,03	10,09	50	2,440	2,444	1,28	1,27	1,27	
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	10,98	10,50	50	2,172	2,148	1,04	1,07	1,06
	4	Sim	10,15	10,06	50	2,208	2,156	1,14	1,12	1,13
	8,5	Sim	10,22	10,12	50	2,466	2,454	1,27	1,27	1,27
	2	Não	10,12	10,03	50	1,308	1,298	0,68	0,68	0,68
	4	Não	10,24	10,16	50	2,078	2,008	1,07	1,04	1,05

Tabela 7.22 – Determinação do índice de acidez das amostras após remoção do cálcio.

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação catalisador	Agente complexante	Massa de amostra (g)	V solução (ml)	V KHO (ml)	IA (mg KHO/g)
CaO - N <sub>2</sub>	5	Sim	Ácido Oxálico	10,12	50	3,562	1,85
	6	Sim		10,05	50	6,584	3,44
	7	Sim		9,85	50	10,648	5,67
	5	Sim	Ácido Cítrico	9,61	50	3,022	1,65
	6	Sim		9,96	50	3,936	2,07
	7	Sim		10,08	50	3,482	1,81
	5	Sim		8,19	50	3,106	1,99

## E. CURVAS DE CALIBRAÇÃO PARA O ESPECTROFOTÓMETRO DE ABSORÇÃO ATÓMICA

### a. DETERMINAÇÃO DA LIXIVIAÇÃO DE CÁLCIO

Tabela 7.23 – Valores para a construção da curva de calibração a partir de soluções padrão de Cálcio.

Concentração (ppm)	Absorvância
1	0,107
2	0,22
4	0,29
5	0,323

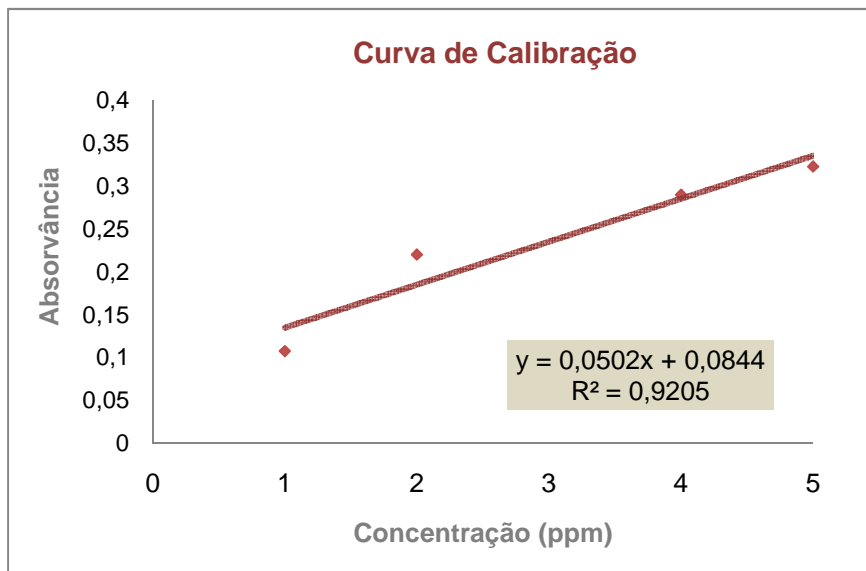


Figura 7.16 – Curva de calibração para os padrões de Cálcio.

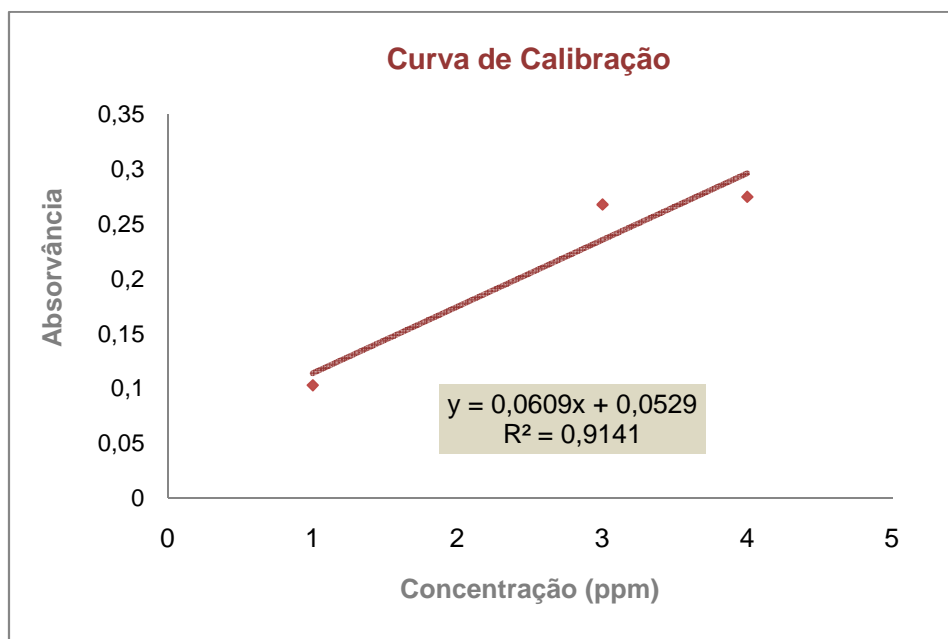
Tabela 7.24 – Valores de absorvância obtidos para as amostras e respectiva concentração de Cálcio.

Catalisador	Tempo de reacção (h)	Activação catalisador	Factor de diluição	Absorvância	Conc. Ca (ppm)
CaO - N <sub>2</sub>	2	Sim	1:50	0,194	109,16
	4	Sim	1:50	0,293	207,77
	8,5	Sim	1:50	0,297	451,70
	2	Não	1:50	0,212	127,09
	4	Não	1:50	0,252	166,93
CaCO <sub>3</sub>	2	Sim	1:50	0,216	131,08
	4	Sim	1:50	0,094	9,56
	8,5	Sim	1:25	0,275	205,02
	2	Não	1:25	0,145	30,18
	4	Não	1:50	0,133	48,41

## b. REMOÇÃO DE CÁLCIO

**Tabela 7.25** - Valores para a construção da curva de calibração a partir de soluções padrão de Cálcio.

Concentração (ppm)	Absorvância
1	0,103
3	0,268
4	0,275



**Figura 7.17** - Curva de calibração para os padrões de Cálcio.

**Tabela 7.26** - Valores de absorvância obtidos para as amostras e respectiva concentração de Cálcio.

Catalisador	Tempo reacção (h)	Activação catalisador	Agente complexante	Dosagem (g/20 ml)	Factor Diluição	Absorvância	Conc. Ca final (ppm)	% Remoção
CaO - N2	5	Sim	Ácido Oxálico	0,0540	1p50	0,294	197,95	62,45
	6	Sim			1p50	0,234	148,69	63,64
	7	Sim			1p50	0,180	104,35	77,19
	5	Sim	Ácido Citrico	0,1100	1p50	0,386	273,48	48,12
	6	Sim			1p50	0,431	310,43	24,09
	7	Sim			1p50	0,429	308,78	32,49
	5	Sim			0,2460	1p50	0,222	257,54