

## Utilização de Co-solventes na Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual e Etanol por Catálise Enzimática

JOANA ISABEL DE MELO TEIXEIRA  
Outubro de 2011

Departamento de Engenharia Química

# **Utilização de Co-solventes na Produção de Biodiesel a partir de Óleo Residual e Etanol por Catálise Enzimática**

Joana Isabel de Melo Teixeira

Mestrado em Engenharia Química

Ramo Tecnologias da Proteção Ambiental

Orientador: Doutora Nídia Caetano

Outubro 2011



*A tática consiste em saber o que fazer quando há algo para fazer.  
A estratégia consiste em saber o que fazer quando não há nada a fazer.*

Savielly Tartakover

Mestre de Xadrez Polaco



## Agradecimentos

Este espaço é dedicado àqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para a realização desta dissertação. A todos eles deixo os meus sinceros agradecimentos.

Em primeiro lugar, agradeço à minha orientadora, Doutora Nídia Caetano, à qual sou muito grata pela oportunidade que tive em trabalhar com ela, e, principalmente, pelo conhecimento adquirido durante este projeto. As suas recomendações foram essenciais para o alcance dos objetivos propostos.

Em segundo lugar, agradeço à Eng<sup>a</sup> Ana Carneiro, à Eng<sup>a</sup> Paula Capeto e à Eng<sup>a</sup> Magda Marques, técnicas do Laboratório de Tecnologia Química pelo bom ambiente proporcionado e pelo apoio na componente experimental.

Agradeço também à empresa Novozymes pelo fornecimento das enzimas: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozyme 435 pois deste modo contribuiu para a realização deste trabalho.

Gostaria ainda de agradecer, à Raquel e à Mónica, colegas de percurso académico, pelas palavras de estímulo e pelo apoio demonstrado.

Finalmente gostaria de deixar ainda um agradecimento especial aos meus pais, ao meu irmão Celso, à minha cunhada Anabela e ao meu namorado Fernando, pela compreensão, apoio incondicional e pelas privações a que foram obrigados para que eu pudesse realizar este trabalho.



## Resumo

A constante e sistemática subida de preço dos combustíveis fósseis e as contínuas preocupações com o meio ambiente determinaram a procura de soluções ambientalmente sustentáveis. O biodiesel surge, então, como uma alternativa para essa problemática, bem como uma solução para resíduos líquidos e gordurosos produzidos pelo ser humano.

A produção de biodiesel tem sido alvo de extensa atenção nos últimos anos, pois trata-se de um combustível biodegradável e não poluente. A produção de biodiesel pelo processo de transesterificação usando álcoois de cadeia curta e catalisadores químicos, nomeadamente alcalinos, tem sido aceite industrialmente devido à sua elevada conversão. Recentemente, a transesterificação enzimática tem ganho adeptos. No entanto, o custo da enzima permanece uma barreira para a sua aplicação em grande escala.

O presente trabalho visa a produção de biodiesel por transesterificação enzimática a partir de óleo residual de origem vegetal. O álcool usado foi o etanol, em substituição do metanol usado convencionalmente na catálise homogénea, pois a atividade da enzima é inibida pela presença deste último. As maiores dificuldades apresentadas na etanolise residem na separação das fases (Glicerol e Biodiesel) após a reação bem como na menor velocidade de reação. Para ajudar a colmatar esta desvantagem foi estudada a influência de dois co-solventes: o hexano e o hexanol, na proporção de 20% (v/v).

Após a escolha do co-solvente que permite obter melhor rendimento (o hexano), foi elaborado um planeamento fatorial no qual se estudou a influência de três variáveis na produção de biodiesel por catálise enzimática com etanol e co-solventes: a razão molar óleo/álcool (1:8, 1:6 e 1:4), a quantidade de co-solvente adicionado (30, 20 e 10%, v/v) e o tempo de reação (48, 36 e 24h).

A avaliação do processo foi inicialmente seguida pelo rendimento da reação, a fim de identificar as melhores condições, sendo substituída posteriormente pela quantificação do teor de ésteres por cromatografia em fase gasosa. O biodiesel com teor de ésteres mais elevado foi produzido nas condições correspondentes a uma razão molar óleo/álcool de 1:4, com 5g de Lipozyme TL IM como catalisador, 10% co-solvente (hexano, v/v), à temperatura de 35 °C durante 24h. O rendimento do biodiesel produzido sob estas condições foi de 73,3%, traduzido em 64,7% de teor de ésteres etílicos. Contudo o rendimento mais elevado que se obteve foi de 99,7%, para uma razão óleo/álcool de 1:8, 30% de co-solvente (hexano, v/v), reação durante 48h a 35 °C, obtendo-se apenas 46,1% de ésteres.

Por fim, a qualidade do biodiesel foi ainda avaliada, de acordo com as especificações da norma EN 14214, através das determinações de densidade, viscosidade, ponto de inflamação, teor de água, corrosão ao cobre, índice de acidez, índice de iodo, teor de sódio ( $\text{Na}^+$ ) e potássio ( $\text{K}^+$ ), CFPP e poder calorífico.

Na Europa, os ésteres etílicos não têm, neste momento, norma que os regule quanto à classificação da qualidade de biodiesel. Contudo, o biodiesel produzido foi analisado de acordo com a norma europeia EN14214, norma esta que regula a qualidade dos ésteres metílicos, sendo possível concluir que nenhum dos parâmetros avaliados se encontra em conformidade com a mesma.

**Palavras-Chave:** biodiesel, catálise enzimática, co-solventes, FAEE, Lipozyme TL IM, transesterificação

## Abstract

The constant and systematic rise in fossil fuel prices and continued concerns about the environment created a demand for environmentally sustainable solutions. Biodiesel appears, then, as an alternative to this problem and a solution to liquid and greasy wastes produced by humans. The production of biodiesel has been the subject of extensive attention in recent years because it is a biodegradable and clean fuel. The production of biodiesel by transesterification process using short chain alcohols and chemical catalysts, including alkali, has been accepted industrially due to its high conversion. Recently, the enzymatic transesterification has gained wide acceptance. However the cost of the enzyme remains a barrier for large-scale application.

This work aims to produce biodiesel by enzymatic transesterification of waste vegetable oil. The alcohol was ethanol instead of methanol, because the enzyme activity is inhibited by the presence of the last one. The greatest difficulties in ethanolysis lie in phase separation (Glycerol and Biodiesel) after the reaction as well as slower reaction. To help overcome this disadvantage we studied the influence of two co-solvents: hexane and hexanol a ratio of 20% (v/v).

After choosing the co-solvent that gives a better yield in biodiesel (hexane) a factorial planning was prepared aiming to study the influence of three variables in the production of biodiesel by enzymatic catalysis with ethanol and co-solvents: molar ratio oil/ethanol (1:8, 1:6 and 1:4), the amount of co-solvent added (30, 20 and 10%, v/v) and reaction time (48, 36 and 24 h).

The evaluation process was first followed by the yield of the reaction in order to identify the best conditions, being replaced later by methyl ester content evaluation by gas chromatography. Biodiesel with higher content in esters was produced under the conditions corresponding to a molar ratio of alcohol:oil 4:1, 5g of Lipozyme TL IM as a catalyst, 10% co-solvent (hexane, v/v), at a temperature of 35 °C, for 24h reaction time. The yield in biodiesel produced under these conditions was 73.3%, corresponding to 64.7% of ethyl esters. However the highest yield was 99.7% obtained for a molar ratio alcohol/oil of 8:1, 30% co-solvent (hexane, v/v), for 48 hours reaction time at 35 °C resulting in only 46.1% of esters.

Finally, the biodiesel quality was also evaluated, according to the specifications in EN 14214, by determination of density, viscosity, flash point, moisture content, copper corrosion, acid value, iodine value, sodium (Na<sup>+</sup>) and potassium (K<sup>+</sup>) content and CFPP. The higher heating value of the biodiesel was also evaluated.

In Europe, the ethyl esters do not have at this time, a standard that regulates their classification and quality as biodiesel. However, the biodiesel produced was analyzed according to the European standard EN14214. This standard regulates the quality of methyl

esters. Comparing the results obtained against the limit values in the standard it was concluded that none of the parameters are in accordance with it.

**Keywords:** Biodiesel, enzymatic catalysis, co-solvents, FAEE, Lipozyme TL IM, transesterification

## Índice

1.	Introdução.....	1
1.1.	Nota histórica.....	1
1.2.	Matéria-prima.....	2
1.3.	Biodiesel.....	6
1.4.	Impactos ambientais do uso de biodiesel.....	11
1.5.	A perspetiva de Portugal e do Mundo.....	12
1.6.	Métodos de produção de biodiesel.....	15
1.6.1.	Catálise alcalina.....	15
1.6.2.	Catálise ácida.....	16
1.6.3.	Fluidos em condições supercríticas.....	16
1.6.4.	Craqueamento térmico (pirólise).....	16
1.6.5.	Catálise enzimática.....	17
1.7.	Produção de biodiesel por catálise enzimática e co-solventes.....	20
2.	Descrição Experimental.....	25
2.1.	Material e equipamento.....	25
2.2.	Catálise alcalina homogénea.....	27
2.3.	Catálise enzimática.....	28
2.4.	Catálise enzimática com co-solventes.....	28
2.5.	Ensaio de purificação do biodiesel em coluna.....	30
2.6.	Caracterização do Biodiesel.....	31
2.6.1.	Determinação do teor de ésteres.....	31
2.6.2.	Determinação da densidade a 15 °C.....	32
2.6.3.	Determinação da viscosidade a 40 °C.....	32
2.6.4.	Determinação do ponto de inflamação.....	33
2.6.5.	Determinação do teor de água.....	33
2.6.6.	Determinação da corrosão da lâmina de cobre.....	34
2.6.7.	Determinação do índice de acidez (IA).....	34
2.6.8.	Determinação do índice de iodo (II).....	35
2.6.9.	Determinação do teor de Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup> .....	35
2.6.10.	Determinação da temperatura limite de filtrabilidade, <i>CFPP</i> .....	36
2.6.11.	Determinação do poder calorífico.....	36
3.	Resultados e Discussão.....	39
3.1.	Caracterização da matéria-prima.....	39
3.2.	Ensaio preliminares de produção de biodiesel.....	41
3.3.	Planeamento fatorial para otimização da produção de biodiesel.....	49

3.4.	Ensaio em coluna com enchimento.....	56
3.5.	Ensaio com glicerina pura .....	59
3.6.	Estimativa dos custos da produção de biodiesel por via enzimática com etanol e co-solventes nas condições otimizadas .....	63
4.	Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	65
	Bibliografia .....	69
	Normas consultadas durante o estudo.....	72
A.1.	Fichas de segurança .....	I
A.2.	Descrição dos requisitos e métodos de ensaio de FAMES para motores a gásóleo (EN 14214:2009) e composição da gasolina e do gásóleo rodoviário (DL n°142/2010) .....	XI
A.3.	Análise à matéria-prima.....	XV
A.4.	Cálculos efetuados nas análises ao biodiesel produzido .....	XXI
A.5.	Ensaio preliminares .....	XXVII
A.6.	Ensaio do planeamento fatorial .....	XXXIX
A.7.	Ensaio de purificação de biodiesel em coluna de enchimento .....	LIII
A.8.	Ensaio com glicerina pura.....	LVII
A.9.	Curvas de calibração.....	LXI
A.10.	Cromatogramas obtidos por Cromatografia Gasosa .....	LXIII

## Índice de Figuras

Figura 1.1 - Processo global de produção de biodiesel por transesterificação (adaptado de [7]) .....	6
Figura 1.2 - Transesterificação de triacilgliceróis em biodiesel (adaptado de [8]) .....	8
Figura 1.3 – Mecanismo de transesterificação por via alcalina (adaptado de [2]).....	15
Figura 1.4 – Mecanismos de craqueamento térmico de triglicerídeos (adaptado de [17]) ...	17
Figura 2.1 – Enzimas: Lipozyme RM IM, Novozyme 435 e Lipozyme TL IM .....	27
Figura 2.2 – Ilustração do processo de produção de biodiesel por catálise enzimática com co-solventes: a) amostra de óleo, b) reação de transesterificação por catálise enzimática com álcool, co-solvente e enzima, c) filtração e recuperação da enzima, d) adição de glicerina a 72 % e separação de fases, e) destilação a 80 °C para recuperação do álcool, f) processo de lavagem do biodiesel, g) adição de óxido de magnésio para remoção do excesso de água, h) filtração por vácuo para remoção do óxido de magnésio, i) biodiesel pronto para caracterização analítica .....	29
Figura 2.3 – Esquema de montagem para purificação do biodiesel em coluna: a) amostra para limpar, b) bomba peristáltica, c) entrada na coluna, d) coluna com enchimento, e) recolha de amostra purificada .....	30
Figura 2.4 – Cromatógrafo GC.....	31
Figura 2.5– Aparelho para determinação do ponto de inflamação.....	33
Figura 2.6 – Coulómetro Karl Fischer.....	33
Figura 2.7 – Banho termostaticado usado na determinação da corrosão do cobre .....	34
Figura 2.8 – Fotómetro de chama .....	35
Figura 2.9 – Equipamento para a determinação do <i>CFPP</i> .....	36
Figura 2.10 - Calorímetro .....	37
Figura 3.1 - Rendimentos obtidos nos ensaios preliminares .....	43
Figura 3.2 - Densidade, viscosidade e teor de água para os ensaios preliminares .....	45
Figura 3.3 - Índice acidez, índice de iodo e teor de Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup> para os ensaios preliminares.	46
Figura 3.4 – Rendimentos obtidos no biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial .....	51
Figura 3.5 – Teor de esteres obtido no biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial.....	51
Figura 3.6 - Densidade, viscosidade, teor de água para biodiesel produzido nos ensaios do planeamento fatorial .....	53
Figura 3.7 - Índice de acidez, índice de iodo e teor de Na <sup>+</sup> e K <sup>+</sup> para biodiesel produzido nos ensaios do planeamento fatorial .....	54
Figura 3.8 - Densidade, viscosidade, teor de água para o biodiesel obtido nos ensaios e tratado na coluna de enchimento (*Lewatit GF202 e ** Eco 2-Pur) .....	57

Figura 3.9 - Índice de acidez e índice de iodo para o biodiesel obtido nos ensaios e tratado na coluna de enchimento (*Lewatit GF202 e ** Eco 2-Pur) .....	58
Figura 3.10 - Rendimentos obtidos nos ensaios submetidos diferentes tipos de limpeza....	60
Figura 3.11 - Densidade, viscosidade e teor de água para o biodiesel produzido nos ensaios submetidos a diferentes tipos de limpeza.....	61
Figura 3.12 - Índice de acidez e índice de iodo para o biodiesel produzido nos ensaios submetidos a diferentes tipos de limpeza.....	62
Figura A.9.1 – Curvas de calibração obtidas no fotômetro de chama.....	LXII

## Índice Tabelas

Tabela 1.1 – Rendimento do biodiesel a partir de algumas culturas de oleaginosas (adaptado de [4]).....	3
Tabela 1.2 – Matérias-primas usadas na produção de biodiesel e algumas propriedades físicas (adaptado de [6]).....	5
Tabela 1.3 – Comparação do processo químico e enzimático (adaptado de [17]).....	18
Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens dos catalisadores usados na produção de biodiesel (adaptado de [6], [8]).....	19
Tabela 1.5 - Resumo dos estudos realizados sobre produção de biodiesel .....	22
Tabela 2.1 – Material, reagentes e equipamento usados na produção de biodiesel.....	25
Tabela 2.2 – Quantidade de co-solvente necessária para as reações efetuadas .....	30
Tabela 3.1 – Composição da matéria-prima (óleo vegetal usado,).....	39
Tabela 3.2 – Valores experimentais dos parâmetros relativos à matéria-prima (óleo).....	40
Tabela 3.3 - Condições de operação dos ensaios preliminares, sendo a razão molar óleo álcool de 1:6. ....	41
Tabela 3.4 – Resultado da determinação do ponto de inflamação, corrosão ao cobre, temperatura limite de filtrabilidade e poder calorífico para o biodiesel obtido nos ensaios preliminares .....	44
Tabela 3.5 – Tradução das variáveis para níveis de um plano fatorial $2^3$ centrado .....	50
Tabela 3.6 – Condições de operação dos ensaios do planeamento fatorial para otimização da produção de biodiesel .....	50
Tabela 3.7 - Resultado do ponto de inflamação, corrosão do cobre, temperatura limite de filtrabilidade e poder calorífico para o biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial .....	52
Tabela 3.8 - Resultado do ponto de inflamação, corrosão ao cobre, da temperatura de filtrabilidade e poder calorífico para os ensaios submetido a diferente tipos de limpeza .....	60
Tabela 3.9 – Consumo energético na produção biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas.....	64
Tabela 3.10 – Gastos de consumíveis da produção biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas.....	64
Tabela 3.11 – Consumo de água na produção de biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas.....	64
Tabela A.2.1 - Requisitos e métodos de ensaio aplicáveis, de acordo com a norma EN 14214:2009.....	XI
Tabela A.2.2 - Requisitos e métodos de ensaio relacionados com o clima .....	XII
Tabela A.2.3 – Especificações para a gasolina segundo DL n°142/2010.....	XII
Tabela A.2.4 – Especificações para gasóleos segundo DL n°142/2010.....	XIII

Tabela A.3.1 – Caracterização e dados auxiliares ao cálculo da massa molecular do óleo vegetal .....	XVII
Tabela A.3.2 - Resultados experimentais para o cálculo da viscosidade do óleo vegetal usado no trabalho .....	XVIII
Tabela A.3.3 – Resultados para o teor de água da matéria-prima .....	XIX
Tabela A.3.4 – Resultados para o índice de acidez da matéria-prima.....	XIX
Tabela A.3.5 – Resultados para o índice de iodo da matéria-prima .....	XIX
Tabela A.3.6 – Resultados para o poder calorífico da matéria-prima .....	XIX
Tabela A.4.1- Réplicas do teor de ésteres para o ensaio 6 .....	XXI
Tabela A.4.2 – Réplicas da viscosidade para o ensaio 6 .....	XXII
Tabela A.4.3 - Réplicas na determinação do teor de água para o ensaio 6.....	XXIII
Tabela A.4.4 – Réplicas do índice de acidez para o ensaio 6 .....	XXIII
Tabela A.4.5 - Réplicas do índice de iodo para o ensaio 6.....	XXIV
Tabela A.4.6 - Determinação do teor de íões metálicos no biodiesel do ensaio 6 .....	XXIV
Tabela A.4.7 - Réplicas do poder calorífico para o ensaio 6.....	XXV
Tabela A.5.1 - Condições de operação dos ensaios preliminares, sendo a razão molar óleo álcool de 1:6. ....	XXVII
Tabela A.5.2 – Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel dos ensaios preliminares .....	XXIX
Tabela A.5.3 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios preliminares .....	XXX
Tabela A.5.4 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água no biodiesel obtido nos ensaios preliminares .....	XXXIII
Tabela A.5.5 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez dos ensaios preliminares .....	XXXIV
Tabela A.5.6 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo dos ensaios preliminares .....	XXXV
Tabela A.5.7 - Resultados experimentais para o cálculo do teor de íões sódio e potássio no biodiesel dos ensaios preliminares.....	XXXVI
Tabela A.5.8 – Resultados experimentais para o cálculo do poder calorífico dos ensaios preliminares .....	XXXVII
Tabela A.6.1 - Condições de operação dos ensaios do planeamento fatorial, em que a enzima usada nos ensaios foi a Lipozyme TL IM e o co-solvente foi o hexano .....	XL
Tabela A.6.2 - Tratamento estatístico do planeamento fatorial e condições dos ensaios ...	XL I
Tabela A.6.3 – Tratamento estatístico auxiliar .....	XLII
Tabela A.6.4 – Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial.....	XLIII

Tabela A.6.5 – Resultados experimentais do cálculo do teor de ésteres nos ensaios do planeamento fatorial .....	XLIV
Tabela A.6.6 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios do planeamento fatorial .....	XLV
Tabela A.6.7 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água nos ensaios do planeamento fatorial .....	XLVII
Tabela A.6.8 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez nos ensaios do planeamento fatorial .....	XLVIII
Tabela A.6.9 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo nos ensaios do planeamento fatorial .....	XLIX
Tabela A.6.10 - Resultados experimentais para o cálculo do teor de metais sódio e potássio nos ensaios do planeamento fatorial .....	L
Tabela A.6.11 – Resultados experimentais para o cálculo do poder calorífico nos ensaios do planeamento fatorial .....	L
Tabela A.7.1 - Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel após passagem em coluna de enchimento .....	LIII
Tabela A.7.2 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios após purificação em coluna .....	LIV
Tabela A.7.3 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água dos ensaios após adsorção em coluna .....	LV
Tabela A.7.4- Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez dos ensaios após adsorção em coluna .....	LV
Tabela A.7.5 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo dos ensaios após adsorção em coluna .....	LVI
Tabela A.8.1 - Condições de operação dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura .....	LVII
Tabela A.8.2 - Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel submetido a limpeza com glicerina pura .....	LVII
Tabela A.8.3 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade nos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura .....	LVIII
Tabela A.8.4 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água nos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura .....	LVIII
Tabela A.8.5 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura .....	LIX
Tabela A.8.6 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura .....	LIX

Tabela A.8.7 - Resultados experimentais do teor de metais sódio e potássio no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura.....	LIX
Tabela A.8.8 – Resultados experimentais do poder calorífico no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura.....	LX
Tabela A.9.1 - Valores obtidos para a determinação das curvas de calibração do fotómetro de chama .....	LXI
Tabela A.10.1 – Tempos de retenção dos ésteres .....	LXIV

## Lista de abreviaturas, siglas e símbolos

- a – massa picnómetro vazio (g)  
a\* - coeficiente do modelo  
A – área  
AG – ácido gordo  
b – massa picnómetro com água (g)  
c – massa picnómetro com biodiesel (g)  
C – concentração  
CFPP – *cold filter plugging point* – temperatura limite de filtrabilidade (°C)  
CO – monóxido de carbono  
CO<sub>2</sub> – dióxido de carbono  
d – densidade (kg/m<sup>3</sup>)  
Ei – efeito  
EPA – *Environmental Protection Agency*  
ETAR – estação de tratamento de águas residuais  
FAEE – *fatty acid ethyl ester*  
ETBE – *ethyl tert-butyl ether*  
FAME – *fatty acid methyl ester*  
*Fi* – teste de Fisher  
FFA – *free fatty acid*  
CG – cromatografia gasosa  
IA – índice de acidez  
IEA – Agência Internacional de Energia  
II – índice de iodo  
ISP – Instituto de Seguros de Portugal  
K – constante calibração do viscosímetro (mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)  
m – massa  
MM – massa molar (g/mol)  
n – número de moles (mol)  
NO<sub>x</sub> – óxidos de azoto  
SO<sub>x</sub> – óxidos de enxofre  
t – tempo (s)  
T – temperatura (°C)  
TAG – triacilglicéridos  
*v* – viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)  
Vi – variância

$V_{\epsilon}$  – variância do erro

$X$  – razão molar óleo:álcool

$Y$  – percentagem co-solvente (%v/v)

$z$  – tempo da reação

– somatório

$\vartheta$  – fator de correção obtido diretamente ou por interpolação da tabela de fatores de correção de Hagenbach (s)

$\rho$  – massa volúmica ( $\text{kg/m}^3$ )

## 1. Introdução

O crescimento populacional observado principalmente em áreas urbanas, e o progressivo desenvolvimento tecnológico têm como consequência a necessidade do uso intensivo de combustíveis fósseis. Este tema, além de atual, tem sido amplamente discutido e estudado pois nos últimos anos a temática ambiental e os impactos das atividades industriais são a principal fonte de poluição da Humanidade.

Contudo a investigação efetuada na área e, a constante evolução tecnológica associada, têm permitido a otimização e adaptação de processos no sentido do uso de biocombustíveis.

Os biocombustíveis são fontes de energia de origem biológica, ou seja são um material cuja queima é utilizada para a produção de calor, energia ou luz. Podem ser classificados em diversos tipos: bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, bioéter dimetílico, bio-ETBE, bio-MTBE, biocombustíveis sintéticos, biohidrogénio e óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas.

Portugal não foi exceção à tendência internacional em geral e europeia em particular, e transpôs para a legislação nacional a Diretiva 2003/30/CE, de 8 de Maio, publicando o Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de Março, onde se *“cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança no abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas”*.

### 1.1. Nota histórica

A procura dos biocombustíveis tem-se desenvolvido circunstancialmente nos últimos anos pois a instabilidade política e económica têm levado a um aumento dos preços dos combustíveis fósseis enquanto se dá também um aumento da procura de energia.

A utilização de óleos vegetais como combustíveis surgiu quando o Engenheiro Rudolph Diesel apresentou, na Exposição Universal de Paris de 1900, o protótipo de um motor que utilizava óleo de amendoim tendo recebido o *Grand Prix* na mesma exposição. Este modelo surge por via do governo francês, pois este necessitava de produzir combustível doméstico nas suas colónias africanas.

Apesar do interesse demonstrado por diversos países, historicamente, o uso direto de óleos no motor foi rapidamente substituído pelo diesel derivado do petróleo pois este apareceu em elevadas quantidades e a baixo preço. Naquela época, os fatores económicos e técnicos eram mais importantes do que os ambientais, pelo que o interesse pelos óleos

vegetais diminuiu. No entanto, estes eram excepcionalmente usados em momentos de escassez, nomeadamente, durante as guerras e em caso de emergência [1].

Cerca da década de 70, em todo o mundo, muitos esforços foram realizados para superar as crises de petróleo, incidindo as ações em duas grandes vertentes: a conservação económica de energia e o uso de fontes alternativas de energia. Um acontecimento de grande relevância foi o *Clean Air Act* realizado pela *Environmental Protection Agency (EPA)* dos EUA que regularizou os padrões de emissões de poluentes como dióxidos de enxofre, monóxido de carbono, ozono e óxidos de nitrogénio. Com isto e com base na superprodução agrícola o mundo “redescobriu” os óleos vegetais como alternativa aos combustíveis à base de hidrocarbonetos [2].

No entanto, os óleos acarretavam problemas diversos, tais como: viscosidade elevada, combustão incompleta, pontos de inflamação elevados, tendência para polimerização térmica e oxidativa, formação de depósitos nos bicos de injeção, furo dos anéis do pistão, entre outras. Estes problemas de operação tiveram de ser superados e para evitar o colapso dos motores, foi necessário, a longo prazo, usar óleos vegetais puros ou então misturá-los com diesel fóssil.

Com base nas dificuldades inerentes ao uso de óleos vegetais, em 1982, ocorreu a *International Conference on Plant and Vegetable Oils* em Fargo, Dakota Norte, nos EUA, cujos temas primordiais incidiram no custo do combustível e no custo da extração de óleo.

Em 1990, o *Clean Air Act* realizado pela *EPA* dos EUA foi aperfeiçoado através da introdução de limites às emissões dos veículos. Mas a partir de 1991, tanto a Europa como os EUA foram as regiões que mais intensificaram a utilização de biodiesel a partir de óleos vegetais. Por outro lado, países como a Argentina e a Malásia demonstraram interesse pelo aproveitamento energético que este biocombustível poderia trazer. Mas o grande investidor é o Brasil pois apresenta as características naturais ideais para a produção de oleaginosas, tais como: insolação intensa todo o ano e chuvas em períodos adequados [1] [2].

## **1.2. Matéria-prima**

As possibilidades de se produzir combustível capaz de movimentar um motor são várias. A proposta mais relevante de um novo combustível foi concebida a fim de minimizar a poluição ambiental provocada pelos combustíveis fósseis. Quimicamente, o novo combustível é constituído por uma mistura de ésteres metílicos provenientes de ácidos gordos, obtidos a partir de óleos vegetais. Assim sendo, diversificadas matérias-primas foram empregadas na produção do biodiesel. São de salientar: os óleos vegetais, as gorduras animais e os óleos e gorduras residuais [3].

Os óleos vegetais de elevado peso molecular são por norma aqueles que podem ser transformados em biodiesel. Em termos da produção de óleos vegetais existem cerca de 280 espécies vegetais; são exemplos a maioria dos óleos extraídos de oleaginosas tais como a soja, colza, girassol, milho, palma, amendoim, entre outros. De entre estas matérias-primas destaca-se a soja, que apesar de conter mais proteína que óleo ainda é aquela que possui grandes áreas de cultivo a baixo custo. Na Tabela 1.1 é possível observar-se as principais culturas agrícolas com potencial para a produção de biodiesel pressupondo uma reação de transesterificação de 95% em que 0,88 kg de óleo corresponde a 1 L de biodiesel.

Tabela 1.1 – Rendimento do biodiesel a partir de algumas culturas de oleaginosas (adaptado de [4])

Oleaginosa	Teor de óleo (%)	Rendimento biodiesel (L/ton)
<i>Helianthus annuus L.</i> (Girassol, Portugal)	35-40	375-432
<i>Brassica napus L.</i> (Colza, Portugal, Alemanha e França)	40	432
<i>Glycine max L. Merr</i> (Soja, Brasil)	20	216
<i>Elaeis guineensis Jacq</i> (Palma)	26	281
<i>Cynara cardunculus L.</i> (Flor do Cardo, Portugal)	25	270

De uma forma geral, mais de 95% das matérias-primas usadas na produção de biodiesel provém de óleos comestíveis. As oleaginosas que possuam alto teor de triglicerídeos poderão ser uma ótima matéria-prima. A questão que se coloca são as limitações inerentes ao cultivo pois este requer investimentos dos quais só se obtém retorno passado alguns anos, aumentando a competição no preço dos produtos. Por outro lado, a questão das desflorestações e transformações dos terrenos continua em foco relativamente às preocupações ambientais [5]. Com o objetivo de pôr fim a estes inconvenientes, muitos investigadores passaram a dar atenção aos óleos não alimentares. Estas oleaginosas podem ser cultivadas em terrenos baldios, não apropriados para cultivo de alimentos, sendo o seu custo inferior. Contudo, estes óleos não são adequados para a alimentação pois apresentam alguns componentes tóxicos e elevados teores de ácidos gordos livres (FFA). Esta última característica obrigará a que a produção de biodiesel exija etapas químicas suplementares, logo aumentará o custo da produção podendo reduzir o teor de ésteres produzido [6].

As gorduras animais possuem estruturas semelhantes aos óleos anteriormente descritos, pelo que matérias como sebo de bovino, banha de porco e óleos de peixe, também poderão ser usados. Estas matérias-primas apenas diferem na distribuição (configuração) dos ácidos gordos combinados com o glicerol, mas introduzem simultaneamente problemas técnicos na

transformação devido à heterogeneidade que apresentam nomeadamente no índice de acidez, teor de humidade e presença de determinados contaminantes. Por outro lado, à temperatura ambiente a gordura é sólida o que poderá dificultar a produção, encarecendo-a. Por fim, é de extrema importância o uso de óleos provenientes de consumos domésticos, comerciais e industriais [5]. Com a utilização deste óleo estaremos a contribuir para a melhoria ambiental do nosso planeta pois estaremos a valorizar este resíduo líquido evitando aumentar os custos de tratamento em Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR) e aterros bem como evitaremos poluir as águas residuais não tratadas. A utilização de óleo usado requer cuidados adicionais, isto porque estes óleos possuem elevado teor de água e ácidos gordos livres. Contudo este problema poderá ser resolvido se à cabeça do processo existir um pré-tratamento da matéria-prima [4].

Recentemente, muitos estudos têm incidido sobre a produção de óleos a partir de algas de pequenas dimensões, denominadas microalgas. Esta nova matéria-prima surge como promissora no que toca a um rápido crescimento de biomassa em solos não férteis, o que permite uma maior produtividade sem que o preço dos alimentos ou o impacto florestal sejam afetados.

Apesar do leque de matérias-primas a usar ser vasto, as preferências incidem sobre as oleaginosas, como o óleo de soja ou colza, apesar de estas culturas não serem muito produtivas. Contudo a produtividade de determinada oleaginosa está diretamente relacionada com a região de cultivo devido às diferentes razões climáticas e agronómicas desse território ou país. Por exemplo, na América a matéria-prima mais usada é o óleo de soja, já na Europa o óleo de colza e girassol são os dominantes e na Malásia ou Índia a produção de biodiesel é efetuada à base de óleo de jatrofa [7], [8].

Como o custo da matéria-prima corresponde a cerca de 60 a 80% do custo total da produção, a escolha da mesma é de extrema importância. Numa visão ambientalista, quando se pretende estabelecer prioridades no que toca a matérias-primas, o que surge logo à cabeça são os resíduos, seguidos da produção de oleaginosas. Na primeira vertente é possível dar-se solução ao que à partida seria um problema, pois a componente gordurosa dificulta o tratamento convencional dos resíduos, acrescentando valor ao invés de contabilizar um custo com o seu tratamento/eliminação. A produção de oleaginosas valoriza a componente agrícola, contudo encarece economicamente alguns bens básicos inseridos na alimentação do ser humano. Por outro lado a intenção de aumentar esta produção leva ao abate de florestas e zonas verdes o que poderá implicar problemas ambientais graves.

Na Tabela 1.2 é possível observar-se algumas matérias-primas usadas na produção de biodiesel bem como algumas das suas propriedades físicas.

Tabela 1.2 – Matérias-primas usadas na produção de biodiesel e algumas propriedades físicas (adaptado de [6])

Tipo de gordura	Espécie	Composição química (tipo de ácidos gordos)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Ponto de inflamação (°C)	Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s, 40 °C)	Índice acidez (mg <sub>KOH</sub> /g)	Poder calorífico (MJ/kg)
Comestível	Soja	C16:0, C18:1, C18:2	0,91	254	32,9.	0,2	39,6
	Colza	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,91	246	35,1	2,92	39,7
	Girassol	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	274	32,6	-	39,6
	Palma	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	267	39,6 <sup>a</sup>	0,1	-
	Amendoim	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C20:0, C22:0	0,90	271	22,72	3	39,8
	Milho	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0,91	277	34,9 <sup>a</sup>	-	39,5
	Camelina	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3, C20:0, C20:1, C20:3	0,91	-	-	0,76	42,2
	Canola	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	-	-	38,2	0,4	-
	Algodão	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,91	234	18,2	-	39,5
	Abóbora	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	>230	35,6	0,55	39
Não comestível	<i>Jatropha curcas</i>	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	225	29,4	28	38,5
	<i>Pongamia pinnata</i>	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0,91	205	27,8	5,06	34
	Sea mango ( <i>Cerbera odollam</i> )	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	-	29,6	0,24	40,86
	Palanga	C16:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,90	221	72	44	39,25
	Sebo	C14:0, C16:0, C16:1, C17:0, C18:0, C18:1, C18:2	0,92	-	-	-	40,05
	Tilápia do Nilo	C16:0, C18:1, C20:5, C22:6, outros ácidos	0,90	-	32,1	2,81	-
	Aves domésticas	C16:0, C16:1, C18:0, C18:1, C18:2, C18:3	0,90	-	-	-	39,4
Outros	Óleo alimentar usado	Depende do óleo de cozinha	0,90	-	44,7	2,5	-

a – viscosidade cinemática a 20°C

### 1.3. Biodiesel

O biodiesel é um combustível composto por mono-alkilésteres de ácidos gordos, produzido a partir de gorduras animais ou de óleos vegetais. Estas matérias-primas são compostas, maioritariamente, por triacilglicéridos (TAG), ou seja, por três grupos de ácidos gordos ligados quimicamente a um grupo glicerol [7].

Existem quatro processos para a obtenção de biodiesel: a esterificação, as microemulsões, o craqueamento térmico (pirólise) e a transesterificação.

A esterificação é uma reação química reversível na qual um ácido carboxílico reage com um álcool produzindo um éster e água. As microemulsões são sistemas coloidais termicamente estáveis e opticamente isotrópicos. A pirólise é uma reação de decomposição térmica, geralmente provocada pela ausência de oxigénio. Neste processo são alcançados bons fluxos devido à redução da viscosidade, contudo é um processo com alto custo de equipamento e existe ainda necessidade de destilação para a separação das diferentes fases. Atualmente, a transesterificação é a reação mais utilizada pois do ponto de vista económico é a que tem mais benefícios, tais como: alta conversão, reação rápida e conversão direta a ésteres [7], [9], [10]. A Figura 1.1 ilustra o processo global utilizado na produção de biodiesel a partir de oleaginosas.

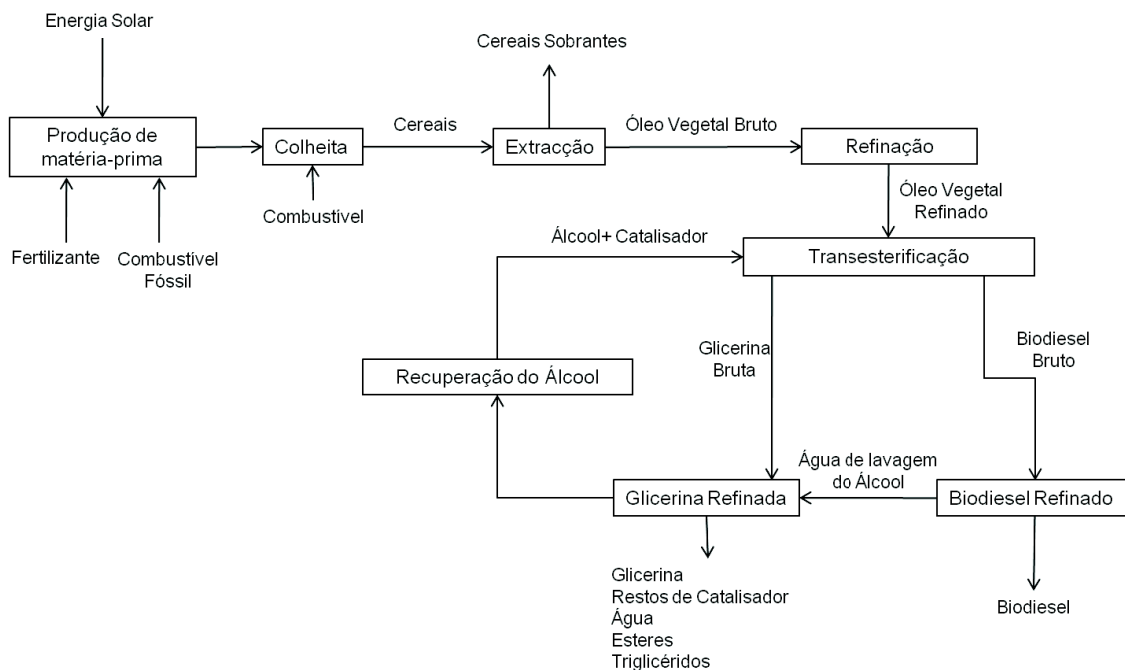


Figura 1.1 - Processo global de produção de biodiesel por transesterificação (adaptado de [7])

Numa fase inicial, o óleo é extraído das sementes vegetais após todo o seu processo de cultivo. A reação de transesterificação destes óleos ou gorduras com um álcool transforma

gradualmente os triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos gordos (Figura 1.2), normalmente na presença de um catalisador. Os ésteres formados podem ser denominados metílicos ou etílicos conforme se utilize o metanol ou o etanol, respetivamente. No final, a reação produz duas fases distintas: a fase mais densa, que é composta por glicerina bruta e excessos de álcool, água e impurezas inerentes às matérias-primas e ao catalisador, e a fase menos densa que é constituída por uma mistura de ésteres impregnados com excesso de álcool e impurezas.

A fase que contém glicerol (inferior) é removida por decantação ou centrifugação e poderá ser purificada para venda do mesmo pois é um produto com diversas aplicações na indústria, nomeadamente na farmacêutica.

A fase superior, contendo água e álcool, é submetida a um processo de evaporação cujo objetivo é a recuperação e reutilização do álcool. Contudo, esta retoma contém quantidades significativas de água necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por um processo de destilação.

Os ésteres são purificados através da adição de água de lavagem, inicialmente acidificada a quente, para melhor arrastar os contaminantes ainda presentes e depois apenas com água. Por fim, os ésteres são desumidificados a fim de extrair a água em excesso [7]. Como resultado final deste processo surge o biodiesel que deverá ter as suas características de acordo com as especificações técnicas estabelecidas na norma EN 14214 para que possa ser comercializado como biocombustível.

O nível de pureza do biodiesel é importante no sentido em que exerce um forte efeito sobre a vida dos motores. As propriedades do biodiesel nomeadamente a quantidade de glicerídeos presentes, bem como de glicerol livre, sabões, metais, catalisador entre outros podem causar sérios problemas na sua aplicação [11].

O rendimento da reação é influenciado por diversos parâmetros tais como: o tipo e características da matéria-prima, o tipo de catalisador, a razão molar álcool/matéria-prima, a razão mássica catalisador/matéria-prima, a temperatura e pureza dos reagentes (principalmente o teor em água), o tempo de reação e o teor de ácidos gordos livres [8].

Existe ainda outro tipo de processo para produção de biodiesel, compreendendo uma etapa de gasificação da biomassa seguida de síntese, neste caso não existe formação de ésteres dialquílicos e existem muitas semelhanças ao diesel proveniente do petróleo, por isso, esta vertente, não será abordada neste trabalho [7]. Na Figura 1.2 pode-se observar os passos de uma reação de transesterificação de triglicerídeos em biodiesel.

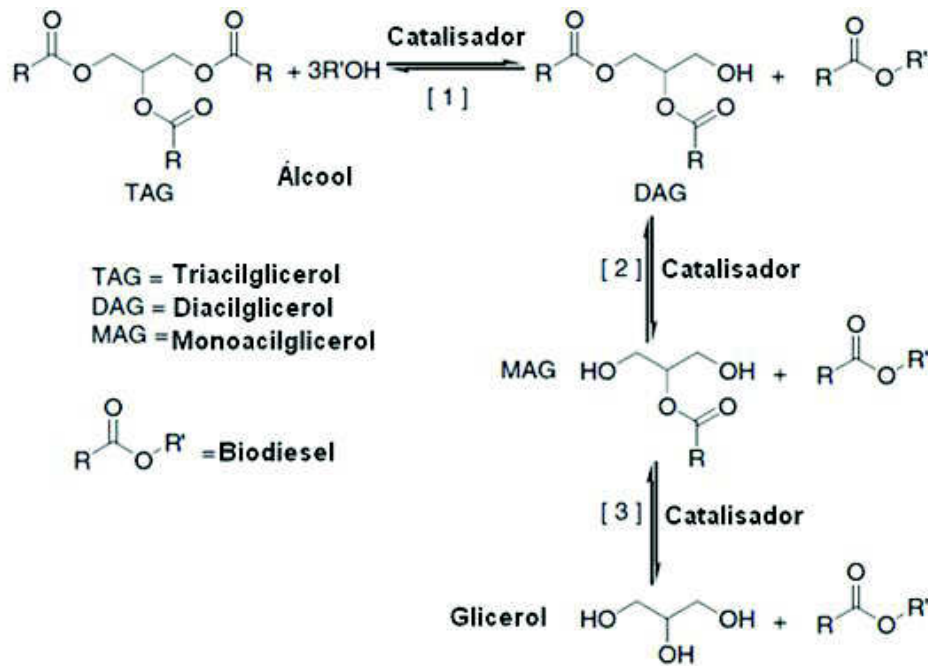


Figura 1.2 - Transesterificação de triacilgliceróis em biodiesel (adaptado de [8])

Como referido anteriormente, a reação de transesterificação necessita de um álcool para ocorrer. Na maioria das aplicações efetuadas, o biodiesel tem sido produzido por reação com metanol, uma vez que este é mais acessível economicamente quando comparado a outros álcoois. Contudo, em regiões como o Brasil o etanol prevalece devido ao baixo custo. Neste estudo será usado o etanol puro, vulgarmente conhecido como álcool etílico. Esta escolha é baseada no facto de esta substância poder ser produzida a partir de biomassa (o que conduz à produção de um verdadeiro biocombustível), sendo menos nociva para o meio ambiente, bem como para o operador que a manuseia [12]. A sua pureza tem sido ainda discutida havendo estudos que mostram que o etanol comercial poderá ser um bom substituto do etanol absoluto [13]. Idealmente, e com visão numa política de sustentabilidade, o etanol a usar deveria ser aquele que provém da fermentação de açúcares, pois evitar-se-iam gastos com a sua purificação. A etanólise, ocorre a um ritmo mais lento relativamente à metanólise pois o anião etóxido é menos reativo do que o metóxido. Ou seja, o facto de o metanol ter menos um átomo de carbono do que o etanol corresponde também a uma diminuição da nucleofilidade e consequentemente a uma maior reatividade. O catalisador é outro aspeto importante na produção de biodiesel pois atualmente, em escala industrial, são usados maioritariamente catalisadores químicos [8], [13].

Como o Biodiesel é promissor em termos de combustíveis, torna-se necessário fazer a sua comparação com um combustível convencional porque devido às semelhanças de

propriedades fluido-dinâmicas (densidade e viscosidade) e termodinâmicas, o biodiesel e o diesel proveniente do petróleo possuem características de completa equivalência especialmente no que diz respeito à combustibilidade em motores tipo ciclo diesel, portanto os desempenhos e os consumos são praticamente iguais [7].

O biodiesel apresenta vantagens e desvantagens relativamente ao diesel proveniente do petróleo. É vantajoso no sentido em que é uma fonte de energia renovável, biodegradável e não tóxica. Não contribui para o efeito de estufa, apresentando baixa emissão de CO, CO<sub>2</sub>, hidrocarbonetos não queimados, SO<sub>x</sub> e, nalguns casos, de NO<sub>x</sub>. Apresenta, ainda, elevados índice de cetano e ponto de inflamação. Mas acima de tudo, permite gerar mais empregos no sector primário, reduzindo o fluxo migratório para as grandes cidades, bem como contribui para a reciclagem de resíduos sem fim à vista [3]. Para além disso, permite reduzir a dependência energética de países terceiros, reduzindo os custos com a importação de petróleo.

Contudo também apresenta desvantagens, tais como: elevado custo das matérias-primas (quando não residuais), reduzido tempo de armazenamento (devido à maior oxidabilidade e biodegradabilidade), grande produção de glicerol (subproduto cujo mercado convencional começa a ficar saturado) e não garante o funcionamento absoluto em climas muito frios (devido à possibilidade de ocorrência de elevado ponto de congelação, dependente das matérias-primas usadas) [7], [8], [14].

Muitas destas adversidades podem ser colmatadas com a adição de anticoagulantes (melhorador de escoamento a frio) ou antioxidantes. Contudo, poder-se-ão introduzir métodos para melhorar a eficácia e o desempenho do biodiesel, tais como: recirculação de gases de escape, uso de novas matérias-primas, mistura de biodiesel com melhores características com outro de pior qualidade (*blending*), etc. Por outro lado existe sempre a possibilidade de efetuar misturas de biodiesel com petrodiesel [8]. Assim, o biodiesel pode ser usado puro ou em mistura com diesel em qualquer proporção, sendo que, as misturas com maior teor de biodiesel usualmente apenas são usadas em motores de veículos pesados ou adaptados. Mundialmente adotou-se a nomenclatura BXX para identificar a concentração do biodiesel na mistura. Por exemplo, o B2 (aditivo de lubricidade), o B5 (aditivo), o B20 (mistura) e o B100 (puro) são combustíveis com uma concentração de biodiesel de 2%, 5%, 20% e 100% (em volume), respetivamente.

As misturas em proporções volumétricas entre 5% e 20% são as mais usuais, sendo que a mistura B5 não necessita de fazer nenhuma adaptação nos motores. Hoje em dia, já não se pode dizer que o biodiesel seja agressivo para a borracha e para certos polímeros usados na construção dos motores de ciclo diesel, uma vez que a maioria dos fabricantes já prepara o equipamento usando materiais mais adequados. Mas, para a mistura B100 ainda têm de ser introduzidas alterações mais profundas no sistema mecânico [7], [15].

Há ainda quem defenda que o uso direto de óleos vegetais também é possível quando misturados com combustíveis convencionais e quando são usados por um curto intervalo de tempo [10].

A viabilidade técnica de um combustível para utilização em motores diesel é avaliada pela facilidade com que este se manuseia e aplica, pelos impactos ambientais das emissões que causa e pelo nível de combustibilidade. A compatibilidade de manuseamento está diretamente relacionada com a distribuição do combustível nomeadamente no transporte e armazenamento, sendo que a corrosão, a toxicidade e ponto de inflamação são as propriedades mais importantes. O teor de enxofre e a acidez do combustível definem os níveis de lubricidade e corrosividade, que estão intimamente relacionados com o tempo de vida do combustível durante a sua aplicação. Quando a atenção está direcionada para a preservação da fauna e flora, os impactos ambientais das emissões são de extrema importância. O teor de enxofre e de hidrocarbonetos são características importantes que afetam a qualidade das emissões. A combustibilidade determina a maior ou menor capacidade de um combustível para realizar a combustão da forma mais desejada e na produção de energia mecânica mais adequada. O poder calorífico e o índice de cetano são duas propriedades de extrema importância que determinam a qualidade da combustão. A viscosidade cinemática e a tensão superficial relacionam-se com a combustibilidade, uma vez que definem a qualidade de pulverização na injeção do combustível [3].

Estão em vigor, em diversos países, regras que asseguram que só o biodiesel de alta qualidade possa chegar ao mercado, evitando possíveis adulterações e danos nos motores. As especificações do biodiesel encontram-se em duas normas de elevada importância: ASTM D6751-08 nos Estados Unidos da América referente às especificações padrão para biodiesel tipo B100 para os destilados médios e EN 14214 (Comité Europeu de Normalização, CEN, 2008) na União Europeia onde são descritos os requisitos e métodos de ensaio para FAMES [8]. Ambos os sistemas normativos apresentam características e propriedades determinantes dos padrões de identidade e qualidade do biodiesel, bem como os métodos analíticos a usar nas determinações. A norma europeia provém da DIN 14214, norma alemã, pois este foi o país europeu que mais cedo iniciou a pesquisa em novas alternativas de combustível. No Anexo A.2 são apresentados os requisitos e métodos de ensaio aplicáveis, segundo a norma europeia.

No referido anexo é possível observar-se também as especificações referentes a gasolina e gasóleo para uso rodoviário segundo o Decreto-Lei n°142/2010 de 31 Dezembro, legislação portuguesa em vigor atualmente. Parâmetros como massa volúmica (15 °C), viscosidade cinemática (40 °C), temperatura limite de filtrabilidade (*cold filter plugging point* – CFPP), ponto de inflamação, contaminação total, corrosão da lâmina de cobre (3h a 50 °C),

estabilidade à oxidação ou teor de FAME são os mesmos para biodiesel e para diesel proveniente do petróleo.

Em jeito conclusivo e, tendo em atenção a semelhança das propriedades fluido-termodinâmicas, a produção do biodiesel poderá ser vista como competitiva sempre que o aproveitamento dos seus subprodutos (glicerina) e resíduos (catalisador, excesso de álcool) seja otimizado.

#### **1.4. Impactos ambientais do uso de biodiesel**

Para se poder analisar os benefícios da utilização do Biodiesel é necessário debater e avaliar os impactos ambientais associados à sua produção. Este cômputo deverá incluir todo o ciclo de vida do produto, que envolve: a produção de sementes, a preparação do solo com fertilizantes e agro-tóxicos, a plantação, o processo produtivo de oleaginosas, a colheita, o armazenamento e transporte, a produção de biodiesel e por fim o consumo do combustível e as suas influências no meio ambiente.

O biodiesel é obtido por um processo simples, eficiente e pouco poluente no entanto, a sua sustentabilidade não é muito quantificada devido à baixa produtividade do mesmo. Neste momento a indústria do biodiesel encontra-se em crescimento, conseqüentemente existem novas tecnologias a serem desenvolvidas de modo a tornar o produto competitivo no mercado. Estas incluem a procura de novos catalisadores, de novos processos para a reação de transesterificação ou mesmo para o reaproveitamento do glicerol pois este subproduto neste momento tem excesso de oferta no mercado [7].

De todas as questões ambientais que se possam colocar, cabe destacar a considerável diminuição de diversos poluentes, tais como monóxido de carbono, hidrocarbonetos totais, material particulado e enxofre. A utilização de biodiesel permite também reduzir significativamente a emissão de gases com efeito de estufa, não contribuindo deste modo para o aquecimento global e para o agravamento de determinados fenómenos atmosféricos extremos do planeta. Por outro lado, a diminuição das emissões, nomeadamente de partículas e de agentes com capacidade mutagénica elevada, irá contribuir para reduzir a ocorrência de um conjunto de patologias respiratórias e do foro oncológico melhorando a qualidade do ar, principalmente nas grandes metrópoles.

Simultaneamente a produção de biodiesel possibilita o fomento das culturas de oleaginosas, bem como a valorização de resíduos gordurosos de frituras. Esta última vertente ainda evita o despejo de material gorduroso para o meio ambiente.

Perante estes impactos, o biodiesel poderá ser visto como favorável no que toca ao impacto ecológico, pois possibilitará um reinvestimento na economia rural no sentido em que irá prosperar o índice de fertilidade dos solos. Paralelamente, combate a desertificação e o

abandono de áreas agrícolas e florestais. Todo este processo levará também a uma descentralização de algumas indústrias, pois estas necessitarão de se deslocar para a proximidade da origem das suas matérias-primas e, por outro lado, irá incentivar a investigação científica nos sectores agrícola e biotecnológico.

Por fim, se forem oferecidos incentivos fiscais ou subsídios (ou, pelo menos, se o petróleo não for favorecido), a oferta de biodiesel poderá ser fortalecida, incrementando o seu mercado [7], [15].

### **1.5. A perspetiva de Portugal e do Mundo**

A constante subida do preço do barril de petróleo e o impacto ambiental do uso de combustíveis fósseis levará a uma utilização do biodiesel em larga escala, num curto espaço de tempo. Deste modo o biodiesel está a ser gradualmente introduzido em diversos países tais como: EUA, Alemanha, França, Espanha, Itália, Reino Unido entre outros. Portugal, neste momento, ainda se encontra muito aquém do que seria esperado comparativamente a esses países no que toca a biocombustíveis muito provavelmente devido a entraves políticos [15].

Contudo a verdadeira força motriz para o constante crescimento na produção de biocombustíveis insere-se nas questões ambientais. Esta questão, como salienta o Protocolo de Quioto, mantém-se focalizada para a qualidade das emissões, nomeadamente na redução das emissões de CO<sub>2</sub> e conseqüente redução do efeito de estufa. As vantagens evidentes dos biocombustíveis podem ainda incrementar a utilização de biocombustíveis de segunda geração, mas este tema não deverá servir de mote para atrasar a resposta eficaz aos problemas da Humanidade no que toca ao sector dos transportes.

A explicação para a importância dada ao biodiesel (FAME) reside no facto de que a União Europeia é um grande importador de diesel no estado líquido, enquanto que os excedentes de gasolina são exportados. Neste momento, a Europa é o maior produtor mundial de biodiesel sendo detentora de cerca de 90% da produção [16]. No entanto, esta capacidade produtiva deve-se principalmente a quatro estados-membros desta região: a Alemanha, que produz cerca de 54%, a França, com 15%, a Itália, com 9% e o Reino Unido, com 4%. Contudo, esta situação tem tendência a mudar, pois estão em estudo diversas possibilidades de construção de novas instalações. Por outro lado as refinarias de petróleo têm vindo a reduzir ou quase eliminar as quantidades de enxofre do diesel convencional. Contudo, a lubricidade deste diminuiu consideravelmente, então, para que essa correção seja possível, tem sido adicionado biodiesel, passando a mistura a ser denominada "Super Diesel" [16].

Todo o processo de obtenção de biodiesel é possível porque a componente política desempenha um papel fundamental no desenvolvimento dos processos industriais dos biocombustíveis, através da introdução de incentivos fiscais aos produtores e de leis específicas para os produtos, visando a melhoria das condições ambientais, nomeadamente no uso de fontes de energia mais limpas. Ou seja, a política adotada pela Comissão Europeia no que diz respeito a biocombustíveis assenta em três pilares: a segurança energética, pela redução da dependência do combustível fóssil; a melhoria da qualidade do ar, quando passa a existir redução dos gases com efeito de estufa; e, o apoio aos agricultores, nomeadamente através da abertura de novos mercados para as matérias-primas agrícolas. Além de todos estes estímulos, a Comissão ainda disponibiliza fundos para a investigação e desenvolvimento [16].

Segundo as projeções mundiais da “International Energy Agency” (IEA), previstas para o ano 2020, os objetivos abrangem:

- A competitividade e segurança do abastecimento, reduzindo as emissões de gases com efeito de estufa em 20%;
- O aumento da quota de energias renováveis no consumo energético em 20%;
- O melhoramento da eficiência energética em 20%.

No entanto, em Abril de 2011 a mesma agência mundial elaborou um novo relatório no qual afirma que a generalização da utilização de biocombustíveis pode desempenhar um papel importante na redução das emissões de CO<sub>2</sub> no sector dos transportes, melhorando a segurança energética. Este mesmo relatório mostra também como o consumo mundial de biocombustíveis pode aumentar de forma sustentável a quota global de biocombustíveis no sector dos transportes dos 2% (55 milhões de toneladas) atuais até 27% (750 milhões tep) em 2050 [5].

Portugal tem efetuado esforços consideráveis para reforçar a sua política energética através da implementação com sucesso das recomendações presentes na revisão de 2004 da IEA. A nova Estratégia Energética Nacional, publicada em Outubro de 2005, prevê uma série de medidas para atingir os principais objetivos do governo e garantir o fornecimento de energia promovendo as energias renováveis e aumentando a eficiência energética, mas protegendo o meio ambiente e a manutenção da competitividade económica. Deste modo e durante um curto período de tempo, Portugal tornou-se um líder em termos de energias renováveis e desenvolvimento de energia. Assim, em 2008 o Plano Nacional de Ação para a Eficiência Energética foi promulgado de modo a implementar medidas de eficiência energética equivalentes a 9,8% do consumo final de energia até 2015.

No entanto, em 2007 o governo português definiu três grandes metas para a energia renovável em 2010: uma quota de 45% de energia renovável no consumo bruto de

eletricidade, uma quota de 10% de biocombustíveis no consumo total de combustível usado nos transportes e a substituição de 5 a 10% do consumo de carvão por biomassa ou resíduo nas centrais de Sines e do Pêgo. Historicamente, Portugal foi sempre dependente da importação de combustíveis fósseis. O governo Português prevê ainda que até 2020 o total de consumo de petróleo será de 15,5 milhões de toneladas por ano. Apesar disso, em Março 2006 foram aprovados o Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de Março e o Decreto-Lei nº 66/2006, de 22 de Março, relativos à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, estabelecendo metas indicativas de consumo sobre o uso de fontes de energia renováveis, como uma percentagem da gasolina e do diesel comercializados. Por outro lado, permitiu aos grandes produtores de biocombustíveis beneficiar de reduções ou isenções de impostos de petróleo de 280 a 300€ por 1000 litros de combustível para consumo no sector dos transportes rodoviários. Para os pequenos produtores, aqueles cuja produção é inferior a 3000 ton/ano, os impostos petrolíferos foram completamente abolidos.

Contudo, e de acordo com a Portaria nº 1391-A/2006, de 12 de Dezembro, a cada produtor seria atribuída uma quota para a produção com isenção fiscal, com base em fatores como a origem das matérias-primas ou a localização da produção.

Mais tarde, em 2008, o Conselho de Ministros aprovou uma norma que prorrogava a existência de isenções fiscais, esta regra permitiu que os municípios e as empresas de produção de biocombustíveis usassem exclusivamente o seu produto para frotas de transporte próprio ou de entidades sem fins lucrativos. O regime de incentivo passa então a ser generalizado para o denominado ISP, com o qual o governo espera promover o desenvolvimento dos produtos energéticos agrícolas, bem como a construção de unidades industriais para a transesterificação de óleos com origem vegetal. À data desse Conselho de Ministros, Portugal possuía cinco unidades industriais de produção de biodiesel que produziam cerca de 164 milhões de litros de combustível. De entre os pequenos produtores, eram destacados nove cuja produção chegava aos 4,16 milhões de litros [16].

No que respeita a empresas com projetos em funcionamento ou em pré-funcionamento destacam-se: a SPACE, a SOCIPOLE, a SUNERGY e a DIESELBASE com capacidade de produção de 5000 ton/ano; a NUTRIVESTE-TAGOL com capacidade de produção de 80000 ton/ano e a IBEROL e a Prio com capacidade de 100000 ton/ano . No entanto, empresas como BIOLOGICAL, ENERSIS, TEIXEIRA DUARTE, TAMEGA e EDIA também estão a ponderar, num futuro próximo, a entrada em projetos relacionados com a produção de biodiesel [15].

## 1.6. Métodos de produção de biodiesel

A produção de biodiesel tem sido objeto de interesse pois permite obter um combustível a partir de matérias-primas renováveis e catalisadores de baixo custo, além de que é ambientalmente atraente. Os métodos usados para a produção do biodiesel são: catálise homogênea alcalina, catálise homogênea ácida, catálise heterogênea, utilização de fluidos em condições super-críticas, craqueamento térmico e catálise enzimática.

### 1.6.1. Catálise alcalina

Neste momento, a transesterificação por catálise alcalina ou básica (Figura 1.3) é a reação mais usada no que toca à produção de biodiesel, sendo a reação cerca de 4000 vezes mais rápida do que a catálise ácida.

A catálise básica é um processo utilizado quando a quantidade de ácidos gordos livres é diminuta, pois esta tecnologia demonstra alguma sensibilidade a elevadas percentagens destes compostos, cuja presença promove a ocorrência de reações de saponificação. A principal vantagem deste tipo de catálise é que ela ocorre em condições brandas, num tempo relativamente curto mas na presença de uma base forte – NaOH, KOH, CH<sub>3</sub>ONa, etc. Os glicerídeos e o álcool usados devem ser anidros, pois a presença de água facilitará a reação de saponificação. O sabão formado pela reação consome o catalisador, reduzindo a eficiência catalítica e aumentando a viscosidade do produto. Para além destas desvantagens existem outras diretamente associadas aos curtos tempos de reação, tais como:

- elevados gastos energéticos na fase de lavagem e purificação;
- recuperação difícil e demorada do metanol;
- necessidade de remoção do catalisador [2], [5], [17].

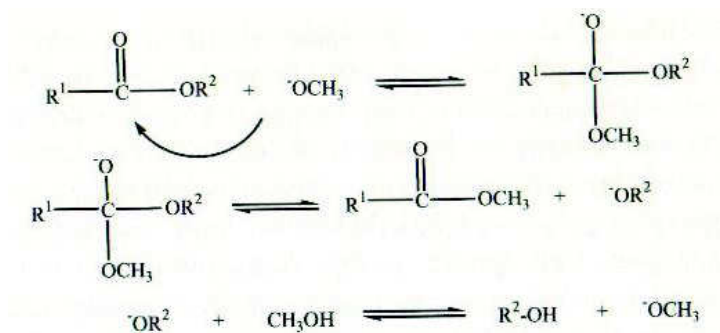


Figura 1.3 – Mecanismo de transesterificação por via alcalina (adaptado de [2])

É por estas desvantagens que se torna necessária a utilização de uma elevada quantidade de água de lavagem quando se usa este tipo de reações pois esta facilita a transferência do catalisador da fase orgânica para a fase aquosa após reação.

### 1.6.2. Catálise ácida

Embora a reação de catálise ácida seja mais lenta que a alcalina, é a reação mais usada quando a presença de ácidos gordos livres e água é elevada, nomeadamente com matérias-primas tais como óleos reciclados das indústrias alimentares. Os ácidos mais utilizados são o sulfúrico, o fosfórico e os ácidos sulfônicos orgânicos.

Neste método o álcool atua de duas formas distintas pois a transesterificação ocorre *in situ*. Ou seja, numa primeira fase o álcool atua como solvente extrator de gordura e, numa segunda fase, atua na reação de esterificação [5].

### 1.6.3. Fluidos em condições supercríticas

O processo que envolve fluidos em condições supercríticas surge quando se pretende eliminar a utilização de catalisadores nas reações de transesterificação. Quando se elimina o catalisador, nomeadamente o químico, a purificação dos produtos de reação torna-se facilitada, no entanto este processo apresenta desvantagens pois a matéria-prima reage com o álcool a altas pressões (45 MPa) e altas temperaturas (350 °C) transformando a mistura em vapor e proporcionando maior homogeneidade mas, exigindo materiais mais resistentes e caros do que os usados nos reatores para catálise homogênea. Com estas alterações, o solvente assume características hidrofílicas e os triglicerídeos não polares podem ser solvatados pelo fluido supercrítico formando um sistema unifásico álcool/água. Estas poderão ser as razões para que as transesterificações em condições supercríticas apresentem maior velocidade de reação [5], [17].

### 1.6.4. Craqueamento térmico (pirólise)

O craqueamento térmico, também conhecido por pirólise, consiste na conversão de uma substância noutra apenas por ação de aquecimento (na ausência de álcoois). Neste processo, as cadeias longas degradam-se em cadeias curtas, muitas vezes auxiliadas por um catalisador que ajuda a quebrar as ligações químicas. Os catalisadores tipicamente usados são o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ) e o óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

A decomposição dos triglicerídeos por este processo pode ser observada na Figura 1.4, onde a matéria-prima submetida a tratamento térmico (450 °C), produz cerca de 60% de ésteres de ácidos gordos e frações de alcanos e alcenos.

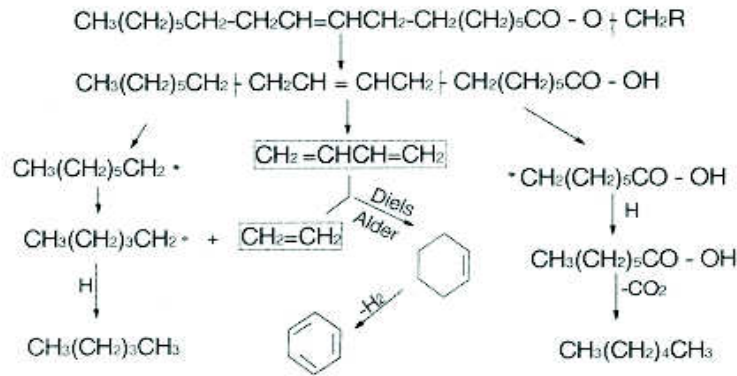


Figura 1.4 – Mecanismos de craqueamento térmico de triglicerídeos (adaptado de [17])

No entanto, também esta técnica apresenta desvantagens nomeadamente no que diz respeito ao custo elevado das matérias-primas para a produção em pequena escala, ao elevado custo do equipamento usado e ao baixo rendimento comparativamente com os processos descritos anteriormente [5] [17].

#### 1.6.5. Catálise enzimática

As reações referidas até ao momento poderão necessitar de um pré-tratamento da matéria-prima a fim de neutralizar a mesma e obter a máxima conversão de triglicerídeos. Esta etapa visa reduzir as impurezas que a matéria-prima possa possuir, nomeadamente reduzindo o índice de acidez. Assim sendo, a gordura é lavada com hidróxido de sódio ou potássio seguindo-se um processo de desumidificação. Porém, esta etapa é desnecessária quando a catálise enzimática é utilizada pois quanto mais ácidos gordos livres e água a gordura tiver, mais rápida e eficiente será a reação [17].

A catálise enzimática surge como forma de evitar a necessidade de recuperar ou remover o catalisador da reação de transesterificação. Este método demonstra-se, então, como uma alternativa interessante para a produção de biodiesel, uma vez que a especificidade do catalisador promove uma maior seletividade e facilidade de purificação do produto.

As enzimas utilizadas como catalisadores podem ser recuperadas quando se encontram na forma imobilizada em resinas sintéticas ou polímeros, que lhes confere características de heterogeneidade. Paradoxalmente a utilização de enzimas suportadas promove a redução da velocidade da reação obrigando ao uso de excesso de catalisador biológico, o que encarece o processo. A opção para colmatar esta desvantagem será usar enzimas na forma líquida, pois não existindo o suporte sólido a atividade catalítica não seria reduzida [5].

Por outro lado, fatores como a natureza e quantidade da enzima, temperatura, quantidade de água e possibilidade de reutilização da enzima devem ser considerados quando avaliamos a possibilidade de utilizar a catálise enzimática. Após a otimização de todos estes

parâmetros, a catálise enzimática poderá apresentar vantagens relativamente aos processos químicos convencionais. Na Tabela 1.3 resumem-se algumas diferenças [5].

Tabela 1.3 – Comparação do processo químico e enzimático (adaptado de [17])

Processo	Vantagens	Desvantagens
<b>Químico (homogéneo)</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Simplicidade</li> <li>- Alto rendimento</li> <li>- Curto tempo de reação</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Dificuldade de separação do catalisador;</li> <li>- Impossibilidade de reutilização do catalisador;</li> <li>- Dificuldade de utilização de etanol hidratado;</li> <li>- Obtenção de produtos brutos com menor grau de pureza.</li> </ul>
<b>Enzimático</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Facilidade de separação e reaproveitamento do catalisador suportado;</li> <li>- Obtenção de produtos com maior grau de pureza;</li> <li>- Possibilidade de utilizar etanol hidratado na reação;</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Longo tempo de reação;</li> <li>- Custo das enzimas;</li> <li>- Baixo rendimento (consoante a enzima usada);</li> </ul>

No entanto, um dos maiores fatores de sucesso ou fracasso destas reações está no tipo de catalisador usado. Na Tabela 1.4 é possível observar-se as vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores usados na produção de biodiesel.

Tabela 1.4 – Vantagens e desvantagens dos catalisadores usados na produção de biodiesel (adaptado de [6], [8])

Tipo	Exemplo	Vantagens	Desvantagens
<b>Alcalino homogéneo</b>	NaOH, KOH	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixo custo;</li> <li>- Maior atividade catalítica</li> <li>- Condições de reação moderadas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exigência de baixo teor de FFA;</li> <li>- Condições anidras;</li> <li>- Pode ocorrer saponificação;</li> <li>- Formação de emulsões;</li> <li>- Águas residuais provenientes da purificação.</li> </ul>
<b>Alcalino heterogéneo</b>	CaO, CaTiO <sub>3</sub> , CaZrO <sub>3</sub> , CaO–CeO <sub>2</sub> , CaMnO <sub>3</sub> , Ca <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , KOH/NaY, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /KI, Zeólito ETS-10, alumina/sílica suportadas K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Não corrosivo;</li> <li>- Ambientalmente benigno</li> <li>- Apresenta menos problemas de remoção;</li> <li>- Fácil separação;</li> <li>- Maior seletividade;</li> <li>- Maior tempo de vida.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Exigência de baixo teor de FFA;</li> <li>- Condições anidras;</li> <li>- Mais águas residuais provenientes da purificação;</li> <li>- Exigência de alta proporção molar de álcool:óleo;</li> <li>- Temperatura de reação e pressão elevada;</li> <li>- Limitações de difusão;</li> <li>- Elevado custo.</li> </ul>
<b>Ácido homogéneo</b>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalisa simultaneamente a reação de esterificação e a reação de transesterificação;</li> <li>- Evita formação de sabão;</li> <li>- Processo económico.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Corrosão de equipamento;</li> <li>- Aumento de resíduos para neutralização, difíceis de reciclar;</li> <li>- Maior tempo de reação;</li> <li>- Fraca atividade catalítica.</li> </ul>
<b>Ácido heterogéneo</b>	ZnO/l <sub>2</sub> , ZrO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , TiO <sub>2</sub> /SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , à base de catalisador ácido sólido de carbono, catalisador derivado de hidratos de carbono, zirconia sulfatada, Amberlyst-15, Nafion-NR50	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Catalisa simultaneamente a reação de esterificação e a reação de transesterificação;</li> <li>- Reutilizável</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Baixa concentração de ácido;</li> <li>- Baixa microporosidade;</li> <li>- Limitações na difusão;</li> <li>- Custo elevado.</li> </ul>
<b>Enzimático</b>	lipase <i>Candida antarctica</i> fracção B, lipase <i>Rhizomucor mieher</i>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Evita formação de sabão;</li> <li>- Não poluente;</li> <li>- Fácil purificar;</li> <li>- Catalisa a esterificação e a transesterificação..</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Custo elevado;</li> <li>- Desnaturação das enzimas.</li> </ul>

Para além dos catalisadores referidos na Tabela 1.4 poderão ainda ser usadas lipases, açúcares, resinas de permuta iónica, zeólitos e outros materiais heterogéneos.

Por norma, os catalisadores ácidos são usados para converter matérias-primas com alto teor de ácidos gordos livres (FFA) e os enzimáticos não são tolerantes ao metanol, sendo mais comumente usados com etanol [8].

Sendo o etanol um álcool ambientalmente mais sustentável do que o metanol e que apresenta menos riscos no seu manuseamento, a utilização da catálise enzimática parece ser uma via promissora a seguir, especialmente quando se considera a possibilidade de utilizar óleos e gorduras mais baratos e, com maior nível de acidez ou contaminação com água.

Assim, o objetivo principal deste estudo é a produção de biodiesel por catálise enzimática com uso de co-solventes que permitam aumentar a velocidade de reação e o rendimento do processo. Torna-se então necessário efetuar uma abordagem mais aprofundada sobre o assunto. Deste modo no subcapítulo que se segue é apresentado um resumo de trabalhos efetuados sobre este tema.

### **1.7. Produção de biodiesel por catálise enzimática e co-solventes**

As enzimas foram descobertas no século XVIII, após os primeiros estudos sobre digestão de alimentos. São constituídas por macromoléculas de elevado peso molecular formadas por subunidades denominadas de aminoácidos, unidos por ligações peptídicas. Estas substâncias orgânicas de natureza normalmente proteica, com atividade intra ou extracelular têm como principal característica a sua elevada seletividade e são usualmente estáveis em soluções aquosas neutras à temperatura ambiente.

A seletividade característica de cada enzima poderá ainda ser referente:

- à classe de lípideos, ou seja a enzima poderá estar mais ou menos recetiva ao tipo de éster presente na matéria-prima quer seja mono, di ou triglicérido;
- à posição da ligação do éster onde irá atuar;
- ao tipo de resíduo de ácidos gordos livres presentes na matéria-prima, podendo a enzima ser específica em relação ao comprimento da cadeia ou em relação à presença de ligações duplas;
- ao tipo de isómeros, isto é, algumas enzimas apenas catalisam a hidrólise ou a esterificação de alguns rearranjos espaciais [17].

Por outro lado têm função de catalisadoras, o que permite a sua aplicação em diversas indústrias, tais como a farmacêutica, alimentar ou em medicina. A atividade ótima da maioria das enzimas dá-se geralmente entre os 30 e os 40 °C.

Atualmente, as hidrólases (protéases, carbohidrolases e lípases) são as enzimas mais usadas nos processos enzimáticos (95%), sendo que 5-10% são referentes a lípases. As lípases são enzimas que catalisam reações em meio aquoso (a hidrólise de triglicéridos) e em meio não aquoso (atividade de esterificação), ambas sob condições suaves. Mas dependendo da origem da lipase (microbiana, vegetal ou animal), esta apresentará diferente atividade catalítica junto do substrato [5], [18].

A reação de hidrólise transforma os lípidos em ácidos gordos e glicerol através de uma reação reversível, logo, a velocidade da reação está diretamente ligada aos níveis de concentração do substrato, ao pH, à concentração da enzima, à temperatura e à presença de inibidores ou ativadores, pois todos estes fatores podem influenciar a conversão dos reagentes em produtos de forma positiva ou negativa [5].

Os biocatalisadores são geralmente usados com acompanhamento de solventes orgânicos líquidos, pois estes permitem melhorar a estabilidade dos mesmos. Contudo, quando as enzimas que se encontram em solução, tendem a agregar-se e prendem-se às paredes do reator. Este problema poderá ser minimizado se a enzima estiver depositada sobre uma base de granulado imobilizado (celite ou polímeros). Esta base permite também que a enzima seja recuperada após utilização, sem necessitar de nenhum processo de separação específico ou complexo.

Por outro lado, o modelo de ação das enzimas é denominado de encaixe induzido. Este modelo, na ausência de meio aquoso ou solventes orgânicos interfere no centro ativo da enzima passando esta a apresentar configuração fechada e redução da atividade [5].

No entanto, a reação catalisada por lípases apresenta dois grandes obstáculos: a imiscibilidade dos dois substratos, o álcool hidrofílico e os triglicerídeos hidrofóbicos, resultando na formação de uma interface resistente às transferências de massa e a forte polaridade do álcool, que tende a remover a água. A adição de solventes orgânicos promoverá a solubilidade do óleo no álcool, bem como controlará a concentração do álcool em torno da enzima, induzindo uma melhor atividade da mesma durante a reação de transesterificação. Em teoria, a presença de uma pequena quantidade de co-solvente hidrofílico levará a um aumento do rendimento em biodiesel, pois controlará a difusão do álcool nos centros ativos da enzima. Estudos anteriores [19] concluíram que a concentração do co-solvente deverá ser baixa, pois deste modo é evitável a inativação da lípase, uma vez que esta está, de certo modo, protegida pela hidrofobia do solvente. Quando é atingido o limite, esta proteção é interrompida e conseqüentemente existe diminuição do rendimento na produção de biodiesel [12], [19].

O processo de transesterificação utilizando co-solventes permite agilizar a conversão simultânea de ácidos gordos livres e triglicerídeos, o que indubitavelmente constitui uma vantagem quando se usam matérias-primas de baixo custo que, inevitavelmente têm elevados teores de FFA. Os co-solventes mais usados são: o iso-octano, o di-metoxietano, a metil iso-propil cetona (MIPK), a acetona, o n-hexano, o éter de petróleo, terc-butanol e o tetrahydrofurano (THF) [19], [20], [21].

Na Tabela 1.5 resumem-se as condições e resultados obtidos em alguns estudos referidos na literatura, já realizados sobre a produção de biodiesel, quer por via química, quer por via enzimática.

Tabela 1.5 - Resumo dos estudos realizados sobre produção de biodiesel

Matéria-Prima	Catalisador	Álcool	Condições operatórias	Rendimento	Referência
Óleo de soja	8% CaO	Metanol (razão óleo:álcool=1:12)	T=65°C t=1,5h quantidade de água no álcool = 2,03%	<95%	[22]
Óleo de colza	1,0% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=65°C t=2h 600rpm	95-96%	[23]
Óleo milho	2% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:9)	T=80°C t=1h 1000 rpm	85-96%	[24]
Óleo de soja	0,1% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:24)	T=160°C t=20 minutos 300rpm Condições supercríticas num vaso de pressão de 250cm <sup>3</sup> e 10 MPa	98%	[25]
Sebo de frango	1,25% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanol (razão óleo:álcool=1:30)	T=50°C t=24h	98,29%	[26]
Sebo de carneiro	2,5% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Metanol (razão óleo:álcool=1:30)	T=50°C t=24h	97,25%	[26]
Óleo girassol	0,5% NaOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=60°C t=2h 400 rpm	97-98%	[27]
Óleo babaçu	1,5% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:4,5)	T ambiente t=1h	90,72%	[28]
Óleo babaçu	2,0% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:9,45)	T ambiente t=1h	80,69%	[28]
Óleo usado	13,7% <i>Pseudomonas Cepacia</i> (Lipase PS-30)	Etanol (razão óleo:álcool=1:6,6)	T=38,4°C t=2,47 h	85,4%	[29]
Óleo milho	Lipozyme TL IM (razão mássica óleo:enzima = 42,8:1)	Etanol 96% (razão óleo:álcool=1:3)	T= 35-38°C t=24h	90%	[30]
Óleo pinhão manso	<i>Chromobacterium viscosum</i> (imobilizada em celite 545)	Etanol	T=40°C t=10h 0,5% água	92%	[31]
Óleo pinhão manso	<i>Burkholderia cepacia</i> (pré-tratamento com ultra-sons 110W durante 4h)	Etanol	T=40°C t=24h 200rpm	79%	[32]
Óleo soja	7,0% Lipozyme RM IM	Etanol (razão óleo:álcool=1:3)	T=50°C t= 4 h P atmosférica Adição gradual do álcool em 3 etapas	60%	[33]
Óleo soja	4% <i>Thermomyces lanuginosus</i> (Lipozyme TL imobilizada em 6% de sílica gel)	Metanol (razão óleo:álcool=1:1)	T=40°C t=50h 150rpm Adição gradual do álcool em 3 etapas	90%	[34]
Sebo	<i>Mucor Miehei</i> (Lipozyme IM 60)	Etanol	T=45°C t=5h 200rpm Solvente = Hexano	98,0%	[35]

Matéria-Prima	Catalisador	Álcool	Condições operatórias	Rendimento	Referência
Gordura frango	0,8% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=60°C t=2h 60rpm	76,8%	[20]
Sebo bovino	0,8% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=60°C t=2h 60rpm	90,8%	[20]
Banha porco	0,8% KOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=60°C t=2h 60rpm	91,4%	[20]
Óleo girassol	1,0% NaOH	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=60°C t=2h 600rpm	97,1%	[36]
Óleo de pinhão manso	10% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Acetato Etilo (razão molar óleo:acetato = 11:1)	T=50°C t=12h 150rpm	91,3%	[37]
Óleo de Karanja	10% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Acetato Etilo (razão molar óleo:acetato = 11:1)	T=50°C t=12h 150rpm	90%	[37]
Óleo girassol	10% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Acetato Etilo (razão molar óleo:acetato = 11:1)	T=50°C t=12h 150rpm	91,7%	[37]
Óleo de palma	4% Lipase PS30	4% Etanol	T=40°C t=8h 250rpm	72%	[38]
Óleo girassol	20% <i>Pseudomonas fluorescens</i>	Etanol 96% (razão óleo:álcool=1,14:12,5)	T=45°C t=5h 200rpm Solvente: éter de petróleo (40mL)	99%	[39]
Óleo de canola	42,3% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Metanol (razão óleo:álcool=1:3,5)	T=38°C t=12,4h 7,2% água	97,9%	[40]
Óleo de soja	0,475% <i>Pseudomonas cepacia</i>	Metanol (razão óleo:álcool=1:7,5)	T=35°C t=1h 700 rpm 0,5% água	67%	[41]
Óleo de soja	0,475% <i>Pseudomonas cepacia</i> (suporte quimicamente inerte)	Etanol (razão óleo:álcool=1:12,25)	T=35°C t=1h 700 rpm 0,3% água	65%	[41]
Óleo de cártamo	9,5% <i>Pseudomonas fluorescens</i> (imobilizada em Toyonite 200M)	Propanol (razão óleo:álcool=1:3)	T=35°C t=10h	>90%	[42]
Óleo sementes algodão	1,7% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=50°C t=24h 32,5% solvente t-butanol (evita imobilização da enzima) Sistema descontínuo	97%	[43]
Óleo soja	4% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435, incubada em oleato de metilo e óleo de soja)	Metanol (razão óleo:álcool=1:0,33)	T=30°C t=12h 150 rpm 0-2% água Adição gradual do álcool de 0,25-0,4h	>97%	[21]
Óleo de girassol	3% <i>Candida antartica</i> (Novozyme 435)	Metanol (razão óleo:álcool=1:3)	T=45°C t=50h 150rpm	>99%	[44]

Matéria-Prima	Catalisador	Álcool	Condições operatórias	Rendimento	Referência
			Adição do álcool em três etapas: 0h, 10h e 24h		
Óleo de girassol	3% <i>Candida antarctica</i> (Novozyme 435)	Acetato de metilo (razão óleo:acetato=1:12)	T=45°C t=24h 100rpm A estabilidade da enzima mantém-se durante 72h (8ciclos) mesmo para grandes quantidades de acetato	98,35%	[44]
Óleo colza	1% <i>Candida antarctica</i> (Novozyme 435) 3% Lipozyme TL IM	Metanol (razão óleo:álcool=1:4)	T=35°C t=12h 130 rpm Solvente terc-butanol (razão molar óleo:solvente=1:1) Possibilidade de reciclar a enzima em 200 ciclos	95%	[45]
Óleo colza	<i>Rhizopus Oryzae</i> (suportada em poliuretano BSP)	Metanol (razão óleo:álcool=1:4)	T=30°C t=12h 150 rpm 4-20% água Adição gradual do álcool ao reactor de leito fixo	>90%	[46]
Óleo de soja	10% <i>Thermomyces lanuginosus</i> (Lipozyme TL IM)	Metanol (adicionado em 3 etapas numa razão óleo:álcool=1:1)	T=40°C t=12h 150rpm	98%	[47]
Óleo de soja	1,3% Novozyme 435	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=40°C t=12h Actividade água=0,53 Solvente orgânico(terc-amil):óleo=1:1 Aquecimento por radiação microondas	94%	[48]
Óleo de soja	6% Novozyme 435	Metanol (razão óleo:álcool=1:6)	T=40°C t=4h Teor de água =0,5% Solvente orgânico(terc-amil):óleo=1:1 50%energia ultra-sónica	96%	[49]
Óleo de soja	15% <i>Thermomyces lanuginosus</i> (Lipozyme 100L)	Etanol (razão óleo:álcool=1:7,5)	T=31,5°C t=7h 200rpm Teor de água=4%	96%	[50]

Assim, neste contexto, surge o interesse de investigar a utilização de enzimas como catalisadores e da possível ajuda de co-solventes no processo de produção de Biodiesel.

## 2. Descrição Experimental

Para que a produção de Biodiesel possa ser efetuada por um determinado processo à escala industrial é sempre necessário observar previamente o comportamento da matéria-prima nesse processo à escala laboratorial.

Neste capítulo são apresentados os materiais bem como os procedimentos tomados, tendo em vista a produção de Biodiesel Etílico (FAEE) por via enzimática e utilizando co-solventes. Numa primeira fase e, tendo em vista a comparação com o processo convencional de produção de biodiesel, procedeu-se à realização de alguns ensaios em que foi usada a catálise alcalina homogénea.

### 2.1. Material e equipamento

Na Tabela 2.1 são apresentados os materiais indispensáveis à elaboração deste trabalho, bem como reagentes e equipamentos auxiliares.

Tabela 2.1 – Material, reagentes e equipamento usados na produção de biodiesel

Material de vidro	Reagentes	Equipamento
Ampolas decantação de 500 mL	Ácido acético glacial (José M. Vaz Pereira)	Agitador magnético
Balões volumétricos	Ciclohexano (Panreac)	Balança analítica (Kern, ALJ 220-4)
Buretas	Coulomat A (Panreac)	Banho termostaticado com agitação (Selecta, unitronic)
Densímetro (Dujardin-Salleron Paris, Série 330, 0,8 a 0,9 g/cm <sup>3</sup> e 0,9 a 1 g/cm <sup>3</sup> )	Coulomat C (Panreac)	Bomba calorimétrica (Parr, Calorimetric Thermometer 6772)
Erlenmeyers	Eco-2-Pur	Bomba Doseadora (Ismatec, tipo:IPN16; nº ISM020B – 0120; 230V; 15W; 50Hz)
Frascos de reação de 500 mL, autoclaváveis e com tampa de enroscar	Enzimas: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozyme 435 (Novozymes, Figura 2.1)	Bomba vácuo (KnF, N035AN.18)
Funis de filtração	Etanol absoluto (99,8%, Panreac e Aga)	Coulómetro Karl Fisher (Metrohm, Titrino KF 701)
Goblés	Etanol comercial (Aga)	Doseador (Metrohm, 715 Dosimat)
Kitasatos de 500 mL	Éter etílico (Panreac)	Equipamento para a determinação da corrosão ao cobre (Normalab Analis, 941220)
Papel de filtro (diâmetro 47 mm, porosidade 1,2 µm)	Fenolftaleína	Equipamento para determinação do CFPP (Normalab, NTL 450)
Papel indicador	Gases para GC: H <sub>2</sub> , He, Ar reconstituído (Gasim)	Equipamento para determinação do ponto de inflamação (Petrotest, Rapid Tester S.3)

Material de vidro	Reagentes	Equipamento
Picnómetros de 10 mL	Gás para acender chama piloto do aparelho de ponto de inflamação: butano	Fotómetro de chama (Corning, flame Photometer 410)
Pipetas volumétricas	Gás para calorímetro: Oxigénio	GC (Dani, GC 1000 DPC) com FID e coluna para FAME's/ FAEE's TRB-WAX (30m × 0,32 mm × 0,25 µm)
Pipetas de pasteur	Gás para fotómetro: Propano	Placa de aquecimento e agitação multiposições (Selecta, multimatic-9N)
Provetas	Glicerina Pura	Termómetros digitais (Testo 992, equipados com termopar tipo K)
Tina de pirex (altura: 7 cm; largura:30 cm e comprimento: 30 cm)	Glicerol medicinal (Sociedade Portuense de Drogas, S. A)	
Viscosímetro Capilar (Cannon-Fenske, nº 100 e nº 200)	Heptano (Sigma-Aldrich)	
	Hexano comercial (José M. Vaz Pereira)	
	Hexanol (BDH Chemicals Ltd.)	
	Hidróxido de Potássio comercial (Pronalab)	
	Iodeto de potássio (Fisher Scientific)	
	Metanol Absoluto (Fisher Scientific )	
	Metil heptadecanoato puro (Fluka)	
	Óleo de origem vegetal (Aro, Makro)	
	Óxido de Magnésio (José Vaz Pereira, S.A.)	
	Reagente de Wijjs (Panreac)	
	Resina Lewatit GF 202	
	Solução de amido	
	Tiosulfato de sódio (Riedel-de-Haen)	

Na Figura 2.1 encontra-se uma foto representativa das enzimas (suportadas em material sólido) que foram testadas neste estudo, Novozyme 435, Lipozyme RM IM e Lipozyme TL IM.

Deve-se salientar que o manuseamento das soluções envolvidas neste trabalho implica um cuidado redobrado, sendo que é necessário o uso de luvas, óculos e bata de proteção, bem como ter atenção às normas de segurança presentes nas respetivas fichas de segurança (consultar Anexo A.1).



Figura 2.1 – Enzimas: Lipozyme RM IM, Novozyme 435 e Lipozyme TL IM

De seguida são apresentados os procedimentos tomados em cada catálise sendo que as condições de operação para os diferentes ensaios estão descritas nos Anexos, na Tabela A.5.1 e Tabela A.6.2 e resultam da análise e consulta bibliográfica [8].

## 2.2. Catálise alcalina homogénea

Pesou-se cerca de 300 g de óleo para um frasco pyrex com tampa de roscar e colocou-se o mesmo num banho termostatizado para aquecer o óleo (a 65 °C para metanólise e a 75 °C para etanólise).

Na hotte, mediu-se a quantidade de álcool pretendida, numa proveta graduada (80 mL no caso do metanol e 114 mL para o etanol, respetivamente, sendo a razão molar óleo:álcool de 1:6) e adicionou-se a 2,4 g de hidróxido de potássio previamente pesado num gobelé de 400 mL. Retirou-se o frasco do banho termostatizado e, novamente na hotte, adicionou-se a solução álcool/KOH ao óleo, roscando o frasco e agitando vigorosamente. Recolocou-se o frasco no banho termostatizado e selecionou-se as condições pretendidas (metanólise: 1,5 horas, 65 °C e 70 rpm; etanólise: 4,5 horas, 75 °C e 70 rpm).

Após reação, retirou-se o frasco do banho, colocou-se a mistura numa ampola de decantação e aguardou-se até à separação de fases. Retirou-se, com a ajuda de um gobelé, a fase mais densa (glicerol) e guardou-se num frasco apropriado para resíduos.

A mistura menos densa foi colocada num balão e sujeita à operação de destilação (65 °C para o metanol e 80 °C para etanol). Após a remoção do álcool, a mistura foi reposta na ampola de decantação, onde foi lavada com água acidificada (com algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado) a quente. Esperou-se novamente pela separação de fases e retirou-se a fase mais densa e aquosa. Repetiu-se este procedimento, mas com água quente não acidificada. A paragem do processo ocorre quando a fase aquosa se encontra límpida e com pH neutro.

Por fim, foi adicionado à mistura cerca de 2 g de óxido de magnésio e agitou-se durante 1 h, repousando a mistura 24 h até à filtração forçada por bomba de vácuo.

### **2.3. Catálise enzimática**

Pesou-se cerca de 300 g de óleo para um frasco de pyrex de 500 mL com tampa de roscar e com uma barra de agitação magnética. De seguida, pesou-se cerca de 7 g (e 5 g) de enzima tal qual e mediu-se, na hotte, a quantidade de álcool necessária para uma razão óleo:álcool = 1:6 (80 mL para metanol e 114 mL para etanol) sendo o álcool adicionado ao óleo. A mistura foi agitada vigorosamente para promover o contacto entre o óleo e o álcool, seguindo-se a reação de transesterificação durante 24 h num banho termostatizado a 35 °C. Após o final da reação, retirou-se o frasco do banho e procedeu-se à filtração da mistura e consequente recuperação da enzima. O filtrado foi colocado numa ampola de decantação e adicionou-se cerca de 100 mL de glicerina a 72 % com agitação lenta. Este processo foi efetuado em duas etapas, com a adição de 50 mL de glicerina em cada uma. Retirou-se, com a ajuda de um gobelé, a fase mais densa (glicerol) e guardou-se num frasco de resíduos apropriado.

Seguidamente, a fase menos densa foi submetida a uma destilação a 80 °C a fim de recuperar o excesso de álcool ainda existente.

Novamente, na ampola de decantação, lavou-se a fase menos densa (biodiesel) com água quente acidificada (com algumas gotas de ácido sulfúrico concentrado). Esperou-se pela separação de fases e retirou-se a fase aquosa. Repetiu-se o procedimento de lavagem com água quente não acidificada até à obtenção de uma fase límpida e com pH neutro.

Por fim, adicionou-se cerca de 2 g de óxido de magnésio e agitou-se durante 1 h, repousando a mistura 24 h até à filtração forçada por bomba de vácuo.

### **2.4. Catálise enzimática com co-solventes**

O procedimento de catálise enzimática com uso de co-solventes é em tudo semelhante ao procedimento de catálise enzimática convencional descrito em 2.3, sendo que, juntamente com a adição de enzima e etanol, é também adicionada a quantidade de co-solvente necessária à reação.

O procedimento descrito anteriormente encontra-se ilustrado na Figura 2.2.

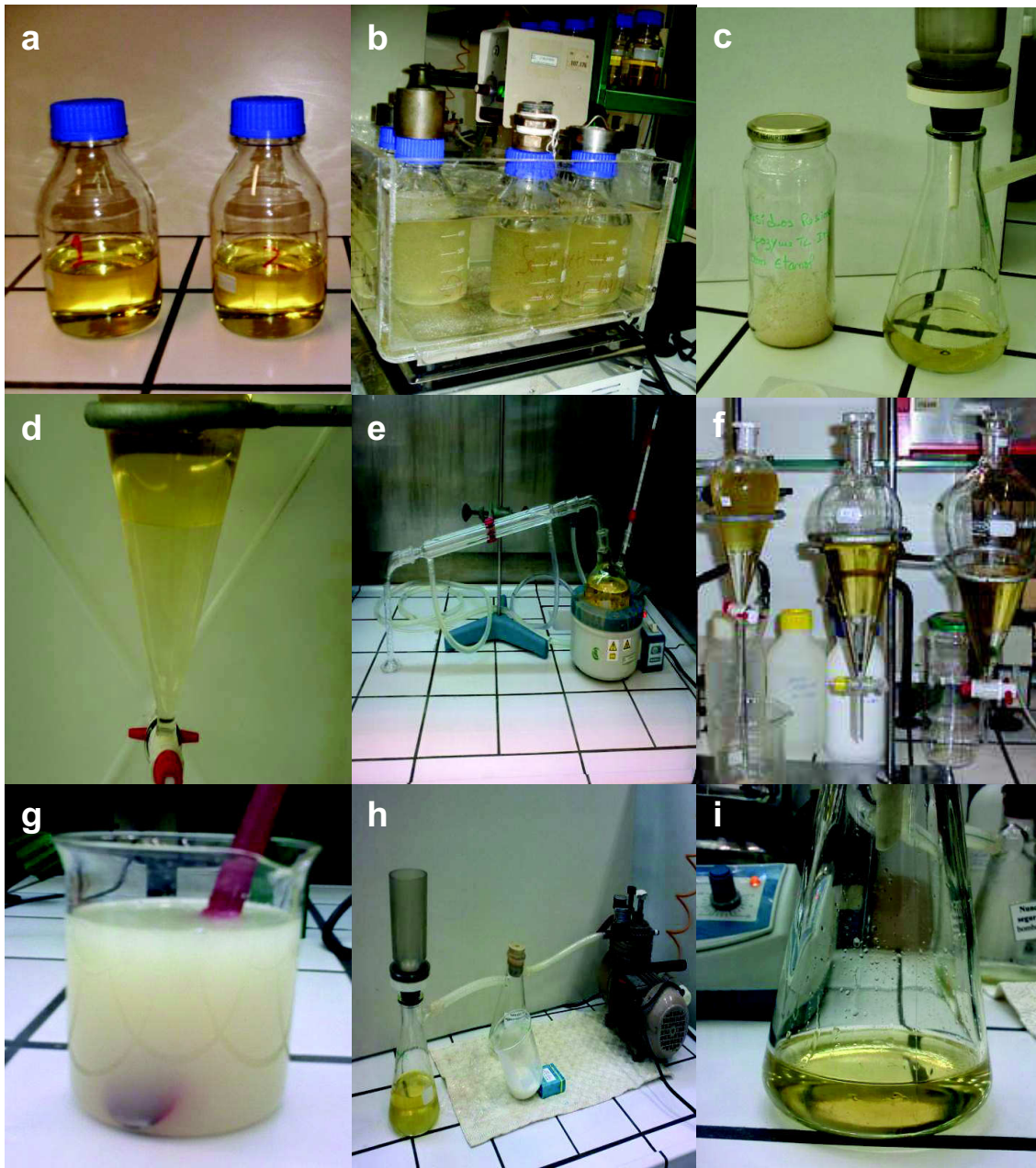


Figura 2.2 – Ilustração do processo de produção de biodiesel por catálise enzimática com co-solventes: a) amostra de óleo, b) reação de transesterificação por catálise enzimática com álcool, co-solvente e enzima, c) filtração e recuperação da enzima, d) adição de glicerina a 72 % e separação de fases, e) destilação a 80 °C para recuperação do álcool, f) processo de lavagem do biodiesel, g) adição de óxido de magnésio para remoção do excesso de água, h) filtração por vácuo para remoção do óxido de magnésio, i) biodiesel pronto para caracterização analítica

Na Tabela 2.2 é possível observar-se a quantidade de álcool (etanol) e co-solvente (hexano ou hexanol) usada ao longo das experiências realizadas. A quantidade de co-solvente usado nos ensaios foi escolhida com base em resultados presentes na bibliografia [51].

Tabela 2.2 – Quantidade de co-solvente necessária para as reações efetuadas

Volume de álcool	Volume de co-solvente (% v/v)	30 %	20 %	10 %
152 mL (Razão molar óleo:álcool = 1:8)		45,6 mL	-	15,2 mL
114 mL (Razão molar óleo:álcool = 1:6)		-	22,8 mL	-
76 mL (Razão molar óleo:álcool = 1:4)		22,8 mL	-	7,6 mL

## 2.5. Ensaio de purificação do biodiesel em coluna

O biodiesel produzido em alguns ensaios foi ainda sujeito a uma purificação em coluna. Para tal foram usados dois tipos de adsorventes distintos: a Lewatiti GF 202 e o Eco-2Pur. O primeiro adsorvente é uma resina macroporosa de permuta catiónica e a segunda um material celulósico absorvente de glicerina e sabão.

De seguida é apresentado o procedimento a tomar para laborar em coluna, sendo que as especificidades, características e escolhas dos ensaios são apresentadas no capítulo seguinte. Para o efeito colocou-se numa coluna de vidro de 20 cm de comprimento, 1,8 cm de diâmetro e com uma placa de porcelana porosa num dos extremos, o material a usar na purificação do biodiesel (Eco-2Pur ou Lewatit GF 202). De seguida, colocou-se o enchimento pretendido com 10,5 cm de altura. Após a calibração da bomba e as ligações efetuadas conforme demonstra a ilustração, a amostra é bombada pela parte superior da coluna saindo pelo fundo. Dependendo do tipo de enchimento usado, a amostra poderá ainda necessitar de uma filtração por vácuo (nomeadamente no caso do Eco-2Pur).

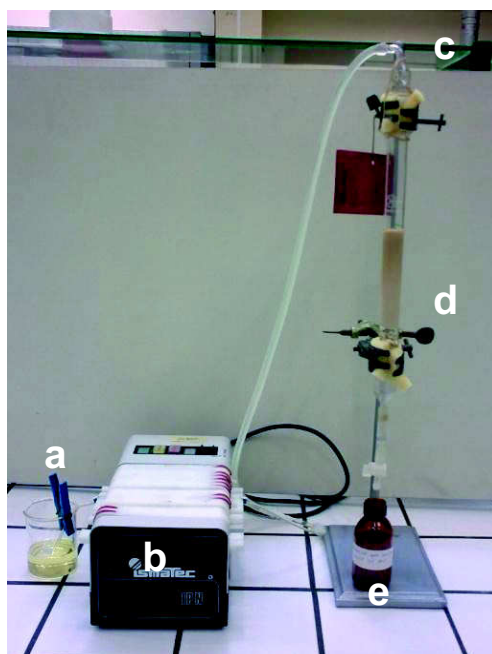


Figura 2.3 – Esquema de montagem para purificação do biodiesel em coluna: a) amostra para limpar, b) bomba peristáltica, c) entrada na coluna, d) coluna com enchimento, e) recolha de amostra purificada

## 2.6. Caracterização do Biodiesel

A produção de biocombustíveis tem geralmente como fim a sua utilização em motores diesel automotivos, como tal toda a caracterização do biodiesel foi seguida segunda as normas estipuladas para os diferentes parâmetros presentes na Norma Europeia EN 14214:2009. Deste modo a qualidade do biodiesel produzido foi avaliada a nível de: teor de ésteres, densidade a 15 °C, viscosidade a 40 °C, ponto de inflamação, teor de água, corrosão ao cobre, índice de acidez, índice de iodo, teor de sódio (Na<sup>+</sup>) e potássio (K<sup>+</sup>), temperatura limite de filtrabilidade (CFPP). Para além destes parâmetros, foi também avaliado o poder calorífico do biodiesel.

### 2.6.1. Determinação do teor de ésteres

Inicialmente preparou-se uma solução de metil heptadecanoato de 10 mg/mL, designada a solução padrão. Para tal pesou-se cerca de 500 mg de metil heptadecanoato a 99% num balão volumétrico de 50 mL e perpez-se o volume com n-heptano, calculando-se de seguida a concentração rigorosa da solução.

Para a preparação do material de injeção pesou-se 100 mg de amostra de biodiesel num frasco de 5 mL, adicionou-se 2 mL da solução padrão previamente preparada, de seguida efetuou-se a análise cromatográfica.



Figura 2.4 – Cromatógrafo GC

Para a análise cromatográfica utilizou-se um cromatógrafo gasoso (Figura 2.4), marca Dani GC 1000 DPC, equipado com uma coluna capilar TRB-WAX, 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de enchimento. A análise foi efetuada com o injetor split a 250 °C, o detetor FID a 250 °C e o forno a 195 °C. Como gás de arraste utilizou-se o hélio a um caudal de 1 mL/min.

A determinação do teor de ésteres foi baseada na seguinte relação:

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{A_{\text{picos}} - A_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \times \frac{V_{\text{padrão}} \times C_{\text{padrão}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Em que:

$A$  – Somatório da área dos picos de éster metílico (ou etílico)

$A_{\text{padrão}}$  – Área do pico correspondente ao metil heptadecanoato

$C_{\text{padrão}}$  – Concentração do metil heptadecanoato (mg/mL)

$V_{\text{padrão}}$  – Volume da solução de metil heptadecanoato (mL)

$m_{\text{amostra}}$  – massa da amostra (mg)

### 2.6.2. Determinação da densidade a 15 °C

Colocou-se a amostra a analisar numa proveta e de seguida mergulhou-se o densímetro adequado. Aguardou-se até se atingir a temperatura pretendida (15 °C). Após o alcance da temperatura constante e do equilíbrio do densímetro, observou-se e registou-se o valor indicado na sua haste.

Quando a quantidade de Biodiesel não é suficiente para a determinação pelo método do densímetro (EN ISO 3675) usa-se o método do picnómetro que consiste na pesagem do mesmo picnómetro em três instantes distintos: vazio (a), com água (b) e com biodiesel (c) com o cuidado de este ser bem seco entre pesagens e com a confirmação da temperatura pretendida. A fórmula de cálculo usada é:

$$d = \frac{c-a}{b-a}$$

### 2.6.3. Determinação da viscosidade a 40 °C

Para a determinação da viscosidade a 40°C (EN ISO 3104) é necessário ter em atenção a limpeza do viscosímetro pois este deverá estar completamente seco e livre de pó antes de ser usado. Deste modo introduziu-se cerca de 10 mL de amostra no viscosímetro e colocou-se o mesmo na posição correta no interior de um banho termostaticado com controlo de temperatura. Após um tempo de equilíbrio de cerca de 10 minutos determinou-se o tempo necessário que um volume fixo de líquido demorou a escoar sob a ação da gravidade e sobre uma secção vertical balizada de um viscosímetro capilar Cannon-Fenske nº 100. O valor da viscosidade é determinado através da expressão:

$$\nu = K (t - \vartheta)$$

Em que:

$\nu$  – viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s)

$K$  – constante de calibração do viscosímetro (mm<sup>2</sup>/s<sup>2</sup>)

$t$  – tempo experimental de passagem do fluido entre as duas marcas do viscosímetro (s)

$\vartheta$  – fator de correção obtido diretamente ou por interpolação da tabela de fatores de correção de Hagenbach (s)

#### 2.6.4. Determinação do ponto de inflamação

O ponto de inflamação de um líquido é a temperatura à qual os vapores deste se inflamam na presença de uma chama, propagando-se a chama à superfície do líquido, sendo determinado de acordo com a norma EN ISO 3679.

Iniciou-se o ensaio com a seleção da temperatura pretendida e injetou-se o volume de amostra (2 ou 4 mL) solicitado pelo equipamento (Protest Rapid Test S.3, Figura 2.5). Após o tempo de acondicionamento da amostra acendeu-se a chama piloto e regulou-se a chama de ignição até formar uma bola com aproximadamente 4 mm de diâmetro. De seguida moveu-se o manípulo de forma a mergulhar a chama de ignição no copo de teste. Repetiu-se todo o procedimento para diversas temperaturas e com novas amostras até se determinar o ponto de inflamação.



Figura 2.5– Aparelho para determinação do ponto de inflamação

#### 2.6.5. Determinação do teor de água

A titulação coulométrica é uma variante da determinação do teor de água segundo Karl-Fischer (EN ISO 12937) em que o iodo necessário é produzido por via eletroquímica. Para a análise ligou-se o equipamento Metrohm Titrino KF 701 (Figura 2.6) e aguardou-se que o próprio procedesse ao seu condicionamento. Injetou-se uma quantidade de amostra rigorosamente conhecida através do septo da tubuladura. No final aparece no ecrã o resultado expresso em P.C. (%) ou ppm.



Figura 2.6 – Coulómetro Karl Fischer

### 2.6.6. Determinação da corrosão da lâmina de cobre

A determinação da corrosão da lâmina de cobre foi realizada de acordo com a norma EN ISO 2160. Poliram-se as seis faces dos provetes de cobre com “lixa” de rugosidade apropriada, lavando-as e mergulhando-as de seguida no solvente de limpeza o iso-octano. Depois da remoção do provete da solução este foi polido com pó de carbureto de silício e gotas de solvente e esfregado com algodão. Após o acabamento final os provetes foram manuseados com pinças de extremidades em aço inoxidável.



Figura 2.7 – Banho termostaticado usado na determinação da corrosão do cobre

Colocou-se 30 mL de amostra em tubos de teste, de vidro de borossilicato, e inseriu-se cuidadosamente o provete, de modo a ficar totalmente submerso, tapando o tubo com rolha. Este conjunto foi aquecido num banho termostaticado (Normalab NTC 450) (Figura 2.7) a 50 °C durante três horas. Ao fim desse tempo, o provete foi removido do tubo, limpo e mergulhado imediatamente no solvente para ser comparado com os padrões de corrosão existentes.

### 2.6.7. Determinação do índice de acidez (IA)

O índice de acidez é a quantidade de hidróxido de potássio, em mg, requerida para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1 g de FAME, sendo determinado de acordo com o procedimento definido na norma EN ISO 14104.

Pesou-se com rigor cerca de 20 g de amostra para matrizes de 250 mL, adicionou-se 100 mL da solução solvente (volumes iguais de éter etílico e etanol a 96 %) previamente neutralizada. Procedeu-se de seguida à titulação da mistura com hidróxido de potássio (C=0,1 mol/L) e na presença de fenolftaleína.

O valor da acidez é obtido através da expressão:

$$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} = \frac{\text{MM (KOH)} \times V \times C}{m}$$

Em que:

V – volume (mL) de KOH gasto na titulação

C – concentração exata (mol/L) da solução-padrão de KOH

MM (KOH) – massa molar do KOH (56,1 g/mol)

### 2.6.8. Determinação do índice de iodo (II)

O índice de iodo é a massa de halogéneo, expressa como iodo, absorvida pela toma de amostra dividida pela toma da amostra, sendo determinado de acordo com o procedimento descrito na norma EN ISO 14111.

Pesou-se rigorosamente cerca de 0,15 g de amostra para matrizes de 250 mL, adicionou-se 20 mL de solvente (mistura de volumes iguais de ciclohexano e ácido acético glacial) e 25,0 mL de reagente de Wijs. Preparou-se ainda um branco de igual modo, mas omitindo-se a amostra. De seguida rolhou-se os matrizes, agitou-se suavemente e colocou-se na escuridão durante 1 h.

Após esse tempo adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio, 150 mL de água e realizou-se a titulação com uma solução de tiosulfato de sódio previamente padronizada, até que a coloração amarelada quase desaparecesse. Adicionou-se 3 a 4 gotas de solução de amido e procedeu-se a titulação até que a coloração azulada desaparecesse.

O valor do índice de iodo é determinado através da seguinte relação:

$$\frac{\text{g iodo}}{100\text{g amostra}} = \frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{m}$$

Onde:

C – concentração exata da solução padrão de tiosulfato de sódio (mol/L)

V<sub>1</sub> – volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasta no ensaio em branco (mL)

V<sub>2</sub> – Volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasta na titulação da amostra (mL)

m – massa da amostra (g)

### 2.6.9. Determinação do teor de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup>

Segundo as normas EN 14108 e EN 14109 referentes à determinação de sódio e potássio em amostras de derivados e gordura e óleos, respetivamente, a determinação deveria ser efetua pela técnica de absorção atómica. Contudo, não existiam no laboratório em questão as lâmpadas respetivas a estes metais pelo que a técnica foi substituída por fotómetro de chama (Figura 2.8), que apenas deve ser utilizado quando os teores daqueles iões metálicos são elevados.

Deste modo, selecionou-se o filtro correspondente ao elemento a analisar. De seguida foram aspiradas as soluções padrões previamente preparadas a fim de traçar as curvas de calibração correspondentes. Por fim, aspirou-se a amostra cuja concentração se pretende determinar.



Figura 2.8 – Fotómetro de chama

### 2.6.10. Determinação da temperatura limite de filtrabilidade, *CFPP*

A temperatura limite de filtrabilidade é a mais alta temperatura à qual um dado volume de combustível deixa de passar através de um aparelho de filtração normalizado, num dado intervalo de tempo, quando é submetido a um arrefecimento em condições normalizadas, sendo determinada de acordo com a norma EN 116.

O equipamento para a determinação da temperatura limite de filtrabilidade (Normalab NTL 450) opera de forma automática. Contudo pressupõe uma ligação física a uma unidade de refrigeração de circulação externa (Julabo FP 51). Esta unidade deve ser programada de modo a manter o banho de arrefecimento à temperatura de  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ .



Figura 2.9 – Equipamento para a determinação do *CFPP*

Antes do ensaio dever-se-á efectuar uma pré-lavagem ao sistema de filtração com acetona, seguida de secagem com ar.

De seguida verificou-se se no aparelho de determinação do *CFPP* (Figura 2.9) o banho atingira os  $-34\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 0,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  e procedeu-se à colocação da amostra no vaso de ensaio até que esta atingisse o traço indicador do volume de 45 mL. Colocou-se o vaso no suporte e o conjunto na camisa. Fez-se descer suavemente o conjunto de filtração até ao ajuste do vaso de ensaio.

No menu principal iniciou-se o processo com a introdução do nome da amostra, a temperatura da primeira sucção e qual o tipo de metodologia, para este caso específico seleccionou-se *STEP* para que a leitura fosse efectuada passo a passo. Assim, o aparelho entra em modo automático, realizando o arrefecimento sucessivo do fluido a ensaiar. No final o aparelho emite um sinal sonoro com a mensagem do resultado. Por fim, realizou-se a operação de descongelamento a uma temperatura de  $40\text{ }^{\circ}\text{C}$  para fluidizar o líquido no tubo e procedeu-se novamente ao processo de lavagem com acetona de todo o sistema.

### 2.6.11. Determinação do poder calorífico

A determinação do poder calorífico do biodiesel foi realizada de acordo com o procedimento descrito na norma ASTM D5865-10.



Figura 2.10 - Calorímetro

Mediu-se 2000 g de água para o balde do calorímetro, introduzindo-se de seguida no aparelho Parr 6772 (Figura 2.10) na respetiva posição. De seguida pesou-se rigorosamente cerca de 0,5 g de amostra para o respetivo suporte e mediu-se 10 cm de fio condutor. Estes dois elementos foram colocados na bomba calorimétrica sendo que as pontas do fio foram presas aos orifícios do elétrodo e travadas adequadamente. Como se trata de amostras

líquidas, moldou-se o fio condutor em forma de arco de modo a que este se situasse ligeiramente acima da superfície do líquido. De modo a funcionar como agente absorvente dos gases que se poderão formar, pipetou-se cerca de 1,0 mL de água desmineralizada para o fundo da bomba. Humedeceu-se o anel vedante da bomba e fechou-se a mesma, com a saída de gás aberta e com cuidado a fim de evitar deslocações do fio condutor existente no seu interior. Ajustou-se manualmente a rosca da bomba e fechou-se a válvula de saída de gases. De seguida e com a ajuda de uma garrafa de oxigénio à pressão de 30 bar encheu-se a bomba calorimétrica com o gás referido. Colocou-se a bomba dentro do balde e a tampa do corpo do calorímetro com o agitador e o termopar, iniciando-se o ensaio com a introdução da massa da amostra.

No fim, obtém-se o valor do poder calorífico superior da amostra expresso em cal/g.

Por fim, retirou-se a bomba do balde e despressurizou-se lentamente através da abertura da válvula de saída de gases, efetuando-se a limpeza de todo o sistema.



### 3. Resultados e Discussão

De seguida são apresentados os resultados obtidos ao longo de todo o processo, desde a matéria-prima até ao biodiesel final.

#### 3.1. Caracterização da matéria-prima

Para a elaboração dos ensaios previamente planeados era necessário ter conhecimento da composição da matéria-prima deste modo e, com a colaboração do Laboratório dos Serviços da Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica, foi possível obter de forma pormenorizada a composição do óleo vegetal. Na Tabela 3.1 é apresentada a composição mássica da matéria-prima, bem como a identificação dos ácidos gordos presentes na mesma.

Tabela 3.1 – Composição da matéria-prima (óleo vegetal usado)

Ácido gordo	Designação química dos ácidos gordos	Estrutura (xx:y)	% (p/p)
Mirístico	tetradecanóico	14:0	0,08
Palmítico	hexadecanóico	16:0	10,30
Palmitoleico	9-hexadecenóico	16:1	0,08
Margárico	heptadecanóico	17:0	0,08
Heptadecenoico	10-heptadecenóico	17:1	0,03
Estearico	octadecanóico	18:0	3,90
Oléico	9-octadecenóico	18:1	25,10
Linoleico	9,12-octadecadienóico	18:2	53,50
Araquídico	eicosanóico	20:0	0,35
$\gamma$ -Linolénico	6,9,12-octadecatrienoico	18:3	0,35
Gadoleico	11-eicosanóico	20:1	0,45
$\alpha$ -linolénico	9,12,15-octadecatrienoico	18:3n3	4,90
n-heneicosóico	heneicosanóico	21:0	0,03
Eicosatetraenóico	11,14-eicosadienóico	20:2	0,03
Behénico	docosanóico	22:0	0,45
Araquidónio	5,8,11,14-eicosatetraenoico	20:4	0,05
Lignocérico	tetracosanóico	24:0	0,16
Docosahexaenóico (DHA)	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	22:6	0,08

Considerando os resultados constantes do relatório de ensaio, referentes ao teor de cada ácido gordo, efetuou-se a análise de diversos parâmetros bem como os cálculos inerentes ao valor de massa molecular do óleo (AnexoA.3). Deste modo, na Tabela 3.2 resumem-se os valores obtidos para a caracterização do óleo usado ao longo deste trabalho.

Tabela 3.2 – Valores experimentais dos parâmetros relativos à matéria-prima (óleo)

Parâmetro	Valor
Massa Molecular (g/mol)	923,2
Massa volúmica a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	920
Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	36,35
Teor de água (mg/kg)	562
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,35
Índice de iodo (g iodo/100 g)	127
Poder calorífico superior (cal/g)	9351,8

Nota: o exemplo de cálculo para a massa molecular pode ser consultado no Anexo A.3

Pela análise destes resultados é necessário referir alguns aspetos importantes a considerar para uma futura reação de transesterificação:

- O valor da densidade é equiparável ao de óleo de girassol (917 a 925 kg/m<sup>3</sup>, segundo a norma NP-961 de 1979);
- A viscosidade está diretamente relacionada com a capacidade de escoamento do fluido sob gravidade, sendo substancialmente superior àquela que um combustível líquido deverá ter;
- O teor de água é um fator importante na produção de biodiesel por via alcalina pois exerce ação inibidora, condicionando a reação. O valor obtido não é muito elevado, contudo poderá futuramente ser favorável no sentido em que se pretende realizar a catálise por via enzimática;
- O valor do índice de acidez é baixo ou seja é um fator positivo no sentido em que evita a formação de sabões, para além disso, está dentro do valor esperado, segundo a norma NP-961, para óleo de girassol (máximo 0,6 g KOH/g);
- O valor do índice de iodo encontra-se dentro dos valores referidos na norma NP-961 para óleo de girassol (110 a 143 g iodo/100g amostra). Este fator é importante pois está diretamente relacionado com o número de ligações duplas existentes na matéria-prima e consequentemente com a maior ou menor facilidade de oxidação do biodiesel final, podendo resultar numa maior ou menor deterioração do mesmo;
- No que diz respeito aos parâmetros organoléticos, a amostra apresentava uma cor de tom amarelado, cheiro semelhante a óleo vegetal e textura líquida límpida e sem depósito.

### 3.2. Ensaios preliminares de produção de biodiesel

A primeira parte deste trabalho consiste em analisar pormenorizadamente alguns parâmetros importantes para o cumprimento do objetivo geral: produção de biodiesel por catálise enzimática com etanol e co-solventes. Por outro lado, irá também servir como etapa de preparação para que o operador ganhe destreza no manuseamento do material em todas as etapas do processo. Assim sendo, nesta etapa inicial serão analisadas:

- A reação de transesterificação por catálise alcalina homogénea com metanol;
- A reação de transesterificação por catálise alcalina homogénea com etanol;
- A reação de transesterificação por catálise enzimática (enzima Lipozyme TL IM) com metanol;
- A reação de transesterificação por catálise enzimática (enzima Lipozyme TL IM) com etanol;
- A reação de transesterificação por catálise enzimática (enzima Lipozyme TL IM) com etanol para dois tempos de reação distintos;
- A reação de transesterificação com etanol por catálise enzimática, com três enzimas distintas (enzima Lipozyme TL IM, enzima Lipozyme RM IM e enzima Novozyme 435), recorrendo a dois co-solventes diferentes: hexano e hexanol.

Com base nesta lista de reações, foram realizados os ensaios constantes na Tabela 3.3, na qual é possível observar-se as condições de operação. Assim sendo os resultados obtidos nestes ensaios estão descritos nos gráficos da Figura 3.1, Figura 3.2 e Figura 3.3, e nos resultados da Tabela 3.4.

Tabela 3.3 - Condições de operação dos ensaios preliminares, sendo a razão molar óleo álcool de 1:6.

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Álcool	Catalisador	Quantidade catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente
1	300,0	Metanol	KOH	(0,80% relativa à massa de óleo) 2,5083	65	1,5	-
1R	303,0	Metanol	KOH	(0,80% relativa à massa de óleo) 2,4733	65	1,5	-
2	300,1	Metanol	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0104	35	24	-
2R	306,4	Metanol	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0029	35	24	-
3	300,1	Etanol absoluto	KOH	(0,80% relativa à massa de óleo) 2,4362	75	4,5	-
3R	300,4	Etanol	KOH	(0,80%)	75	4,5	-

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Álcool	Catalisador	Quantidade catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente
		absoluto		2,4559			
4	306,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0264	35	24	-
4R	300,4	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0028	35	24	-
5	302,0	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,1075	35	36	-
5R	300,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0044	35	36	-
6	300,0	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0238	35	36	20% 1: hexano
6R	300,2	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0028	35	36	20% 1: hexano
7	303,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0506	35	36	20% 2: hexanol
7R	301,9	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0628	35	36	20% 2: hexanol
8	301,3	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0261	35	36	20% 1: hexano
8R	302,7	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0039	35	36	20% 1: hexano
9	300,1	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0628	35	36	20% 2: hexanol
9R	300,3	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0086	35	36	20% 2: hexanol
10	301,5	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0078	35	36	20% 1: hexano
10R	301,9	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0071	35	36	20% 1: hexano
11	300,8	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0223	35	36	20% 2: hexanol
11R	304,6	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0097	35	36	20% 2: hexanol

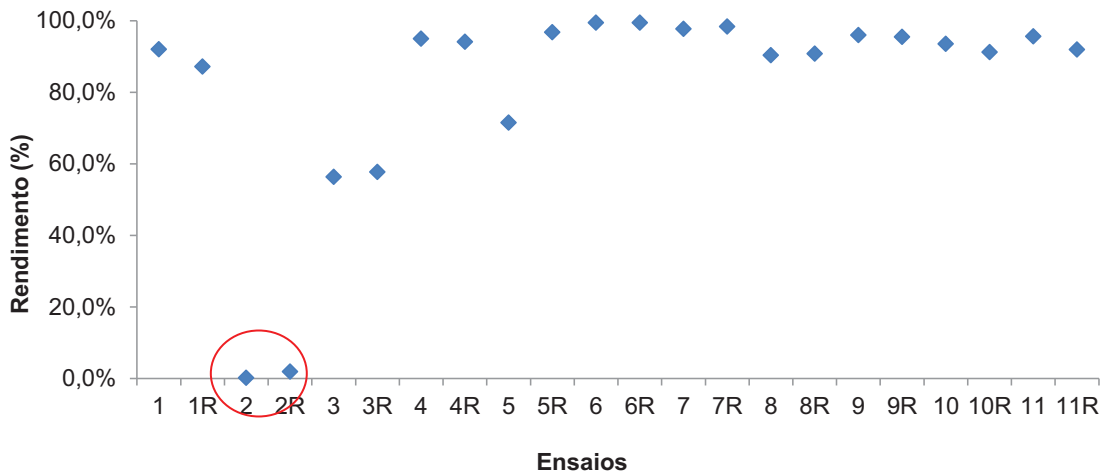


Figura 3.1 - Rendimentos obtidos nos ensaios preliminares

Para os ensaios preliminares, que foram realizados em duplicado (i e ir), foi avaliado o rendimento obtido. Os resultados correspondentes encontram-se resumidos no gráfico da Figura 3.1. O rendimento da reação permite relacionar a quantidade de produto da reação (fase leve obtida na ampola de decantação) com a quantidade de óleo inicial. Contudo, esse produto da reação poderá não ser biodiesel pois é necessário efetuar a sua análise nomeadamente no que diz respeito ao teor de ésteres.

Como na altura não foi possível efetuar-se esta determinação, admitiu-se que o melhor rendimento equivaleria a uma maior conversão de triglicerídeos em ésteres de ácidos gordos, efetuando-se as caracterizações analíticas apresentadas na Tabela 3.4, Figura 3.2 e Figura 3.3. As decisões necessárias para avançar para um planeamento fatorial foram tomadas com base no melhor rendimento obtido. Por outro lado, nos ensaios 2 e 2R, assinalados com um círculo no gráfico da Figura 3.1, a quantidade de produto obtida foi diminuta pelo que não foi possível efetuar a sua análise.

Tabela 3.4 – Resultado da determinação do ponto de inflamação, corrosão ao cobre, temperatura limite de filtrabilidade e poder calorífico para o biodiesel obtido nos ensaios preliminares

Ensaio	Ponto de inflamação (°C)	Corrosão do Cobre (3 h a 50 °C)	Temperatura limite de filtrabilidade, CFPP (°C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
1	150-155	Classe 1a	-8	9551,7
1R	155-160	Classe 1a	-8	9424,4
3	175-180	Classe 1a	0	9272,2
3R	155-160	Classe 1a	-6	9312,2
4	170-175	Classe 1a	0	9310,8
4 R	165-170	Classe 1a	-2	9352,8
5	155-160	Classe 1a	-7	9277,3
5R	155-160	Classe 1a	-6	9043,5
6	160-165	Classe 1a	-6	8914,0
6R	155-160	Classe 1a	-6	9074,1
7	250-255	Classe 1a	-6	9062,3
7R	245-250	Classe 1a	-3	9408,6
8	155-160	Classe 1a	0	9363,5
8R	165-170	Classe 1a	0	9312,3
9	255-260	Classe 1a	-3	9186,3
9R	255-260	Classe 1a	-2	9174,6
10	100-105	Classe 1a	-8	9377,1
10R	100-105	Classe 1a	-8	9380,7
11	100-105	Classe 1a	-9	9344,1
11R	100-105	Classe 1a	-9	9321,9

De seguida é apresentada a discussão dos resultados, ensaio a ensaio.

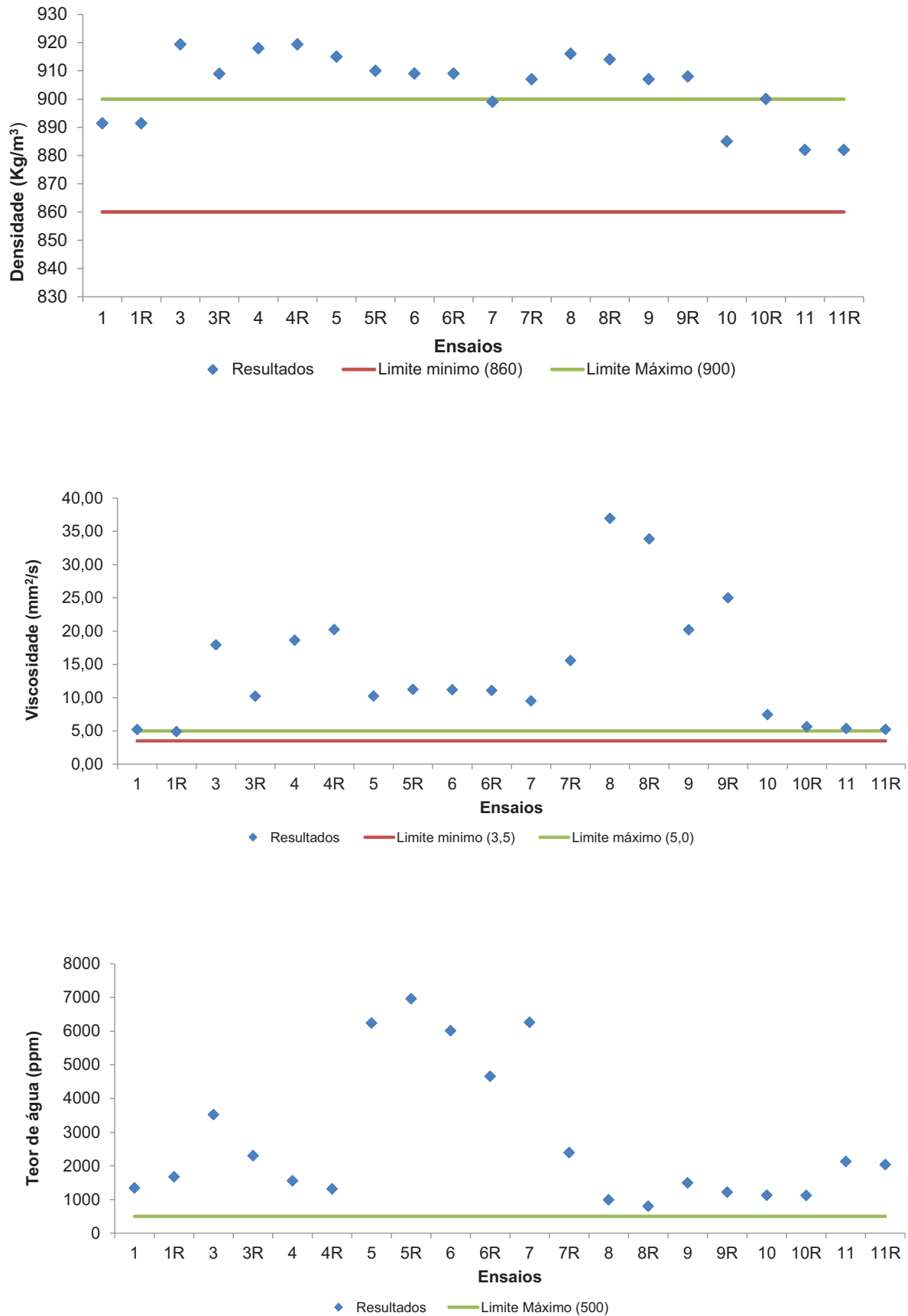


Figura 3.2 - Densidade, viscosidade e teor de água para os ensaios preliminares

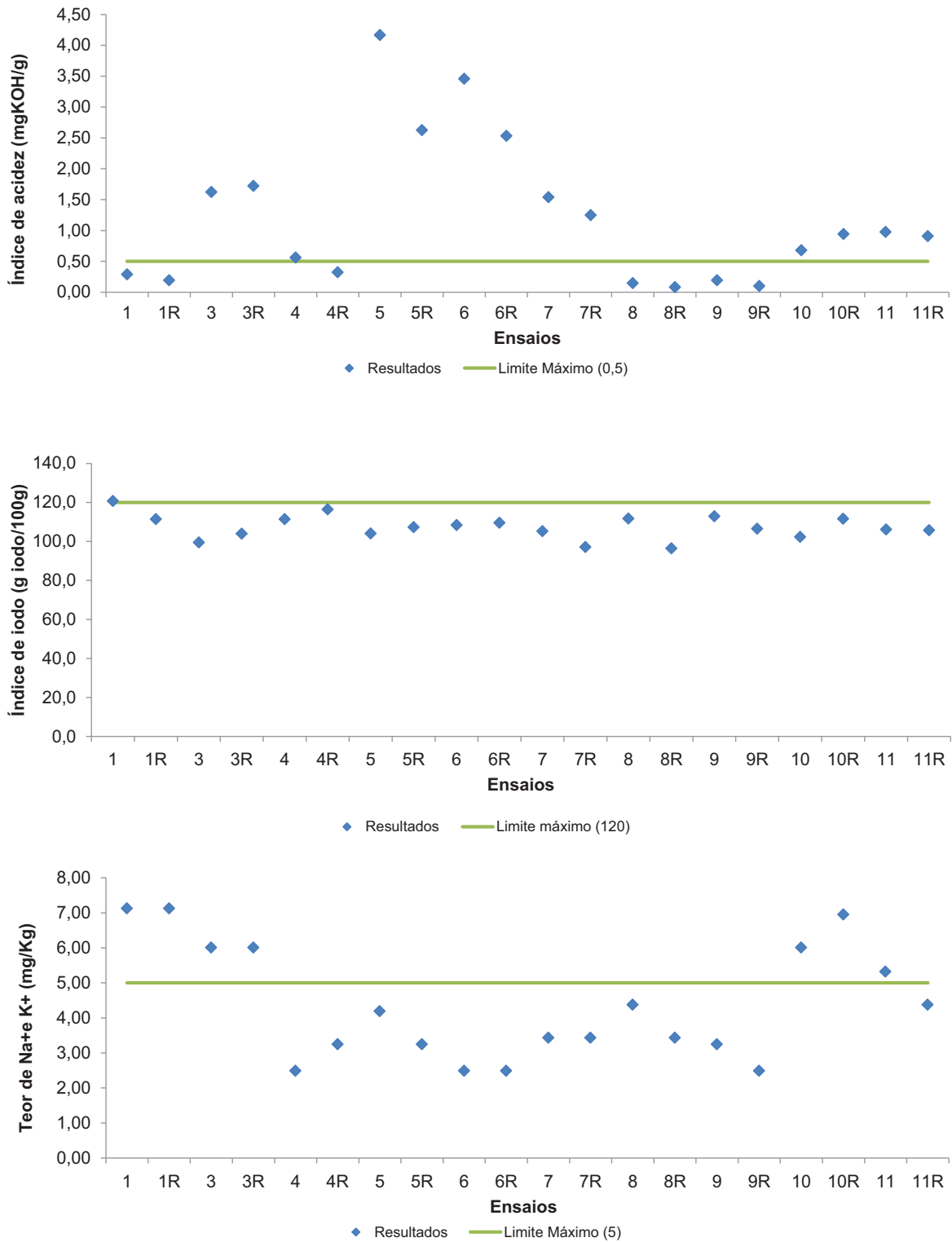


Figura 3.3 - Índice acidez, índice de iodo e teor de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> para os ensaios preliminares

### Ensaio 1, 1R, 3 e 3R:

Estes ensaios foram realizados com catalisador químico, mas com álcool e tempo de reação diferentes. Nos ensaios 1 e 1R foi usado metanol enquanto nos ensaios 3 e 3R foi usado etanol. Pela análise do Figura 3.1 é possível observar-se que a metanólise química tem um maior rendimento, contudo o metanol é um reagente perigoso, quer no seu manuseamento (demasiado tóxico) quer a nível ambiental (extremamente volátil e inflamável).

Pela análise do conjunto de gráficos da Figura 3.2 e Figura 3.3 verifica-se que nos ensaios 1 e 1R o teor de água e teor de iões metálicos se encontram fora da gama estabelecida pela norma europeia EN 14214. Estes dois parâmetros estão fora dos limites, provavelmente devido ao catalisador usado uma vez que este introduz hidróxido que poderá efetuar algumas ligações moleculares formando água e também porque contem o ião potássio. Já nos ensaios 3 e 3R todos os parâmetros estão fora das gamas estabelecidas pela mesma norma, excetuando o índice de iodo. Genericamente, isto significa que o processo de purificação do biodiesel não foi eficaz na remoção dos iões de catalisador e na remoção de contaminantes, como a glicerina ou a água.

### Ensaio 2, 2R, 4, 4R, 5 e 5R

Os ensaios 2 e 2R foram realizados por catálise enzimática (com Lipozyme TL IM) usando como álcool o metanol. Pelos resultados de rendimento da reação obtidos, conclui-se que a enzima em causa não atua perante este álcool, ou seja não transforma os triglicerídeos em esteres. Deste modo também não foi possível caracterizar o produto final.

Assim sendo, surgem os ensaios 4, 4R, 5 e 5R em que se efetuou uma catálise enzimática (com Lipozyme TL IM), mas com etanol. Foi possível concluir-se a reação com sucesso. Deste modo e com o intuito de reduzir, sem alterações significativas no rendimento da reação, a quantidade de enzima necessária para o processo, a diferença entre estes ensaios 4, 4R e 5, 5R é a quantidade de enzima usada e tempo de reação. Para os ensaios 4 e 4R usaram-se 7 g e para os ensaios 5 e 5R usaram-se 5 g de enzima. Perante os resultados dos rendimentos obtidos, verificou-se que não existiam diferenças significativas. O ensaio 5 não foi contabilizado uma vez que se formaram emulsões/sabões, visíveis a olho nu aquando do processo de lavagem, resultando em perdas significativas de produtos da reação. Para efeitos comparativos, foi apenas considerado o ensaio 5R, réplica do ensaio 5. Como a quantidade de enzima era um fator limitativo para a continuação do trabalho experimental, a sua quantidade foi reduzida para 5 g nos ensaios seguintes.

Quando analisados os gráficos com os resultados da caracterização das amostras (Figura 3.2 e Figura 3.3) verifica-se que a densidade, viscosidade e o teor de água estão fora das gamas permitidas pela norma EN 14214. Quanto ao índice de acidez, este tem valores

discrepantes pois nos ensaios 4 e 4R encontra-se dentro da gama admissível, enquanto o biodiesel dos ensaios 5 e 5R está fora da gama. Esta diferença poderá estar relacionada com a quantidade de ácido adicionado à água aquando da lavagem a quente com água acidulada. Por fim, o índice de iodo e o teor de metais no biodiesel dos quatro ensaios encontram-se abaixo do valor máximo admitido, 120 g iodo/g e 5 ppm, respetivamente.

#### Ensaio 6, 6R, 7, 7R, 8, 8R, 9, 9R, 10, 10R, 11 e 11R

Para finalizar os ensaios preliminares, foram realizados três blocos de quatro ensaios cada nos quais se fez variar o tipo de enzima: Bloco1:Lipozyme TL IM, Bloco2: Lipozyme RM IM e Bloco3: Novozyme 435. Dentro de cada bloco foi ainda estudada a influência de dois co-solventes diferentes: o hexano e o hexanol.

No Bloco1 são apresentados os ensaios 6, 6R, 7 e 7R. Os melhores rendimentos (99,4%) foram obtidos com os dois primeiros ensaios, ou seja usando o hexano como co-solvente. Contudo, a nível da qualidade do biodiesel, apenas os parâmetros índice de acidez e teor de potássio é que se encontram dentro dos valores permitidos.

No Bloco2 foram realizados os ensaios 8, 8R, 9 e 9R. Os melhores rendimentos (96,0%) foram obtidos no ensaio 9, ou seja usando o hexanol como co-solvente. A densidade, viscosidade e o teor de água no biodiesel destes quatro ensaios encontram-se fora dos valores permitidos enquanto os valores do índice de acidez, índice de iodo e teor de  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  se encontram dentro da gama de valores estipulada na norma europeia EN 14214.

Por último, nos ensaios do Bloco3, quando comparados os rendimentos, verifica-se que os rendimentos das réplicas efetuadas não são reprodutíveis. Quando se usa o hexano como co-solvente obtém-se rendimentos de 93,5% e 91,2% (ensaios 10 e 10R respetivamente) e quando se usa hexanol obtém-se 95,6% e 92,0% (ensaios 11 e 11R). A explicação para este facto pode estar relacionada com a seletividade da enzima perante algumas condições, bem como dificuldades no sistema usado para promover a agitação durante a reação. A viscosidade, o teor de água e o índice de acidez encontram-se fora dos valores admissíveis enquanto a densidade e o índice de iodo se encontram dentro da gama de valores estipulada na norma europeia EN 14214. Contudo, pela análise do gráfico do teor de iões  $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$  verifica-se que o biodiesel dos ensaios 10, 10R e 11 está fora da gama admissível enquanto o biodiesel do ensaio 11R está dentro dessa gama. Mais uma vez se demonstra a inconsistência dos resultados, pois o ensaio 11R é uma réplica do 11, ou seja os resultados deveriam ser semelhantes.

Como o objetivo do trabalho incidia na busca das melhores condições de reação, de entre estes doze ensaios foram selecionados aqueles que permitiram obter melhor rendimento, ou seja, os ensaios 6 e 6R, em que foi usada a enzima Lipozyme TL IM como catalisador e

o hexano como co-solvente. Deste modo, este ensaio será o ponto de partida para o passo seguinte, funcionando como ponto central de um planeamento fatorial.

Outro fator tido em consideração na decisão desta escolha, foi a quantidade de enzima disponível, pois as porções das enzimas Lipozyme TL RM e Novozyme 435 existentes eram escassas, apesar destas se mostrarem promissoras no que diz respeito a alguns parâmetros da qualidade de biodiesel final.

Por fim é ainda de referir os resultados presentes na Tabela 3.4, de onde se pode concluir que o biodiesel resultante de todos os ensaios preliminares tem ponto de inflamação acima de 100 °C, corrosão ao cobre classe 1 e podem ser usados em climas temperados (segundo a norma EN 14214).

Foi também determinado o poder calorífico para o biodiesel obtido nos mesmos ensaios, concluindo-se que este se encontra sempre acima de 8900 kcal/kg e abaixo de 9600 kcal/kg, isto é sempre inferior ao poder calorífico do diesel convencional, de 10800 kcal/kg. Este parâmetro não consta da norma, mas permite quantificar a energia que determinada quantidade de combustível pode libertar por combustão. Este ponto é importante no sentido em que para os casos apresentados, o produto da reação está por norma fora das gamas estabelecidas, contudo poderá ser usado como combustível em equipamentos específicos e menos exigentes do ponto de vista das características do que os veículos automóveis, como por exemplo em caldeiras.

### **3.3. Planeamento fatorial para otimização da produção de biodiesel**

Após uma análise detalhada verificou-se que a melhor estratégia não consiste em variar um único parâmetro de cada vez, mas sim em permitir que, de um ensaio para outro, se possa obter a máxima quantidade de informação acerca dos efeitos e interações das variáveis em estudo. Por outro lado pretende-se sempre reduzir e economizar os custos com consumíveis (nomeadamente reagentes e enzimas).

Ao conduzir um trabalho experimental pretende-se determinar a influência de um certo número de variáveis isoladamente ou em conjunto, sobre uma grandeza. Foi com base neste pressuposto que se partiu para uma análise mais minuciosa tendo como base um planeamento fatorial através do qual se pretende reunir informação dentro de uma gama de valores para as variáveis estipuladas.

Todas as variáveis existentes poderiam ser manipuladas, neste caso foram escolhidas três variáveis ou fatores: a razão molar óleo:álcool, a percentagem volumétrica de co-solvente relativamente ao álcool e o tempo de reação. Esta escolha teve por base dois motivos: a

quantidade de enzima existente em laboratório e o tempo disponível para a realização das experiências, pois manipular mais variáveis implica mais gastos e mais tempo.

Assim sendo, para cada uma destas variáveis realizou-se o plano fatorial de  $2^3$  centrado. Neste tipo de planeamento cada fator vai ser estudado em dois níveis +1 e -1. A Tabela 3.5 traduz matematicamente esse plano experimental.

A escolha dos valores para os níveis +1, -1 e centro (0) de cada um dos parâmetros a variar teve em consideração a informação disponível na literatura. Assim, a escolha da gama de valores para a razão molar óleo:álcool foi feita com base no estudo de Cernoch e colaboradores [52], a escolha da gama de concentrações de co-solvente, foi feita com base no estudo de Silva e Ferreira [51] e a escolha da gama de tempos de reação foi feita com base nos estudos de Sousa [14].

Tabela 3.5 – Tradução das variáveis para níveis de um plano fatorial  $2^3$  centrado

Nível	Variáveis				
	Razão óleo:álcool	Co-solvente (%)	Massa enzima (g)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)
+1	1:8	30	5	35	48
0	1:6	20			36
-1	1:4	10			24

Como consequência surge assim o conjunto de resultados apresentados na Tabela 3.6, em que x é a razão molar óleo:álcool, y a percentagem de co-solvente relativamente ao álcool e z o tempo de reação. O estudo implicou a realização de um total de 18 ensaios com duas réplicas, sendo dezasseis do desenho fatorial e dois do ponto médio.

Tabela 3.6 – Condições de operação dos ensaios do planeamento fatorial para otimização da produção de biodiesel

Parâmetros		x=razão óleo:álcool	y=% co-solvente relativa ao álcool	z=tempo de reação (h)
Ensaio	A	-1	-1	-1
	B	1	-1	-1
	C	-1	1	-1
	D	1	1	-1
	E	-1	-1	1
	F	1	-1	1
	G	-1	1	1
	H	1	1	1
Réplicas	A1	-1	-1	-1
	B1	1	-1	-1
	C1	-1	1	-1
	D1	1	1	-1
	E1	-1	-1	1
	F1	1	-1	1
	G1	-1	1	1
	H1	1	1	1

Centros	I=6	0	0	0
	I1=6R	0	0	0

Deste modo foram novamente analisados todos os parâmetros previamente estabelecidos nas amostras de biodiesel resultantes destes ensaios, sendo os resultados traduzidos pela Figura 3.4 , Figura 3.5, Tabela 3.7, Figura 3.6 e Figura 3.7.

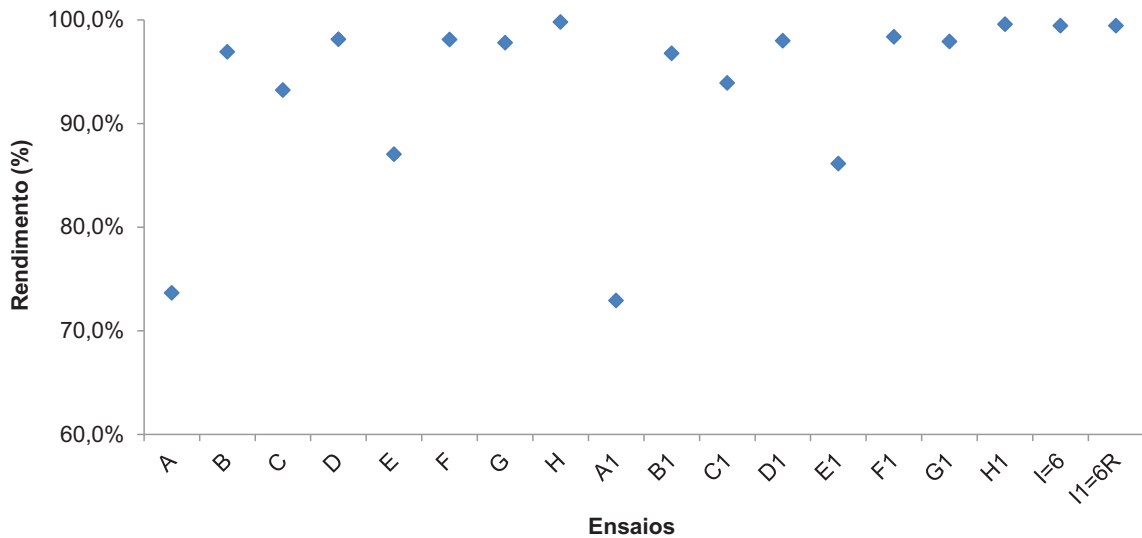


Figura 3.4 – Rendimentos obtidos no biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial

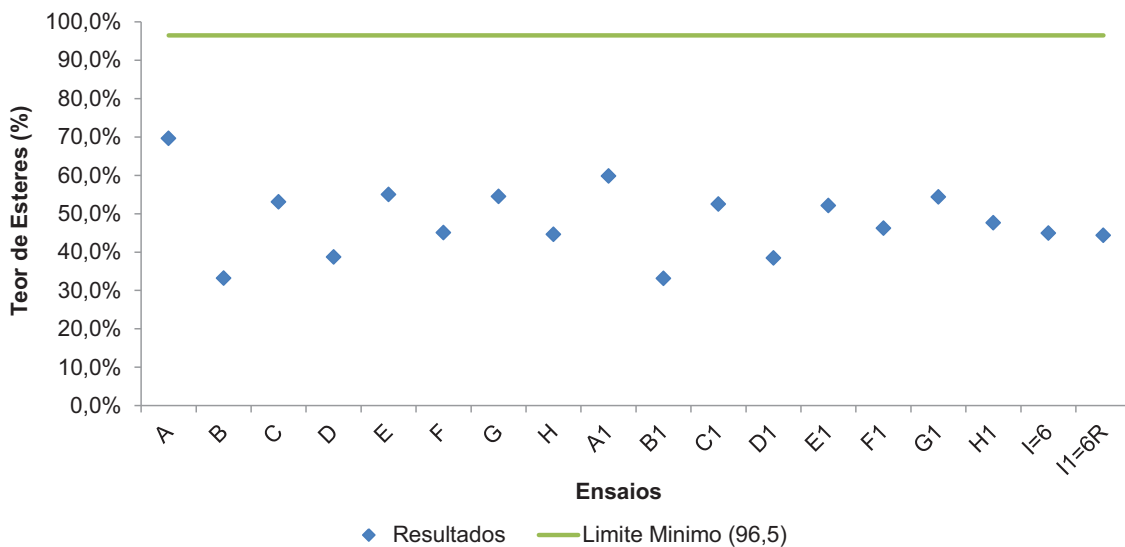


Figura 3.5 – Teor de ésteres obtido no biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial

A análise da Figura 3.4 e Figura 3.5 demonstra claramente que o rendimento obtido nada traduz acerca do teor dos ésteres no biodiesel. Em todos os ensaios o teor de ésteres no biodiesel obtido fica abaixo do valor mínimo exigido pela norma EN 14214 (96,5%).

No que diz respeito ao ponto de inflamação, corrosão do cobre, temperatura limite de filtrabilidade e poder calorífico do biodiesel obtido nestes ensaios, os resultados encontram-se resumidos na Tabela 3.7. A análise destes resultados permite concluir que o biodiesel obtido em todos os ensaios do planeamento fatorial tem ponto de inflamação acima de 150 °C (superior aos 101 °C exigidos na norma em vigor), corrosão ao cobre tipo classe 1 e pode ser usado em climas temperados, sendo classificado pelas classes B ou C relativamente ao *CFPP* (segundo a norma EN 14214).

Foi também determinado o poder calorífico nestas amostras de biodiesel e concluiu-se que este se encontra sempre acima de 9014 kcal/kg e abaixo de 9349 kcal/kg. Este parâmetro não consta da norma, mas permite quantificar a energia que determinada quantidade de biodiesel poderá libertar por combustão.

Tabela 3.7 - Resultado do ponto de inflamação, corrosão do cobre, temperatura limite de filtrabilidade e poder calorífico para o biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	Ponto de inflamação (°C)	Corrosão do Cobre (3 h a 50 °C)	Temperatura limite de filtrabilidade, <i>CFPP</i> (°C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
A	160-165	Classe 1a	1	9161,5
B	150-155	Classe 1a	-2	9079,0
C	170-175	Classe 1a	-1	9336,5
D	165-170	Classe 1a	-3	9170,0
E	165-170	Classe 1a	-5	9108,9
F	155-160	Classe 1a	-5	9131,5
G	155-160	Classe 1a	-5	9212,6
H	155-160	Classe 1a	-4	9132,1
A1	150-155	Classe 1a	-1	9014,7
B1	150-155	Classe 1a	-2	9260,4
C1	155-160	Classe 1a	-6	9219,8
D1	155-160	Classe 1a	-4	9087,3
E1	155-160	Classe 1a	-5	9243,0
F1	150-155	Classe 1a	-5	9079,8
G1	155-160	Classe 1a	-4	9212,1
H1	160-165	Classe 1a	-4	8998,4
I <sup>a</sup>	160-165	Classe 1a	-6	8914,0
I1 <sup>b</sup>	155-160	Classe 1a	-6	9074,1

<sup>a</sup> Ensaio 6 dos ensaios preliminares

<sup>b</sup> Ensaio 6R dos ensaios preliminares

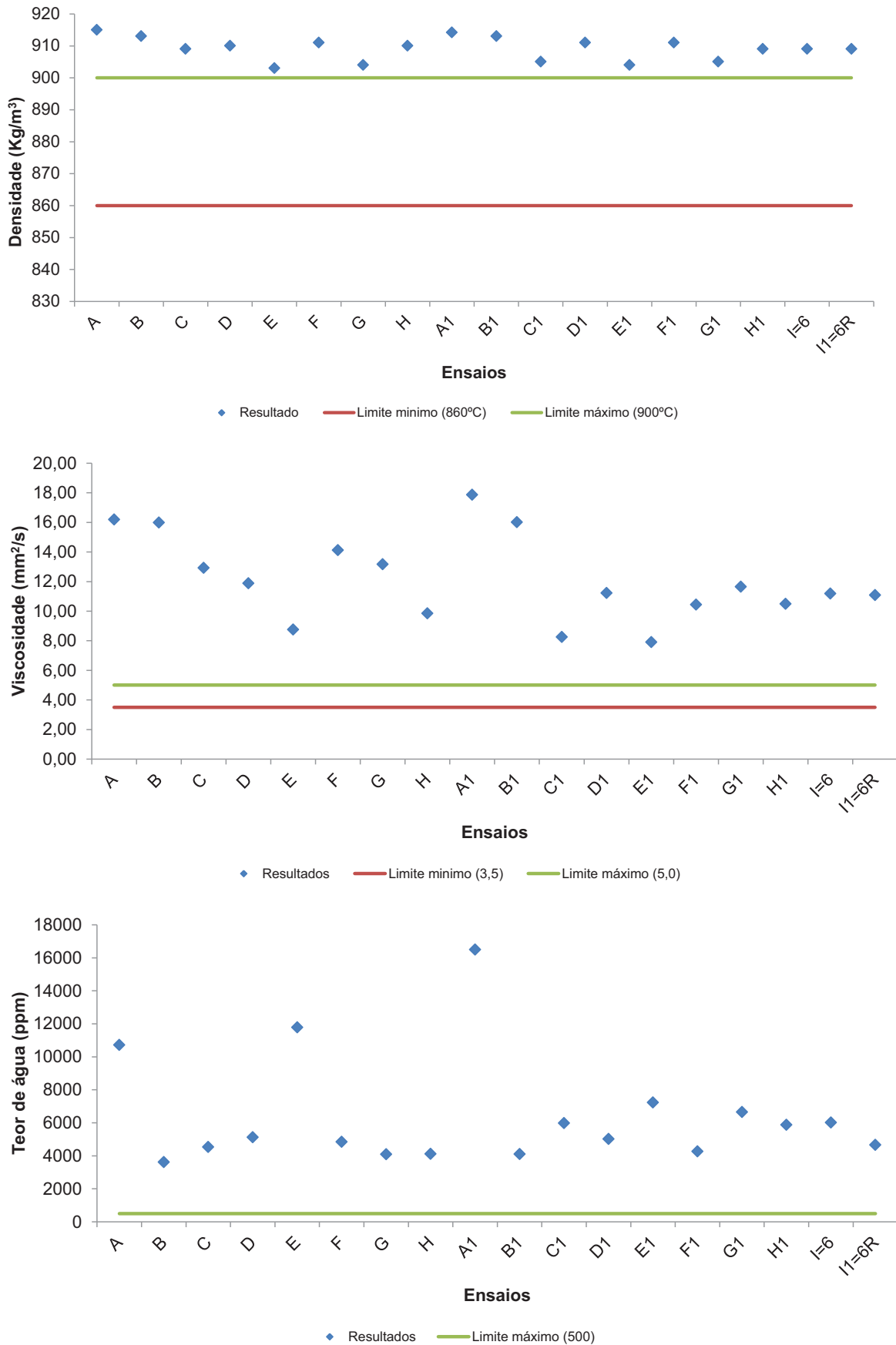


Figura 3.6 - Densidade, viscosidade, teor de água para biodiesel produzido nos ensaios do planejamento fatorial

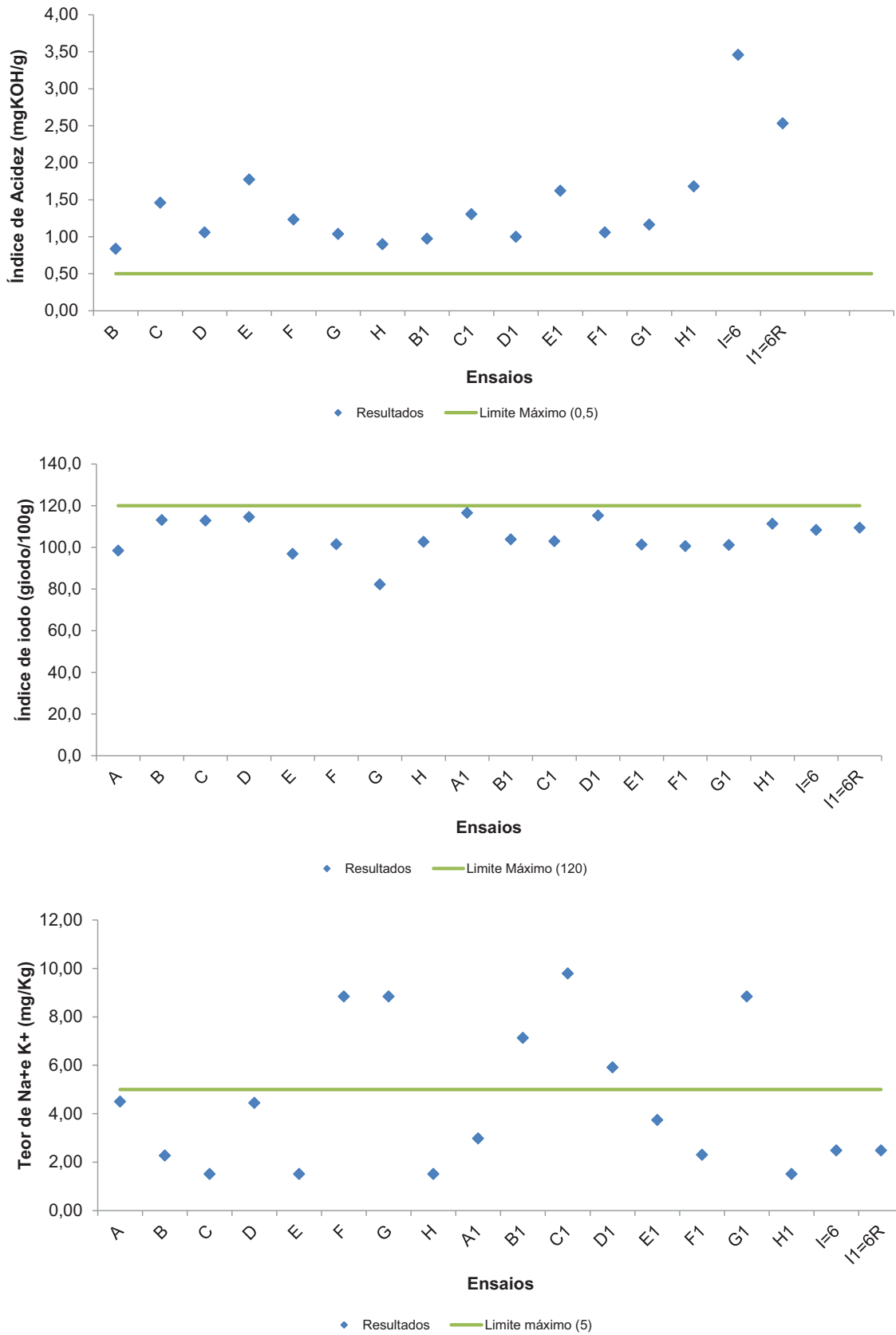


Figura 3.7 - Índice de acidez, índice de iodo e teor de Na<sup>+</sup> e K<sup>+</sup> para biodiesel produzido nos ensaios do planeamento fatorial

Pela análise dos gráficos da Figura 3.6 e da Figura 3.7 verifica-se que os parâmetros densidade, viscosidade, teor de água, índice de acidez e índice de iodo se encontram fora das gamas admissíveis pela norma europeia para todos os ensaios realizados. Os elevados resultados obtidos para a densidade, viscosidade e teor de água podem justificar-se pelo método usado na lavagem e consecutiva secagem do biodiesel após produção. Quando se trata de catálise enzimática a etapa da lavagem, normalmente usada na catálise alcalina, poderá ser omitida pois não existe necessidade de neutralizar o biodiesel. Por outro lado, se esta etapa for mal realizada o biodiesel ainda poderá conter substâncias que contribuam para a alteração da sua qualidade. Na maioria dos casos, quanto maior forem estes valores menor é o teor de ésteres, justificado pela existência de gorduras não reagidas e/ou glicerol não removido. O facto do índice de acidez também ser elevado mostra que a quantidade de ácidos gordos livres presentes é elevada, pois este valor está diretamente relacionado com a quantidade de base necessária para a neutralização desses mesmos ácidos gordos livres presentes. Como esses ácidos gordos livres não foram neutralizados ainda poderão encontrar-se em solução. Outra justificação para este facto insere novamente no processo de lavagem usado pois a lavagem com água acidificada para além da introdução de água no produto também confere acidez. O índice de iodo traduz o teor de ácidos gordos insaturados e depende inteiramente da matéria-prima, não variando significativamente após a reação de transesterificação.

Por fim, o gráfico do teor de sódio e potássio demonstra a presença de iões de forma inconsistente pois umas vezes está acima do limite máximo de 5 ppm e outras vezes abaixo. Por exemplo, os resultados dos ensaios A, E, H e I são consistentes com os das respetivas réplicas, A1, E1, H1 e I1, mas os restantes não. Um fator que poderá estar relacionado com estes resultados pode ser o difícil controlo da velocidade de agitação.

Em suma, a análise global destes resultados aponta para a inexistência de resultados compatíveis com os valores estipulados pela norma que vigora na Europa, a EN 14214. Apesar disso e pela análise estatística segundo o modelo de Fisher poder-se-á afirmar que o ótimo foi enquadrado. Como não é possível partir-se para um novo plano, uma vez que a quantidade de enzima existente é diminuta, fica a sugestão para trabalhos futuros. Assim sendo, seguem-se duas etapas distintas: a passagem do biodiesel obtido nos melhores ensaios em coluna com dois materiais diferentes (Lewatit GF202, uma resina macroporosa de permuta catiónica e Eco-2Pur, um material celulósico absorvente de glicerina e sabão) e ensaios novos nos quais se faz a extração do glicerol formado na reação por adição e consecutivo arrastamento com glicerina pura.

O objetivo da primeira etapa será o de tentar obter biodiesel final com melhor qualidade tendo em conta que a quantidade de ésteres se manterá inalterada. A segunda etapa visa

eliminar um dos componentes que poderá introduzir água pois até ao momento foi usada glicerina a 72%, para arrastamento do glicerol formado na reação.

### **3.4. Ensaios em coluna com enchimento**

Segundo a norma europeia EN 14214 o biodiesel não pode ser comercializado se as suas especificações não estiverem segundo os padrões de qualidade especificados na mesma, pois o grau de pureza do combustível tem um efeito sobre as propriedades e a durabilidade dos motores onde é aplicado. É por este motivo que a purificação final do biodiesel é necessária. Por outro lado, é evidente que o método usado até ao momento não foi eficaz, ou seja, a lavagem com água tem desvantagens pois gera-se um resíduo líquido altamente poluente, para além de que ajuda na criação de emulsões, resultando a perda de produto como consequência [11].

Após a análise dos resultados do planeamento, observou-se que o biodiesel produzido se encontra fora dos parâmetros estabelecidos na EN 14214, como tal seguiu-se o estudo da sua limpeza em coluna de enchimento com dois materiais diferentes: a Resina Lewatit GF 202 e o Eco-2Pur. Para tal foram escolhidos os quatro melhores ensaios: 6 (representa ensaio I), 6R (representa ensaio IR), H e H1.

Para os ensaios com a resina Lewatit GF 202 foram tidos em conta os resultados presentes em estudos anteriores [20] onde o biodiesel passa no enchimento numa média de dois volumes de leito por hora. Quanto ao Eco-2Pur o procedimento usado foi semelhante no entanto o caudal usado foi baseado nos dados cedidos pelo fornecedor em sistemas com apenas uma coluna de enchimento em funcionamento.

Nos gráficos da Figura 3.8 e Figura 3.9 é possível comparar-se os resultados obtidos para a amostra inicial e após limpeza em coluna com cada um dos produtos, relativamente a densidade, viscosidade, teor de água, índice de acidez e índice de iodo.

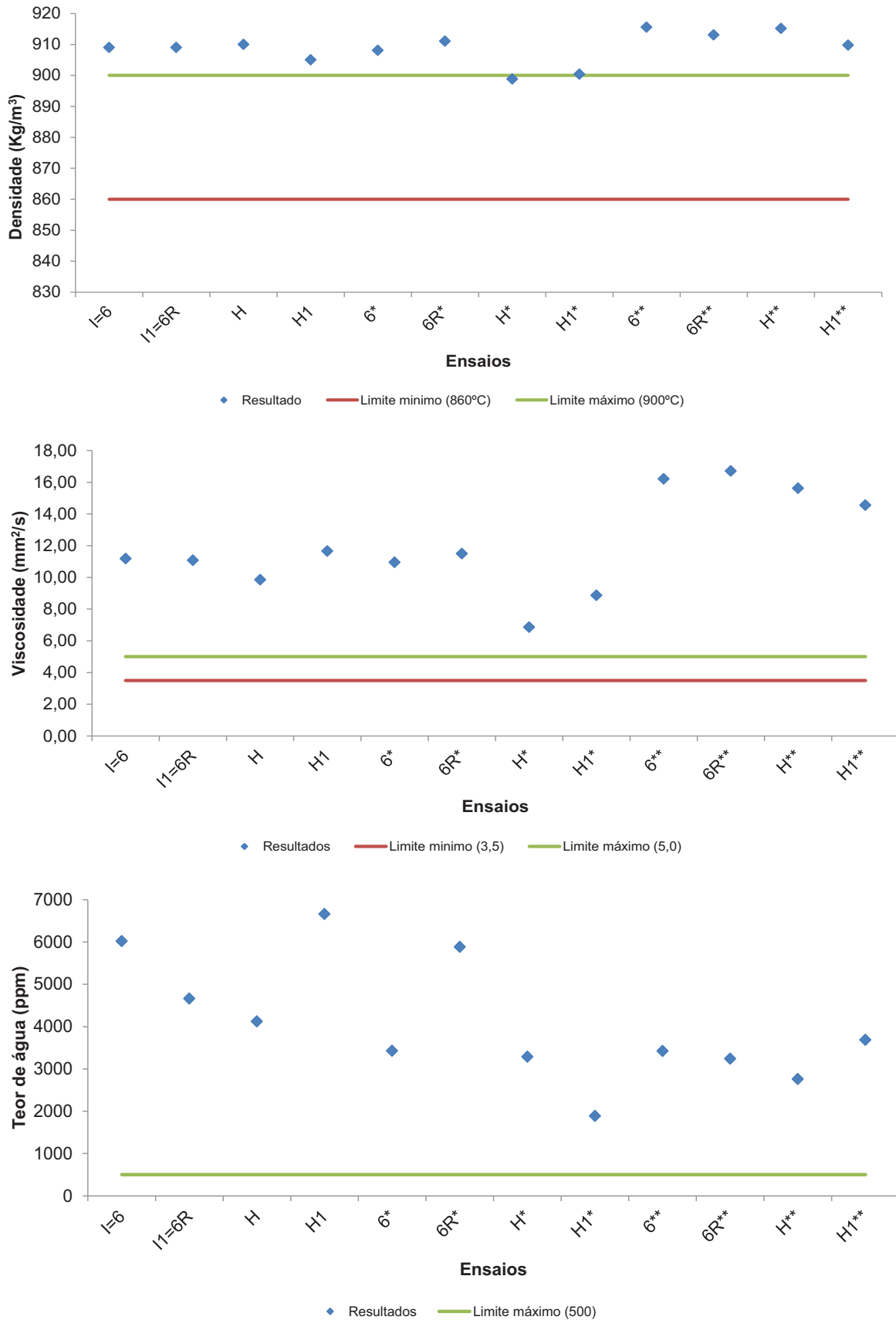


Figura 3.8 - Densidade, viscosidade, teor de água para o biodiesel obtido nos ensaios e tratado na coluna de enchimento (\*Lewatit GF202 e \*\* Eco 2-Pur)

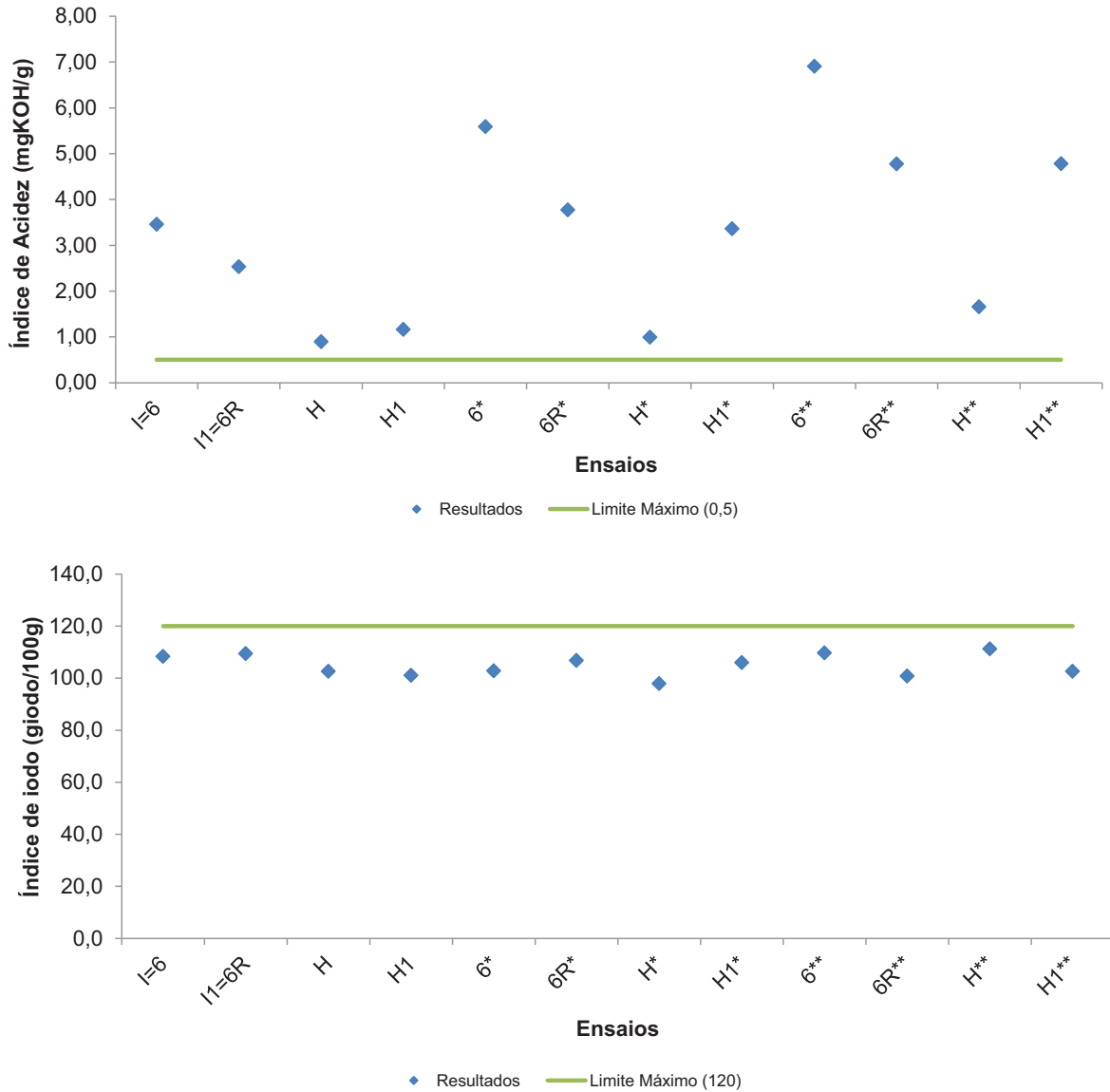


Figura 3.9 - Índice de acidez e índice de iodo para o biodiesel obtido nos ensaios e tratado na coluna de enchimento (\*Lewatit GF202 e \*\* Eco 2-Pur)

Em ambos os casos foi possível observar-se que a limpeza não foi de todo eficaz, ou seja não foi possível purificar o biodiesel produzido até aos valores estipulados na norma europeia em vigor. Por outro lado tanto num enchimento como noutra verificou-se que existiram sempre caminhos preferenciais o que poderá ter reduzido a eficácia do processo. O Eco-2Pur quando comparando com a Resina Lewatit GF 202 era inicialmente mais promissor pois existem resultados comprovados na indústria através da empresa que o fabrica. No entanto nesta experiência e com os dados apresentados nos gráficos anteriores observa-se que não existem melhorias. Este facto poderá estar associado ao lote do enchimento que nos foi concedido pela empresa, sendo de admitir previamente a sua falta de qualidade.

### **3.5. Ensaios com glicerina pura**

Após uma otimização da produção de biodiesel, o fator mais intrinsecamente relacionado com a sua comercialização é o destino ou o uso adequado dos produtos secundários resultantes da reação. É com base neste pressuposto que se insere este capítulo e os resultados seguintes.

Com base em estudos anteriores [11] que optaram pelo mesmo sistema de limpeza, verifica-se que o uso de glicerol puro para a limpeza do biodiesel poderá ser o método mais adequado [11]. Mas há quem defenda a utilização de um sistema de membranas de ultrafiltração. No entanto, neste sistema verifica-se que a separação máxima de glicerol está inteiramente relacionada com as proporções de reagentes e com a razão molar álcool:óleo usadas, sendo esta última elevada quando se trata de sistemas multicomponente semelhante aos ensaios realizados (biodiesel/glicerol/ etanol/óleo não reagido) [53].

Devido a este facto e tendo em conta a inexistência de mais Lipozyme TL IM, foram selecionados os segundos melhores ensaios preliminares (subcapítulo 3.2), os ensaios 9 e o 9R, correspondentes à enzima Lipozyme RM IM e co-solvente hexanol. Procedeu-se de seguida a novas reações de transesterificação, ao resultado da reação aplicou-se um novo tratamento de limpeza de biodiesel com glicerina farmacêutica pura.

Assim sendo, surgem os ensaios 12, 12R, 13 e 13R realizados nas mesmas condições dos ensaios 9 e 9R, mas substituindo a enzima Lipozyme TL IM pela Lipozyme RM IM. As alterações efetuadas incidiram no processo de lavagem do biodiesel produzido. Nos ensaios 12 e 12R a única alteração efetuada foi na qualidade da glicerina usada aquando o arrastamento do glicerol, passando esta a ser glicerina farmacêutica pura. Nos ensaios 13 e 13R após a reação houve arrastamento do glicerol formado com glicerina farmacêutica pura, seguida de destilação, mas realizando-se logo de imediato a adição de óxido de

magnésio, evitando-se deste modo a lavagem com água e a sua consequente adição antes de secagem com óxido de magnésio.

Apresentam-se na Figura 3.10, Figura 3.11 e Figura 3.12 e na Tabela 3.8 os resultados obtidos no biodiesel resultante destes ensaios.

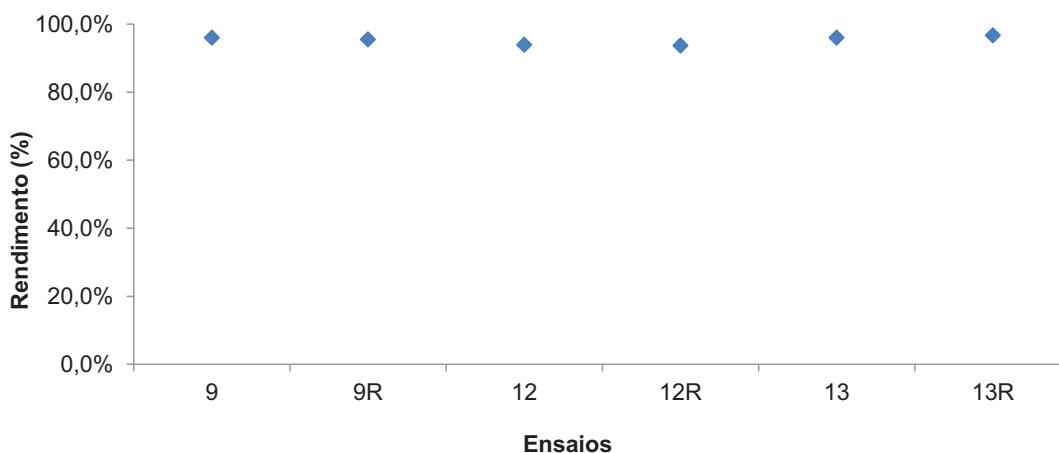


Figura 3.10 - Rendimentos obtidos nos ensaios submetidos diferentes tipos de limpeza

Tabela 3.8 - Resultado do ponto de inflamação, corrosão ao cobre, da temperatura de filtrabilidade e poder calorífico para os ensaios submetido a diferente tipos de limpeza

Ensaio	Ponto de inflamação (°C)	Corrosão do Cobre (3 h a 50 °C)	Temperatura limite de filtrabilidade, CFPP (°C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
9	255-260	Classe 1a	-3	9186,3
9R	255-260	Classe 1a	-2	9174,6
12	255-260	Classe 1a	1	9044,1
12R	255-260	Classe 1a	2	9167,2
13	255-260	Classe 1a	1	9069,8
13R	255-260	Classe 1a	0	9063,8

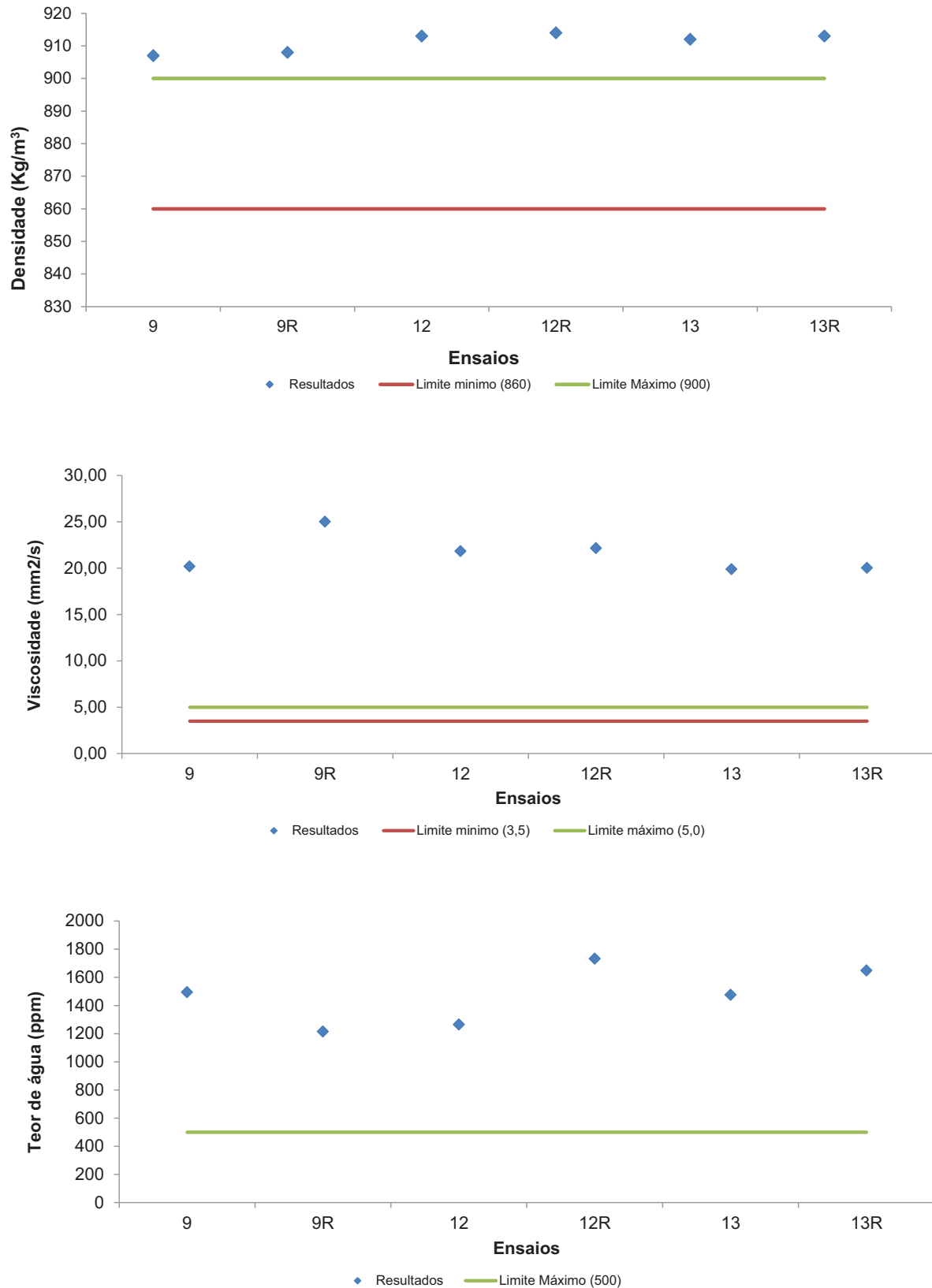


Figura 3.11 - Densidade, viscosidade e teor de água para o biodiesel produzido nos ensaios submetidos a diferentes tipos de limpeza

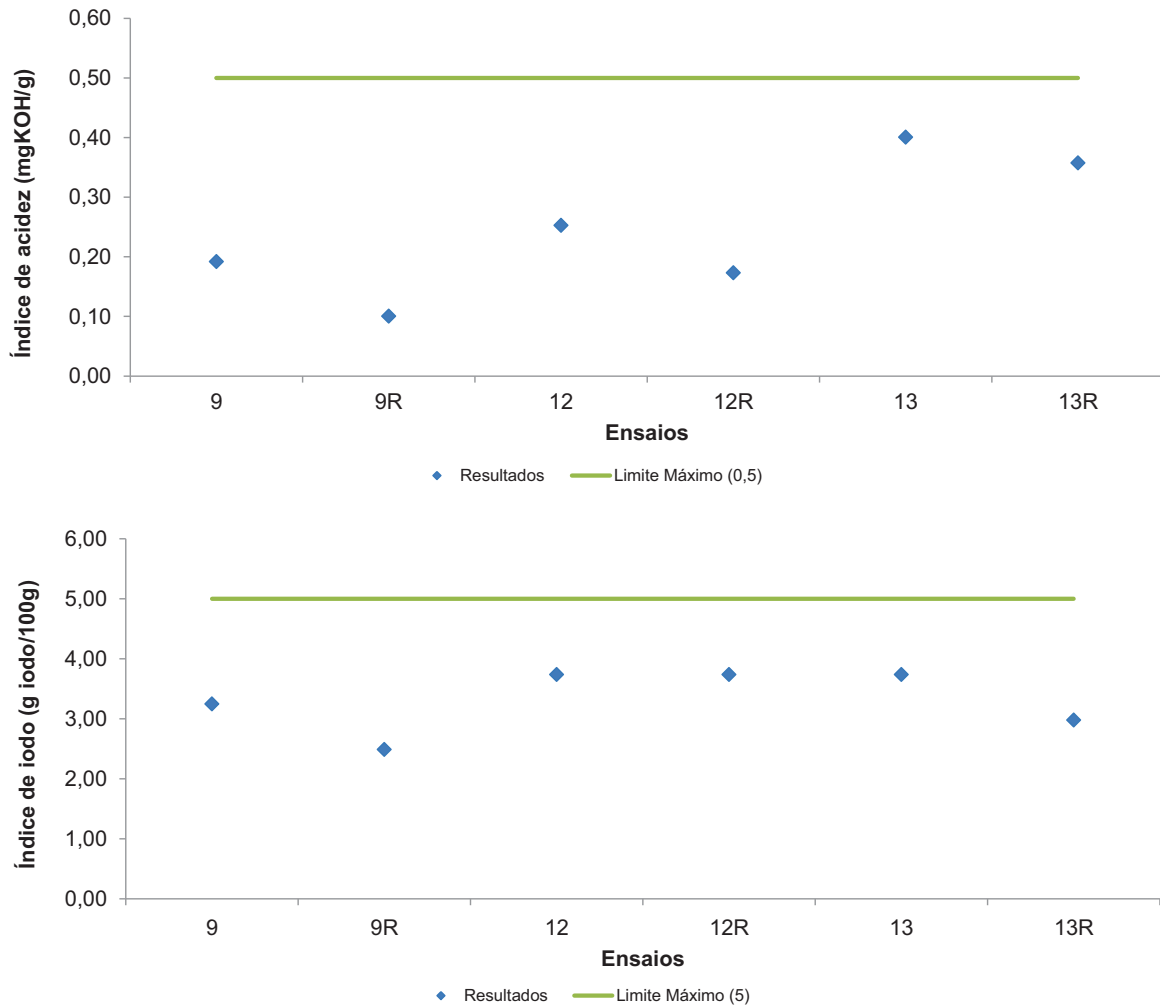


Figura 3.12 - Índice de acidez e índice de iodo para o biodiesel produzido nos ensaios submetidos a diferentes tipos de limpeza

Com a observação dos gráficos da Figura 3.11 e Figura 3.12 também se conclui que a qualidade do biodiesel não foi influenciada pela qualidade da glicerina usada no arrastamento do glicerol aquando a separação deste do produto de reação. Assim sendo, é possível concluir que, com a eliminação de todos os componentes possíveis para a contaminação do biodiesel a problemática da sua purificação ainda se mantém. De entre as razões que ainda subsistem para justificar estes resultados encontra-se:

- A duração da reação, justificada pelo teor de ésteres presentes no biodiesel produzido (valor baixos para o limite de 96,5% exigido na Norma EN 14214);
- O processo de lavagem usado após produção de biodiesel, como se trata de catálise enzimática, a lavagem do biodiesel deverá ser omitida evitando a introdução de água no produto final;
- A aderência das enzimas ao frasco de reação, pois a agitação foi efetuada por barras magnéticas associadas a uma placa com agitação multiposições o que provocava

alguma instabilidade ao frasco bem como permitia a adesão da enzima as paredes do mesmo, resultando num menor contacto destas com a mistura reagente.

### **3.6. Estimativa dos custos da produção de biodiesel por via enzimática com etanol e co-solventes nas condições otimizadas**

Em todo o processo industrial é necessário efetuar-se um balanço económico, no sentido de se averiguar a viabilidade da passagem da escala laboratorial para a escala industrial.

Neste sentido e tendo por base as condições do ensaio do planeamento fatorial com melhor rendimento (ensaio H e sua réplica, H1), seguem-se os resultados obtidos no que toca a gastos de energia, água e consumíveis. Os preços dos consumíveis foram gentilmente cedidos pelo Laboratório de Tecnologia Química do Instituto Superior de Engenharia do Porto, à exceção da enzima cujo valor foi obtido através da consulta bibliográfica [14]. Não foram considerados gastos com amortizações de equipamentos, custos de mão-de-obra e custos na verificação da qualidade do biodiesel.

Na Tabela 3.9 e

Tabela **3.10** estão descritos, de forma detalhada, os gastos efetuados com a produção de biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes. Foi considerado um custo para o óleo residual usado referente ao possível gasto no transporte do mesmo para as instalações de tratamento, uma vez que este é um resíduo cedido gratuitamente pelas instituições consumistas.

O custo energético de cada ensaio foi de 10,55€.

Como se pode verificar pela análise da Tabela 3.9, Figura 3.10 a Tabela 3.11, os grandes contribuintes para os gastos deste processo são o consumo energético e os gastos com os consumíveis, destacando-se no primeiro os gastos correspondentes ao aquecimento pela resistência usada e no segundo caso os gastos correspondentes à compra de etanol absoluto, óleo e enzima.

É ainda de salientar o elevado preço da resina que poderá encarecer o processo no entanto não é um valor expressivo na

Tabela **3.10** pois a quantidade usada foi diminuta.

Tabela 3.9 – Consumo energético na produção biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas

Etapa do processo	Equipamento	Potência (kW)	Tempo de operação (h)	Consumo (kW.h)	Preço energia	Consumo energético por ensaio	Custo total/ensaio
Reação	Aquecimento por resistência	1,05	48	50,40	0,1285 €/kW.h	6,476 €	10,55 €
	Agitação em placa multiposições	0,65	48	31,20		4,009 €	
Filtração para remoção da enzima	Bomba de vácuo	0,22	0,03	0,01		0,001 €	
Destilação	Manta de aquecimento	0,275	0,5	0,14		0,018 €	
Filtração para remoção do MgO	Bomba de vácuo	0,22	1,5	0,33		0,042 €	

Tabela 3.10 – Gastos de consumíveis da produção biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas

Reagentes	Quantidade usada no ensaio	Preço	Consumo	Custo total/ensaio
Óleo	300 g	1,74 €/L	0,52 €	1,90€
Enzima Lipozyme TL IM	5 g	88,10 €/Kg	0,44 €	
Etanol Absoluto	152 mL	2,98 €/L	0,45€	
Hexano	45,6 mL	1,34€/L	0,06 €	
Glicerina 72%	100 mL	2,50 €/L	0,25 €	
Óxido de magnésio	2 g	9,32 €/kg	0,02 €	
Papel de filtro	5 filtros	0,03 €/filtro	0,15 €	

Tabela 3.11 – Consumo de água na produção de biodiesel por catálise enzimática usando etanol e co-solventes nas condições otimizadas

Etapa do processo	Equipamento	Consumo	Preço	Consumo de água	Custo total/ensaio
Reacção	Tina	0,0064 m <sup>3</sup>	2,26 €/m <sup>3</sup>	0,04 €	0,08 €
Destilação	Coluna de condensação	0,0616 m <sup>3</sup> /h durante 0,275 h = 0,017 m <sup>3</sup>		0,04 €	

Deste modo, o custo total de produção de biodiesel foi de 1,90€/ensaio, o que corresponde a cerca de 6,33€/L. Trata-se de um custo exagerado devido ao facto de ser produzida apenas uma pequena quantidade de biodiesel em cada ensaio, pelo que os custos com alguns reagentes e matérias-primas são sobrevalorizados.

#### 4. Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Enquanto a utilização de energia a nível mundial continuar a aumentar, não é expectável que o preço dos combustíveis fósseis baixe. Como tal, a necessidade local e ambiental do uso de biocombustíveis também irá aumentar.

Hoje em dia é extremamente importante que as empresas que produzem biodiesel se preocupem com a origem das suas matérias-primas. Se assim for, o biodiesel é uma possível solução, ambiental e socialmente sustentável, para a substituição dos combustíveis fósseis. Caso isso não aconteça, poder-se-á agravar o custo com a alimentação dos seres humanos. Além do mais o biodiesel é benéfico para a energia mundial pois o seu processo produtivo é simples e eficaz, por outro lado traz benefícios a nível ambiental no que diz respeito à libertação de gases com efeito de estufa. Neste momento o ser humano não é capaz de se libertar da dependência que tem no uso de combustíveis fósseis, contudo deve perceber que a sustentabilidade dos biocombustíveis é possível. As tecnologias encontram-se apuradas, a terra disponível para o cultivo, a logística recetível, especialmente se for aumentada a eficiência energética dos veículos sendo, neste momento, o custo do biodiesel, quando comparado com o do gasóleo, o principal obstáculo para a comercialização do produto.

O objetivo deste trabalho consistiu em estudar a produção de biodiesel por etanólise e catálise enzimática, com a utilização de um co-solvente, promotor do contacto óleo/álcool. Este mote surge no sentido de melhorar a produção de biodiesel tornando os seus produtos mais limpos e ambientalmente favoráveis, ao mesmo tempo que se estudam alternativas para catalisadores e otimização de condições de ensaio.

Assim, após a caracterização da matéria-prima (óleo vegetal), foram realizados diversos ensaios onde se pretendeu escolher as melhores condições que serviriam posteriormente de base para um estudo direcionado e otimizado.

O trabalho iniciou-se com os ensaios preliminares onde se efetuou a produção por via química (catalisador: KOH) usando metanol e etanol. Posteriormente realizou-se a produção por catálise enzimática com metanol e etanol como álcoois, mas usando a lipase Lipozyme TL IM como catalisador. Para terminar os ensaios preliminares, seguiu-se uma terceira parte na qual se estudou o comportamento de três enzimas: Lipozyme TL IM, Lipozyme RM IM e Novozyme 435, perante dois co-solventes com o mesmo número de átomos de carbono: o hexano e o hexanol (o primeiro um solvente apolar e o segundo polar). Dos resultados obtidos neste conjunto de ensaios, conclui-se que o melhor rendimento, 99,4%, equivaleria ao ensaio onde se realizou catálise enzimática sobre 300 g de óleo, com 5 g da lipase Lipozyme TL IM, uma razão molar óleo/álcool de 1:6 e 20% (v/v) de co-solvente hexano, durante 36 horas à temperatura de 35 °C.

De seguida elaborou-se um plano fatorial no qual se fez variar três parâmetros: a razão molar óleo/álcool, a quantidade de co-solvente e o tempo de reação. Este planeamento consistiu num estudo mais detalhado, tendo por base o ensaio com melhor rendimento obtido nos ensaios preliminares, mas também uma visão ambientalista e economicista, relacionada com os consumíveis usados. O delinear do plano indicou a necessidade de variar a razão molar óleo/álcool de 1:4, 1:6 e 1:8, a quantidade de co-solvente em 10, 20 e 30% relativos ao volume de álcool e o tempo de reação de 24, 36 e 48 horas, sendo que todas as reações foram realizadas com 5 g da enzima Lipozyme TL IM, à temperatura de 35 °C e 300 g de óleo. Da combinação destas condições surge um plano fatorial de 2<sup>3</sup> centrado, do qual resultam 18 ensaios. Destes sai então um conjunto de resultados dos quais foi possível concluir que o maior rendimento não equivale ao maior teor de ésteres, ficando os resultados muito aquém do que seria desejável. De qualquer modo o melhor rendimento médio obtido foi de 99,7% (média das réplicas) equivalente a uma razão óleo:álcool de 1:8, 5g Lipozyme TL IM, 30% de hexano durante 48h a 35 °C. Contudo este ensaio apenas é traduzido num teor de ésteres médio de 46,1% (média das duas réplicas). Pela análise do teor de ésteres conclui-se que o melhor ensaio foi aquele que ocorreu com uma razão molar óleo/álcool de 1:4, 5 g de enzima Lipozyme TL IM, 10% de hexano, durante 24 h, à temperatura de 35 °C, obtendo-se 64,7% de ésteres (média das duas réplicas), mas um rendimento de apenas 73,3%.

Em todos os ensaios referidos até ao momento foram também analisados os parâmetros mais expressivos especificados na norma europeia EN 14214 referente à qualidade de biodiesel, são eles: teor de ésteres, densidade, viscosidade, ponto de inflamação, teor de água, corrosão do cobre, índice de acidez, índice de iodo, teor de sódio e potássio e temperatura limite de filtrabilidade. Adicionalmente foi também determinado o poder calorífico do biodiesel. Na maioria destes ensaios foi possível concluir que todos os parâmetros se encontravam fora das gamas pretendidas, à exceção do índice de iodo.

Com base nestes resultados, o passo seguinte consistiu em efetuar a limpeza ao biodiesel obtido anteriormente em dois ensaios e nas suas respetivas réplicas, recorrendo a dois materiais diferentes: a Lewatit GF 202 e o Eco2Pur. Também esta limpeza se demonstrou ineficaz, não se verificando melhorias significativas nos produtos dos ensaios usados.

Um dos parâmetros que se encontrava muito longe do esperado era o teor de água (Max permitido de 500 ppm). A justificação mais óbvia seria o processo de lavagem, assim foram realizados dois ensaios com uma réplica cada um, no qual se estudou algumas variantes desta etapa do processo. No primeiro ensaio (12 e 12R) apenas foi substituída a qualidade de glicerina usada aquando o arrastamento de glicerol formado e no segundo ensaio (13 e 13R) também se substituiu a qualidade da glicerina usada, mas também se omitiu a etapa de lavagem com água, passando o biodiesel diretamente após a destilação para a secagem.

Infelizmente também estes resultados se mostraram inconclusivos pois o teor de água não baixou para os limites pretendidos, concluindo-se assim que o processo de lavagem é o maior responsável pela adição da água, mais do que a pureza dos reagentes usados.

No que diz respeito aos custos com a produção, a nível laboratorial, do biodiesel pela via enzimática, usando etanol e hexano como co-solvente, estes podem ser estimados em cerca de 1,90€/ensaio ou 6,33€/L.

Em suma, a obtenção de biodiesel por via enzimática é um processo promissor, mas ainda necessita de ser otimizado para se partir para aplicações industriais. A grande desvantagem deste processo são os gastos energéticos e com o catalisador. Contudo a enzima, se for suportada, poderá ser reutilizada, minimizando-se desta forma gastos excessivos. Deste modo a busca de soluções amigas do ambiente para a produção de biodiesel como o uso de etanol e biocatalisadores continuará a ser legitimada segundo a evolução energética, nomeadamente no sector dos transportes.

Uma vez que o tempo foi um dos fatores limitantes deste trabalho experimental, sugerem-se alguns fios condutores para novos estudos:

- Estudo do efeito na reação e na formação de FAEE com adição de álcool de forma gradual (por etapas);
- Estudar a cinética da reação e a evolução da concentração de ésteres ao longo da mesma;
- Re-utilização da enzima e avaliação da perda da sua atividade ao longo das utilizações sucessivas;
- Estudar a utilização de enzimas não suportadas (provavelmente mais baratas mas, não reutilizáveis).



## Bibliografia

1. [HTTP://WWW.ELSBETT.COM/PT/QUEM-SOMOS/VIAGEM-NO-TEMPO.HTML](http://www.elsbett.com/pt/quem-somos/viagem-no-tempo.html). Acesso em: 21 Setembro 2010.
2. MITTELBACH, M.; REMSCHMIDT, C. **Biodiesel - The comprehensive handbook**. [S.l.], p. 332. 2006.
3. PARENTE, J. **Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado**. [S.l.], p. 66. 2003.
4. AGRO.GES, S. D. E. E. P. **Contribuição da produção de biocombustíveis líquidos para o futuro desenvolvimento agrícola e rural de Portugal**. [S.l.]. 2004.
5. SALVADOR, A. et al. **Biodiesel: Aspectos gerais e produção enzimática**. Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis, p. 27. 2009.
6. LEUNG, D.; WU, X.; LEUNG, M. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. **Applied Energy**, v. 87, p. 1083–1095, 2010.
7. GRANDA, C.; ZHU, L.; HOLTZAPPLE, M. Sustainable liquid biofuels and their environmental impact. **Environmental Progress**, v. 26 (3), p. 233-250, 2007.
8. MOSER, B. Biodiesel production, properties, and feedstocks. **In Vitro Cell.Dev.Biol.—Plant**, v. 45, p. 229-266, 2009.
9. MA, F.; HANNA, M. Biodiesel production: a review. **Bioresource Technology**, v. 70, p. 1-15, 1999.
10. RANGANATHAN, S.; NARASIMHAN, S.; MUTHUKUMAR, K. An overview of enzymatic production of biodiesel. **Bioresource Technology**, v. 99, p. 3975-3981, 2008.
11. BERRIOS, M. et al. Purification of biodiesel from used cooking oils. **Applied Energy**, v. 88, p. 3625-3631, 2011.
12. SELMI, B.; THOMAS, D. Immobilized lipase-catalyzed ethanolysis of sunflower oil in a solvent-free medium. **JAACS**, v. 71 (6), p. 691-695, 1998.
13. SHAH, S.; GUPTA, M. Lipase catalyzed preparation of biodiesel from Jatropha oil in a solvent free system. **Process Biochemistry**, v. 42, p. 409-414, 2007.
14. SOUSA, I. **Produção de biodiesel etílico por via enzimática a partir de óleo de milho transgênico**. Tese Mestrado ramo Tecnologias da Protecção Ambiental do Instituto Superior de Engenharia do Porto. [S.l.], p. 126. 2010.
15. GOMES, R. **Manual do Biodiesel: uma energia alternativa, uma solução energética**. Litexa Editora. [S.l.], p. 134. 2006.

16. [HTTP://WWW.IEA.ORG/](http://www.iea.org/). Acesso em: 8 Abril 2011.
17. BRANCO, A.; NASATO, D.; COLPANI, G. **Biodiesel**. Universidade Federal de Santa Catarina, Centro Tecnológico (CTC). Florianópolis, Brasil, p. 12. 2007.
18. FRANKEN, L. **Avaliação da atividade hidrolítica de lipases em propano pressurizado**. Tese Mestrado em Engenharia de Alimentos da URI - Campos Erechim. Brasil, p. 80. 2007.
19. FU, B.; VASUDEVAN, P. Effect of solvent-co-solvent mixtures on lipase-catalyzed transesterification of canola oil. **Energy and Fuels**, v. 24, p. 4646–465, 2010.
20. MATA, T. et al. Evaluation of Two Purification Methods of Biodiesel from Beef Tallow, Pork Lard, and Chicken Fat. **Biomass and Bioenergy**, energy and Fuels, v. 25, p. 4756-4762, 2011.
21. SAMUKAWA, T. et al. Pretreatment of immobilized *Candida antarctica* lipase for biodiesel fuel production from plant oil. **Journal of Bioscience and Bioengineering**, v. 90 (2), p. 180-183, 2000.
22. LIU, X. et al. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. **Fuel**, v. 87, p. 216-221, 2008.
23. RASHID, U.; ANWAR, F. Production of biodiesel through optimized alkaline-catalyzed transesterification of rapeseed oil. **Fuel**, v. 87, p. 265-273, 2008.
24. PATIL, P.; DENG, S. Optimization of biodiesel production from edible and non-edible vegetable oils. **Fuel**, v. 88, p. 1302-1306, 2009.
25. YIN, J.; XIAO, M.; SONG, J. Biodiesel from soybean oil in supercritical methanol with co-solvent. **Energy Conversion and Management**, v. 49, p. 908-912, 2008.
26. BHATTI, H. et al. Biodiesel production from waste tallow. **Fuel**, v. 87, p. 2961-2966, 2008.
27. BAMBASE, M. et al. Kinetics of hydroxide-catalyzed methanolysis of crude sunflower oil for the production of fuel-grade methyl esters. **Chemical Technology and Biotechnology**, v. 82, p. 273-280, 2007.
28. BRANDÃO, K. et al. **Otimização do processo de produção de biodiesel metílico e etílico de babaçu**. [S.l.], p. 119-126.
29. WU, W. et al. Optimizing production of ethyl esters of grease using 95% ethanol by response surface methodology. **JAACS**, v. 76 (4), p. 517-521, 1999.
30. FERREIRA, P.; SOUSA, H.; CAETANO, N. **Biodiesel production from vegetable frying oil and ethanol using enzymatic catalysis**. [S.l.]. 2008.
31. SHAH, S.; SHARMA, S.; GUPTA, M. Biodiesel preparation by lipase-catalyzed transesterification of *Jatropha* Oil. **Energy and Fuels**, v. 18, p. 154-159, 2004.

32. SHAH, S.; GUPTA, M. The effect of ultrasonic pre-treatment on the catalytic activity of lipases in aqueous and non-aqueous media. **Chemistry Central Journal**, 2008.
33. BERNARDES, O. et al. Biodiesel fuel production by the transesterification reaction of soybean oil using immobilized lipase. **Biochemistry and Biotechnology**, v. 136-140, p. 105-114, 2007.
34. DU, W. et al. Study on acyl migration in immobilized lipozyme TL - catalyzed transesterification of soybean oil for biodiesel production. **Journal of molecular catalysis**, v. 37, p. 68-71, 2005.
35. NELSON, L.; FOGLIA, T.; MARMER, W. Lipase catalyzed production of biodiesel. **JAACS**, v. 73 (8), p. 1191-1195, 1996.
36. RASHID, U. et al. Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. **Biomass and Bioenergy**, v. 32, p. 1202–1205, 2008.
37. MODI, M. et al. Lipase-mediated conversion of vegetable oils into biodiesel using ethyl acetate as acyl acceptor. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 1260-1264, 2007.
38. ABIGOR, R. D. et al. Lipase-catalysed production of biodiesel fuel from some Nigerian lauric oils. **Biochemical Society**, v. 28 (6), p. 979-981, 2000.
39. MITTELBACH, M. Lipase Catalyzed Alcoholysis of Sunflower Oil. **JAACS**, v. 67 (3), p. 168-170, 1990.
40. CHANG, H. et al. Optimized synthesis of lipase-catalyzed biodiesel by Novozym 435. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 80, p. 307–312, 2005.
41. NOUREDDINI, H.; GAO, X.; PHILKANA, R. Immobilized *Pseudomonas cepacia* lipase for biodiesel fuel production from soybean oil. **Bioresource Technology**, v. 96, p. 769-777, 2005.
42. ISO, M. et al. Production of biodiesel fuel from triglycerides and alcohol using immobilized lipase. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 16, p. 53–58, 2001.
43. ROYON, D. et al. Enzymatic production of biodiesel from cotton seed oil using t-butanol as a solvent. **Bioresource Technology**, v. 98, p. 648-653, 2007.
44. OGNJANOVIC, N.; BEZBRADICA, D.; KNEZEVIC-JUGOVIC, Z. Enzymatic conversion of sunflower oil to biodiesel in a solvent-free system: Process optimization and the immobilized system stability. **Bioresource Technology**, v. 100, p. 5146–5154, 2009.
45. LI, L. et al. Lipase-catalyzed transesterification of rapeseed oils for biodiesel production with a novel organic solvent as the reaction medium. **Journal of Molecular Catalysis**, v. 43, p. 58-62, 2006.
46. HAMA, S. et al. Biodiesel-fuel production in a packed-bed reactor using lipase-producing *Rhizopus oryzae* cells immobilized within biomass support particles. **Biochemical Engineering**

**Journal**, v. 34, p. 273-278, 2007.

47. XU, Y. et al. Conversion of soybean oil to biodiesel fuel using Lipozyme TL IM in a solvent-free medium. **Biocatalysis and Biotransformation**, v. 22 (1), p. 45-48, 2004.
48. YU, D. et al. Microwave-assisted fatty acid methyl ester production from soybean oil by Novozyme 435. **Green Chemistry**, 2010.
49. YU, D. et al. Ultrasonic irradiation with vibration for biodiesel production from soybean oil by Novozyme 435. **Process Biochemistry**, 2010, v. 45, p. 519–525.
50. RODRIGUES, R. et al. Lipase-catalyzed ethanolysis of soybean oil in a solvent-free system using central composite design and response surface methodology. **Journal of Chemical Technology and Biotechnology**, v. 83, p. 849-854, 2008.
51. SILVA, M.; FERREIRA, R. **Utilização de co-solventes na produção de biodiesel a partir de óleo residual por catálise enzimática**. [S.l.]. 2009.
52. CERNOCH, M.; HÁJEK, M.; SKOPAL, F. Study of effects of some reaction conditions on ethanolysis of rapeseed oil with dispergation. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 1213–1219, 2010.
53. ARAUJO, P.; PERES, L.; RAVAGNANI, T. Application of ultrafiltration membranes in the separation of ethylic route biodiesel. **Chemical Engineering transactions**, v. 24, p. 769-774, 2011.

### **Normas consultadas durante o estudo**

ASTM D 5865-10 - Standard Test Method for Gross Calorific Value of Coal and Coke

Decreto-Lei n°62/2006, de 21 de Março

Decreto-Lei n°66/2006, de 22 de Março

Decreto-Lei n°142/2010, de 31 de Dezembro

EN 14214 - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods

EN ISO 3675 - Crude petroleum and liquid petroleum products - Laboratory determination of density - Hydrometer method

EN ISO 3104 - Petroleum products - Transparent and opaque liquids - Determination of Kinematic viscosity and calculation of dynamic viscosity

EN ISO 12937 - Produtos petrolíferos - Determinação de água - Método de titulação Karl Fischer por coulometria

EN 14111 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of iodine value

EN 14104 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of acid value

- EN 14108 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of sodium content by atomic absorption spectrometry
- EN 14109 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of potassium content by atomic absorption spectrometry
- EN ISO 2160 - Petroleum products - Corrosiveness to copper - Copper strip test
- EN ISO 3679 - Determination of flash point - Rapid equilibrium closed cup method
- NP EN 116 - Produtos petrolíferos - Determinação da temperatura limite de filtrabilidade, CFPP
- EN 14103 - Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents
- NP 961 - Gorduras e óleos comestíveis - Óleo de girassol
- Portaria nº1391-A/2006 de 12 Dezembro



# **Anexos**



## A.1. Fichas de segurança

No presente anexo são identificados os perigos, os primeiros socorros a tomar em caso de incidentes e as medidas de combate a incêndio das substâncias usadas ao longo deste trabalho experimental.

### **Ácido Acético Glacial**

#### Identificação dos perigos:

- Provoca queimaduras graves
- Inflamável
- Corrosivo

#### Primeiros Socorros

- Contacto ocular: enxaguar com água, mantendo a pálpebra aberta durante pelo menos 10 minutos, consultar imediatamente um oftalmologista
- Inalação: exposição ao ar fresco consultar médico.
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada, lavar abundantemente com água e limpar área contaminada com algodão embebido em polietilenoglicol 400
- Ingestão: fazer beber muita água, eventualmente vários litros, mas não provocar o vômito (perigo perfuração). Levar a pessoa imediatamente ao médico sem neutralizar a substância tóxica.

#### Medidas de combate a incêndio:

- Riscos especiais: combustível, vapores mais pesados que o ar. A formação de misturas explosivas com o ar é possível já a temperaturas amenas. Em caso de incêndio formam-se vapores de ácido acético.
- Agente extintor adequado: água; CO<sub>2</sub>; pó, espuma

### **Ciclohexano**

#### Identificação dos perigos

- Produz vapores irritantes para a pele
- Facilmente inflamável
- Nocivo
- Perigoso para o ambiente

#### Primeiros socorros:

- Contacto ocular: enxaguar os olhos durante alguns minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Consultar oftalmologista caso necessário
- Inalação: remover a vítima para um local ventilado com exposição ao ar fresco. Caso o sinistrado esteja indisposto chamar um médico

- Contacto dérmico: lavar imediatamente a área afetada com água em abundância.
- Ingestão: perigo de aspiração, manter o aparelho respiratório livre. Chamar imediatamente um médico. Pode ocorrer falência pulmonar. Chamar médico

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: material combustível, os vapores são mais pesados do que o ar e podem espalhar-se junto ao solo. A formação de misturas explosivas com o ar é possível a temperaturas amenas. Atenção às projeções. EM caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos.
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, pó seco, espuma

### **Enzima Lipozyme RM IM**

#### Identificação dos perigos

- Nocivo

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar imediatamente os olhos durante 15 a 20 minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Em caso de persistência dos sintomas, consultar o médico.
- Inalação: exposição ar fresco, se os sintomas se mantiverem consultar médico
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada e lavar zona contaminada com água
- Ingestão: lavar a boca e beber muita água e consultar o médico caso o sinistrado se queixe de mal-estar.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: podem causar uma reação alérgica respiratória
- Agente extintor adequado: água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou CO<sub>2</sub>

### **Enzima Lipozyme TL IM**

#### Identificação dos perigos

- Nocivo

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar imediatamente os olhos durante 15 a 20 minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Em caso de persistência dos sintomas, consultar o médico.
- Inalação: exposição ar fresco, se os sintomas se mantiverem consultar médico
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada e lavar zona contaminada com água
- Ingestão: lavar a boca e beber muita água e consultar o médico caso o sinistrado se queixe de mal-estar.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: podem causar uma reação alérgica respiratória
- Agente extintor adequado: água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou CO<sub>2</sub>

### **Enzima Novozyme 435**

#### Identificação dos perigos

- Nocivo

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar imediatamente os olhos durante 15 a 20 minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Em caso de persistência dos sintomas, consultar o médico.
- Inalação: exposição ar fresco, se os sintomas se mantiverem consultar médico
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada e lavar zona contaminada com água
- Ingestão: lavar a boca e beber muita água e consultar o médico caso o sinistrado se queixe de mal-estar.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: podem causar uma reação alérgica respiratória
- Agente extintor adequado: água pulverizada, espuma resistente ao álcool, produto químico seco ou CO<sub>2</sub>

### **Etanol**

#### Identificação dos perigos

- Facilmente inflamável

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar imediatamente os olhos durante alguns minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Em caso de persistência dos sintomas, consultar o médico.
- Inalação: exposição ar fresco
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada e lavar zona contaminada com água
- Ingestão: beber muita água e consultar o médico caso o sinistrado se queixe de mal-estar.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, vapores mais pesado do que o ar, atenção à ignição de retrocesso, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, espuma e pó

### **Éter dietílico**

#### Identificação dos perigos

- Inflamável
- Toxicidade aguda
- Nocivo
- Pode formar peróxidos explosivos

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar os olhos imediatamente com água corrente durante pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras para total remoção do produto, se necessário consultar oftalmologista
- Inalação: remover a pessoa para uma área não contaminada e arejada. Havendo disponibilidade deverá ser administrado oxigénio, caso contrário, deve ser efetuada respiração artificial
- Contacto dérmico: lavar a parte do corpo atingida com bastante água, retirar toda a roupa/calçado atingidos.
- Ingestão: não induzir o vômito, manter as vias respiratórias desobstruída, perigo de aspiração, se a pessoa estiver consciência deve dar-se água a beber, caso contrário deve-se apenas molhar os lábios. Em seguida encaminhar o sinistrado para o hospital mais próximo.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, vapores mais pesados do que o ar e podem espalhar-se junto ao solo, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, pó seco, espuma

### **Fenolftaleína**

#### Identificação dos perigos

- Tóxico
- Pode provocar cancro

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar os olhos com água, consultar o oftalmologista.
- Inalação: afastar a pessoa do produto através de exposição ao ar fresco. Se os sintomas persistirem, consultar o médico
- Contacto dérmico: lavar a área afetada com água e sabão. Retirar a roupa contaminada
- Ingestão: fazer a vítima beber imediatamente água (dois copos no máximo). Consultar médico

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e

vapores perigosos.

- Agente extintor adequado: água, CO<sub>2</sub>, espuma e pó seco.

### **Glicerina**

#### Identificação dos perigos

Não aplicável

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar abundantemente os olhos com água, mantendo a pálpebra aberta
- Inalação: afastar a pessoa do produto através de exposição ao ar fresco.
- Contacto dérmico: lavar a área afetada com água e retirar a roupa contaminada
- Ingestão: fazer a vítima beber imediatamente água, consultar o médico caso o sinistrado esteja indisposto

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, vapores mais pesados do que o ar, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos podendo formar-se acroleína
- Agente extintor adequado: água, CO<sub>2</sub>, espuma e pó.

### **Heptano**

#### Identificação dos perigos

- Altamente inflamável
- Muito tóxico
- Nocivo
- Perigoso para o ambiente

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Consultar um oftalmologista, se necessário
- Inalação: remover a vítima para o ar livre fresco, caso o sinistrado esteja indisposto consultar o médico
- Contacto dérmico: Lavar bem com sabão e água, tirar imediatamente a roupa contaminada.
- Ingestão: Não provocar o vômito há perigo de aspiração, manter o aparelho respiratório liberto e procurar atendimento médico imediatamente.

#### Medidas de combate a incêndio:

- Riscos especiais: combustível, evitar a proximidade ou contacto com superfícies quentes, chamas ou faíscas pois em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos, cuidado com as projeções

- Agente extintor adequado:CO<sub>2</sub>, espuma e pó seco

### **Hexano**

#### Identificação dos perigos

- Facilmente inflamável
- Irritante para a pele
- Nocivo
- Tóxico para organismos aquáticos

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Consultar um oftalmologista, se necessário
- Inalação: remover a vítima para o ar livre fresco, em caso de paragem respiratória deve ser efetuada respiração artificial com aparelhagem cardiopulmonar, eventualmente alimentação a oxigénio, chamar imediatamente um médico
- Contacto dérmico: Lavar bem com água, tirar imediatamente a roupa contaminada.
- Ingestão: Não provocar o vômito há perigo de aspiração, manter o aparelho respiratório liberto e procurar atendimento médico imediatamente.

#### Medidas de combate a incêndio:

- Riscos especiais: combustível, vapores mais pesados do que o ar, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos, cuidado com a ignição de retrocesso
- Agente extintor adequado:CO<sub>2</sub>, espuma e pó

### **Hexanol**

#### Identificação dos perigos

- Nocivo

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, consultar oftalmologista
- Inalação: remover a vítima para local arejado
- Contacto dérmico: remover roupa contaminada, lavar a pele com água abundantemente
- Ingestão: evitar o vômito, perigo de aspiração, manter o aparelho respiratório livre, chamar imediatamente um médico

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, Os vapores quando próximo de uma fonte de ignição podem provocar recuo da chama

- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, espuma e pó seco

### **Hidróxido de potássio**

#### Identificação dos perigos

- Nocivo por ingestão
- Provoca queimaduras graves
- Corrosivo

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar imediatamente os olhos com água corrente, mantendo as pálpebras abertas durante pelo menos 10 minutos, consultar imediatamente um oftalmologista
- Inalação: exposição ao ar fresco, consultar um médico
- Contacto dérmico: lavar abundantemente com água, limpar a área afetada com algodão embebido em polietilenoglicol 400, tirar roupa contaminada
- Ingestão: fazer beber muita água, eventualmente vários litros, evitar o vômito, perigo perfuração, consultar um médico sem neutralizar a substância

#### Medidas de combate a incêndio

Não combustível

### **Iodeto de Potássio**

#### Identificação dos perigos

Não aplicável

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar os olhos com água abundante, se o desconforto persistir contactar médico
- Inalação: afastar o sinistrado da fonte de ignição
- Contacto dérmico: lavar bem a área afetada com água e sabão
- Ingestão: lavar bem a boca com água e beber muita água

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: pode desenvolver gases tóxicos em combustão
- Agente extintor adequado: Não aplicável

### **Metanol**

#### Identificação dos perigos

- Facilmente inflamável
- Tóxico

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: lavar os olhos com água abundante, mantendo as pálpebras

abertas, consultar oftalmologista

- Inalação: afastar o sinistrado da fonte de ignição fazendo exposição ao ar fresco, em caso de paragem respiratória proceder imediatamente à ventilação mecânica, eventualmente máscara de oxigénio, chamar imediatamente o médico
- Contacto dérmico: lavar bem a área afetada com água e remover roupa contaminada
- Ingestão: lavar bem a boca com água e beber muita água, provocar o vômito

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível com vapores mais pesados do que o ar, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos, deve ter-se precaução com a ignição de retrocesso
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, espuma e pó

### **Metil heptadecanoato**

#### Identificação dos perigos

- Facilmente inflamável
- Nocivo
- Perigoso para o ambiente

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar abundantemente os olhos com água, mantendo as pálpebras abertas, consultar oftalmologista se necessário
- Inalação: afastar o sinistrado da fonte de ignição fazendo exposição ao ar fresco, caso o sinistrado esteja indisposto consultar o médico
- Contacto dérmico: lavar bem a área afetada com água e remover roupa contaminada
- Ingestão: lavar bem a boca com água, mas não provocar o vômito, perigo de aspiração, deve manter-se as vias respiratórias libertas e chamar imediatamente um médico

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, os vapores são mais pesados do que o ar e podem espalhar-se junto ao solo, atenção às projeções, em caso de incêndio formam-se gases inflamáveis e vapores perigosos
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, espuma e pó seco

### **Óxido de Magnésio**

#### Identificação dos perigos

Não aplicável

#### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar abundantemente os olhos com água, mantendo as pálpebras abertas, consultar oftalmologista se necessário
- Inalação: afastar o sinistrado da fonte de ignição fazendo exposição ao ar fresco
- Contacto dérmico: lavar bem a área afetada com água e remover roupa contaminada
- Ingestão: lavar bem a boca com água, e beber no máximo dois copos de água, consultar o médico em caso de indisposição.

#### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: não combustível
- Agente extintor adequado: não aplicável

#### **Reagente de Wijs**

##### Identificação dos perigos

- Inflamável, provoca queimaduras graves
- Corrosivo
- Tóxico
- Nocivo
- Perigoso para o ambiente

##### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar abundantemente com água, consultar imediatamente um oftalmologista.
- Inalação: exposição da vítima ao ar fresco e consultar um médico
- Contacto dérmico: tirar imediatamente a roupa contaminada, lavar com água e limpar área afetada com algodão embebido em polietilenoglicol 400, chamar imediatamente um médico
- Ingestão: não provocar o vômito e fazer beber muita água. Não tentar neutralizar a substância tóxica, consultar um médico

##### Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustível, liberta vapores mais pesados do que o ar, em combinação com o ar podem formar-se misturas explosivas, o fogo pode provocar o desenvolvimento de iodeto de hidrogénio, cloreto de hidrogénio gasoso e vapores de ácido acético
- Agente extintor adequado: CO<sub>2</sub>, espuma e pó seco

#### **Solução de Amido**

##### Identificação dos perigos

Produto não perigoso

##### Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar com água corrente
- Inalação: remover a pessoa para um local ventilado
- Contacto dérmico: lavar bem a área afetada com água corrente
- Ingestão: quando ingerido em grandes quantidades e em caso de mal-estar, consultar o médico

Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: combustíveis, perigo explosão de pós
- Agente extintor adequado: não aplicável

**Tiosulfato de sódio**

Identificação dos perigos

Produto não perigoso

Primeiros socorros

- Contacto ocular: enxaguar os olhos durante alguns minutos sob água corrente,
- Inalação: remover a vítima para um local ventilado
- Contacto dérmico: lavar imediatamente com água em abundância, remover roupa contaminada
- Ingestão: beber muita água e consultar o médico se os sintomas persistirem

Medidas de combate a incêndio

- Riscos especiais: não combustível
- Agente extintor adequado: não aplicável

## A.2. Descrição dos requisitos e métodos de ensaio de FAMES para motores a gasóleo (EN 14214:2009) e composição da gasolina e do gasóleo rodoviário (DL n°142/2010)

No presente anexo poder-se-á consultar os dados presentes na norma europeia EN 14214 onde se descreve os requisitos e métodos de ensaio para *Fatty Acid Methyl Esters*, bem como as especificações técnicas para a composição da gasolina e do gasóleo rodoviário presente no Decreto-Lei n°142/2010.

Tabela A.2.1 - Requisitos e métodos de ensaio aplicáveis, de acordo com a norma EN 14214:2009.

Propriedades	Unidades	Limites		Método de ensaio
		Mínimo	Máximo	
Teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME)	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Resíduo carbonoso (nos 10% do resíduo de destilação)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Índice de cetano		51,0		EN ISO 5165
Teor de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Teor de água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	classificação	Classe 1		EN 17551 EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, 110°C	horas	6,0	-	pr EN 15751 EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g		0,50	EN 14104
Índice de iodo	g iodo/100 g		120	EN 14111
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)		12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados (ligações duplas ≥4)	% (m/m)		1	
Teor metanol	% (m/m)		0,20	EN 14110
Teor de monoglicéridos	% (m/m)		0,80	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)		0,20	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)		0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)		0,25	EN 14105
Metais Grupo I (Na+K)	mg/kg		5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais Grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5,0	EN 14538
Teor de fósforo	mg/kg		4,0	EN 14107

Por outro lado, há requisitos que dependem do clima associado ao local de consumo. Existem dois padrões climáticos: o clima temperado e o clima ártico. Sendo que no primeiro existem seis graus de CFPP (*Cold Filter Plugging Point* – temperatura limite de filtrabilidade) e, no segundo, cinco classes.

Tabela A.2.2 - Requisitos e métodos de ensaio relacionados com o clima

Climas temperados								
Propriedades	Unidades	Limites						Método de ensaio
		Grau A	Grau B	Grau C	Grau D	Grau E	Grau F	
Temperatura limite de filtrabilidade	°C, máx.	+5	0	-5	-10	-15	-20	EN 116
Climas árticos								
Propriedades	Unidades	Limites					Método de ensaio	
		Classe 0	Classe 1	Classe 2	Classe 3	Classe 4		
Temperatura limite de filtrabilidade	°C, máx.	-20	-26	-32	-38	-44	EN 116	

O Decreto-Lei nº142/2010 de 31 Dezembro vem alterar as normas de especificações técnicas para a composição da gasolina e do gasóleo rodoviário, introduzindo simultaneamente um mecanismo de monitorização e de redução de emissões de gases com efeito de estufa. Na Tabela A.2.3 e Tabela A.2.4 poder-se-á consultar as especificações para a gasolina e gasóleo respetivamente.

Tabela A.2.3 – Especificações para a gasolina segundo DL nº142/2010

Características	Unidades	Euro Super Limites		Super plus Limites		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo	
Aspeto		Claro e límpido		Claro e límpido		Inspeção visual
Cor		Violeta		Azul		Inspeção visual
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	720	775	720	775	EN ISO 3675 EN ISO 12185
RON, mín		95	-	98	-	EN ISO 5164
MON, mín		85	-	87	-	EN ISO 5163
Tensão de vapor	kPa					EN 12016-1 (DVPE)
- de 1 Maio a 30 Setembro		45,0	60,0	45,0	60,0	
- meses de Outubro e Abril		45,0	90,0	45,0	90,0	
- de 1 Novembro a 31 Março		60,0	90,0	60,0	90,0	
Destilação					48,0	EN ISO 3405
Evaporado a 70°C					50,0	
- de 1 de Maio a 30 Setembro	%v/v	20,0	48,0	20,0	50,0	
- meses de Outubro a Abril	%v/v	20,0	50,0	20,0	71,0	
- de 1 de Novembro a 31 Março	%v/v	20,0	50,0	20,0	-	
Evaporado a 100°C	%v/v	46,0	71,0	46,0	210	
Evaporado a 150°C	%v/v	75,0	-	75,0	2	

Ponto final	°C	-	210	-		
Resíduo	%v/v	-	2	-		
Análise a hidrocarbonetos						EN ISO 228564 EN 15553 EN 14517 EN 12177 EN238 EN14517 EN ISO 22854
- Olefinas	%v/v	-	18,0	-	18,0	
- Aromáticos	%v/v	-	35,0	-	35,0	
- Benzeno	%v/v	-	1,0	-	1,0	
Teor de oxigénio	%m/m	-	2,7	-	2,7	EN 1601 EN 13132 EN14517 EN ISO 22854
Compostos oxigenados:						
- Metanol, devem ser adicionados agentes estabilizadores	%v/v	-	3,0	-	3,0	
- Etanol podem ser necessários agentes estabilizadores	%v/v	-	5,0	-	10,0	
- Álcool isopropílico	%v/v	-	12,0	-	12,0	EN 1601 EN 13132 EN 14517 EN ISO 22854
- Álcool terbutílico	%v/v	-	15,0	-	15,0	
- Álcool isobutílico	%v/v	-	15,0	-	15,0	
- Ésteres com 5 ou mais átomos de Carbono por molécula	%v/v	-	22,0	-	22,0	
Outros compostos oxigenados	%v/v	-	15,0	-	15,0	
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Teor de chumbo	g/l	-	0,005	-	0,005	EN 237
Estabilidade à oxidação	min	360	-	360	-	EN ISO 7536
Gomas existentes (lavadas com solvente)	mg/100ml	-	5	-	5	EN ISO 6346
Corrosão da lâmina de cobre (2h a 50°C)	Classificação	Classe 1		Classe 1		EN ISO 2160

Tabela A.2.4 – Especificações para gasóleos segundo DL n°142/2010

Características	Unidades	Limites		Métodos de ensaio
		Mínimo	Máximo	
Índice de cetano		51,0		EN ISO 5164 EN 15195
Índice de cetano calculado		46,0		EN ISO 4264
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820,0	845,0	EN ISO 3675
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,00	4,5	EN ISO 3104
Destilação				
- Recuperado a 250°C	%v/v	-	<65	EN ISO 3405
- Recuperado a 350°C	%v/v	85	-	
- 95% de recuperado	°C	-	360,0	
Hidrocarbonetos aromáticos policíclicos	%m/m	-	8,0	EN 12916
Teor de enxofre	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Temperatura limite de filtrabilidade			0	EN 116
De 1 de Abril a 14 Outubro	°C	-	-5	
De 1 de Março a 31 de Março e de 15 Outubro a 20			-10	

Novembro De 1 de Dezembro a 28/29 de Fevereiro		-		
Ponto de inflamação	°C	>55	-	EN ISO 2719
Resíduo carbonoso (no resíduo 10% de destilação)	%m/m	-	030	EN ISO 10370
Teor de cinzas	%m/m	-	0,01	EN ISO 6245
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação	g/m <sup>3</sup> h	- 20	25 -	EN ISO 12205 EN 15751
Lubrificidade-diâmetro corrigido da marca de desgaste (dmd 1,4) a 60°C	µm	-	460	ISO 12156-1
FAME	%v/v	-	7,0	EN 14078

### A.3. Análise à matéria-prima

Recorrendo aos serviços do Laboratório dos Serviços da Escola Superior de Biotecnologia da Universidade Católica, foi possível obter o seguinte boletim de análise ao óleo usado no decorrer do trabalho.



**Relatório de Ensaio**  
**201004903**

Requisitante:

Amostra: Óleo vegetal

Referência:

Data de Receção: 21-04-2010

Acondicionamento: Frasco de vidro

Colheita: Pelo requisitante

Observações:



Ensaio e Métodos	Resultados
Ácidos gordos saturados PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	15,4 %
Ácidos gordos monoinsaturados PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	25,7 %
Ácidos gordos polinsaturados PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	58,9 %
C14:0 - ácido mirístico PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,08 %
C16:0 - ácido palmítico PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	10,3 %
C16:1 PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,08 %
C17:0 - ácido margárico PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,08 %
C17:1 PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,03 %
C18:0 - ácido esteárico PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	3,9 %
C18:1 PE.SQ.O.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	25,1 %

<sup>(1)</sup> Ensaio não acreditado

Data de realização dos ensaios:  
Química e Organoléptica: 27-04-2010 a 12-05-2010

A Coordenadora dos Serviços de Química e Organoléptica

(Eng.ª Maria João Monteiro)  
Porto, 12 de Maio de 2010

A colheita para a análise microbiológica, quando realizada pelo laboratório segundo o PG.5M.10, está abrangida pelo âmbito da acreditação. O relatório de ensaios refere-se exclusivamente à amostra em causa. Não pode ser reproduzido e não ser na íntegra.



Ensaio e Métodos	Resultados
C18.2 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	53,5 %
C20.0 - ácido araquídico PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,35 %
C18.3 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,35 %
C20.1 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,45 %
C18.3n3 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	4,9 %
C21.0 (1) PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,03 %
C20.2 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,03 %
C22.0 - ácido beñnico PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,45 %
C20.4 PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,05 %
C24.0 - ácido lignocéico PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,16 %
C22.6 (1) PE SGO.CC.24 Ed.01 (EN ISO 5509:2000, NF V 03-030:1991, ISO 14156:2001)	0,08 %

A colheita para a análise microbiológica, quando realizada pelo laboratório segundo o PG.SM.15, está abrangida pelo âmbito da acreditação.  
 O relatório de ensaios refere-se exclusivamente à amostra em causa. Não pode ser reproduzido a não ser na íntegra.

**Cálculo da massa molecular do óleo**

Com base nestes resultados foi possível calcular a massa molecular do óleo. O óleo é constituído por moléculas de triglicerídeos, ou seja, três grupos de ácidos gordos aos quais se retira um hidrogénio, ligado a um grupo  $C_3H_5O_3$ . Assim sendo em primeiro lugar calculou-se o número de moles correspondentes a cada percentagem em massa, seguindo-se a sua soma e obtendo-se o número total de moles. Este número de moles é referente a 100 g de amostra. De seguida é apresentada uma tabela com um resumo alargado do boletim de análises bem como os cálculos efetuados.

Tabela A.3.1 – Caracterização e dados auxiliares ao cálculo da massa molecular do óleo vegetal

Ácido gordo	Designação química dos ácidos gordos	Estrutura (xx:y)	Estrutura Química	MM (g/mol)	%	n (mol de AG em 100 g)
Mirístico	tetradecanóico	14:0	$CH_3(CH_2)_{12}COOH$	228,38	0,08%	3,50E-04
Palmitico	hexadecanóico	16:0	$CH_3(CH_2)_{14}COOH$	256,43	10,30%	4,02E-02
Palmitoleico	9-hexadecenóico	16:1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_7COOH$	254,41	0,08%	3,14E-04
Margárico	heptadecanóico	17:0	$CH_3(CH_2)_{15}COOH$	270,46	0,08%	2,96E-04
Heptadecenoico	10-hepatadecenóico	17:1	$CH_3(CH_2)_5CH=CH(CH_2)_8COOH$	257,35	0,03%	1,17E-04
Esteárico	octadecanóico	18:0	$CH_3(CH_2)_{16}COOH$	284,48	3,90%	1,37E-02
Oléico	9-octadecenóico	18:1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_7COOH$	282,47	25,10%	8,89E-02
Linoleico	9,12-octadecadienóico	18:2	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	280,45	53,50%	1,91E-01
Araquídico	eicosanóico	20:0	$CH_3(CH_2)_{18}COOH$	308,51	0,35%	1,13E-03
$\gamma$ -Linolénico	6,9,12-octadecatrienoico	18:3	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_4COOH$	278,44	0,35%	1,26E-03
Gadoleico	11-eicosanóico	20:1	$CH_3(CH_2)_7CH=CH(CH_2)_9COOH$	310,52	0,45%	1,45E-03
$\alpha$ -linolénico	9,12,15-octadecatrienoico	18:3n3	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_7COOH$	278,44	4,90%	1,76E-02
Heneicosanóico		21:0	$CH_3(CH_2)_{19}COOH$	326,57	0,03%	9,19E-05
Eicosatetraenóico	11,14-eicosadienóico	20:2	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_9COOH$	304,47	0,03%	9,85E-05
Behénico	docosanóico	22:0	$CH_3(CH_2)_{20}COOH$	340,59	0,45%	1,32E-03
Araquidónio	5,8,11,14-eicosatetraenoico	20:4	$CH_3(CH_2)_4CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_3COOH$	304,47	0,05%	1,64E-04
Lignocérico	tetracosanóico	24:0	$CH_3(CH_2)_{22}COOH$	368,65	0,16%	4,34E-04
Docosahexaenóico (DHA)	4,7,10,13,16,19-docosahexaenoico	22:6	$CH_3CH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=CHCH_2CH=C$ $HCH_2CH=CHCH_2CH=CH(CH_2)_2COOH$	328,50	0,08%	2,44E-04

Nº de moles total = 0,36 mol

MM (C<sub>3</sub>H<sub>5</sub>O<sub>3</sub>) = 89,07 g/mol

$$\text{MM (AG)} = \frac{100}{\text{Nº de moles total}} = \frac{100}{0,36} = 279,04 \text{ g/mol}$$

Então:

$$\text{MM (óleo)} = 3 \times \text{MM AG} - \text{MM (H)} + \text{MM C}_3\text{H}_5\text{O}_3 = 3 \times 279,04 - 1,01 + 89,07 = 923,17 \text{ g/mol}$$

### **Cálculo da viscosidade cinemática do óleo**

De seguida são apresentados os dados experimentais usados para os cálculos da viscosidade (Tabela A.3.2), teor de água (Tabela A.3.3), índice de acidez (Tabela A.3.4), índice de iodo (Tabela A.3.5) e poder calorífico (Tabela A.3.6) para a matéria-prima (óleo vegetal) sendo que o exemplo de cálculo poderá ser consultado no Anexo A.4.

Tabela A.3.2 - Resultados experimentais para o cálculo da viscosidade do óleo vegetal usado no trabalho

Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
27:41	1661	1660	0	27,46	5:42	342	341	0	36,35	36,35
27:40	1660				5:40	340				
27:40	1660				5:40	340				

Tabela A.3.3 – Resultados para o teor de água da matéria-prima

Massa de amostra (g)	Teor de água (ppm)	Teor de água média (mg/kg)
0,1269	577,6	562
0,0607	550,2	
0,0694	559,0	

Tabela A.3.4 – Resultados para o índice de acidez da matéria-prima

Massa de amostra (g)	Volume (mL)	Índice de Acidez	Índice de Acidez médio (mg KOH/g amostra)
20,0874	1,1	0,319	0,35
20,2995	1,3	0,373	
20,0771	1,2	0,348	

Tabela A.3.5 – Resultados para o índice de iodo da matéria-prima

Massa de amostra (g)	Volume (mL)	Índice de Iodo	Índice de iodo médio (mg iodo/100g amostra)
0,1548	16,440	127	127
0,1460	16,842	128	
0,1405	17,242	126	

Tabela A.3.6 – Resultados para o poder calorífico da matéria-prima

Ensaio	Massa amostra (g)	Poder calorífico Superior (kcal/kg)	Poder calorífico Superior médio (kcal/kg)
1	0,5176	9544,3	9351,8
2	0,5462	9093,5	
3	0,6393	9417,6	



#### A.4. Cálculos efetuados nas análises ao biodiesel produzido

Neste trabalho experimental foram efetuados diversos ensaios, contudo apenas se exemplificará o cálculo dos parâmetros característicos analisados, tendo por base os dados do Ensaio 6 (igual ao ensaio I). Para cada determinação e sempre que possível realizaram-se três réplicas da avaliação de cada parâmetro.

##### Rendimento

O rendimento das reações é calculado segundo a expressão seguinte:

$$\text{Rendimento da conversão} = \frac{m_{\text{biodiesel}}}{m_{\text{óleo}}} \times 100$$

Então

$$\text{Rendimento da conversão} = \frac{298,3}{300,0} \times 100 = 99,4\%$$

##### Teor de ésteres

O teor de ésteres foi determinado através de análise por cromatografia gasosa, com o auxílio de um cromatógrafo equipado com uma coluna (TRB-WAX, 30 m × 0,32 mm × 0,25 µm). O cálculo do teor de ésteres tem por base a seguinte equação:

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{A_{\text{picos}} - A_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \times \frac{V_{\text{padrão}} \times C_{\text{padrão}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Para cada ensaio foram realizadas as injeções necessárias até estas se demonstrarem representativas da amostra, ou seja, até os resultados do teor de esterres se encontrar coerente.

Tabela A.4.1- Réplicas do teor de ésteres para o ensaio 6

Massa de Amostra (mg)	C <sub>padrão</sub> (mg/mL)	V <sub>padrão</sub> (mL)	A <sub>padrão</sub>	A <sub>picos</sub>
113,0	10,066	2,0	2319,974	8138,737
			2803,377	10005,550
			1585,822	5537,470

Deste modo para cada ensaio temos:

$$\% \text{ Ésteres } 1 = \frac{8138,737 - 2319,974}{2319,974} \times \frac{2,0 \times 10,066}{113,0} = 44,7\%$$

$$\% \text{ Ésteres } 2 = \frac{10005,550 - 2803,377}{2803,377} \times \frac{2,0 \times 10,066}{113,0} = 45,8\%$$

$$\% \text{ Ésteres } 3 = \frac{5537,470 - 1585,822}{1585,822} \times \frac{2,0 \times 10,066}{113,0} = 44,4\%$$

Como teor de ésteres médio obtém-se:

$$\% \text{ Ésteres} = \frac{44,7+45,8+44,4}{3} = 45,0\%$$

### Densidade

Leitura direta com densímetro.

### Viscosidade

Para o cálculo da viscosidade recorre-se à seguinte equação,

$$v=K(t-\vartheta)$$

Recorreu-se também a um viscosímetro nº 100 com a constante K associada a 40 °C e também à Tabela de Hagenbach para a determinação do valor do fator de correção,  $\vartheta$ .

Realizaram-se três medições (Tabela A.4.2) e calculou-se a média do tempo de passagem.

Tabela A.4.2 – Réplicas da viscosidade para o ensaio 6

Viscosímetro nº100 (K=0,01654)				
t (min)	t (seg)	t=Tempo de passagem (seg)	$\vartheta$ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
11:16	676	676	0	11,18
11:17	677			
11:16	676			

$$t = \frac{676+677+676}{3} = 676 \text{ s}$$

Calculando-se de seguida a viscosidade,

$$v_1 = 0,01654 \times (676 - 0) = 11,18 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Perante o resultado obtido, terminou-se o ensaio pois a viscosidade encontra-se dentro dos valores admissíveis para este tubo capilar (nº 100 é de 3 e 15 mm<sup>2</sup>/s). Contudo, em alguns ensaios este tubo foi substituído pelo viscosímetro nº 200 que baliza a viscosidade de 20 a 100 mm<sup>2</sup>/s. Quando os valores da viscosidade se encontrarem entre 15 e 20 mm<sup>2</sup>/s efetuou-se uma média aritmética entre o valor obtido com o viscosímetro nº 100 e o nº 200, uma vez que não existia disponível o viscosímetro nº 150 referente a viscosidades de 7 a 35 mm<sup>2</sup>/s.

### Teor de água

A determinação do teor de água realizou-se pelo método de Karl Fisher por coulometria, obtendo-se diretamente os resultados apresentados na Tabela A.4.3 e efetuando-se, como se apresenta a seguir, a média aritmética dos resultados obtidos.

Tabela A.4.3 - Réplicas na determinação do teor de água para o ensaio 6

Massa de amostra (g)	Teor de água (% p/p)	Média (ppm)
0,1314	0,6149	6016
0,1002	0,5918	
0,0719	0,5980	

$$\text{teor de água} = \frac{0,6149 + 0,5918 + 0,5980}{3} = 0,6016\% = 6016 \text{ ppm}$$

### Índice de acidez

Para o cálculo do índice de acidez recorre-se à seguinte equação:

$$\frac{\text{mg KOH}}{\text{g amostra}} = \frac{\text{MM (KOH)} \times V \times C}{m}$$

Os resultados obtidos para a determinação do índice de acidez, IA, da amostra de biodiesel do ensaio 6, encontram-se na Tabela A.4.4.

Tabela A.4.4 – Réplicas do índice de acidez para o ensaio 6

C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa (g)	Volume (V) (mL)	Índice de Acidez	Média
0,1023	20,3642	12,3	3,466	3,46
	20,3354	12,3	3,471	
	20,3906	12,2	3,434	

Deste modo para cada ensaio temos:

$$IA_1 = \frac{56,1 \times 12,3 \times 0,1023}{20,3641} = 3,4664$$

$$IA_2 = \frac{56,1 \times 12,3 \times 0,1023}{20,3354} = 3,4713$$

$$IA_3 = \frac{56,1 \times 12,2 \times 0,1023}{20,3906} = 3,4337$$

Como IA médio obtém-se:

$$IA_{\text{médio}} = \frac{3,4664 + 3,4713 + 3,4337}{3} = 3,46$$

### Índice de iodo

Para o cálculo do índice de iodo recorre-se à seguinte equação:

$$\frac{\text{g iodo}}{100\text{g amostra}} = \frac{12,69 \times C \times (V_1 - V_2)}{m}$$

Na Tabela A.4.5 encontram-se os resultados obtidos para a determinação do índice de iodo,  $I_I$ , na amostra de biodiesel do ensaio 6.

Tabela A.4.5 - Réplicas do índice de iodo para o ensaio 6

$C_{\text{Tiosulfato de sódio}}$ (mol/L)	Massa	Volume branco ( $V_1$ ) (mL)	Volume ( $V_2$ ) (mL)	Índice Iodo	Média
0,2	0,2177	24,368	15,010	109,098	108
	0,2188		15,040	108,201	
	0,1982		15,956	107,718	

Deste modo para cada ensaio temos:

$$I_{I_1} = \frac{12,69 \times 0,2 \times (24,368 - 15,010)}{0,2177} = 109,098 \text{ g}_{\text{iodo}}/100\text{g}_{\text{amostra}}$$

$$I_{I_2} = \frac{12,69 \times 0,2 \times (24,368 - 15,040)}{0,2188} = 108,201 \text{ g}_{\text{iodo}}/100\text{g}_{\text{amostra}}$$

$$I_{I_3} = \frac{12,69 \times 0,2 \times (24,368 - 15,956)}{0,1982} = 107,718 \text{ g}_{\text{iodo}}/100\text{g}_{\text{amostra}}$$

Como  $I_I$  médio obtém-se:

$$I_{I_{\text{médio}}} = \frac{109,098 + 108,201 + 107,718}{3} = 108,3 \text{ g}_{\text{iodo}}/100\text{g}_{\text{amostra}}$$

#### Teor de sódio e potássio

O teor de sódio e de potássio foi determinado por fotometria de chama, uma vez que não existiam condições laboratoriais para a realização em espectrofotometria de absorção atômica. Por outro lado a realização do método usado não dispensa o uso de butano e por este motivo só se realizou uma leitura para cada ensaio.

Tabela A.4.6 - Determinação do teor de íões metálicos no biodiesel do ensaio 6

Teor $\text{Na}^+$			Teor $\text{K}^+$			Total (ppm)
Leitura fotómetro	Curva calibração	$\text{Na}^+$ (ppm)	Leitura fotómetro	Curva calibração	$\text{K}^+$ (ppm)	
3	B	2,23	0	C	0,26	2,5

O cálculo do teor de sódio está diretamente relacionado com a curva de calibração previamente realizada. Assim sendo, pela curva de calibração B, aplicável ao sódio, temos:

$$y = 1,0586x + 0,6379$$

$$3 = 1,0586x + 0,6379 \Leftrightarrow x = 2,23 \text{ ppm}$$

De seguida realizou-se o mesmo procedimento para o potássio:

$$y = 1,316x + 0,3374$$

$$0 = 1,316x - 0,3374 \Leftrightarrow x = 0,26$$

É de salientar que o teor de potássio apenas foi determinado nos ensaios em que o teor de sódio é inferior a 5 ppm, pois a norma EN 14214 baliza a soma máxima dos dois metais nesse valor.

#### Poder calorífico

A determinação do poder calorífico realizou-se pelo no calorímetro, obtendo-se diretamente os resultados apresentados na e efetuando-se, como se apresenta a seguir, a média aritmética dos resultados obtidos.

Tabela A.4.7 - Réplicas do poder calorífico para o ensaio 6

Massa amostra (g)	Poder calorífico (cal/g)	Média
0,5132	8688,4	8914,0
0,5102	9151,3	
0,5171	8902,4	

$$poder\ calorífico = \frac{8688,4 + 9151,3 + 8902,4}{3} = 8914,0\text{ cal/g}$$



## A.5. Ensaios preliminares

No presente anexo é possível consultar-se todas as suas condições de operação usada em todos os ensaios preliminares realizados bem como os resultados obtidos para as análises efetuadas ao biodiesel obtido.

Tabela A.5.1 - Condições de operação dos ensaios preliminares, sendo a razão molar óleo álcool de 1:6.

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente	Quantidade de biodiesel produzido (g)	Rendimento
1	300,0	Metanol	KOH	(0,80%) 2,5083	65	1,5	-	276,1	92,0%
1R	303,0	Metanol	KOH	(0,80%) 2,4733	65	1,5	-	264,0	87,1%
2	300,1	Metanol	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0104	35	24	-	0,4	0,1%
2R	306,4	Metanol	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0029	35	24	-	5,7	1,9%
3	300,1	Etanol absoluto	KOH	(0,80%) 2,4362	75	4,5	-	169,0	56,3%
3R	300,4	Etanol absoluto	KOH	(0,80%) 2,4559	75	4,5	-	173,3	57,7%
4	306,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0264	35	24	-	291,3	95,0%
4R	300,4	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	7,0028	35	24	-	282,7	94,1%
5	302,0	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,1075	35	36	-	215,8	71,5%
5R	300,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0044	35	36	-	291,0	96,8%
6	300,0	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0238	35	36	20% hexano	298,3	99,4%
6R	300,2	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0028	35	36	20% hexano	298,5	99,4%

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador (g)	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente	Quantidade de biodiesel produzido (g)	Rendimento
7	303,7	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0506	35	36	20% hexanol	296,8	97,7%
7R	301,9	Etanol absoluto	Enzima 1: Lipozyme TL IM	5,0628	35	36	20% hexanol	297,0	98,4%
8	301,3	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0261	35	36	20% hexano	272,2	90,3%
8R	302,7	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0039	35	36	20% hexano	274,8	90,8%
9	300,1	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0628	35	36	20% hexanol	288,1	96,0%
9R	300,3	Etanol absoluto	Enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0086	35	36	20% hexanol	286,7	95,5%
10	301,5	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0078	35	36	20% hexano	281,9	93,5%
10R	301,9	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0071	35	36	20% hexano	275,4	91,2%
11	300,8	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0223	35	36	20% hexanol	287,5	95,6%
11R	304,6	Etanol absoluto	Enzima 3: Novozyme 435	5,0097	35	36	20% hexanol	280,1	92,0%

Como auxiliar para medição do álcool numa razão molar 1:6, temos que:

#### Metanol

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} = \frac{300}{923,17} = 0,325 \text{ mol}$$

$$n_{\text{álcool}} = 6 \times n_{\text{óleo}} = 6 \times 0,325 = 1,95 \text{ mol}$$

$$m_{\text{álcool}} = n_{\text{álcool}} \times MM_{\text{álcool}} = 1,95 \times 32,04 = 62,48 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{\text{álcool}}}{\rho_{\text{álcool}}} = \frac{62,48}{0,7918} = 78,9 \text{ mL} \approx 80 \text{ mL}$$

Etanol

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} = \frac{300}{923,17} = 0,325 \text{ mol}$$

$$n_{\text{álcool}} = 6 \times n_{\text{óleo}} = 6 \times 0,325 = 1,95 \text{ mol}$$

$$m_{\text{álcool}} = n_{\text{álcool}} \times MM_{\text{álcool}} = 1,95 \times 42,06 = 89,82 \text{ g}$$

$$V = \frac{m_{\text{álcool}}}{\rho_{\text{álcool}}} = \frac{89,82}{0,789} = 113,8 \text{ mL} \approx 114 \text{ mL}$$

Para a medição do catalisador químico:

KOH

$$m_{\text{KOH}} = 0,8\% \times m_{\text{óleo}} = 0,8\% \times 300 = 2,4 \text{ g}$$

Para medição do volume de co-solvente a utilizar:

Hexano e Hexanol (comparado apenas com o etanol, uma vez que nos ensaios com co-solvente apenas foi usado este álcool)

$$V_{\text{co-solvente}} = 20\% \times V_{\text{álcool}} = 20\% \times 114 = 22,8 \text{ mL}$$

Tabela A.5.2 – Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel dos ensaios preliminares

Ensaio	Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de inflamação (°C)	Teor H <sub>2</sub> O (mg/Kg)	Corrosão do Cobre (3h a 50 °C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Iodo (g iodo/100g)	Teor de Na <sup>+</sup> (mg/Kg)	Teor de K <sup>+</sup> (mg/Kg)	Temperatura limite de filtrabilidade (CFPP, °C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
1	891	5,19	150-155	1344	Classe 1a	0,29	120,7	7,13	-	-8	9551,7
1R	891	4,88	155-160	1674	Classe 1a	0,19	111,3	7,13	-	-8	9424,4
2	Não se efetuaram determinações pois a quantidade de biodiesel produzido não era suficiente										
2R	Não se efetuaram determinações pois a quantidade de biodiesel produzido não era suficiente										
3	919	17,94	175-180	3521	Classe 1a	1,62	99,4	6,01	-	0	9272,2
3R	909	10,20	155-160	2302	Classe 1a	1,72	103,9	6,01	-	-6	9312,2
4	918	18,64	170-175	1551	Classe 1a	0,56	111,4	2,23	0,26	0	9310,8
4R	919	20,24	165-170	1314	Classe 1a	0,32	116,3	2,23	1,02	-2	9352,8

Ensaio	Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de inflamação (°C)	Teor H <sub>2</sub> O (mg/Kg)	Corrosão do Cobre (3h a 50 °C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de lodo (g iodo/100g)	Teor de Na <sup>+</sup> (mg/Kg)	Teor de K <sup>+</sup> (mg/Kg)	Temperatura limite de filtrabilidade (CFPP, °C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
5	915	10,24	155-160	6241	Classe 1a	4,16	104,0	3,18	1,02	-7	9277,3
5R	910	11,24	155-160	6963	Classe 1a	2,62	107,3	2,23	1,02	-6	9043,5
6	909	11,18	160-165	6016	Classe 1a	3,46	108,3	2,23	0,26	-6	8914,0
6R	909	11,08	155-160	4660	Classe 1a	2,53	109,4	2,23	0,26	-6	9074,1
7	899	9,50	250-255	6264	Classe 1a	1,54	105,2	3,18	0,26	-6	9062,3
7R	907	15,57	245-250	2391	Classe 1a	1,25	97,0	3,18	0,26	-3	9408,6
8	916	36,95	155-160	989	Classe 1a	0,15	111,6	4,12	0,26	0	9363,5
8R	914	33,86	165-170	801	Classe 1a	0,08	96,4	3,18	0,26	0	9312,2
9	907	20,20	255-260	1495	Classe 1a	0,19	112,8	2,23	1,02	-3	9186,3
9R	908	25,00	255-260	1215	Classe 1a	0,10	106,4	2,23	0,26	-2	9174,6
10	885	7,43	100-105	1126	Classe 1a	0,68	102,3	6,01	-	-8	9377,1
10R	900	5,63	100-105	1118	Classe 1a	0,94	111,5	6,95	-	-8	9380,7
11	882	5,35	100-105	2129	Classe 1a	0,98	106,1	5,07	0,26	-9	9344,1
11R	882	5,22	100-105	2038	Classe 1a	0,91	105,7	4,12	0,26	-9	9321,9

Os valores da Tabela A.5.3 foram calculados de acordo com os exemplos de cálculo presentes no anexo anterior e nos dados apresentados:

Tabela A.5.3 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios preliminares

Ensaio	Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
1	5:15	315	314	0	5,19						5,19
	5:14	314									
	5:13	313									
1R	4:56	296	295	0	4,88						4,88
	4:55	295									
	4:55	295									
3	15:09	909	909	0	15,03	3:16	196	195	0	20,84	17,94
	15:08	908									
	15:10	910									
3R	10:16	616	617	0	10,20						10,20
	10:18	618									

Ensaio	Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
	10:16	616									
4	17:36	1056	1056	0	17,47	3:06	186	186	0	19,81	18,64
	17:35	1055				3:05	185				
	17:38	1058				3:06	186				
4R	18:43	1123	1121	0	18,54	3:27	207	206	0	21,94	20,24
	18:40	1120				3:25	205				
	18:40	1120				3:25	205				
5	10:21	621	619	0	10,24						10,24
	10:19	619									
	10:18	618									
5R	11:19	679	679	0	11,24						11,24
	11:21	681									
	11:18	678									
6	11:16	676	676	0	11,18	2:30					11,19
	11:17	677				2:30					
	11:16	676				2:29					
6R	11:11	671	670	0	11,08	2:24					11,08
	11:09	669				2:22					
	11:10	670				2:22					
7	9:35	575	574	0	9,50						9,50
	9:34	574									
	9:34	574									
7R	15:40	940	940	0	15,55	2:26	146	146	0	15,58	15,57
	15:42	942				2:26	146				
	15:39	939				2:26	146				
8	27:41	1661	1662	0	27,49	5:47	347	346	0	36,95	36,95
	27:42	1662				5:46	346				
	27:44	1664				5:46	346				
8R	22:48	1368	1369	0	22,64	5:17	317	317	0	33,86	33,86
	22:50	1370				5:18	318				
	22:48	1368				5:17	317				
9	15:16	916	916	0	15,15	3:57	237	237	0	25,25	20,20
	15:16	916				3:57	237				
	15:15	915				3:56	236				

Ensaio	Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (seg)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
9R	24:00	1440	1439	0	23,80	3:55	235	234	0	25,00	25,00
	23:59	1439				3:54	234				
	23:58	1438				3:54	234				
10	7:30	450	449	0	7,43						7,43
	7:28	448									
	7:30	450									
10R	5:41	341	341	0	5,63						5,63
	5:41	341									
	5:40	340									
11	5:24	324	323	0	5,35						5,35
	5:23	323									
	5:23	323									
11R	5:15	315	315	0	5,22						5,22
	5:15	315									
	5:16	316									

Na Tabela A.5.4 encontram-se os resultados experimentais obtidos para o cálculo do teor de água nas amostras de biodiesel.

Tabela A.5.4 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água no biodiesel obtido nos ensaios preliminares

Ensaio	Massa de amostra (g)	Teor de água (% p/p)	Teor de água médio (mg/kg)
1	0,2398	0,1355	1344
	0,2337	0,1352	
	0,2492	0,1324	
1R	0,2434	0,1692	1674
	0,2695	0,1673	
	0,2110	0,1658	
3	0,0330	0,3303	3521
	0,0528	0,3655	
	0,0865	0,3606	
3R	0,0909	0,2222	2302
	0,1893	0,2372	
	0,1141	0,2313	
4	0,1088	0,1626	1551
	0,0772	0,1528	
	0,1000	0,1500	
4R	0,0805	0,1242	1314
	0,1173	0,1381	
	0,1159	0,1320	
5	0,0843	0,6290	6241
	0,1241	0,6236	
	0,1270	0,6196	
5R	0,1090	0,7009	6963
	0,1163	0,6921	
	0,1398	0,6959	
6	0,1314	0,6149	6016
	0,1002	0,5918	
	0,0719	0,5980	
6R	0,2151	0,4509	4660
	0,0759	0,4743	
	0,1017	0,4729	
7	0,0917	0,6368	6264
	0,0880	0,6170	
	0,1665	0,6255	
7R	0,1001	0,2377	2391
	0,1191	0,2401	
	0,1182	0,2394	
8	0,0829	0,0973	989
	0,2486	0,1017	
	0,1158	0,0976	
8R	0,1006	0,0810	801
	0,1875	0,0800	
	0,1502	0,0792	
9	0,0908	0,1519	1495
	0,1183	0,1453	
	0,16572	0,1513	
9R	0,1512	0,1223	1215
	0,0857	0,1201	
	0,1696	0,1220	
10	0,1511	0,1118	1126
	0,1869	0,1139	
	0,1515	0,1122	
10R	0,1229	0,1098	1118
	0,1747	0,1127	
	0,1275	0,1129	
11	0,0666	0,2162	2129
	0,1086	0,2145	
	0,1086	0,2081	
11R	0,1137	0,2031	2038
	0,1597	0,2053	
	0,2059	0,2030	

Na Tabela A.5.5 encontram-se os resultados experimentais obtidos para a determinação do índice de acidez nas amostras de biodiesel obtidas nos ensaios preliminares.

Tabela A.5.5 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez dos ensaios preliminares

Ensaio	C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa de amostra (g)	Volume (mL)	Índice de Acidez	Média
1	0,1038	20,1123	1,0	0,290	0,29
		20,0531	1,0	0,290	
		20,1199	1,0	0,289	
1R	0,1038	20,2672	0,6	0,172	0,19
		20,0388	0,7	0,203	
		20,0304	0,7	0,204	
3	0,1038	20,0133	6,2	1,804	1,62
		20,2007	5,4	1,557	
		20,0448	5,2	1,511	
3R	0,1038	20,0999	5,6	1,622	1,72
		20,1068	6,4	1,853	
		20,0571	5,8	1,684	
4	0,1038	20,0219	1,9	0,553	0,56
		20,0695	1,9	0,551	
		20,1777	2,0	0,577	
4R	0,1023	20,0479	1,2	0,344	0,32
		20,0389	1,1	0,315	
		20,1599	1,1	0,313	
5	0,1023	20,0505	14,6	4,179	4,16
		20,0224	14,5	4,156	
		20,0086	14,5	4,159	
5R	0,1023	20,0560	9,1	2,604	2,62
		20,0346	9,2	2,635	
		20,0487	9,2	2,634	
6	0,1023	20,3642	12,3	3,466	3,46
		20,3354	12,3	3,471	
		20,3906	12,2	3,434	
6R	0,1023	20,1601	8,8	2,505	2,53
		20,0856	8,9	2,543	
		20,0277	8,9	2,550	
7	0,098	20,1105	5,8	1,586	1,54
		20,0373	5,3	1,454	
		20,1674	5,8	1,581	
7R	0,098	20,1150	4,6	1,257	1,25
		20,0301	4,6	1,263	
		20,1761	4,5	1,226	
8	0,098	20,1066	0,6	0,164	0,15
		20,0220	0,5	0,137	
		20,0675	0,5	0,137	
8R	0,098	20,0736	0,3	0,082	0,08
		20,0863	0,3	0,082	
		20,0041	0,3	0,083	
9	0,098	20,0968	0,7	0,192	0,19
		20,0134	0,7	0,192	
		20,0703	0,7	0,192	
9R	0,098	20,1447	0,3	0,082	0,10
		20,0486	0,4	0,110	
		20,0086	0,4	0,110	
10	0,098	20,0152	2,5	0,687	0,68
		20,0157	2,5	0,687	
		20,0480	2,4	0,658	
10R	0,098	20,0621	3,5	0,959	0,94
		20,0516	3,4	0,932	

Ensaio	C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa de amostra (g)	Volume (mL)	Índice de Acidez	Média
11	0,0995	20,1192	3,4	0,929	0,98
		20,0494	3,5	0,974	
		20,0211	3,5	0,976	
		Devido a derrame acidental, impediu uma 3ª réplica			
11R	0,0995	20,0039	3,3	0,921	0,91
		20,0162	3,2	0,892	
		20,2023	3,3	0,912	

Na Tabela A.5.6 encontram-se os resultados experimentais obtidos para a determinação do índice de iodo nas amostras de biodiesel obtidas nos ensaios preliminares.

Tabela A.5.6 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo dos ensaios preliminares

Ensaio	C <sub>Tiosulfato de sódio</sub> (mol/L)	Massa (g)	Volume branco, V <sub>1</sub> (mL)	Volume, V <sub>2</sub> (mL)	Índice de iodo	Média
1	0,2	0,1765	24,368	15,918	121,5	120,7
		0,1723		16,202	120,3	
		0,1691		16,356	120,3	
1R	0,22	0,1481	24,368	17,930	110,3	111,3
		0,1456		17,956	111,8	
		0,1464		17,912	111,9	
3	0,2	0,2431	24,368	14,780	100,1	99,4
		0,2672		13,969	98,8	
		0,2173		15,856	99,4	
3R	0,2	0,2229	24,368	15,252	103,8	103,9
		0,2032		16,114	103,1	
		0,2022		16,018	104,8	
4	0,2	0,1999	24,368	15,670	110,4	111,4
		0,2009		15,472	112,4	
		0,2289		14,332	111,3	
4R	0,2	0,2213	24,368	14,204	116,6	116,3
		0,2115		14,740	115,5	
		0,2064		14,872	116,8	
5	0,2	0,1929	24,368	16,436	104,4	104,0
		0,2204		15,320	104,2	
		0,2181		15,486	103,4	
5R	0,2	0,2055	24,368	15,690	107,2	107,3
		0,2224		14,976	107,2	
		0,2313		14,578	107,4	
6	0,2	0,2177	24,368	15,010	109,1	108,3
		0,2188		15,040	108,2	
		0,1982		15,956	107,7	
6R	0,2	0,2669	24,368	12,830	109,7	109,4
		0,2063		15,474	109,4	
		0,2354		14,242	109,2	
7	0,2	0,2235	24,368	15,168	104,5	105,2
		0,2008		16,060	105,0	
		0,2025		15,904	106,1	
7R	0,2	0,2101	24,368	16,290	97,6	97,0
		0,2040		16,574	97,0	
		0,1992		16,790	96,6	
8	0,2	0,2523	24,368	13,212	112,2	111,6
		0,2173		14,746	112,4	
		0,2250		14,586	110,3	
8R	0,2	0,2203	24,368	15,951	97,0	96,4
		0,1951		16,982	96,1	
		0,2510		14,867	96,1	
9	0,2	0,2521	24,368	13,128	113,2	112,8

Ensaio	C <sub>T</sub> Tiosulfato de sódio (mol/L)	Massa (g)	Volume branco, V <sub>1</sub> (mL)	Volume, V <sub>2</sub> (mL)	Índice de lodo	Média
9R	0,2	0,2956	24,368	11,210	113,0	106,4
		0,2146		14,876	112,3	
		0,2133		15,450	106,1	
		0,1978		16,144	105,5	
10	0,2	0,2228	24,368	14,926	107,6	102,3
		0,2075		15,922	103,3	
		0,2226		15,468	101,5	
10R	0,2	0,2196	24,368	15,542	102,0	111,5
		0,2564		13,014	112,4	
		0,1948		15,804	111,6	
11	0,2	0,2615	24,368	12,978	110,5	106,1
		0,1355		18,786	104,6	
		0,1455		18,324	105,4	
11R	0,2	0,1355	24,368	18,659	106,9	105,7
		0,1481		18,190	105,9	
		0,1642		17,534	105,6	
		0,1552		17,918	105,5	

Na Tabela A.5.7 encontram-se os resultados experimentais obtidos para a determinação do teor de metais sódio e potássio nas amostras de biodiesel obtidas nos ensaios preliminares.

Tabela A.5.7 - Resultados experimentais para o cálculo do teor de íons sódio e potássio no biodiesel dos ensaios preliminares

Ensaio	Teor Na <sup>+</sup>			Teor K <sup>+</sup>			Total (ppm)
	Leitura fotômetro	Curva calibração	Na <sup>+</sup> (ppm)	Leitura fotômetro	Curva calibração	K <sup>+</sup> (ppm)	
1	6	A	7,13				7,13
1R	6	A	7,13				7,13
3	7	B	6,01				6,01
3R	7	B	6,01				6,01
4	3	B	2,23	0	C	0,26	2,49
4R	3	B	2,23	1	C	1,02	3,25
5	4	B	3,18	1	C	1,02	4,19
5R	3	B	2,23	1	C	1,02	3,25
6	3	B	2,23	0	C	0,26	2,49
6R	3	B	2,23	0	C	0,26	2,49
7	4	B	3,18	0	C	0,26	3,43
7R	4	B	3,18	0	C	0,26	3,43
8	5	B	4,12	0	C	0,26	4,38
8R	4	B	3,18	0	C	0,26	3,43
9	3	B	2,23	1	C	1,02	3,25
9R	3	B	2,23	0	C	0,26	2,49
10	7	B	6,01				6,01
10R	8	B	6,95				6,95
11	6	B	5,07	0	C	0,26	5,32
11R	5	B	4,12	0	C	0,26	4,38

Na Tabela A.5.8 encontram-se os resultados experimentais obtidos para a determinação do poder calorífico das amostras de biodiesel obtidas nos ensaios preliminares.

Tabela A.5.8 – Resultados experimentais para o cálculo do poder calorífico dos ensaios preliminares

Ensaio	Massa amostra (g)	Poder calorífico Superior (kcal/kg)	Poder calorífico Superior médio (kcal/kg)
1	0,5142	9493,6	9551,7
	0,5016	9530,3	
	0,5762	9631,1	
1R	0,5051	9417,3	9424,4
	0,5071	9467,3	
	0,5007	9388,7	
3	0,5360	9266,0	9272,2
	0,5375	9279,2	
	0,5362	9271,4	
3R	0,5289	9295,0	9312,2
	0,5232	9394,8	
	0,5225	9246,8	
4	0,5061	9367,4	9310,8
	0,5501	9251,8	
	0,5237	9313,2	
4R	0,5744	9368,9	9352,8
	0,5272	9285,8	
	0,5573	9403,8	
5	0,5282	9259,5	9277,3
	0,5926	9307,5	
	0,5956	9264,8	
5R	0,5579	9004,2	9043,5
	0,5367	8906,7	
	0,5450	9219,5	
6	0,5132	8688,4	8914,0
	0,5102	9151,3	
	0,5171	8902,4	
6R	0,5482	8921,5	9074,1
	0,5003	9187,2	
	0,5022	9115,6	
7	0,5183	9217,7	9062,3
	0,5398	9007,7	
	0,5574	8961,4	
7R	0,5467	9325,7	9408,6
	0,5350	9532,8	
	0,5792	9367,5	
8	0,5132	9352,4	9363,5
	0,5372	9431,2	
	0,5477	9306,9	
8R	0,5429	9304,5	9312,2
	0,5202	9264,7	
	0,5262	9367,5	
9	0,500	8995,0	9186,3
	0,5030	9341,4	
	0,5947	9222,6	
9R	0,5496	9030,2	9174,6
	0,5051	9146,1	
	0,5738	9347,5	
10	0,5241	9455,9	9377,1
	0,5021	9313,8	
	0,5161	9361,5	
10R	0,5239	9374,3	9380,7
	0,5048	9350,9	
	0,5233	9416,9	
11	0,500	9455,1	9344,1
	0,5255	9235,1	
	0,5122	9342,2	
11R	0,5145	9411,7	9321,9

<b>Ensaio</b>	<b>Massa amostra (g)</b>	<b>Poder calorífico Superior (kcal/kg)</b>	<b>Poder calorífico Superior médio (kcal(kg))</b>
	0,5214	9404,9	
	0,5742	9149,0	

## A.6. Ensaios do planejamento fatorial

Neste anexo é possível consultar-se todos os ensaios realizados no planejamento fatorial bem como todas as suas condições de operação e os resultados obtidos para as análises efetuadas.

Como auxiliar para a medição do volume do álcool numa razão molar 1:4 e 1:8, temos que:

Etanol

$$n_{\text{óleo}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{MM_{\text{óleo}}} = \frac{300}{923,17} = 0,325 \text{ mol}$$

$$n_{\text{álcool}} = 4 \times n_{\text{óleo}} = 4 \times 0,325 = 1,3 \text{ mol}$$

$$m_{\text{álcool}} = n_{\text{álcool}} \times MM_{\text{álcool}} = 1,3 \times 42,06 = 59,88 \text{ g}$$

$$V(1:4) = \frac{m_{\text{álcool}}}{\rho_{\text{álcool}}} = \frac{59,88}{0,789} = 75,89 \text{ mL} \approx 76 \text{ mL}$$

$$V(1:8) = 2 \times V(1:4) = 2 \times 76 = 152 \text{ mL}$$

De seguida, na Tabela A.6.1 são apresentadas as condições aplicadas em todos os ensaios:

Tabela A.6.1 - Condições de operação dos ensaios do planejamento fatorial, em que a enzima usada nos ensaios foi a Lipozyme TL IM e o co-solvente foi o hexano

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Quantidade de catalisador (g)	Razão molar óleo:álcool	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente	Quantidade de biodiesel obtido (g)	Rendimento
<b>A</b>	300,0	5,0012	1:4	35	24	10%	220,9	73,6%
<b>B</b>	302,0	5,0002	1:8	35	24	10%	292,7	96,9%
<b>C</b>	302,8	5,0023	1:4	35	24	30%	282,3	93,2%
<b>D</b>	302,3	5,0001	1:8	35	24	30%	296,6	98,1%
<b>E</b>	303,7	5,0015	1:4	35	48	10%	264,3	87,0%
<b>F</b>	300,3	5,0096	1:8	35	48	10%	294,6	98,1%
<b>G</b>	303,4	5,0086	1:4	35	48	30%	296,7	97,8%
<b>H</b>	300,4	5,0000	1:8	35	48	30%	299,8	99,8%
<b>A1</b>	300,1	5,0022	1:4	35	24	10%	218,8	72,9%
<b>B1</b>	300,1	5,0004	1:8	35	24	10%	290,4	96,8%
<b>C1</b>	302,3	5,0100	1:4	35	24	30%	283,9	93,9%
<b>D1</b>	300,8	5,0040	1:8	35	24	30%	294,7	98,0%
<b>E1</b>	304,7	5,0018	1:4	35	48	10%	262,4	86,1%
<b>F1</b>	300,1	5,0041	1:8	35	48	10%	295,2	98,4%
<b>G1</b>	301,6	5,0023	1:4	35	48	30%	295,3	97,9%
<b>H1</b>	300,1		1:8	35	48	30%	298,8	99,6%
<b>I=6</b>	Ensaio 6 dos ensaios preliminares							99,4%
<b>I1=6R</b>	Ensaio 6R dos ensaios preliminares							99,4%

A Tabela A.6.1 advém de um planejamento fatorial realizado tendo em conta o plano fatorial de  $2^3$  centrado, onde cada fator vai ser estudado em dois níveis +1 e -1. Foi considerado como ensaio ao centro aquele em que se obteve o melhor rendimento dos ensaios preliminares. Assim sendo, de seguida é apresentada a Tabela A.6.2 onde se encontra o resumo desse planejamento bem como as expressões usadas no seu preenchimento.

Tabela A.6.2 - Tratamento estatístico do planeamento fatorial e condições dos ensaios

Parâmetros		Rendimento	x=razão óleo:álcool	y=% co-solvente relativa ao álcool	z=tempo de reação (h)	xy	xz	yz	xyz
Ensaio	A	73,6%	-1	-1	-1	1	1	1	-1
	B	96,9%	1	-1	-1	-1	-1	1	1
	C	93,2%	-1	1	-1	-1	1	-1	1
	D	98,1%	1	1	-1	1	-1	-1	-1
	E	87,0%	-1	-1	1	1	-1	-1	1
	F	98,1%	1	-1	1	-1	1	-1	-1
	G	97,8%	-1	1	1	-1	-1	1	-1
	H	99,8%	1	1	1	1	1	1	1
Réplicas	A1	72,9%	-1	-1	-1	1	1	1	-1
	B1	96,8%	1	-1	-1	-1	-1	1	1
	C1	93,9%	-1	1	-1	-1	1	-1	1
	D1	98,0%	1	1	-1	1	-1	-1	-1
	E1	86,1%	-1	-1	1	1	-1	-1	1
	F1	98,4%	1	-1	1	-1	1	-1	-1
	G1	97,9%	-1	1	1	-1	-1	1	-1
	H1	99,6%	1	1	1	1	1	1	1
Centros	I=6	99,4%	0	0	0	0	0	0	0
	I1=6R	99,4%	0	0	0	0	0	0	0
	<b>Efeitos</b>		0,8308	0,6846	0,4122	-0,5786	-0,2910	-0,1754	0,1854
	<b>Coefficientes</b>	93,7%	0,0519	0,0428	0,0258	-0,0362	-0,0182	-0,0110	0,0116
	<b>Variância</b>		0,0431	0,0293	0,0106	0,0209	0,0053	0,0019	0,0021
	<b>Variância média</b>	1,11174E-05							
	<b>Variância do erro</b>	7,1263E-12							
	<b>Fi</b>		6053307817	4109940396	1490361746	2936445785	742683941	269895736	301524636
	<b>F estatístico</b>	5,3							
	<b>Análise</b>		+	+	+	+	+	+	+

$$\alpha_1 = (n-1) = (2-1) = 1$$

$$\alpha_2 = N(R-1) + (n_0-1) = 8 \times (2-1) + (1-1) = 8$$

Efeitos

$E_i$  = soma do produto (rendimento; variável)

Coefficientes do modelo

$$a^* = \frac{E_i}{n^{\circ} \text{ ensaios sem centros}}$$

Variância

$$V_i = \frac{E_i^2}{n^{\circ} \text{ ensaios sem centros}}$$

Variância média

$$\text{Variância do erro} = \frac{V_i}{\text{total de variáveis}}$$

Teste de Fisher

$$F_i = \frac{V_i}{V_{\epsilon}}$$

Tabela A.6.3 – Tratamento estatístico auxiliar

			Variância em cada ponto
-1	-1	-1	2,62307E-05
1	-1	-1	1,16717E-06
-1	1	-1	2,3357E-05
1	1	-1	1,01362E-06
-1	-1	1	4,13303E-05
1	-1	1	3,51954E-06
-1	1	1	7,13373E-07
1	1	1	2,72507E-06
0	0	0	7,1263E-12

A análise é efetuada com base na verificação da seguinte hipótese:

$$-t \text{ crítico} \leq t \text{ stat} \leq t \text{ crítico}$$

Considerando nível de probabilidade de 0,05, a hipótese é verdadeira e o ótimo foi enquadrado.

Tabela A.6.4 – Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel dos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	Teor de ésteres (%)	Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de inflamação (°C)	Teor H <sub>2</sub> O (mg/kg)	Corrosão do Cobre (3h a 50°C)	Índice Acidez (mg KOH/g)	Índice Iodo (g Iodo/100g)	Teor de Na <sup>+</sup> (mg/Kg)	Teor de K <sup>+</sup> (mg/Kg)	Temperatura limite de filtrabilidade (CFPP, °C)	Poder Calorífico Superior (cal/g)
A	69,7	915	16,19	160-165	10721	Classe 1a	*	98,4	2,72	1,78	1	9161,5
B	33,2	913	15,99	150-155	3624	Classe 1a	0,84	113,1	1,25	1,02	-2	9079,0
C	53,1	909	12,92	170-175	4538	Classe 1a	1,46	112,8	1,25	0,26	-1	9336,5
D	38,7	910	11,89	165-170	5121	Classe 1a	1,06	114,5	4,19	0,26	-3	9170,0
E	55,0	903	8,76	165-170	11780	Classe 1a	1,77	96,9	1,25	0,26	-5	9108,9
F	45,1	911	14,12	155-160	4853	Classe 1a	1,23	101,5	8,84	-	-5	9131,5
G	54,5	904	13,18	155-160	4096	Classe 1a	1,04	82,2	8,84	-	-5	9212,6
H	44,7	910	9,85	155-160	4119	Classe 1a	0,90	102,6	1,25	0,26	-4	9132,1
A1	59,8	914	17,87	150-155	16503	Classe 1a	*	116,5	2,72	0,26	-1	9014,7
B1	33,1	913	16,01	150-155	4100	Classe 1a	0,97	103,8	7,13	-	-2	9260,4
C1	52,5	905	8,25	155-160	5988	Classe 1a	1,30	103,0	9,79	-	-6	9219,8
D1	38,5	911	11,23	155-160	5015	Classe 1a	1,00	115,3	5,66	0,26	-4	9087,3
E1	52,1	904	7,91	155-160	7230	Classe 1a	1,62	101,3	2,72	1,02	-5	9243,0
F1	46,3	911	10,45	150-155	4264	Classe 1a	1,06	100,5	1,29	1,02	-5	9078,8
G1	54,4	905	11,66	155-160	6657	Classe 1a	1,16	101,1	8,84	-	-4	9212,1
H1	47,6	909	10,49	160-165	5875	Classe 1a	1,68	111,3	1,25	0,26	-4	8998,4
I	45,0	Ensaio 6 dos ensaios preliminares										
I1	44,4	Ensaio 6R dos ensaios preliminares										

\*valor impossível de determinar por biodiesel ter aspeto muito pastoso

Os dados da Tabela A.6.4 foram calculados de acordo com os exemplos de cálculo presentes no anexo A.4 e nos dados apresentados nas Tabela A.6.5 a Tabela A.6.11:

Tabela A.6.5 – Resultados experimentais do cálculo do teor de ésteres nos ensaios do planejamento fatorial

Ensaio	Massa Amostra (mg)	C <sub>padrão</sub> (mg/mL)	V <sub>padrão</sub> (mL)	A <sub>padrão</sub>	A <sub>picos</sub>	% Teor de ésteres																		
A	120,6	10,066	2,0mL	2479,829	10482,198	69,7%																		
				3589,190	19018,371																			
				2609,862	13174,485																			
B	105,0			10,066	2,0mL	1913,788	5145,883	33,2%																
						2365,076	6547,134																	
						2281,446	6238,116																	
C	121,1					10,066	2,0mL	1209,190	5045,186	53,1%														
								2099,330	8456,087															
								2576,018	10862,873															
D	103,6							10,066	2,0mL	873,384	2429,710	38,7%												
										1570,150	4717,948													
										2412,617	7190,487													
E	101,0									10,066	2,0mL	1152,061	4300,411	55,0%										
												1757,654	6327,756											
												2508,765	9508,251											
F	109,6											10,066	2,0mL	2564,758	8704,824	45,1%								
														3519,710	12214,535									
														3363,594	11765,389									
G	101,1													10,066	2,0mL	3268,429	12144,383	54,5%						
																2459,175	9177,033							
																2023,480	7625,376							
H	113,0															10,066	2,0mL	1652,064	5693,663	44,7%				
																		2511,147	8849,982					
																		3529,310	12521,718					
A1	102,5																	10,066	2,0mL	1022,353	4025,591	59,8%		
																				2290,470	9409,268			
																				2477,496	10135,888			
B1	105,1																			10,066	2,0mL	1526,110	4152,171	33,1%
																						2117,565	5919,768	
																						1639,870	4383,741	
C1	118,5	10,066	2,0mL																			1289,126	5292,495	52,5%
																						1319,585	5343,553	
																						1814,351	7475,401	
D1	99,6			10,066	2,0mL																	1459,317	4216,610	38,5%
																						2188,853	6317,043	
																						2548,126	7478,847	
E1	108,2					10,066	2,0mL															1622,662	6167,676	52,1%
																						2550,666	9715,644	
																						1902,077	7514,800	
F1	145,3							10,066	2,0mL													1957,102	8079,009	46,3%
																						2620,166	11454,347	
																						3100,866	13349,905	
G1	104,1									10,066	2,0mL											2288,422	8824,966	54,4%
																						2376,517	9068,143	
																						2031,137	7649,947	
H1	102,6											10,066	2,0mL									1514,977	4490,064	47,6%
																						2577,524	8921,684	
																						2224,094	7548,459	
I	113,0													10,066	2,0mL							2319,974	8138,737	45,0%
																						2803,377	10005,550	
																						1585,822	5537,470	
I1	121,3															10,066	2,0mL					2091,056	7688,975	44,4%
																						2184,250	7995,170	
																						2035,131	7498,961	

Tabela A.6.6 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
A	15:49	949	950	0	15,71	2:37	157	156	0	16,68	16,19
	15:50	950				2:36	156				
	15:50	950				2:36	156				
B	17:35	1055	1054	0	17,44	2:17	137	136	0	14,55	15,99
	17:34	1054				2:17	137				
	17:34	1054				2:15	135				
C	13:02	782	781	0	12,92						12,92
	13:02	782									
	13:00	780									
D	11:58	718	719	0	11,89						11,89
	11:59	719									
	11:59	719									
E	8:50	530	529	0	8,76						8,76
	8:49	529									
	8:49	529									
F	15:52	952	951	0	15,72	1:58	118	117	0	12,52	14,12
	15:50	950				1:57	117				
	15:50	950				1:57	117				
G	13:16	796	797	0	13,18						13,18
	13:17	797									
	13:17	797									
H	9:55	595	595	0	9,85	2:21					9,85
	9:56	596				2:20					
	9:55	595				2:20					
A1	19:21	1161	1161	0	19,21	2:35	155	155	0	16,54	17,87
	19:22	1162				2:35	155				
	19:21	1161				2:35	155				
B1	17:40	1060	1061	0	17,54	2:17	137	136	0	14,48	16,01
	17:41	1061				2:15	135				
	17:41	1061				2:15	135				
C1	8:19	499	499	0	8,25						8,25
	8:18	498									
	8:20	500									

Ensaio	Viscosímetro nº 100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº 200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	ϑ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
D1	11:58	718	719	0	11,89						11,23
	11:59	719									
	11:59	719									
E1	7:59	479	478	0	7,91						7,91
	7:57	477									
	7:59	479									
F1	10:32	632	632	0	10,45						10,45
	10:31	631									
	10:32	632									
G1	11:45	705	705	0	11,66						11,66
	11:44	704									
	11:45	705									
H1	10:34	634	634	0	10,49						10,49
	10:35	635									
	10:34	634									
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares										
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares										

Tabela A.6.7 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água nos ensaios do planejamento fatorial

Ensaio	Massa amostra (g)	Teor de água (% p/p)	Teor de água médio (mg/Kg)
A	0,1502	1,033	10721
	0,1308	0,9464	
	0,0312	1,237	
B	0,1772	0,3572	3624
	0,0969	0,3663	
	0,1479	0,3637	
C	0,1388	0,4510	4538
	0,0480	0,4583	
	0,1066	0,4521	
D	0,1107	0,5158	5121
	0,0944	0,5105	
	0,0945	0,5100	
E	0,1162	1,160	11780
	0,1401	1,133	
	0,1610	1,241	
F	0,1263	0,4924	4853
	0,1618	0,4845	
	0,1188	0,4789	
G	0,1622	0,4112	4096
	0,1608	0,4110	
	0,2247	0,4067	
H	0,1822	0,4099	4119
	0,1129	0,4074	
	0,1183	0,4192	
A1	0,0685	1,693	16503
	0,1447	1,644	
	0,1041	1,614	
B1	0,0116	0,3982	4100
	0,0740	0,4189	
	0,1138	0,4130	
C1	0,1278	0,5931	5988
	0,0940	0,5925	
	0,0920	0,6108	
D1	0,1325	0,5018	5015
	0,1039	0,5052	
	0,0854	0,4976	
E1	0,1421	0,7241	7230
	0,1714	0,7234	
	0,1612	0,7214	
F1	0,1986	0,4305	4264
	0,1200	0,4141	
	0,0907	0,4347	
G1	0,1603	0,6637	6657
	0,1666	0,6656	
	0,2055	0,6679	
H1	0,1478	0,5893	5875
	0,1586	0,5882	
	0,1309	0,5851	
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares		
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares		

Tabela A.6.8 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez nos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa (g)	Volume (V, mL)	Índice Acidez	Média
A					*
B	0,0995	20,1581	3,1	0,858	0,84
		20,0746	3,0	0,834	
		20,4455	3,0	0,819	
C	0,0995	20,0171	5,3	1,478	1,46
		20,0374	5,2	1,449	
		20,0216	5,2	1,450	
D	0,0995	20,2255	3,8	1,049	1,06
		20,2735	3,9	1,074	
		20,2541	3,8	1,047	
E	0,0995	20,0301	6,4	1,784	1,77
		20,0688	6,4	1,780	
		20,0588	6,3	1,753	
F	0,0995	20,0205	4,4	1,227	1,23
		20,0538	4,4	1,225	
		20,1776	4,5	1,245	
G	0,1023	20,1164	3,7	1,056	1,04
		20,0931	3,6	1,028	
		20,0894	3,6	1,028	
H	0,1023	20,1134	3,1	0,885	0,90
		20,0182	3,2	0,917	
		20,0191	3,1	0,889	
A1					*
B1	0,0995	20,0644	3,5	0,974	0,97
		20,1377	3,5	0,970	
		20,1248	3,5	0,971	
C1	0,0995	20,0379	4,8	1,337	1,30
		20,2055	4,7	1,298	
		20,5226	4,7	1,278	
D1	0,0995	20,3618	3,7	1,014	1,00
		20,5723	3,6	0,977	
		20,5596	3,7	1,005	
E1	0,0995	20,0600	5,8	1,614	1,62
		20,1121	5,9	1,638	
		20,0910	5,8	1,611	
F1	0,0995	20,1106	3,9	1,083	1,06
		20,0538	3,8	1,058	
		20,5291	3,8	1,033	
G1	0,1023	20,1104	4,1	1,170	1,16
		20,0170	4,0	1,176	
		20,0817	4,0	1,143	
H1	0,1023	20,2285	5,9	1,674	1,68
		20,1519	5,9	1,680	
		20,0785	5,8	1,686	
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares				
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares				

\*valor impossível de determinar por biodiesel ter aspeto muito pastoso

Tabela A.6.9 – Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo nos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	C Tiosulfato de sódio (mol/L)	Massa (g)	Volume branco (V <sub>1</sub> , mL)	Volume (V <sub>2</sub> , mL)	Índice Iodo	Média
A	0,2	0,1514	24,368	18,542	97,7	98,4
		0,1523		18,478	98,2	
		0,1386		18,942	99,4	
B	0,2	0,1536	24,368	17,436	114,5	113,1
		0,1710		16,778	112,7	
		0,1719		16,772	112,2	
C	0,2	0,1469	24,368	17,832	112,9	112,8
		0,1462		17,846	113,2	
		0,1402		18,166	112,3	
D	0,2	0,1374	24,368	18,250	113,0	114,5
		0,1532		17,421	115,1	
		0,1652		16,848	115,5	
E	0,2	0,1339	24,368	19,260	96,8	96,9
		0,1455		18,767	97,7	
		0,1450		18,876	96,1	
F	0,2	0,2103	24,368	15,932	101,8	101,5
		0,1980		16,526	100,5	
		0,2152		15,706	102,12	
G	0,2	0,1941	24,368	18,046	82,7	82,2
		0,2113		17,584	81,5	
		0,1948		18,038	82,5	
H	0,2	0,1992	24,368	16,370	101,9	102,6
		0,1999		16,178	104,0	
		0,2105		15,908	102,0	
A1	0,2	0,1332	24,368	18,272	116,2	116,5
		0,1455		17,676	116,7	
		0,1378		18,038	116,6	
B1	0,2	0,1562	24,368	18,274	99,0	103,8
		0,1467		18,567	100,4	
		0,1472		18,600	99,5	
C1	0,2	0,1384	24,368	18,746	103,1	103,0
		0,1422		18,578	103,3	
		0,1463		18,464	102,4	
D1	0,2	0,1407	24,368	17,954	115,7	115,3
		0,1400		17,986	115,7	
		0,1389		18,104	114,5	
E1	0,2	0,1461	24,368	18,566	100,8	101,3
		0,1416		18,724	101,2	
		0,1413		18,694	102,0	
F1	0,2	0,2026	24,368	16,392	99,9	100,5
		0,2697		13,660	100,8	
		0,2057		16,186	101,0	
G1	0,2	0,2076	24,368	16,015	102,1	101,1
		0,2151		15,878	100,2	
		0,1995		16,427	101,0	
H1	0,2	0,2113	24,368	15,046	112,0	111,3
		0,2048		15,408	111,0	
		0,2074		15,312	110,8	
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares					
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares					

Tabela A.6.10 - Resultados experimentais para o cálculo do teor de metais sódio e potássio nos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	Teor Na <sup>+</sup>			Teor K <sup>+</sup>			Total (ppm)
	Leitura fotómetro	Curva calibração	Na <sup>+</sup> (ppm)	Leitura fotómetro	Curva calibração	K <sup>+</sup> (ppm)	
A	3	A	2,72	2	C	1,78	4,50
B	2	A	1,25	1	C	1,02	2,27
C	2	A	1,25	0	C	0,26	1,51
D	4	A	4,19	0	C	0,26	4,45
E	2	A	1,25	0	C	0,26	1,51
F	10	B	8,84				8,84
G	10	B	8,84				8,84
H	2	B	1,25	0	C	0,26	1,51
A1	3	B	2,72	0	C	0,26	2,98
B1	6	B	7,13				7,13
C1	11	B	9,79				9,79
D1	5	B	5,66	0	C	0,26	5,91
E1	3	B	2,72	1	C	1,02	3,74
F1	2	B	1,29	1	C	1,02	2,30
G1	10	B	8,84				8,84
H1	2	A	1,25	0	C	0,26	1,51
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares						
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares						

Tabela A.6.11 – Resultados experimentais para o cálculo do poder calorífico nos ensaios do planeamento fatorial

Ensaio	Massa de amostra (g)	Poder calorífico Superior (kcal/kg)	Poder calorífico Superior médio (kcal/kg)
A	0,5780	9037,6	9161,5
	0,5573	9307,8	
	0,5055	9139,1	
B	0,5117	8760,6	9079,0
	0,5175	9239,3	
	0,5203	9237,1	
C	0,5198	9169,2	9336,5
	0,6107	9473,3	
	0,5094	9367,0	
D	0,5185	9192,5	9170,0
	0,5066	9132,9	
	0,5505	9184,6	
E	0,5327	9153,3	9108,9
	0,5335	9060,4	
	0,5212	9113,1	
F	0,5712	9108,0	9131,5
	0,5179	9086,4	
	0,5112	9200,2	
G	0,5187	9099,9	9212,6
	0,5591	9143,1	
	0,5249	9294,9	
H	0,5110	9080,5	9132,1
	0,5118	9151,0	
	0,5261	9164,9	
A1	0,5540	9127,6	9014,7
	0,5773	8924,1	
	0,5525	8992,3	
B1	0,5410	9199,9	9260,4
	0,5075	9280,5	
	0,5054	9300,8	
C1	0,5154	9379,1	9219,8

<b>Ensaio</b>	<b>Massa de amostra (g)</b>	<b>Poder calorífico Superior (kcal/kg)</b>	<b>Poder calorífico Superior médio (kcal/kg)</b>
	0,5105	9118,0	
	0,5191	9162,3	
D1	0,5000	9045,5	9087,3
	0,5161	9080,6	
	0,5620	9135,8	
E1	0,5226	9240,5	9243,0
	0,5147	9247,3	
	0,5444	9241,1	
F1	0,5104	9084,6	9079,8
	0,5242	9181,6	
	0,5098	8973,3	
G1	0,5134	9198,7	9212,1
	0,5277	9222,7	
	0,5194	9215,1	
H1	0,5123	9071,7	8998,4
	0,5044	8994,7	
	0,5323	8928,9	
I	Ensaio 6 dos ensaios preliminares		
I1	Ensaio 6R dos ensaios preliminares		



## A.7. Ensaios de purificação de biodiesel em coluna de enchimento

No presente anexo é possível consultar-se todos os ensaios realizados em coluna de enchimento com os dois materiais testados (Lewatit GF 202 e Eco-2Pur) bem como todas as suas condições de operação e os resultados obtidos para as análises efetuadas.

Tabela A.7.1 - Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel após passagem em coluna de enchimento

Ensaio		Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Teor de H <sub>2</sub> O (mg/kg)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Iodo (g iodo/100g)
Lewatit GF202	6*	908	10,95	3424	5,59	102,8
	6R*	911	11,49	5881	3,77	106,8
	H*	899	6,86	3284	1,00	97,9
	H1*	900	8,87	1884	3,36	106,0
Eco-2Pur	6**	916	16,20	3417	6,91	109,7
	6R**	913	16,71	3238	4,77	100,8
	H**	915	15,61	2755	1,66	111,2
	H1**	910	14,56	3683	4,78	102,6

Os dados da Tabela A.7.1 foram calculados de acordo com os exemplos de cálculo presentes no Anexo A.4 e nos dados apresentados de seguida:

Tabela A.7.2 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade dos ensaios após purificação em coluna

Ensaio	Viscosímetro nº100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)		
Lewatit GF202	6*	11:00	660	662	0	10,95	1:39					10,95
		11:02	662				1:39					
		11:05	665				1:39					
	6R*	11:35	695	695	0	11,49	1:49					11,49
		11:34	694				1:48					
		11:35	695				1:48					
	H*	6:54	414	415	0	6,86	1:09					6,86
		6:56	416				1:08					
		6:55	415				1:07					
	H1*	8:58	538	536	0	8,87	1:25					8,87
		8:55	535				1:25					
		8:56	536				1:25					
Eco-2Pur	6**	16:26	986	986	1	16,30	2:31	151	151	0	16,11	16,20
		16:27	987				2:31	151				
		16:26	986				2:31	151				
	6R**	17:48	1068	1068	2	17,63	2:28	148	148	0	15,79	16,71
		17:47	1067				2:28	148				
		17:48	1068				2:28	148				
	H**	15:43	943	943	3	15,54	2:27	147	147	0	15,68	15,61
		15:42	942				2:27	147				
		15:43	943				2:27	147				
	H1**	14:44	884	884	4	14,56	2:16					14,56
		14:44	884				2:16					
		14:44	884				2:16					

Tabela A.7.3 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água dos ensaios após adsorção em coluna

Ensaio		Massa amostra (g)	Teor de água (% p/p)	Teor de água médio (mg/kg)
Lewatit GF202	6*	0,1386	0,3448	3424
		0,1834	0,3429	
		0,1965	0,3394	
	6R*	0,1137	0,5879	5881
		0,1869	0,5880	
		0,1237	0,5885	
	H*	0,0995	0,3326	3284
		0,1694	0,3282	
		0,1411	0,3245	
	H1*	0,0726	0,1887	188
		0,1811	0,1855	
		0,1042	0,1909	
Eco-2Pur	6**	0,0770	0,3422	3417
		0,0907	0,3412	
		0,0902	0,3418	
	6R**	0,0964	0,3245	3238
		0,1482	0,3228	
		0,1124	0,3242	
	H**	0,1523	0,2784	2755
		0,1408	0,2732	
		0,1275	0,2750	
	H1**	0,1560	0,3678	3683
		0,1271	0,3688	
		0,1286	0,3683	

Tabela A.7.4- Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez dos ensaios após adsorção em coluna

Ensaio		C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa (g)	Volume (V, mL)	Índice de Acidez	Média
Lewatit GF202	6*	0,0935	20,0143	21,3	5,582	5,59
			20,0462	21,4	5,600	
	6R*	0,0935	20,0184	14,5	3,800	3,77
			20,0294	14,3	3,745	
	H*	0,0935	20,0031	3,8	0,997	1,00
			20,0328	3,8	0,995	
	H1*	0,0935	20,0438	12,9	3,376	3,36
			20,0628	12,8	3,347	
Eco-2Pur	6**	0,0935	20,0178	26,3	6,892	6,91
			20,0008	26,4	6,924	
	6R**	0,0935	20,0877	18,2	4,752	4,77
			20,0223	18,3	4,794	
	H**	0,0935	20,0657	6,3	1,647	1,66
			20,1183	6,4	1,669	
	H1**	0,0935	20,0356	18,3	4,791	4,78
			20,0127	18,2	4,770	

Tabela A.7.5 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo dos ensaios após adsorção em coluna

Resina	Ensaio	C Tiosulfato de sódio (mol/L)	Massa (g)	Volume branco (V <sub>1</sub> ,mL)	Volume (V <sub>2</sub> ,mL)	Índice de iodo	Média
Lewatit GF202	6*	0,0985	0,1997	49,089	32,840	101,7	102,8
			0,1850		33,868	102,8	
			0,1861		33,608	104,0	
	6R*	0,0985	0,1964	49,08	32,352	106,5	106,8
			0,1923		32,540	107,6	
			0,2087		31,350	106,2	
	H*	0,0952	0,1789	48,956	34,944	94,6	97,9
			0,1876		33,765	97,8	
			0,1944		32,678	101,2	
	H1*	0,0952	0,2047	48,956	31,692	101,9	106,0
			0,1849		32,602	106,9	
			0,1866		32,076	109,3	
Eco-2Pur	6**	0,0952	0,2009	48,956	30,674	110,0	109,7
			0,2010		30,364	111,7	
			0,1813		32,822	107,5	
	6R**	0,0952	0,1760	48,956	34,674	98,0	100,8
			0,1747		34,512	99,9	
			0,1935		32,220	104,5	
	H**	0,0952	0,2067	48,956	30,002	110,8	111,2
			0,1936		31,172	111,0	
			0,1750		32,740	111,9	
	H1**	0,0952	0,2143	48,956	30,622	103,4	102,6
			0,1831		33,706	100,6	
			0,1788		33,596	103,8	

## A.8. Ensaios com glicerina pura

No presente anexo é possível consultar-se todos ensaios realizados, cujo biodiesel foi submetido a limpeza com glicerina pura, bem como todas as condições de operação e os resultados obtidos para as análises efetuadas.

Tabela A.8.1 - Condições de operação dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	Quantidade de óleo (g)	Álcool	Catalisador	Quantidade de catalisador (g)	Razão molar óleo:álcool	Temperatura (°C)	Tempo de reação (h)	Co-solvente	Quantidade de biodiesel produzido (g)	Rendimento
12	301,0	Etanol absoluto	enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0246	1:6	35	36	20% 2: hexanol	282,6	93,9%
12R	301,4	Etanol absoluto	enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0535	1:6	35	36	20% 2: hexanol	282,4	93,7%
13	302,5	Etanol absoluto	enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0160	1:6	35	36	20% 2: hexanol	290,4	96,0%
13R	299,9	Etanol absoluto	enzima 2: Lipozyme RM IM	5,0431	1:6	35	36	20% 2: hexanol	289,8	96,6%

Tabela A.8.2 - Resultados experimentais das análises efetuadas ao biodiesel submetido a limpeza com glicerina pura

Ensaio	Densidade a 15 °C (kg/m <sup>3</sup> )	Viscosidade a 40 °C (mm <sup>2</sup> /s)	Ponto de inflamação (°C)	Teor H <sub>2</sub> O (mg/kg)	Corrosão ao Cobre (3h a 50 °C)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Índice de Iodo (g iodo/100g)	Teor de Na <sup>+</sup> (mg/kg)	Teor de K <sup>+</sup> (mg/kg)	Temperatura limite de filtrabilidade (CFPP, °C)	Poder Calorífico Superior (kcal/kg)
12	913	21,84	255-260	1265	Classe 1a	0,25	116,4	2,72	1,02	1°C	9044,0675
12R	914	22,16	255-260	1733	Classe 1a	0,17	117,1	2,72	1,02	2°C	9167,2402
13	912	19,88	255-260	1476	Classe 1a	0,40	117,3	2,72	1,02	1°C	9069,8037
13R	913	20,02	255-260	1648	Classe 1a	0,36	111,0	2,72	0,26	0°C	9063,7989

Os dados da Tabela A.8.2 foram calculados de acordo com os exemplos de cálculo presentes no anexo A.4 e os dados apresentados de seguida:

Tabela A.8.3 - Resultados experimentais para cálculo da viscosidade nos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	Viscosímetro nº100 (K=0,01654)					Viscosímetro nº200 (K=0,10670)					Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)
	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	t (min)	t (seg)	t=Tempo passagem (s)	θ (obtido diretamente ou por interpolação da tabela)	Viscosidade (mm <sup>2</sup> /s)	
12	21:47	1307	1306	0	21,60	3:26	206	205	0	21,84	21,84
	21:45	1305				3:24	204				
	21:45	1305				3:24	204				
12R	23:14	1394	1394	0	23,06	3:28	208	208	0	22,16	22,16
	23:13	1393				3:27	207				
	23:15	1395				3:28	208				
13	20:31	1231	1230	0	20,35	3:07	187	186	0	19,88	19,88
	20:29	1229				3:06	186				
	20:31	1231				3:06	186				
13R	20:26	1226	1227	0	20,29	3:07	187	188	0	20,02	20,02
	20:26	1226				3:08	188				
	20:28	1228				3:08	188				

Tabela A.8.4 - Resultados experimentais para cálculo do teor de água nos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	Massa amostra (g)	Teor de água (% p/p)	Teor de água médio (mg/kg)
12	0,2546	0,1256	1265
	0,0562	0,1273	
	0,0356	0,1266	
12R	0,1410	0,1744	1733
	0,0824	0,1735	
	0,1995	0,1719	
13	0,1239	0,1493	1476
	0,1166	0,1483	
	0,0629	0,1451	
13R	0,0427	0,1669	1648
	0,0692	0,1661	
	0,1276	0,1614	

Tabela A.8.5 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de acidez no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	C <sub>KOH</sub> (mol/L)	Massa	Volume (V, mL)	Índice Acidez	Média
12	0,0935	20,0031	1,0	0,262	0,25
		20,0239	0,9	0,236	
		20,1191	1,0	0,261	
12R	0,0935	20,3861	0,6	0,154	0,17
		20,2294	0,7	0,182	
		20,0033	0,7	0,184	
13	0,0935	20,0338	1,5	0,393	0,40
		20,0692	1,6	0,418	
		20,1069	1,5	0,391	
13R	0,0935	20,0288	1,4	0,367	0,36
		20,0151	1,4	0,367	
		20,1057	1,3	0,339	

Tabela A.8.6 - Resultados experimentais para o cálculo do índice de iodo no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	C <sub>Tiosulfato de sódio</sub> (mol/L)	Massa (g)	Volume branco (V <sub>1</sub> , mL)	Volume (V <sub>2</sub> , mL)	Índice Iodo	Média
12	0,0985	0,1584	49,089	34,478	115,3	116,4
		0,1962		31,258	113,6	
		0,1922		30,576	120,4	
12R	0,0985	0,1368	49,089	35,748	121,9	117,1
		0,1467		35,824	113,0	
		0,1566		34,516	116,3	
13	0,0985	0,1573	49,089	34,442	116,4	117,3
		0,2294		27,926	115,3	
		0,1859		31,224	120,1	
13R	0,0985	0,1723	49,089	34,202	108,0	111,0
		0,1463		35,820	113,4	
		0,1539		35,354	111,6	

Tabela A.8.7 - Resultados experimentais do teor de metais sódio e potássio no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

Ensaio	Teor Na <sup>+</sup>			Teor K <sup>+</sup>			Total (ppm)
	Leitura fotômetro	Curva calibração	Na <sup>+</sup> (ppm)	Leitura fotômetro	Curva calibração	K <sup>+</sup> (ppm)	
12	3	2	2,72	1	4	1,02	3,74
12R	3	2	2,72	1	4	1,02	3,74
13	3	2	2,72	1	4	1,02	3,74
13R	3	2	2,72	0	4	0,26	2,98

Tabela A.8.8 – Resultados experimentais do poder calorífico no biodiesel dos ensaios submetidos a limpeza com glicerina pura

<b>Ensaio</b>	<b>Massa de amostra (g)</b>	<b>Poder calorífico Superior (kcal/kg)</b>	<b>Poder calorífico Superior médio (kcal/kg)</b>
12	0,5287	8771,9	9044,1
	0,5077	9390,4	
	0,5009	8969,9	
12R	0,5182	9143,4	9167,2
	0,5159	9148,0	
	0,5259	9210,4	
13	0,5271	9220,5	9069,8
	0,5226	9066,1	
	0,5224	8922,8	
13R	0,5084	9006,4	9063,8
	0,5526	9101,7	
	0,5028	9083,3	

## A.9. Curvas de calibração

Para a análise do teor de metais sódio e potássio foi usado um fotômetro de chama, para o qual foi necessário obter previamente as curvas de calibração correspondentes aos metais a analisar ( $\text{Na}^+$  e  $\text{K}^+$ ). Assim sendo, apresentam-se na Tabela A.9.1 os dados necessários para a obtenção dessas mesmas curvas de calibração.

Tabela A.9.1 - Valores obtidos para a determinação das curvas de calibração do fotômetro de chama

Curva calibração	Padrões	Leitura aparelho
A ( $\text{Na}^+$ )	0	1
	5	5
	10	8
	20	14
	30	22
B ( $\text{Na}^+$ )	0	1
	5	6
	10	11
	20	21
	30	33
C ( $\text{K}^+$ )	0	0
	1	1
	2	2
	5	6
	10	13

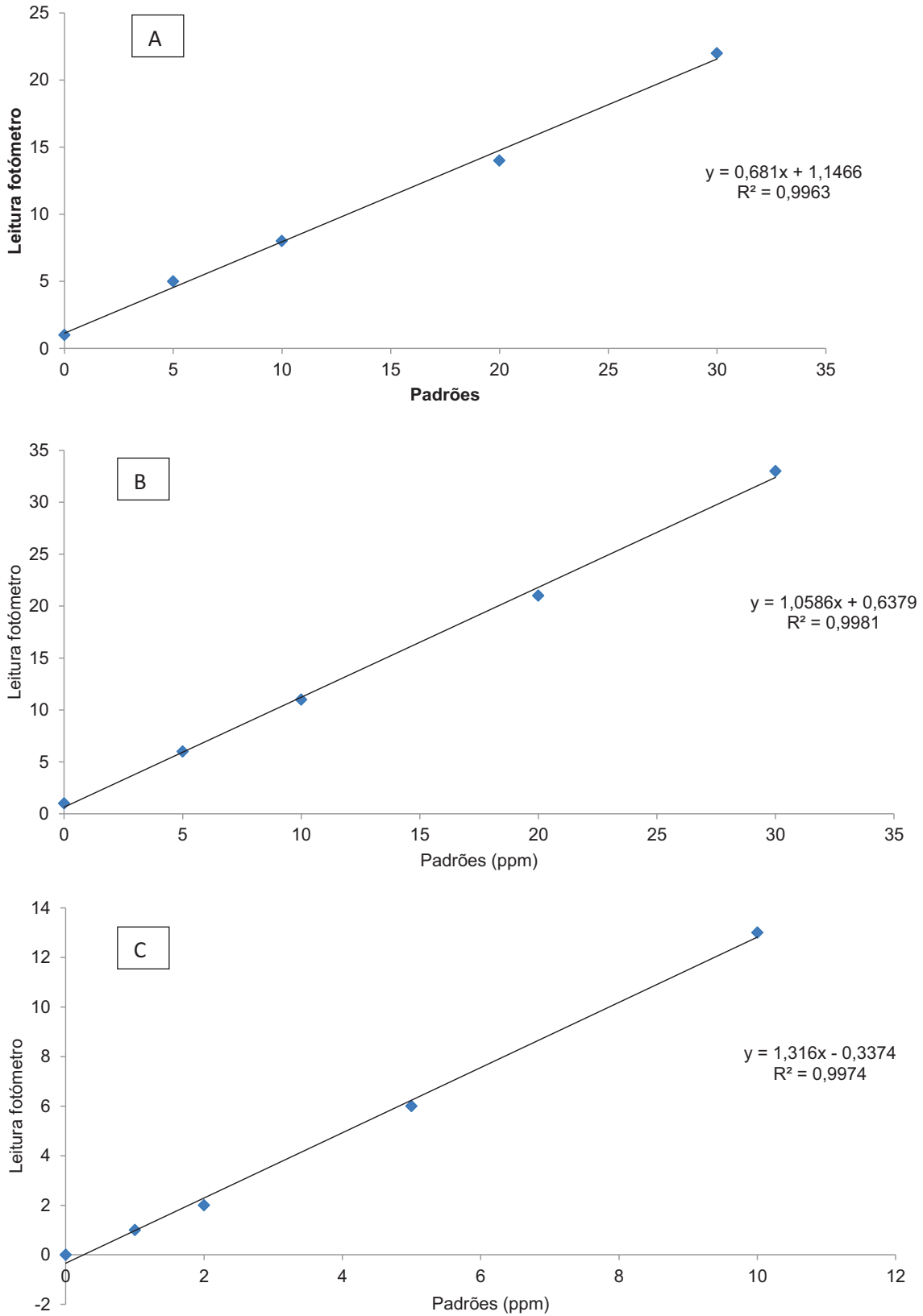
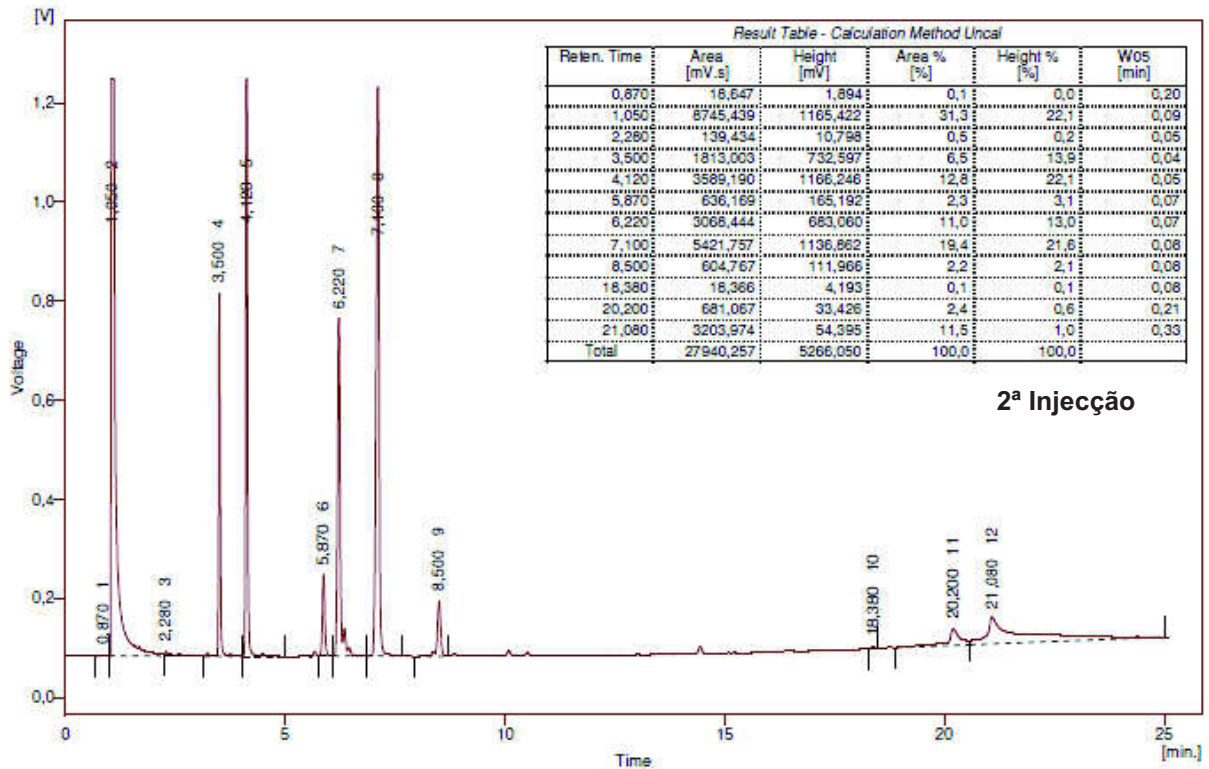
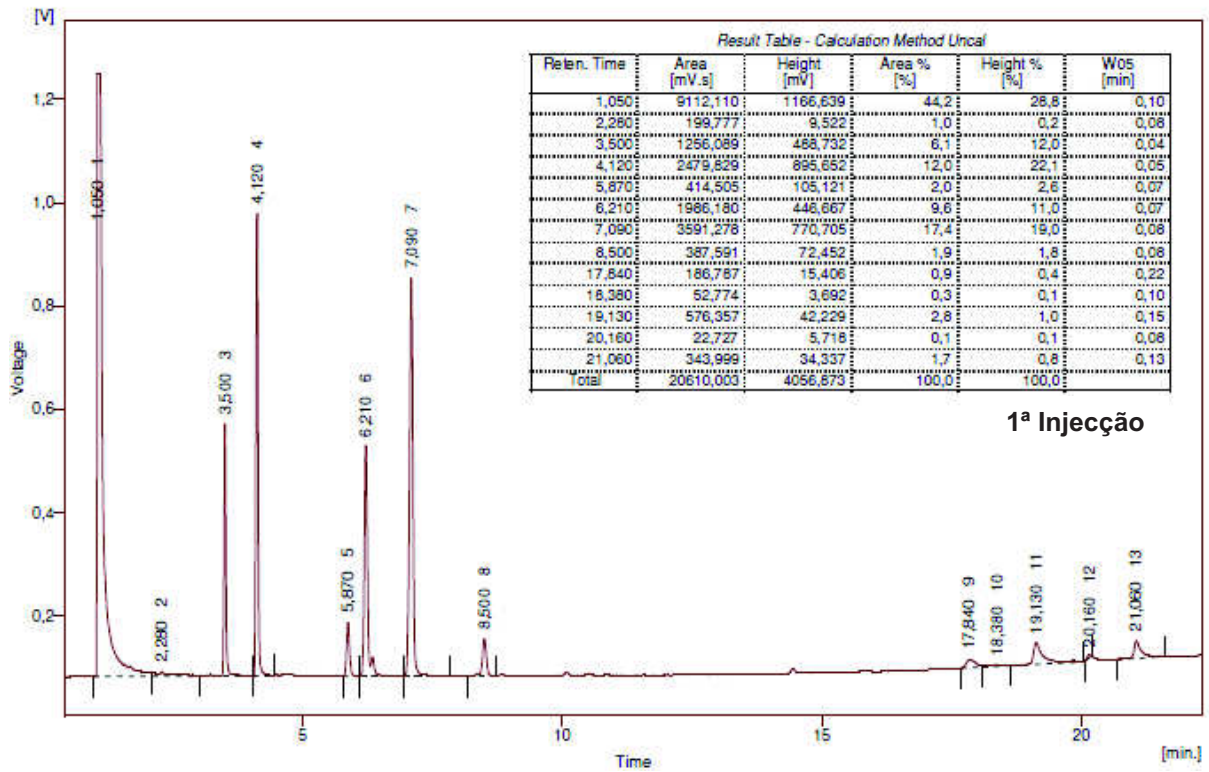
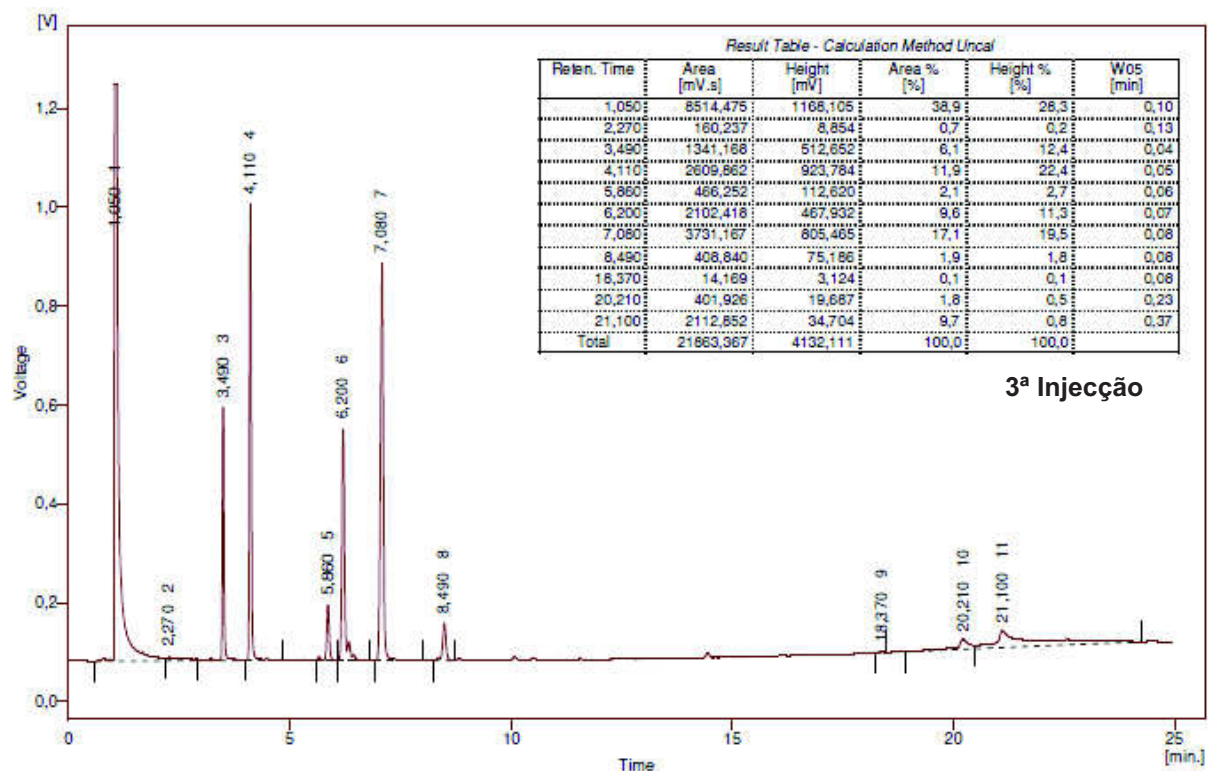


Figura A.9.1 – Curvas de calibração obtidas no fotômetro de chama

### A.10. Cromatogramas obtidos por Cromatografia Gasosa

Do presente anexo consta, a foro exemplificativo, os cromatogramas das três injeções referentes ao ensaio no qual se obteve melhor teor de esteres (ensaio A).





Na Tabela A.10.1 são apresentados os tempos de retenção tipo para os picos de esteres representados nos cromatogramas.

Tabela A.10.1 – Tempos de retenção dos ésteres

Éster	Tempo de retenção
C14:0	2,200
C16:0	3,340
C18:0	5,500
C18:1	5,890
C18:2	6,700
C18:3	8,040
C20:0	9,620
C22:0	14,060
C24:0	17,810
C24:1	18,400