

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea

Paulo Jorge Oliveira Ferreira

Novembro 2009

Orientador: Dr^a Paula Cristina Silva

Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea

Paulo Jorge Oliveira Ferreira

Dissertação apresentada como requisito parcial para a
obtenção do título de Mestre pelo Curso de
Engenharia Química, Ramo Optimização
Energética na Indústria Química

Agradecimentos

Quero agradecer a todas as pessoas que directa ou indirectamente contribuíram para a realização deste trabalho, já que sem estas a conclusão deste não teria sido possível.

Acima de tudo, agradeço à minha orientadora da Tese de Mestrado, a Dr.^a Paula Cristina Silva, por toda a orientação, ajuda, disponibilidade, assim como todas as críticas, sugestões e correcções feitas, mas agradeço sobretudo toda a compreensão que sempre demonstrou para comigo e com a realização do trabalho ao longo da sua execução.

Agradeço também à Helena, minha colega de curso, minha namorada e sobretudo minha companheira no decorrer não só deste trabalho, mas também da minha vida e que sempre me apoiou nos momentos difíceis no decorrer desta Tese de Mestrado.

A todos, os meus humildes e sinceros agradecimentos.

Resumo

O principal objectivo deste trabalho foi a Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea. Após um estudo prévio sobre possíveis catalisadores, o catalisador escolhido foi a Zircónia Sulfatada, um sólido super-ácido. O catalisador foi sintetizado através de uma via alternativa sem solventes e precipitação, a partir de uma mistura de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$ com uma razão molar 1:6. Os sais foram homogeneizados durante 20 minutos num almofariz. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 horas e, em seguida, calcinada a 600 °C por 5 horas.

Foi avaliado o rendimento em FAMES das amostras de Biodiesel obtidas em função do tempo de reacção, da percentagem de massa de catalisador em relação ao Óleo Alimentar Usado (OAU) e em função da razão molar OAU/Metanol. O OAU utilizado tinha sido anteriormente empregado em estudos de comportamentos de hidráulica, sendo um óleo de milho transgénico.

No decorrer do trabalho foi também feita uma produção de Biodiesel por Catálise Homogénea, onde foi utilizado como catalisador Hidróxido de Sódio, produção esta que foi feita sobretudo com o intuito de base de comparação entre os dois tipos de Catálise escolhidas.

Para além da produção em si do Biodiesel, as amostras de Biodiesel foram analisadas tendo em vista a caracterização das suas várias propriedades finais para uma melhor estudo e comparação com os parâmetros exigidos pela Norma EN14214. A determinação de percentagem de FAMES foi feita através de Cromatografia gasosa.

Com a execução deste trabalho, conclui-se que a reacção de transesterificação, que dá origem ao Biodiesel, está dependente de alguns factores. Chegou-se à conclusão que à medida que a massa de catalisador e razão molar Metanol: OAU aumenta, o rendimento em FAMES também aumenta.

Após a análise dos resultados obtidos, chega-se à conclusão que para a Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea, utilizando como catalisador a Zircónia-Sulfatada, a reacção de transesterificação deve ser efectuada a 120° C, durante um tempo de reacção de 2 horas, utilizando uma razão molar OAU/Metanol de 1:20 e percentagem de catalisador em relação amassa de OAU de 5 por cento.

Palavras-Chave – Biodiesel, Catálise Heterogénea, Óleo Alimentar Usado, Zircónia Sulfatada

Abstract

The main objective of this study was the Production of Biodiesel through Heterogeneous Catalysis. After a preliminary study on possible catalysts, the chosen catalyst was Sulfated Zirconia, a super-acid solid. The catalyst was synthesized through an alternative route without any solvent and precipitation, from a mixture of $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ and $(NH_4)_2SO_4$ (molar ratio 1:6).

The salts were homogenized for 20 minutes in a mortar. The mixture was allowed to stand at room temperature for 18 hours and then calcined at $600^\circ C$ for 5 hours.

The Biodiesel samples were evaluated in FAMES yield according to the operating temperature, percentage of catalyst related to the oil and the oil-alcohol molar ratio. The oil was previously used in hydraulic behavior studies, where the oil is obtained from transgenic corn.

During this work, it was also made a Biodiesel production by Homogeneous Catalysis, where the chosen catalyst was Sodium Hydroxide, this production was made especially for the purpose of comparability between the two types of chosen Catalysis.

Beside the production itself of Biodiesel, Biodiesel samples were analyzed in order to characterize its various final properties in order to have a better study and comparison with the parameters required by Standard EN14214. The determination of the percentage of FAMES was done by gas chromatography.

With the execution of this work, it appears that the transesterification reaction, giving rise to Biodiesel, is dependent on a few factors. The achieved conclusion is that when the mass of catalyst and molar ratio Methanol:Oil increases, the yield FAMES also increases.

After the final results analysis, the conclusion is that for the Biodiesel Production by Heterogeneous Catalysis, using as a catalyst to Sulfated Zirconia, the transesterification reaction should be conducted at $120^\circ C$ for a reaction time of 2 hours, using a molar ratio OAU / Methanol of 1:20 and a 5 per cent catalyst related to the OAU.

Key-Words – Biodiesel, Heterogeneous Catalysis, Waste Cookinh Oil, Sulfated Zirconia

Índice

1	Introdução	1
2	Biodiesel	2
2.1	O que é o Biodiesel.....	2
2.2	Mistura de Biodiesel.....	3
2.3	Vantagens do Biodiesel	4
2.4	Desvantagens do Biodiesel.....	5
2.5	Os maiores produtores mundiais de Biodiesel	6
2.6	Biodiesel – Situação em Portugal	7
3	Matérias-primas para a produção de Biodiesel.....	9
3.1	Óleos e Gorduras.....	9
3.1.1	Classificação dos óleos.....	10
3.2	Óleos Alimentares Usados - OAU's em Portugal	11
3.2.1	Enquadramento Legal e Normativo	12
3.3	Possível Solução de Valorização de OAU's – Produção de Biodiesel.....	13
3.4	Poluição Atmosférica derivada do uso de OAU's	13
3.5	Considerações Económicas.....	14
4	Processos Tecnológicos.....	15
4.1	Reacção de Esterificação	15
4.2	Reacção de Transesterificação.....	15
4.3	Síntese de Biodiesel	16
4.3.1	Álcoois Primários	17
4.4	Variáveis que afectam a produção de Biodiesel.....	18
4.4.1	Tipo de catalisador e concentração.....	18
4.4.2	Efeito da temperatura e agitação	18
4.4.3	Acidez e Humidade	19
4.4.4	Razão molar álcool/óleo.....	19
5	Processo Industrial de Produção de Biodiesel.....	20
5.1	Preparação da Matéria-Prima	20
5.2	Reacção de Transesterificação.....	20
5.3	Processo de produção de Biodiesel.....	21
5.3.1	Recuperação do Álcool dos Ésteres.....	22
5.3.2	Desidratação do Álcool	22

5.3.3	Recuperação do Álcool da Glicerina	22
5.3.4	Purificação dos Ésteres.....	22
5.3.5	Destilação da Glicerina	22
5.4	Glicerina – Subproduto do Biodiesel	23
6	Catalisadores – Homogéneos vs Heterogéneos.....	24
6.1	Desenvolvimento de Novos Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel.....	26
6.2	Escolha do Catalisador Heterogéneo.....	27
6.3	Zircónia Sulfatada.....	29
7	Parte Experimental.....	31
7.1	Reagentes	31
7.2	Preparação do catalisador Zircónia Sulfatada.....	31
7.3	Caracterização do Catalisador	32
7.3.1	Procedimento experimental para a Determinação da Acidez do Catalisador...32	
7.3.2	Procedimento experimental para determinação do Número de Iodo	32
7.4	Produção de Biodiesel	33
7.4.1	Caracterização do Óleo Alimentar Utilizado	33
7.4.2	Procedimento Experimental para Produção Laboratorial de Biodiesel por Catálise Homogénea.....	33
7.4.3	Transesterificação do OAU catalisado pela Zircónia Sulfatada	34
7.4.4	Procedimento Experimental para a Produção Laboratorial de Biodiesel por Catálise Heterogénea.....	35
7.5	Procedimentos Experimentais para a Caracterização do Biodiesel e OAU	36
7.5.1	Determinação da Densidade Relativa pelo Método do Picnómetro	36
7.5.2	Determinação do Índice de Iodo. Método de Wijs - EN 14111:2003.....	36
7.5.3	Determinação do Índice de Acidez – EN 14104:2003	37
7.5.4	Determinação do Teor em Água pelo Método de Karl-Fisher – EN 14104:2003 37	
7.5.5	Determinação da Viscosidade Cinemática pelo Viscosímetro de Cannon-Fenske – EN 14104:2003.....	38
7.5.6	Procedimento para a Determinação do Teor de Ésteres Metílicos por Cromatografia Gasosa	38
8	Resultados e Discussão.....	39

8.1	Caracterização do Óleo Alimentar Usado (OAU)	39
8.2	Caracterização do Catalisador – Zircónia Sulfatada.....	40
8.2.1	Determinação da Acidez do Catalisador – Zircónia Sulfatada	40
8.2.2	Determinação do Número de Iodo do Catalisador – Zircónia Sulfatada	41
8.3	Observações aquando das produções de Biodiesel.....	42
8.4	Caracterização das amostras de Biodiesel obtido.....	43
8.4.1	Determinação do Teor em FAMES nas Amostras de Biodiesel.....	43
8.4.1.1	Catálise Heterogénea.....	43
8.4.1.2	Catálise Homogénea	46
8.4.2	Determinação da Densidade Relativa	47
8.4.2.1	Resultados para a Densidade Relativa em Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea	47
8.4.3	Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C.....	49
8.4.3.1	Resultados para a Viscosidade Cinemática a 40 °C em Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea	49
8.4.4	Determinação do Índice de Iodo.....	51
8.4.4.1	Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea	51
8.4.5	Determinação do Índice de Acidez.....	53
8.4.5.1	Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea	53
8.4.6	Determinação do Teor em Água	55
8.4.6.1	Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea	55
9	Conclusões e Sugestão para Trabalho Futuro	57
10	Bibliografia.....	60
11	Anexos	63
11.1	Determinação do Teor em FAMES nas Amostras de Biodiesel.....	64
11.2	Condições associadas para a obtenção dos cromatogramas.....	65
11.3	Cromatogramas obtidos na análise das amostras de Biodiesel	66
11.3.1	Catálise Homogénea.....	66
11.3.2	Catálise Heterogénea.....	67
11.3.2.1	Ensaio nº 1	67
11.3.2.2	Ensaio nº 2	68
11.3.2.3	Ensaio nº 3	69
11.3.2.4	Ensaio nº 4	70
11.3.2.5	Ensaio nº 5	71
11.3.2.6	Ensaio nº 6	72
11.3.2.7	Ensaio nº 7	73

11.3.2.8	Ensaio nº 8	74
11.3.2.9	Ensaio nº 9	75
11.4	Características do Biodiesel para aplicação em motores a Diesel – EN14214:20076	
11.5	Exemplos de Cálculo	77
11.5.1	Cálculo das Quantidades de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$ necessários para a preparação do catalisador Zircónia Sulfatada.....	77
11.5.2	Determinação da Densidade Relativa para o Ensaio nº 10 – Catálise Homogénea.....	78
11.5.3	Determinação da Viscosidade Cinemática para o Ensaio nº 2	78
11.5.4	Determinação do Índice de Acidez para o Ensaio nº 2.....	79
11.5.5	Determinação do Índice de lodo para o ensaio nº 2	80
11.5.6	Determinação da Acidez do catalisador Zircónia Sulfatada	81

Índice de Figuras

Figura 2.1 - Ciclo do Carbono.....	5
Figura 2.2 - Exemplo de desflorestação	5
Figura 2.3 – Produção de Biodiesel na UE no período 1992-2004, em toneladas ^[10]	8
Figura 3.1 - Hidrólise de um triglicerídeo ^[7]	9
Figura 3.2 - Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido gordo (2) e glicerol (3).....	9
Figura 4.1 – Reacção de Esterificação	15
Figura 4.2 - Transesterificação de um triglicerídeo	15
Figura 4.3 - Efeito da transesterificação nos óleos vegetais ^[15]	16
Figura 5.1 - Fluxograma do processo de produção de Biodiesel	21
Figura 6.1 - Reacções secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos gordos livres..	24
Figura 6.2 - Representação estrutural da Zircónia sulfatada	29
Figura 7.1 - Parr 5100 Low Pressure Reactor	34
Figura 7.2 – Controlador do Reactor.....	34
Figura 8.1 – Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função dos tempos de reacção de 1, 2 e 3 horas, com razão molar Óleo:Metanol de 1:20 e temperatura de reacção de 120 °C.....	43
Figura 8.2 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da percentagem mássica de Catalisador – 2.5, 5 e 7.5%, para uma razão molar Óleo:Metanol de 1:20 e temperatura de reacção de 120 °C.....	44
Figura 8.3 – Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da Razão Molar Óleo:Metanol – 1:10, 1:20 e 1:40, com tempo de reacção de 2 horas e temperatura de reacção de 120 °C.....	45
Figura 8.4 – Densidades a 15 °C das amostras de Biodiesel	48
Figura 8.5 - Viscosidade cinemática a 40° C das amostras de Biodiesel obtidas.....	50
Figura 8.6 – Índice de lodo das amostras de Biodiesel obtidas	52
Figura 8.7 – Teor em Água nas amostras de Biodiesel	56

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Produção instalada e a instalar em Portugal de Biodiesel ^[10]	7
Tabela 6.1 - Catalisadores heterogéneos utilizados, condições experimentais e respectivos resultados reportados em literatura, para a produção de Biodiesel ^[25]	26
Tabela 8.1 – Parâmetros obtidos na caracterização do Óleo Alimentar Usado	39
Tabela 8.2 - Determinação da Acidez nos vários lotes de catalisador produzidos	40
Tabela 8.3 - Determinação do Número de lodo nos vários lotes de catalisador produzidos	41
Tabela 8.4 - Resumo de algumas observações das produções de Biodiesel	42
Tabela 8.5 - % de FAMES na amostra de Biodiesel produzida por catálise homogénea	46
Tabela 8.6 - Densidade Relativa determinada pelo Método do Picnómetro nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção.....	47
Tabela 8.7- Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção.....	49
Tabela 8.8 -Determinação do Índice de lodo nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção	51
Tabela 8.9 -Determinação do Índice de Acidez nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção	53
Tabela 8.10 - Determinação do Teor em Água nas amostras de Biodiesel em função das condições de reacção	55
Tabela 11.1 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função do tempo de reacção	64
Tabela 11.2- Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da percentagem mássica de Catalisador	64
Tabela 11.3 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da Razão Molar Óleo:Metanol.....	64

Listas de abreviaturas, siglas e símbolos

Símbolo, Abreviatura	Significado	Unidade
% m/m	Percentagem Massa/Massa	% m/m
ASTM	American Society for Testing and Materials	---
B100	100% Biodiesel	---
B2	Mistura de 2% de Biodiesel e 98% de diesel	---
B5	Mistura com 5% de Biodiesel e o resto de diesel de petróleo	---
C	Concentração	mol/L
CE	Directiva da Comunidade Europeia (União Europeia)	---
CIEC	Código dos Impostos Especiais de Consumo	---
d	Densidade	---
EN	Norma Nacional	---
FAMES	Ésteres metílicos de ácidos gordos	---
Fe	Ferro	---
FIOVDE	Federação das Indústrias de Óleos Vegetais, Derivados e Equiparados	---
g	Unidade Internacional de massa - Grama	g
kg	Unidade Internacional de Massa	kg
<i>M</i>	<i>Massa molar da substância</i>	mol/g
m	Massa	---
M	Concentração expressa em Molaridade	mol/L
mg	Unidade de massa - miligramas	mg
mL	Unidade de volume - mililitros	ml
N	Unidade de Concentração - Normalidade	N
n	Número de moles da substância	mol
NOX	Óxidos de Azoto	---
OAU	Óleo Alimentar Usado	---
SOx	Óxidos de Enxofre	---

STCP	Serviço de Transportes Colectivos do Porto	
STO	Óxido de estanho sulfatado	---
SZA	Zircónia Sulfatada sobre Alumina	---
t	Tempo em segundos	s
T	Temperatura	---
TEP	Tonelada equivalente de Petróleo	---
TON	Tonelada Métrica	t
UE	União Europeia	---
WZA	Zircónia Alumina com Tungsténio	---
µm	Unidade de comprimento - micrómetro	µm
<i>ϑ</i>	Factor de correcção	---

1 Introdução

A sustentabilidade energética é uma preocupação cada vez mais importante a nível mundial, dada a limitação das reservas de combustíveis fósseis, o aumento acentuado do preço do petróleo devido à actual conjuntura político-económica e o crescente consumo energético global. Aliadas a estes factores aparecem também as questões ambientais, nomeadamente a emissão dos gases responsáveis pelo efeito de estufa, cuja redução gradual foi assumida pela Comunidade Internacional com a assinatura do Protocolo de Quioto e será mantida no futuro tratado de Copenhaga.

O Biodiesel é o biocombustível mais utilizado como alternativa aos combustíveis fósseis, devido ao seu bom desempenho energético e funcional, mas também ambiental. Neste contexto, assume particular interesse a pesquisa e desenvolvimento de tecnologias alternativas aos processos de produção convencionais, que conduzam à diminuição do custo final do Biodiesel, tornando mais apelativa a sua utilização. Entre as soluções mais estudadas encontra-se a substituição dos catalisadores homogéneos actualmente usados, por catalisadores heterogéneos, que permitam a implementação de processos contínuos com reutilização de catalisadores, a eliminação de etapas processuais de neutralização e lavagem e a obtenção de produtos de maior qualidade (Biodiesel e glicerol).

Este projecto pretende avaliar a possibilidade de utilizar catalisadores heterogéneos para a produção de Biodiesel a partir de óleos usados.

2 Biodiesel

A primeira menção a respeito da utilização de óleos vegetais em motores diesel foi feita pelo próprio *Rudolf Diesel*, antes de 1900. No entanto a utilização directa de óleos vegetais ou da mistura óleo diesel / óleo vegetal nos motores Diesel naquela altura possuía o inconveniente da queima incompleta e formação de depósitos no motor, assim como o inconveniente do mau cheiro devido à formação de acroleína ($\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CHO}$), nociva à saúde ^[1].

Desenvolveram-se então pesquisas que tentaram realizar o craqueamento térmico-catalítico do óleo vegetal, produzindo hidrocarbonetos semelhantes aos que constituem o óleo diesel, porém, tal processo era muito dispendioso e garantia rendimentos no máximo de 70%. Outra linha de pesquisa ^{[2], [3]} mostrou que derivados de óleos vegetais apresentavam características muito semelhantes às do óleo diesel quando submetidos a um processo de transesterificação com álcoois de cadeia curta, sendo que os ésteres obtidos podiam ser utilizados directamente nos motores diesel sem que houvesse necessidade de adaptação do motor. Tal processo de transesterificação de óleos vegetais com álcoois tornou-se bastante viável e promissor, já que originava altos rendimentos em ésteres alquílicos (biocombustível), um baixo investimento em equipamentos para o processo e também uma tecnologia simples e de fácil assimilação ^{[4], [5]}.

Define-se muitas vezes um biocombustível como sendo um combustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil. Já para o Biodiesel a definição pode ser: “Biocombustível derivado de biomassa renovável para uso em motores a combustão interna com ignição por compressão ou, conforme regulamento, para outro tipo de geração de energia, que possa substituir parcial ou totalmente combustíveis de origem fóssil” ^[6].

2.1 O que é o Biodiesel

Quimicamente, o Biodiesel pode ser definido como um combustível alternativo constituído por ésteres alquílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, provenientes de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais, que pode ser utilizado directamente em motores de ignição por compressão (motores do ciclo diesel). O Biodiesel é obtido a partir da reacção de transesterificação (que na realidade se constitui numa alcoólise) de um óleo vegetal na presença de álcoois primários.

Esta reacção é promovida por um catalisador ácido ou básico, sendo que um excesso do álcool é necessário por causa da reversibilidade da transesterificação^[7].

Normalmente o termo Biodiesel é utilizado para definir um combustível produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis. Assim sendo, este termo pode ser aplicado quer a óleos vegetais utilizados como diesel, quer a ésteres preparados a partir de óleos vegetais ou gorduras animais. Com a crescente importância dada à utilização de ésteres como substituto do diesel fóssil, o termo Biodiesel é cada vez mais utilizado para definir os alquilésteres de ácidos gordos, nomeadamente os etilésteres e os metilésteres^[08].

No presente trabalho, o termo Biodiesel refere-se a alquilésteres de ácidos gordos (nomeadamente metilésteres) produzidos a partir de fontes renováveis, tais como os óleos vegetais usados de fritura, para utilização em motores diesel.

O Biodiesel pode ser utilizado em motores diesel sem a necessidade de qualquer tipo de adaptação, sem perda de desempenho e contribui para o aumento da vida útil do motor, pelo facto de ser um lubrificante melhor que o diesel de petróleo.

Por ter origem em matérias-primas renováveis, basicamente álcool e óleo vegetal ou gordura animal e possuir queima limpa, a combustão do Biodiesel gera menos poluentes do que a combustão do diesel de petróleo. Há dezenas de espécies vegetais das quais se pode produzir o Biodiesel, tais como girassol, soja, palma, milho, óleos usados. A cor e o odor do Biodiesel variam um pouco em relação ao óleo vegetal escolhido como matéria-prima. Em geral, o produto é amarelo podendo ser muito claro ou mesmo alaranjado. O odor é parecido com o do óleo vegetal de origem.

2.2 Mistura de Biodiesel

Por ser extremamente miscível, o Biodiesel mesmo não contendo petróleo, pode ser misturado ao diesel convencional em qualquer proporção, sem que isso gere qualquer tipo de prejuízo ou perda de desempenho do motor. Convencionou-se mundialmente uma nomenclatura para identificar a proporção da mistura de Biodiesel com diesel de petróleo. Quando existe uma mistura de 2% de Biodiesel e 98% de diesel, esta recebe o nome de B2. Uma mistura com 5% de Biodiesel e o resto de diesel de petróleo é chamada de B5, e assim por diante. Quando se tem apenas Biodiesel, atribui-se o nome de B100. Actualmente as misturas entre 2% e 20% são as mais utilizadas no mercado mundial.

2.3 Vantagens do Biodiesel

A redução da poluição ambiental é hoje um objectivo mundial. O uso de combustíveis de origem fóssil tem sido apontado como o principal responsável pelas alterações climáticas que se sucedem a nível global. A Comunidade Europeia, os Estados Unidos, e outros países têm vindo a estimular a substituição do petróleo por combustíveis de fontes renováveis, incluindo o Biodiesel, diante da sua expressiva capacidade de redução da emissão de diversos gases causadores do efeito estufa, como o CO₂ e o enxofre.

O Biodiesel é um combustível menos poluente que o diesel tradicional. Devido a esta característica, torna-se uma opção não agressiva ao meio ambiente. O que faz do Biodiesel um combustível renovável é o facto de que se considera que todo o CO₂ emitido na queima no motor, consegue ser capturado pelas plantas e utilizado por estas durante o seu crescimento e existência.

Enquanto produto, pode-se dizer que o Biodiesel tem as seguintes características:

- É virtualmente livre de enxofre e aromáticos;
- Tem número de cetano equivalente ao diesel;
- Possui teor médio de oxigénio em torno de 11%;
- Possui maior viscosidade e maior ponto de fulgor que o diesel convencional;
- No caso do Biodiesel de óleo de fritura (OAU's), caracteriza-se por ter um grande apelo ambiental, que se traduz na redução nas emissões de CO, particulados e SOx, além de um preço potencialmente inferior ao do diesel ^[8].

Além das vantagens a nível ambiental, o Biodiesel apresenta um risco de explosão baixo, já que precisa de uma fonte de calor acima dos 150°C para explodir, o que facilita o seu transporte e armazenamento. Como combustível já é uma realidade em expansão, beneficiando assim os agricultores e contribuindo para o crescimento económico dos terrenos abandonados, já que reduz a importação de combustíveis, preservando o interesse nacional e promovendo a valorização dos recursos energéticos.

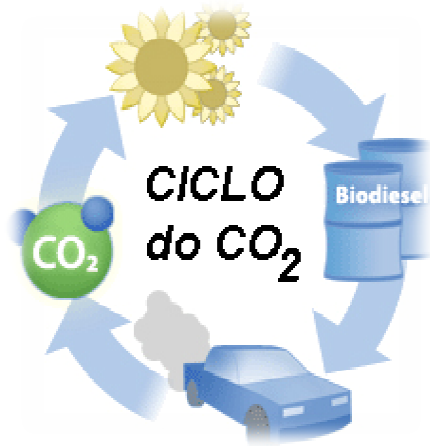


Figura 2.1 - Ciclo do Carbono

2.4 Desvantagens do Biodiesel

Se o consumo mundial de Biodiesel for em larga escala, serão necessárias plantações em grandes áreas agrícolas. Em países que não fiscalizam adequadamente os seus recursos florestais, poder-se-á ter um alto grau de desflorestação para dar espaço a plantações. Com isto, tem-se a diminuição das reservas florestais do planeta.



Figura 2.2 - Exemplo de desflorestação

Com o uso de cereais para a produção de Biodiesel, pode-se dar o aumento do preço dos produtos derivados deste tipo de matéria-prima ou que a utilizem nalguma fase de produção.

Em regiões de clima muito frio, a viscosidade do Biodiesel aumenta bastante. Porém, existem diversas precauções que podem ser tomadas para contornar este problema.

Quanto à emissão de poluentes deve-se referir a existência das emissões de NO_x , já que de todas as partículas prejudiciais esta é a única que com o Biodiesel apresenta ligeiro aumento. As emissões de óxidos de azoto podem aumentar até 15% no uso de B100, sendo que apesar disso, quando existe o uso de aditivos ou alteração nos motores as emissões diminuem consideravelmente.

Uma outra desvantagem será o facto dos grandes volumes de glicerina previstos como subproduto, que apenas poderão ter mercado a preços muito inferiores aos actuais. Deste modo, todo o mercado de óleos químicos poderá ser afectado. O preço do Biodiesel é ainda elevado mas as novas tecnologias permitirão reduzir os custos da sua produção.

2.5 Os maiores produtores mundiais de Biodiesel

A produção global de Biodiesel deve crescer 10 a 12% anualmente em relação aos actuais 9,85 biliões de litros, com as exportações dos Estados Unidos e da Argentina aumentando devido à forte demanda a nível mundial.

Actualmente, a UE responde por cerca de 66% da produção total de Biodiesel no mundo, com 6,5 biliões de litros anualmente, seguida pelos Estados Unidos com 1,5 bilhão de litros. Neste momento a América Latina ainda se encontra em estado embrionário no que diz respeito à produção de Biodiesel, onde se podem destacar a Argentina e o Brasil com 500 milhões de litros por ano. Prevê-se que o principal crescimento real na produção virá dos Estados Unidos, e a Argentina será o principal exportador da América Latina ^[9].

Neste momento a Alemanha é um dos principais produtores europeus de Biodiesel, contando já com centenas de postos que vendem o Biodiesel puro (B100), com plena garantia dos fabricantes de veículos.

2.6 Biodiesel – Situação em Portugal

Em Portugal, o desenvolvimento do sector foi feito em duas etapas. No início aconteceu um desinteresse total por parte de quem teria alguma responsabilidade.

Os agricultores não utilizaram para fins energéticos as terras de pousio obrigatório, os industriais não mostraram qualquer tipo de interesse em apostar nesta nova vertente, nem mesmo os industriais ligados ao sector das oleaginosas, que teriam uma “obrigação moral”.

A nível político, não surgiu qualquer medida ou estratégia que conduzisse ao desenvolvimento da produção de biocombustíveis no país, tendo-se apenas verificado algumas experiências pontuais de utilização de Biodiesel em mistura com o gasóleo, como por exemplo em autocarros da Carris em Lisboa e dos STCP no Porto, em veículos de recolha de lixo da Câmara Municipal de Lisboa e em veículos das frotas das Câmaras Municipais de Lisboa e de Évora.

A situação só se alterou a partir da entrada em vigor da Directiva 30/2003/CE, principalmente por vontade do sector industrial e recentemente com o empenho do poder político.

Tabela 2.1 - Produção instalada e a instalar em Portugal de Biodiesel ^[10]

Unidade Industrial	Local	Produção	Observações
A utilizar sementes ou óleos vegetais importados			
Iberol	Alhandra		A funcionar
Iberol	Alhandra		Em início de produção
Fáb. Torrejana Biocombustíveis	Riachos		Em início de produção
A utilizar óleos usados de frituras			
Diesel base	Setúbal		A funcionar
Space	V.N.Famalicão		A funcionar
Socipole	Porto		A funcionar
Ass. Municípios Alentejanos	Alentejo		Em projecto

Numa segunda fase, apareceram diversas empresas interessadas em produzir Biodiesel a partir de matéria-prima nacional, ou importada, se não houvesse disponibilidade nacional, e surgiram simultaneamente várias pequenas e médias empresas ligadas à produção de Biodiesel a partir de óleos alimentares usados recolhidos nos sectores da hotelaria e da restauração.

São também de salientar algumas acções promovidas essencialmente por agências regionais de energia e autarquias no sentido da recolha dos óleos alimentares usados, da sua transformação em Biodiesel e posterior utilização na frota das autarquias, que apesar de serem pequenas gotas no oceano de oportunidades perdidas, ajudaram a sensibilizar

a população em geral para a utilização de Biodiesel. Referem-se os casos de Sintra e Oeiras como os mais emblemáticos.

A Tabela anterior apresenta as unidades industriais de produção de Biodiesel em Portugal e a situação em que se encontram. O Biodiesel produzido a partir de óleos usados de fritura está a ser consumido essencialmente em frotas cativas e particulares. O Biodiesel produzido a partir de óleos vegetais puros pode então ser vendido às companhias distribuidoras para mistura com gasóleo.

A procura de matéria-prima pelos produtores nacionais de biocombustíveis pode vir a ser satisfeita, pelo menos em parte, pela agricultura nacional, minimizando o risco do abandono da produção agrícola nos regadios e permitindo uma utilização economicamente competitiva destas áreas em Portugal. Este facto pode constituir uma janela de oportunidade para as culturas energéticas com vista à produção de Bioetanol e Biodiesel.

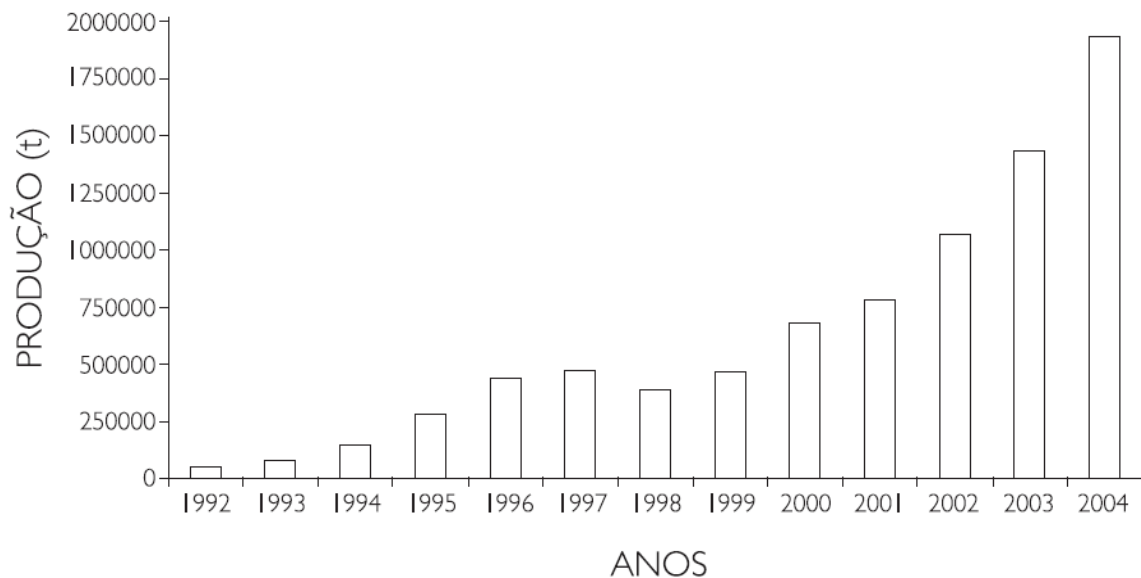


Figura 2.3 – Produção de Biodiesel na UE no período 1992-2004, em toneladas ^[10]

3 Matérias-primas para a produção de Biodiesel

O Biodiesel é produzido através de um processo químico chamado transesterificação, no qual é feita a separação da glicerina por meio da reacção de um álcool e de óleos vegetais.

Como álcool podem ser utilizados o etanol ou metanol. Quanto aos óleos vegetais, podem ser de várias procedências como pinhão-manso, soja, algodão, girassol, entre outros.

Podem também ser utilizados óleos residuais de fritura de alimentos, assim como gorduras animais. Sempre que se utilize matérias-primas como os óleos residuais das frituras, tem de se proceder a um tratamento prévio para criar as melhores condições para a reacção de transesterificação se dar, contribuindo assim para o aumento da conversão em Biodiesel.

3.1 Óleos e Gorduras

As primeiras pesquisas sobre a constituição de óleos e gorduras foram realizadas pelo físico e químico Chevreul no início do século XIX ^[11]. Este cientista demonstrou que a hidrólise de óleos e gorduras originava glicerol e ácidos gordos.

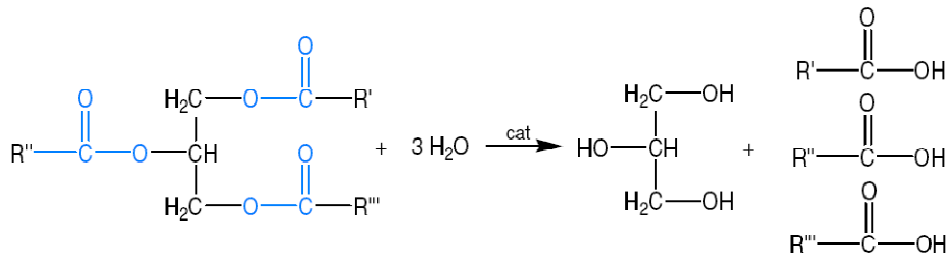


Figura 3.1 - Hidrólise de um triglicerídeo ^[7]

A partir destas observações, as gorduras e os óleos passaram a ser chamados de ésteres de glicerol (glicerídeos, acilglicerídeos ou triglicerídeos). Portanto, o triglicerídeo (1) é um éster formado a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos gordos) (2) e glicerol (3) ^[8], conforme indicado na figura seguinte.

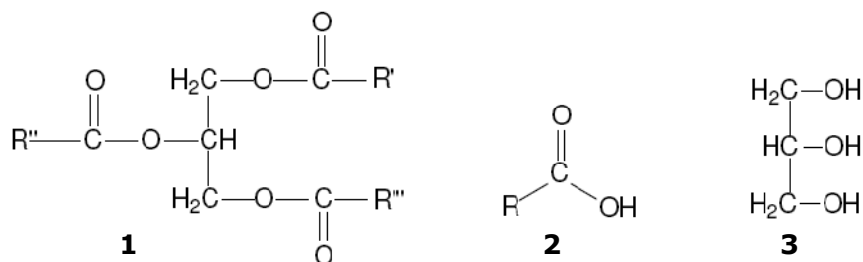


Figura 3.2 - Representação estrutural de: triglicerídeo (1), ácido gordo (2) e glicerol (3)

O ponto de fusão dos triglicerídeos depende da quantidade de insaturações nos seus ácidos gordos. Os triglicerídeos líquidos à temperatura ambiente são denominados óleos, sendo o seu conteúdo de ácidos gordos insaturados elevado; os sólidos ou viscosos a temperatura ambiente são referidos como gorduras e nessas há predominância de ácidos gordos saturados.

Além dos triglicerídeos, os óleos vegetais apresentam na sua composição quantidades apreciáveis de ácidos gordos livres, fosfolípidos, esteróis e tocoferóis. Fosfolípidos (ou fosfatídeos) de muitos tipos quantificam cerca de 0,5 a 3 % da maioria dos óleos vegetais crus. Estes compostos são removidos durante o processo de refinação e recuperados como um subproduto, designado como lecitina — uma mistura de fosfolípidos e triglicerídeos com propriedades tensoactivas interessantes.

O processo de refinação também apresenta outras finalidades como a eliminação de proteínas, substâncias coloidais, ácidos gordos livres e os seus sais, ácidos gordos oxidados, polímeros, e substâncias inorgânicas tais como cálcio, silicatos e fosfatos livres [12].

3.1.1 Classificação dos óleos

Pode-se classificar os óleos vegetais em vários grupos, consoante os ácidos gordos que neles predominam. Os grupos mais importantes são os que a seguir se indicam:

- Grupo do ácido láurico (C12) – inclui óleos relativamente saturados com índices de iodo entre 5 e 30 como por exemplo: óleo de coco;
- Grupos do ácido palmítico (C16) – são óleos igualmente saturados e inclui o óleo de palma;
- Grupo do ácido oleico (C18:1) – a maioria destes óleos tem um índice de iodo compreendido entre 80 e 110, sendo por isso insaturados (exemplo: azeite, amendoim);
- Grupo do ácido linoleico (C18:2) – inclui óleos com índice de iodo geralmente superior a 110 sendo considerados insaturados (exemplos: girassol, soja).

Esta distinção dos óleos com base no seu grau de insaturação e no tamanho das moléculas dos ácidos gordos que os constituem permite de uma forma grosseira, a sua classificação. Os óleos que possuam um elevado teor de ácido linoleico ou linoléico tendem a ser sicativos, isto é, pouco resistentes à oxidação. Por outro lado, o índice de cetano nestes é geralmente fraco. Os óleos saturados do tipo esteárico ou palmítico, são pouco fluidos (grande viscosidade) mas são resistentes à oxidação. Encontram-se normalmente no estado sólido à temperatura ambiente, tendo um índice de cetano que geralmente é excelente.

A sua grande viscosidade ou solidez aliados à resistência à oxidação fazem com que estes perdurem no meio ambiente e sejam de difícil remoção e limpeza, tendo assim de ser aquecidos até ao seu ponto de fusão para a sua remoção ou posterior valorização.

3.2 Óleos Alimentares Usados - OAU's em Portugal

Os óleos alimentares usados caem no tipo de resíduos que são normalmente provenientes das mais diversas origens (actividades domésticas, industriais, etc.), constituindo um fluxo transversal que deve obedecer a uma gestão global independentemente da origem. Actualmente não existe nenhum modelo de gestão implementado para os óleos alimentares usados em Portugal.

A questão dos óleos alimentares usados tem sido colocada com alguma importância quer em termos nacionais ou internacionais, uma vez que possui potenciais problemas ambientais associados às práticas inadequadas a jusante da sua produção. Existe pois a percepção de que a maioria dos óleos alimentares usados produzidos em Portugal tem como destino principal os sistemas de esgotos, solução esta que não parece (e de facto não o é) adequada ao nível ambiental, não existindo no entanto uma sistematização da situação associada à produção deste tipo de óleos, nem sequer uma discussão sobre uma (ou várias) possível (is) solução (ões) ^[4].

A importância de definir uma estratégia de valorização para este tipo de resíduos deve-se ao facto de estarem associados a vários impactes ambientais negativos quando não são realizadas práticas adequadas na gestão dos óleos alimentares usados produzidos.

Em regra, o destino mais comum para os óleos alimentares usados parece ser o seu lançamento para o sistema de esgotos domésticos. Contudo, se por Lei é proibido lançar este resíduo para o sistema de esgotos, a verdade é que não existe um sistema de recolha obrigatório e também não é fiscalizado o destino que levam os resíduos. O produtor em geral desconhece que seja da sua responsabilidade o destino final a dar aos resíduos e que se encontra sujeito a coimas.

Faltam dados sobre as quantidades de óleos alimentares usados produzidos em Portugal, assim como sobre o seu destino actual. No entanto, segundo as fontes disponíveis serão produzidos anualmente em Portugal cerca de 125 mil toneladas deste resíduo, das quais apenas 3000 serão recolhidas ^[4].

3.2.1 Enquadramento Legal e Normativo

A gestão do fluxo de resíduos obedece ao disposto no Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro, que estabelece o Regime Geral da Gestão de Resíduos no país.

No que respeita ao enquadramento legal da produção e comercialização de Biodiesel, deve atender-se à legislação específica aplicável aos biocombustíveis, do Ministério da Economia e Inovação, nomeadamente:

- O Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de Março, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003, e que estabelece os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis.

- O Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março, que altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99, de 22 de Dezembro, consagrando isenção parcial e total do Imposto sobre os Produtos Petrolíferos e Energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes.

- A Portaria n.º 3-A/2007, de 2 de Janeiro, que regulamenta o n.º 4 do artigo 71.º- A aditado ao Código dos Impostos Especiais de Consumo (CIEC) pelo Decreto-Lei n.º 66/2006, de 22 de Março, fixando o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos para os biocombustíveis.

- A Portaria n.º 1554-A/2007, de 17 de Dezembro, que fixa as regras para atribuição de quotas de isenção do imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP).

- E o Decreto-Lei n.º 89/2008, de 30 de Maio, que estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis a vários combustíveis, definindo as regras para o controlo de qualidade dos carburantes rodoviários e as condições para a comercialização de misturas de biocombustíveis com gasolina e gasóleo em percentagens superiores a 5 %.

Deve ser também salientado que de acordo com a Lista Europeia de Resíduos (Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março), os "óleos alimentares usados" constituem resíduos não perigosos.

3.3 Possível Solução de Valorização de OAU's – Produção de Biodiesel

A utilização de óleo alimentar usado como fonte de produção de Biodiesel tem sido unanimemente apontada como uma das melhores soluções para a implantação de uma valorização adequada para este resíduo. De acordo com os defensores desta tese, as vantagens decorrentes da utilização de Biodiesel a partir desta fonte podem agrupar-se em torno dos seguintes pontos:

- a) Obtém-se um combustível com possibilidades de utilização em motores a diesel, nomeadamente em autocarros. Refere-se a possibilidade de adicionar este biocombustível às fontes energéticas tradicionais (diesel obtido a partir de derivado de petróleo) sobretudo em veículos municipais (por exemplo, camiões de recolha de lixo);
- b) O combustível obtido a partir desta fonte de matéria-prima emite menores quantidades de poluentes para a atmosfera (e, desde logo, de gases com efeito de estufa), desta forma contribuindo para a cota nacional de redução de emissões deste tipo de gases;
- c) Tratando-se de uma fonte de produção nacional (com recurso a “matéria prima” nacional) contribui para a redução da dependência do país face a derivados de combustíveis fósseis.

Segundo a FIOVDE, indicam que segundo vários agentes interessados na produção de Biodiesel, o valor de 25.000 ton/ano é apontado como sendo a quantidade potencial de óleos alimentares usados a utilizar nessa produção, sendo um “valor optimista” uma vez que os óleos alimentares usados têm de obedecer a características de qualidade mínimas para garantir a produção de Biodiesel

3.4 Poluição Atmosférica derivada do uso de OAU's

Os óleos vegetais e seus derivados, são combustíveis de origem vegetal, daí que a quantidade de dióxido de carbono resultante da sua combustão seja sensivelmente a mesma que a absorvida, através da fotossíntese, pelas plantas que estiveram na sua origem.

Contrariamente aos combustíveis fósseis derivados do petróleo, não irão desequilibrar o ciclo de CO₂, não agravando portanto o “efeito de estufa”.

Deve-se referir que caso não sejam utilizados para o fabrico de Biodiesel, os óleos alimentares usados degradar-se-ão naturalmente, dando origem à libertação de CO₂.

Mesmo ao nível das emissões de CO₂, o balanço é largamente favorável aos

ésteres quando comparados com os combustíveis fósseis. Por exemplo, 1 tep (tonelada equivalente de petróleo) de gasolina provoca a emissão de 3,4 t de CO₂, enquanto que 1 TEP de éster provoca a emissão de 1,7 t de CO₂ ^[13].

Os motores Diesel, apesar de permitirem reduções no consumo de combustível e nas emissões de dióxido e monóxido de carbono, comparativamente aos motores a gasolina, emitem em contrapartida, grande quantidade de partículas (fumos).

A utilização de ésteres, em vez de gasóleo origina uma redução de cerca de 50% nas emissões de partículas. Este facto deriva da presença de oxigénio nas suas moléculas, o que contribuirá para uma melhor combustão e conseqüente redução dos hidrocarbonetos não queimados.

Mesmo quando os ésteres são usados em mistura com gasóleo, as emissões de partículas sofrem uma redução até aos 40%. Os ésteres contêm pouco enxofre (menos de 0,05% contra os 0,26% do gasóleo) e não possuem compostos aromáticos.

As vantagens do ponto de vista ambiental parecem evidentes em especial nos centros urbanos que se debatem com índices elevados de poluição automóvel. Aliás, este tem sido um dos principais argumentos que tem levado várias entidades públicas europeias a adoptar a utilização de ésteres em veículos municipais e em transportes públicos. Os ésteres apesar de estarem a ser usados em misturas com o gasóleo, permitem melhorar consideravelmente a qualidade do ar dos centros urbanos.

3.5 Considerações Económicas

Face à dependência energética em relação ao petróleo em que Portugal se encontra actualmente e aos elevados custos para a balança de pagamentos nacional da importação destes recursos, o não aproveitamento dos OAU's torna-se num custo acrescido para todos, sem levar em linha de conta os postos de trabalho que a recolha, transporte e valorização destes produtos poderiam gerar. No entanto, a pressão ambiental e a privação de importações de petróleo, vem tornando esta alternativa cada vez mais competitiva. Se do ponto de vista técnico os ésteres de óleos vegetais já deram provas suficientes de adaptação aos motores Diesel, falta ainda criar um ambiente político económico favorável à adopção generalizada como substituto do gasóleo.

4 Processos Tecnológicos

4.1 Reacção de Esterificação

Na Esterificação os álcoois reagem com os ácidos orgânicos e inorgânicos para formar derivados designados de maneira geral por ésteres. Esta reacção é lenta podendo necessitar de muitos dias para se completar, mas pode ser acelerada pela presença de iões H^+ (vestígios de um ácido inorgânico), que exercem uma acção catalítica. Por outro lado é reversível e portanto limitada pela reacção inversa, que se denomina hidrólise.

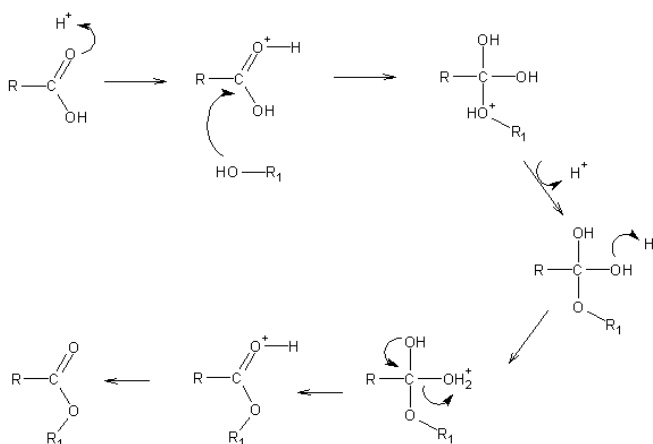


Figura 4.1 – Reacção de Esterificação

4.2 Reacção de Transesterificação

A transesterificação é o processo mais utilizado actualmente para a produção de Biodiesel. Consiste numa reacção química dos óleos vegetais ou gorduras animais com o álcool comum etanol ou metanol, estimulada por um catalisador, da qual também se extrai a glicerina, produto com aplicações diversas na indústria química.

Transesterificação é o termo geral usado para descrever uma importante classe de reacções orgânicas na qual um éster é transformado em outro através da troca dos grupos alcóxidos. Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de um catalisador produzindo uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos gordos e glicerol.

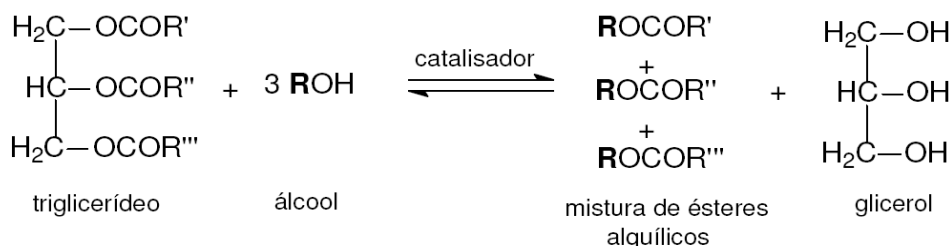


Figura 4.2 - Transesterificação de um triglicerídeo

A transesterificação pode ser considerada como a melhor escolha, pois esse processo é relativamente simples e as características físico-químicas dos ésteres de ácidos gordos são muito semelhantes às do óleo diesel ^[14]. A transesterificação tem sido largamente utilizada para redução da viscosidade dos triglicerídeos, melhorando as propriedades físicas dos combustíveis para o motor a diesel. A figura seguinte mostra a comparação entre viscosidade e índice de cetano do óleo diesel, óleo vegetal e dos ésteres monoalquílicos produzidos pela transesterificação de óleos vegetais ^[15].

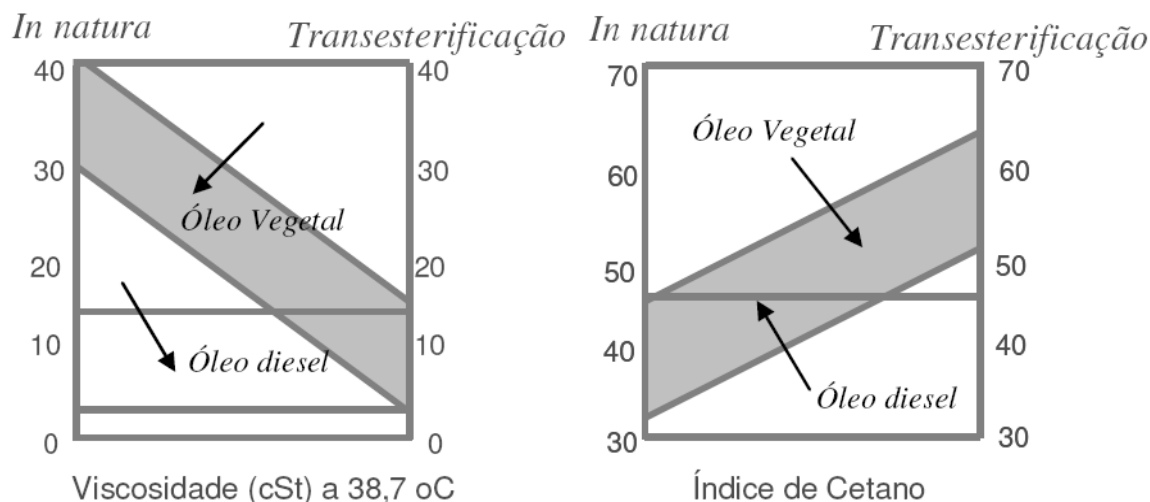


Figura 4.3 - Efeito da transesterificação nos óleos vegetais ^[15]

4.3 Síntese de Biodiesel

Os ésteres gordos produzidos através de transesterificação são os produtos básicos para uma ampla gama de derivados oleoquímicos com alto valor agregado. Os ésteres monoalquílicos podem ser utilizados na produção de lubrificantes, polímeros, plastificantes, produtos de higiene pessoal, papéis, tecidos e alimentos ^[16].

Para o sector energético, a transesterificação de óleos vegetais tem importância estratégica, uma vez que os ésteres produzidos a partir de óleos vegetais e álcoois de cadeia curta podem-se tornar num substituto renovável do óleo diesel mineral.

O processo global de síntese de Biodiesel é uma sequência de três reacções consecutivas e reversíveis nas quais diglicerídeos e monoglicerídeos são formados como intermediários ^[17]. A estequiometria da reacção requer uma mole de triglicerídeo para três de álcool. No entanto, um excesso de álcool é utilizado para aumentar a conversão em ésteres monoalquílicos. A reacção de transesterificação pode ser catalisada tanto por catalisadores homogéneos quanto heterogéneos – os quais podem ser ácidos ou básicos.

4.3.1 Álcoois Primários

O metanol e o etanol são os álcoois primários mais produzidos em escala industrial e seus usos nas reacções de transesterificação têm sido frequentes. A utilização de metanol nas transesterificações de óleos vegetais apresenta como vantagens:

- O facto do metanol comercial ser mais facilmente obtido com baixo teor de água que o etanol;
- A via industrial metílica ser um processo que utiliza menores equipamentos e tendo um menor consumo energético, sendo mais económica e com maior produtividade se comparada nas mesmas condições à via etílica;
- Obtenção de rendimentos em ésteres numa maior velocidade reaccional e com menor consumo de álcool; devido à espontânea separação dos ésteres metílicos da glicerina.
- Permite a separação espontânea do glicerol;
- O rendimento é muito alto – empregando tanto metóxidos quanto hidróxidos de sódio ou potássio ^[18]
- Apresenta teor de humidade inferior ao do etanol.

Contudo, a via metílica possui as desvantagens da utilização do metanol, que embora possa também ser produzido a partir da biomassa, é tradicionalmente obtido de fontes fósseis. Além disso, como é do conhecimento comum o metanol é um reagente de alta toxicidade.

O etanol tem como desvantagem o facto de possuir uma cadeia mais longa, tornando os ésteres etílicos produzidos, mais miscíveis na glicerina, prejudicando a separação de fases. Como possuem um átomo de carbono a mais na molécula, os ésteres etílicos elevam o número de cetano, optimizando a combustão nos motores diesel.

A transesterificação utilizando o etanol é mais trabalhosa, pois o uso do álcool etílico, mesmo que anidro, implica problemas na separação do glicerol. Um outro inconveniente do etanol é a presença de um maior teor em água, facto prejudicial para o processo de transesterificação, mas que pode ser evitado utilizando-se etanol anidro.

4.4 Variáveis que afectam a produção de Biodiesel

Na produção de Biodiesel, existem vários factores que influenciam de forma significativa o curso da reacção de transesterificação, factores estes que são referidos a seguir.

4.4.1 Tipo de catalisador e concentração

Deve-se referir que quando o óleo escolhido contém um alto teor de ácidos gordos e também uma elevada humidade, os catalisadores ácidos são os mais adequados para a reacção de transesterificação. Os catalisadores alcalinos provocam a formação de alguns subprodutos principalmente, sais, que posteriormente devem ser eliminados.

Embora, o processo de transesterificação, com catalisadores alcalinos, para transformar os triglicéridos nos correspondentes ésteres apresente uma conversão mais elevada num curto período de tempo, tem alguns inconvenientes: o catalisador deve ser separado do produto final, a recuperação da glicerina pode resultar difícil, a água alcalina resultante do processo deve ser tratada e os ácidos gordos e a água afectam a reacção.

Os catalisadores enzimáticos podem obter resultados relevantes em sistemas aquosos ou não aquosos, o que evita alguns problemas apresentados anteriormente. Em particular, a glicerina pode separar-se facilmente e, também os ácidos contidos no óleo podem ser completamente convertidos em ésteres alquílicos. No entanto, o uso destes catalisadores enzimáticos tem um custo superior aos restantes.

4.4.2 Efeito da temperatura e agitação

Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores em menores tempos. Porém é necessário avaliar se o gasto com a energia necessária para o aquecimento não excede os ganhos com a economia de tempo.

A transesterificação pode dar-se a diferentes temperaturas, dependendo do tipo de óleo. A temperatura de reacção é função basicamente do meio, sistema catalítico empregado e álcool.

A agitação vigorosa é outro aspecto importante para a obtenção de altos rendimentos, uma vez que é imprescindível a homogeneização da mistura álcool / óleo vegetal para que a transesterificação se dê de forma eficiente ^[19].

No entanto, após a homogeneização do sistema, a agitação vigorosa pode causar a dispersão de gotículas de glicerol no meio reaccional.

Este fenómeno pode implicar uma coalescência muito lenta do glicerol e, conseqüentemente, maior será o tempo requerido para separação do mesmo ^[20].

4.4.3 Acidez e Humidade

Os teores de água e de ácidos gordos são dos parâmetros mais importantes da viabilidade do processo de transesterificação. Para que a reacção completa se possa realizar da melhor forma, necessita-se de um valor de ácidos gordos livres inferior a 3%.

Quanto maior a acidez do óleo, menor será a conversão da reacção. Além disso, tanto o excesso como a deficiência de catalisador originam a formação de sabão. Por outro lado, a presença de humidade também diminui o rendimento da reacção, uma vez que a água ao reagir com os catalisadores originará sabões.

As matérias-primas utilizadas no processo de alcoólise devem cumprir certas especificações. Os triglicerídeos devem conter um baixo valor ácido e os materiais devem também ter um baixo teor de humidade.

A adição de catalisadores como o NaOH compensa a alta acidez, no entanto, o sabão resultante, pode provocar um aumento de viscosidade ou de formação de géis que certamente terão uma interferência na reacção e na separação da glicerina. Quando não existem condições óptimas, os rendimentos da reacção reduzem substancialmente.

4.4.4 Razão molar álcool/óleo

A razão molar álcool / óleo vegetal não interfere nos índices de acidez, de peróxidos, de saponificação e de iodo ^[21], mas é um dos principais factores que influenciam a extensão da reacção de transesterificação.

Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol.

Deve ser salientado que uma razão molar de álcool muito alta afecta a separação de glicerina devido ao aumento de solubilidade.

Quando a glicerina se mantém na solução, a reacção pode reverter-se para o sentido indirecto, diminuindo o rendimento dos ésteres.

5 Processo Industrial de Produção de Biodiesel

Para a obtenção de Biodiesel, a reacção de transesterificação de óleos vegetais com álcoois primários pode ser realizada tanto em meio ácido quanto em meio básico.

A reacção de síntese, geralmente empregada a nível industrial, utiliza uma razão molar óleo: álcool de 1:6 na presença de hidróxido de sódio ou de potássio, já que o meio básico apresenta melhor rendimento e menor tempo de reacção do que o meio ácido. A reacção de transesterificação deve ser completa, com ausência de ácidos gordos remanescentes e o biocombustível deve ser de alta pureza.

O deslocamento do equilíbrio favorecendo a produção de Biodiesel pode ser obtido através da utilização de grandes excessos de álcool ou simplesmente retirando-se o glicerol. Entretanto a retirada de glicerol por decantação natural é lenta, o que dificulta o desenvolvimento de um processo contínuo, tornando-se necessário o estudo de alternativas como a centrifugação ou a utilização de aditivos que promovam a aglomeração das moléculas de glicerol, favorecendo assim a separação desse último.

5.1 Preparação da Matéria-Prima

Os procedimentos relativos à preparação da matéria-prima para a sua conversão em Biodiesel visa criarem as melhores condições para a efectivação da reacção de transesterificação, com a máxima taxa de conversão. Em princípio, é necessário que a matéria-prima tenha o mínimo de humidade e de acidez. Isso é possível submetendo-a a um processo de neutralização, através de uma lavagem com uma solução alcalina de hidróxido de sódio ou de potássio, seguida de uma operação de secagem ou desumidificação. As especificidades do tratamento dependem da natureza e condições da matéria gorda empregada como matéria-prima.

5.2 Reacção de Transesterificação

A reacção de transesterificação é a etapa da conversão, propriamente dita, do óleo ou gordura, em ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, que constitui o Biodiesel.

A reacção de conversão mais comum é aquela quando se utiliza o metanol (álcool metílico) como agente de transesterificação, obtendo-se, portanto, como produtos os ésteres metílicos que constituem o Biodiesel, e o glicerol (glicerina).

Muitas vezes, é também utilizado em substituição do metanol, o etanol. Sob o ponto de vista objectivo, as reacções químicas são equivalentes, uma vez que os ésteres metílicos e os ésteres etílicos têm propriedades equivalentes como combustível, sendo ambos, considerados Biodiesel.

5.3 Processo de produção de Biodiesel

O processo de produção de Biodiesel é composto pelas seguintes etapas: preparação da matéria-prima, reacção de transesterificação, separação de fases, recuperação e desidratação do álcool, destilação da glicerina e purificação.

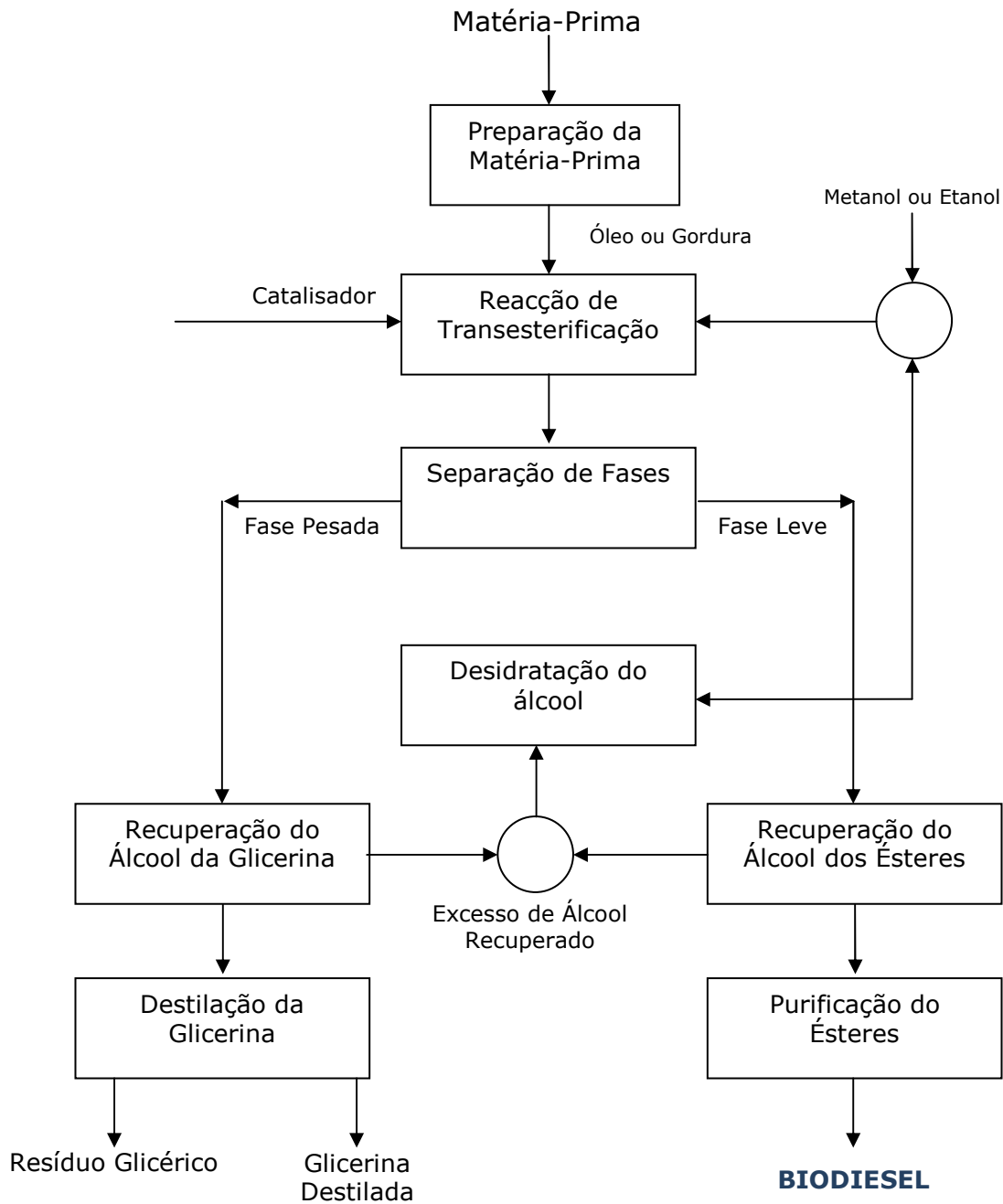


Figura 5.1 - Fluxograma do processo de produção de Biodiesel

5.3.1 Recuperação do Álcool dos Ésteres

Da mesma forma, mas separadamente, o álcool residual é recuperado da fase mais leve, libertando para as etapas seguintes os ésteres metílicos ou etílicos.

5.3.2 Desidratação do Álcool

Os excessos residuais de álcool, após os processos de recuperação, contêm quantidades significativas de água, necessitando de uma separação. A desidratação do álcool é feita normalmente por destilação. No caso da desidratação do metanol, a destilação é muito simples e fácil de ser conduzida, uma vez que a volatilidade relativa dos constituintes dessa mistura é muito grande, e não existe o fenómeno da azeotropia para dificultar a completa separação.

5.3.3 Recuperação do Álcool da Glicerina

A fase pesada, contendo água, álcool, algum óleo que possa não ter reagido e também alguns resíduos do álcool, é submetida a um processo de evaporação, eliminando-se da glicerina bruta esses constituintes voláteis, cujos vapores são liquefeitos num condensador apropriado.

5.3.4 Purificação dos Ésteres

Os ésteres deverão ser purificados por centrifugação e desumidificados posteriormente, resultando finalmente o Biodiesel

5.3.5 Destilação da Glicerina

A glicerina bruta, emergente do processo de produção de Biodiesel, mesmo com as suas impurezas, constitui um subproduto vendável.

A purificação da glicerina bruta é feita por destilação a vácuo, resultando um produto límpido e transparente, denominado comercialmente de glicerina destilada.

5.4 Glicerina – Subproduto do Biodiesel

A grande maioria das pessoas envolvidas no universo do Biodiesel, sejam cientistas, técnicos ou administradores, estão preocupados com o mercado da glicerina. De facto, apesar das inúmeras aplicações dessa substância, existe uma enorme diferença entre a demanda, as aplicações e os valores praticados no mercado energético.

A princípio para cada metro cúbico de Biodiesel produzido, produz como subproduto 100 kg de glicerina, neste momento o mercado químico mundial, não tem condições de absorver esta oferta. Um outro aspecto a ter em conta é o facto que aquando da possível implementação em larga escala mundial de Biodiesel, o preço da glicerina deverá baixar. Como quase sempre acontece quando o preço de uma matéria-prima baixa, poderão surgir novas aplicações para o uso da glicerina, indo desta forma fazer que a demanda mundial deste produto se estabilize^[22].

Um ponto importante a reter será que com os previsíveis decréscimos progressivos das receitas obtidas com a glicerina, estas receitas serão suficientemente compensadas pelos futuros aumentos dos preços do Biodiesel induzidos pelos crescentes aumentos dos preços do petróleo.

Resumidamente as aplicações mais importantes da Glicerina são:

- Indústria Alimentar
- Indústrias Cosmética/ Farmacêutica
- Indústria Têxtil
- Indústria de Detergentes
- Indústria do Tabaco

6 Catalisadores – Homogéneos vs Heterogéneos

Actualmente, o método mais usado comercialmente para a produção de Biodiesel é a transesterificação de óleos e gorduras vegetais ou animais (e OAU's em alguns casos pontuais), utilizando um álcool de cadeia curta, geralmente, o metanol, na presença de NaOH.

Comercialmente, a via prioritária de produção do Biodiesel tem sido a catálise alcalina homogénea, na qual a massa catalítica permanece dissolvida no meio reaccional, devendo ser removida após a síntese, os catalisadores mais utilizados são os hidróxidos de sódio (NaOH) e o de potássio (KOH).

O seu amplo uso deve-se, principalmente, à sua eficiência na transesterificação alcalina, devido ao seu baixo custo, uma maior velocidade que confere à reacção, maiores rendimentos, não exigindo elevadas pressões, temperaturas (25°C a 70°C aproximadamente) e razões molares álcool: óleo.

Por outro lado, a catálise homogénea apresenta desvantagens na fase de purificação dos produtos (Biodiesel e glicerina) da reacção, uma vez que a separação do catalisador no final da reacção constitui-se numa operação complexa e com impactes ambientais significativos.

As reacções de transesterificação de óleos vegetais em meio alcalino têm o inconveniente de produzirem sabões, tanto pela neutralização dos ácidos gordos livres, quanto pela saponificação dos glicerídeos e / ou dos ésteres monoalquílicos formados (Figura 6.1, reacção 2 e reacção 3). Estas reacções secundárias são indesejáveis, pois consomem parte do catalisador diminuindo o rendimento da transesterificação e dificultando o processo de separação do glicerol e a purificação do Biodiesel.

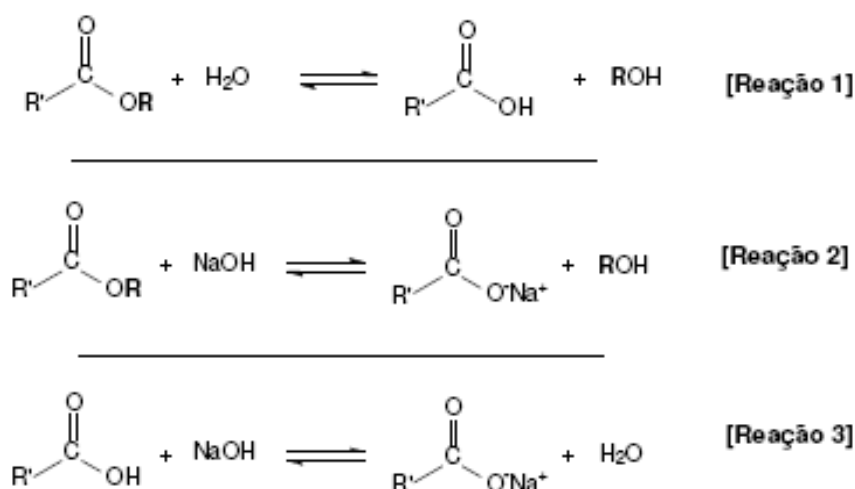


Figura 6.1 - Reacções secundárias que podem ocorrer durante a transesterificações de óleos vegetais: (1) hidrólise, (2) saponificação e (3) neutralização de ácidos gordos livres

De acordo com alguns investigadores ^[23], a catálise homogénea possui algumas desvantagens, como a necessidade de retirar o resíduo catalítico persistente na mistura de ésteres gerada pela reacção. De uma maneira geral, realiza-se uma lavagem com água, tendo como objectivo a remoção dos resíduos de catalisador, álcool e triglicérides ainda misturados ao conjunto de ésteres. Salienta-se que a remoção do resíduo catalítico possui a maior importância. Este processo é responsável pela geração de grande quantidade de efluente, que é estimada em 20% de cada tonelada de Biodiesel sintetizada. Entre outras desvantagens da catálise homogénea encontra-se a impossibilidade de reutilização dos catalisadores, o favorecimento de formação de emulsões no processo de separação do Biodiesel e a diminuição da pureza da glicerina obtida pela transesterificação com a ocorrência de catalisador residual também nesta fase.

Por estes motivos a catálise heterogénea tem sido fortemente investigada nos últimos anos como uma alternativa à catálise homogénea.

Na catálise heterogénea, a massa catalítica fica suportada em sólidos, não se dissolvendo nos reagentes durante a reacção. Desta forma, evitam-se custos associados a estas operações e a geração de águas residuais, podendo os catalisadores ser reciclados e reutilizados. A via heterogénea apresenta também a vantagem de permitir uma glicerina de maior pureza.

Como resultado destas vantagens, uma grande variedade de catalisadores tem sido estudada nos últimos anos: resinas permutadoras, metais alcalinos suportados por γ - Al_2O_3 e zeólitos, bem como ácidos orgânicos e inorgânicos suportados em sólidos. Os catalisadores heterogéneos mais conhecidos podem ser agrupados em catalisadores metálicos, enzimas suportadas, resinas de permuta, básicos e ácidos.

Entre as principais desvantagens dos catalisadores heterogéneos podem-se citar as altas temperaturas e pressões geralmente exigidas nos processos, além dos custos associados ao processo de síntese dos catalisadores.

6.1 Desenvolvimento de Novos Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel

Normalmente a Catálise Básica é bastante rápida, atingindo-se bons rendimentos (algumas vezes superiores a 90%) ^[24] ao fim de um curto espaço de tempo, no entanto, este método acarreta alguns inconvenientes como já foi referido atrás, tal como a elevada sensibilidade a água e ácidos gordos livres, que conseqüentemente levam a uma diminuição do rendimento global da transesterificação.

Existem também catalisadores enzimáticos, que apresentam uma menor sensibilidade à água, sendo cada vez menor a sua implementação ^[25].

No sentido de se tentar atenuar estas dificuldades encontradas nos métodos atrás descritos, cada vez mais começam-se a pesquisar por mais catalisadores sólidos, daí a designação genérica de Catalise Heterogénea.

Realizando uma breve pesquisa bibliográfica sobre o que já foi efectuado nesta matéria, destacam-se várias contribuições, as quais estão sintetizadas na Tabela 6.1.

Pode-se concluir que as vantagens da substituição dos actuais catalisadores homogéneos por matrizes catalíticas heterogéneas (sólidas), constituem mais-valias do ponto de vista processual, económico e ambiental, em que este último aspecto deriva da minimização da produção de resíduos e de efluentes no processo de fabrico.

Tabela 6.1 - Catalisadores heterogéneos utilizados, condições experimentais e respectivos resultados reportados em literatura, para a produção de Biodiesel ^[25]

Autores (ano)	Catalisadores utilizados e propriedades	Condições experimentais e resultados obtidos
<i>Kiss et al. (2006)</i>	Zeólitos Y, β e ZSM-5, Resinas catiónicas Amberlyst-15 e Nafion-50, óxidos metálicos como ZrO_2/SO_4^{2-} , TiO_2/SO_4^{2-} e SnO_2/SO_4^{2-} e $CS_2, 5H_2O, 5PW_{12}O_{40}$	Bons resultados de conversão reaccional e rendimento obtidos para ZrO_2/SO_4^{2-} numa vasta gama de temperaturas.
<i>Rosa et al. (2005)</i>	Ácido butilestanóico ($(C_4H_9)SnO(OH)$), óxido de dibutilestanho ($(C_4H_9)_2SnO$) e dibutil dilaurato de estanho ($(C_4H_9)_2Sn(C_{12}H_{23}O_2)_2$)	Transesterificação do óleo de soja. Rácio molar óleo/metanol/ catalisador: 100/400/1, 10 h de tempo reaccional. Maior conversão (35%) para o óxido de dibutilestanho.
<i>Srivastava et al. (2006)</i>	Catalisadores de Fe-Zn suportados em complexos cianídricos, sem e com terc--butanol (agente complexante) e com um copolímero (EO20PO70EO20)	Maior actividade e selectividade com agente complexante na matriz catalítica.

<i>Perin et al.</i> (2006)	SiO ₂ /H ₂ SO ₄ , SiO ₂ /KOH e Al ₂ O ₃ /KOH, SiO ₂ /HCl, SiO ₂ /ZnCl ₂ , SiO ₂ /AlCl ₃ e Al ₂ O ₃ /H ₂ SO ₄	Transesterificação do óleo de mamona e de soja, com metanol, temperaturas de 25°C e 65°C, rácio suporte/catalisador de 50% (m/m), rácio óleo/metanol de 1:6, rácio mássico de 5 g óleo/0,25 g de catalisador. Melhores resultados para catalisadores suportados de Alumina para catálise alcalina, enquanto que a sílica apresentou melhores resultados para catálise ácida.
<i>Rosa et al.</i> (2007)	K ₂ CO ₃ , Na ₂ CO ₃ e CaCO ₃	Transesterificação do óleo de mamona, com metanol; rácio óleo/ metanol/ catalisador de 100/600/1, tempo reaccional de 10 h. O K ₂ CO ₃ apresentou melhor actividade catalítica e maiores rendimentos na obtenção de Biodiesel. CaCO ₃ não apresentou qualquer actividade catalítica.
<i>Brito et al.</i> (2007)	Zeólito Y	Utilização de óleos usados de frituras. Bons resultados em termos de rendimento de Biodiesel.
<i>West et al.</i> (2007)	ZrO ₂ /SO ₄ 2	Bons resultados em termos de actividade do catalisador e de rendimento do Biodiesel.
<i>Santos et al.</i> (2007)	Hidrotalcites de magnésio e alumínio (rácio Mg/Al de 3), modificadas com Zn, Sn, Ba, Mn, Ce e Ca, com 5% catalisador (%m/m)	Transesterificação do óleo de soja com metanol, 70°C, tempo reaccional de 3 h, rácio metanol/óleo de 9:1. Bons resultados obtidos em termos de rendimento e qualidade final do Biodiesel.

6.2 Escolha do Catalisador Heterogéneo

O primeiro dos objectivos desta Tese é a escolha de um catalisador heterogéneo adequado para a produção de Biodiesel. Nos últimos tempos a utilização de catalisadores heterogéneos tem vindo a ganhar alguma importância, como se tem vindo a constatar pelo crescente número de trabalhos e estudos publicados internacionalmente.

Na literatura têm sido reportados diversos catalisadores heterogéneos: ácidos, básicos e enzimáticos. Actualmente a catálise enzimática tem sido a mais explorada, seguida pelos catalisadores básicos e, por fim, os catalisadores ácidos.

Alguns catalisadores heterogéneos, vêm sendo testados para a reacção de transesterificação, como o KNO₃/Al₂O₃, Na/NaOH/γAl₂O₃, hidrotalcitas calcinadas entre outros ^[26]. Óxidos do tipo (Al₂O₃)_x(SnO)_y e (Al₂O₃)_x(ZnO)_y preparados em diferentes proporções mostraram ser activos na metanólise do óleo de soja mostrando uma conversão em torno de 80% ^[27], o que sendo um rendimento significativo, representa no entanto de um rendimento relativamente baixo para os padrões actuais de produção de Biodiesel.

Existem também trabalhos, onde foi feito o estudo da produção de Biodiesel utilizando CaO , CaCO_3 e ZnO ^[28] como catalisadores, no entanto o baixo rendimento (perto dos 30%) obtido faz com que a utilização destes compostos seja desaconselhada. Outros trabalhos indicam que catalisadores como Zircónia Alumina em Tungsténio, Óxido de Estanho sulfatado ou Zircónia Sulfatada suportada em Alumina apresentam já rendimentos perto dos 90% em FAMES. Existe um estudo que indica que complexos bimetálicos de cianeto (Fe, Zn) proporcionam rendimentos bastante elevados na ordem dos 99% a 145 °C, sendo que no entanto devido à elevada toxicidade do cianeto, este catalisador apresenta riscos muito elevados para a execução laboratorial ^[29].

Exemplos como a Zircónia-Alumina em tungsténio (WZA), óxido de estanho sulfatado (STO), Zircónia Sulfatada sobre Alumina (SZA), são materiais activos na metanólise de óleo de soja, levando a conversões de 90 % (WZA), 75 % (STO) e 67 % (SZA) respectivamente, no entanto são necessárias temperaturas em torno de 300 °C para atingir tais resultados.

Existem ensaios de alcoólise utilizando como catalisador heterogéneo a Zircónia sulfatada em óleo de soja, que indicam um rendimento em FAMES bastante elevado, da ordem dos 99%, para temperaturas de funcionamento entre os 120 e 150 °C. Neste mesmo ensaio, os rendimentos em ésteres metílicos foram directamente proporcionais à concentração de catalisador, sendo que nas concentrações de 5 e 10 % de catalisador em relação à massa de óleo de soja os rendimentos em ésteres metílicos foram muito elevados. As temperaturas utilizadas nestas produções variaram entre os 120 e 150 °C.

Neste trabalho, a Zircónia sulfatada é sintetizada a partir de uma mistura sólida de Oxidocloreto de Zircónio e Sulfato de Amónio, com razão molar de 1:6, que após a homogeneização é calcinada durante 5 horas a 600 °C ^[30].

Dentro deste contexto, o catalisador heterogéneo escolhido para a realização deste trabalho experimental, foi a Zircónia-Sulfatada.

6.3 Zircónia Sulfatada

Existem óxidos metálicos que têm vindo a ser extensivamente usados em alguns processos industriais tais como reduções, oxidações e reacções catalisadas por ácidos ou bases. A superfície do óxido de zircónio é conhecida por apresentar actividade catalítica para todas estas reacções. O óxido de zircónio, ou zircónia, quando modificado com aniões, em especial sulfatos, adquire uma actividade catalítica superior à observada para a zircónia não modificada ^[31].

A natureza dos sítios ácidos de Lewis ou de Brønsted da zircónia sulfatada é bastante controversa, e, muito provavelmente ambos os tipos de sítios ácidos estão presentes neste sólido. Na figura seguinte está representada uma estrutura proposta para a zircónia sulfatada, na qual o ião metálico actua como sítio ácido de Lewis e o sítio ácido de Brønsted é atribuído aos átomos de hidrogénios dos grupos sulfato ^[32].

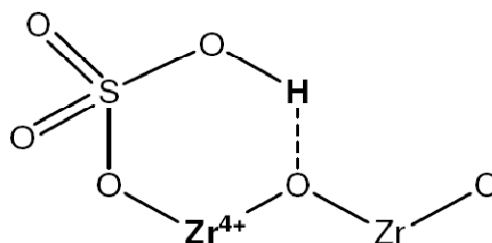


Figura 6.2 - Representação estrutural da Zircónia sulfatada

Várias reacções orgânicas normalmente catalisadas por ácidos de Brønsted ou por ácidos de Lewis ocorrem com uma maior eficiência na presença de óxidos sulfatados, em especial na presença da zircónia sulfatada. De entre as reacções catalisadas por zircónia sulfatada pode-se citar a alquilação, a condensação, esterificação, transesterificação, entre outras ^[33].

Arata e Hino ^[34] propuseram que a formação dos sítios ácidos de Lewis é devida ao elevado carácter covalente do sulfato adsorvido, que torna o ião metálico ácido por electrões. A formação dos sítios ácidos de Brønsted é resultado dos hidroxilos originados da interacção da água com moléculas de sulfato.

O tipo de zircónia precursora do material, o agente de precipitação e o agente de sulfatação, bem como o método de preparação e a temperatura de calcinação são factores relevantes que influenciam as propriedades catalíticas da zircónia sulfatada. $Zr(OH)_4$, $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$, e $Zr(NO_3)_4$, normalmente, são os precursores da zircónia, e H_2SO_4 , $(NH_4)_2SO_4$, H_2S , e SO_2 são as fontes de sulfato mais difundidas.

O óxido de zircónio sulfatado pode ser preparado por um processo que envolve a mistura do hidróxido de zircónio com ácido sulfúrico ou sulfato de amónio seguido da calcinação da mistura em temperaturas entre 500 e 650 °C.

Esse é o método de síntese mais difundido e convencional. Os passos de síntese (formação do hidróxido de zircónio impregnado com iões sulfato e a calcinação do material) devem ser otimizados de maneira a produzir um catalisador activo ^[35].

Um ponto-chave na preparação de um catalisador activo por esse processo é a quantidade de zircónia com fase tetragonal ^[36] no material, uma vez que a actividade catalítica é proporcional à quantidade dessa fase. A estrutura tetragonal é estabilizada pelos grupos sulfatos, que propiciam o aumento no carácter ácido de Lewis do centro metálico do material. Com um controle adequado do pH na etapa de precipitação, é possível modular a quantidade de óxido de zircónio com fase tetragonal. O óxido de zircónio com estrutura tetragonal apresenta na sua superfície um conteúdo de hidroxilos não ligadas em ponte maior do que o observado para a zircónia com estrutura monoclinica ^[37]. Essa é uma razão pela qual se atribui uma maior actividade catalítica para a zircónia sulfatada com elevado teor da fase tetragonal.

Outro método de preparação é o processo sol-gel, que envolve a formação de um co-gel de zircónia-sulfato pela adição de ácido sulfúrico ao n-propóxido de zircónio em isopropanol ^[38]. Esse método é mais simples do que a preparação citada anteriormente. Esses métodos de síntese da zircónia sulfatada envolvem certo grau de complexidade e o emprego de solventes.

Com o intuito de contornar esses problemas, *Sun* e colaboradores ^[39] propuseram, recentemente, a preparação de uma zircónia sulfatada em nanopartículas com grande área superficial a partir da calcinação de uma mistura de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ com $(NH_4)_2SO_4$, na ausência de qualquer solvente e calcinada a 600 °C. A análise de infra-vermelho com adsorção de piridina mostrou que esse nanomaterial contém mais locais ácidos de Brönsted e os dados catalíticos constataram que a zircónia sulfatada sintetizada por esse método exhibe maior actividade na esterificação de cicloexanol com ácido acético do que a zircónia sulfatada preparada pelo método convencional.

Porém, do ponto de vista prático, os óxidos metálicos sulfatados apresentam alguns inconvenientes. Além dos problemas na preparação, a maior desvantagem é a rápida desactivação do catalisador. A razão para a desactivação desse catalisador pode ser atribuída à perda do sulfato durante o processo ou ainda durante a regeneração do catalisador, bem como a transformação da fase tetragonal para monoclinica e a formação de depósito de carbono.

Neste trabalho experimental o catalisador é preparado a partir de uma mistura de Oxidocloreto de Zircónio e Sulfato de Amónio, sendo em seguida homogeneizada e calcinada.

7 Parte Experimental

7.1 Reagentes

O óleo usado para a produção de Biodiesel neste trabalho foi gentilmente cedido pelo Laboratório de Tecnologia Química Dr^a. Lídia Vasconcelos do Instituto Superior de Engenharia do Porto.

O óleo utilizado foi da marca Aro. Deve também ser referido que óleo foi previamente utilizado em trabalhos experimentais de hidráulica.

Todos os reagentes utilizados no decorrer da parte experimental do trabalho foram cedidos pelo Laboratório de Tecnologia Química Dr^a. Lídia Vasconcelos.

Um ponto importante a ter em conta em toda a preparação experimental e laboratorial é o facto de que se houver água no meio reaccional uma possível reacção secundária que pode ocorrer durante a transesterificação catalisada por ácidos é a hidrólise dos triglicérides, ou do éster formado que, conseqüentemente, leva à formação de ácidos carboxílicos, o que por sua vez levará à redução do rendimento do processo.

7.2 Preparação do catalisador Zircónia Sulfatada

O catalisador foi sintetizado a partir de uma mistura de 10 g (31 mmol) de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ (ACROS ORGANICS, grau de pureza de 98%) e 24,6 g (186 mmol) de $(NH_4)_2SO_4$ (MERCK, grau de pureza de 99,5%) - (razão molar 1:6).

Em seguida os sais foram homogeneizados durante 20 minutos num almofariz. A mistura foi deixada em repouso à temperatura ambiente por 18 horas e, em seguida, calcinada a 600 °C por 5 horas^[30].

7.3 Caracterização do Catalisador

7.3.1 Procedimento experimental para a Determinação da Acidez do Catalisador

A caracterização da acidez do catalisador foi realizada pelo método da neutralização selectiva de Boehm.

Para a caracterização dos grupos ácidos foram pesadas cerca de 0,25g de catalisador e adicionados 25,00 ml de uma solução de NaOH 0,025 N. Deixou-se em agitação contínua durante 48 horas.

É importante referir que os matrizes devem estar bem fechados uma vez que pode ocorrer a evaporação e carbonatação da solução. Além disso não se aconselha o uso da barra magnética para agitação pois esta destrói o material.

No final dessas 48h titularam-se tomas de 5,00 ml de solução de NaOH com HCl 0,025 M.

7.3.2 Procedimento experimental para determinação do Número de Iodo

Para este ensaio os reagentes utilizados foram: ácido clorídrico 5% em peso, tiosulfato de sódio 0,1N, solução de iodo 0,1N e solução indicadora de amido.

Este método consiste em moer uma pequena quantidade de catalisador e colocá-lo numa estufa durante 24h, sendo de seguida transferida para um exsiccador.

Pesou-se cerca de 1,000g de catalisador e colocou-se num balão Erlenmeyer com 10 ml de HCl, misturando-se e aquecendo durante aproximadamente 30 segundos.

Depois de arrefecer adicionou-se 100 ml de solução de iodo 0,1N, fechou-se o balão e agitou-se vigorosamente durante 30 segundos. Imediatamente a seguir filtrou-se por gravidade, descartando-se os primeiros 20 a 30 ml do filtrado.

Titulou-se de seguida 50 ml do filtrado com solução de tiosulfato de sódio 0,1N até a cor amarela desaparecer. Adicionou-se cerca de 1 ml de solução de amido e continuou-se a titulação até à cor azul do indicador desaparecer.

7.4 Produção de Biodiesel

7.4.1 Caracterização do Óleo Alimentar Utilizado

Os parâmetros estudados para a caracterização do OAU foram

- Densidade Relativa a 20°C
- Teor de Água (%)
- Viscosidade Cinemática (mm²/s)
- Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)
- pH

Os procedimentos utilizados foram exactamente os mesmos que são neste capítulo descritos, e respectivos anexos, para a caracterização das amostras de Biodiesel obtidas nas diferentes produções.

7.4.2 Procedimento Experimental para Produção Laboratorial de Biodiesel por Catálise Homogénea

- 1- Pesar 200g de OAU e colocar no reactor Parr (Fig. 7,1);
- 2- Pesar 10 g de Hidróxido de Sódio comercial num gobelé;
- 3- Na hotte, medir 60mL de metanol numa proveta graduada, adicionar o metanol ao hidróxido de sódio e dissolver;
- 4- Adicionar a mistura metanol/hidróxido (MERCK, grau de pureza de 99%) de sódio ao óleo no reactor Parr;
- 5- Deixar reagir cerca de 1 hora, a 60°C com agitação;
- 6- Após a reacção, colocar a mistura numa ampola de decantação e esperar cerca de 15 minutos até à separação das fases;
- 7- Entretanto, aquecer cerca de 300mL de água destilada usando a placa de aquecimento;
- 8- Retirar, para um gobelé, a fase mais densa (glicerina) e guardar num frasco de resíduos;
- 9- Na ampola de decantação, lavar a fase leve (Biodiesel) com cerca de 30mL de água quente acidificada com 9 a 10 gotas de ácido sulfúrico. Esperar que as fases se separem e retirar a fase aquosa. Repetir este procedimento de lavagem com

água quente não acidificada até obtenção de uma água de lavagem límpida com pH neutro;

- 10- Retirar o Biodiesel para um gobelé e adicionar 1g de óxido de magnésio , para promover a rápida remoção de humidade;
- 11- Misturar o Biodiesel com o óxido de magnésio durante 10 minutos;
- 12- Filtrar a suspensão através do papel de filtro, usando um sistema de filtração em vácuo;
- 13- Guardar o Biodiesel num frasco fechado.

7.4.3 Transesterificação do OAU catalisado pela Zircónia Sulfatada

As reacções foram realizadas num reactor “Parr 5100 Low Pressure Reactor” (Figuras 7,1 e 7,2) de aço inoxidável e de vidro, equipado com agitador mecânico, indicador de temperatura e indicador de pressão. Foram adicionados ao reactor o OAU, o metanol e o catalisador.



Figura 7.1 - Parr 5100 Low Pressure Reactor



Figura 7.2 – Controlador do Reactor

7.4.4 Procedimento Experimental para a Produção Laboratorial de Biodiesel por Catálise Heterogénea

- 1- Pesar 200g de OAU e colocar no reactor Parr;
- 2- Pesar 10 g de Zircónia Sulfatada num gobelé;
- 3- Na hotte, medir 147g de metanol (ERBA) numa proveta graduada, adicionar o metanol ao reactor;
- 4- Adicionar a mistura metanol/Zircónia Sulfatada ao OAU no reactor Parr;
- 5- Deixar reagir 1 hora, a 120°C com agitação;
- 6- Após a reacção, colocar a mistura numa ampola de decantação e esperar até à separação das fases;
- 7- Retirar, com a ajuda de um gobelé, a fase mais densa e guardar num frasco de resíduos;
- 8- Filtrar a suspensão contendo o catalisador utilizado, através do papel de filtro, usando um sistema de filtração em vácuo;

7.5 Procedimentos Experimentais para a Caracterização do Biodiesel e OAU

7.5.1 Determinação da Densidade Relativa pelo Método do Picnómetro

A densidade relativa resulta da comparação da densidade de uma substância com outra, tomada como substância padrão, como por exemplo a água.

A densidade é a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa.

A determinação da Densidade Relativa pelo Método do Picnómetro consiste basicamente em pesar a massa que a amostra problema tem e compará-la com a massa que o líquido padrão (neste caso a água) tem para o mesmo volume. Após estes dados recolhidos, a densidade relativa pode ser obtida através de correlações empíricas conhecidas.

7.5.2 Determinação do Índice de Iodo. Método de Wijs - EN 14111:2003

O Índice de iodo indica o grau e a quantidade de insaturação em condições específicas de ensaio. Os resultados obtidos por este método dependem de factores tais como o tempo de contacto, a natureza do portador do iodo (solução utilizada na determinação) e o excesso de iodo, sendo necessário cumprir estritamente as mesmas condições. Este índice é definido como a massa, em gramas, de iodo molecular consumido na reacção de adição às duplas ligações entre átomos de carbono presentes em 100 g de triglicerídeos.

Neste trabalho determinou-se o índice de iodo das amostras através dos métodos da EN 14111, que consiste em dissolver aproximadamente 0,15 g da amostra em solvente e solução de Wijs. A solução foi submetida a agitação e guardada no escuro durante 1 hora, para que se processe a reacção e em seguida, titula-se com solução de Na₂S₂O₃ 0,1mol L⁻¹.

Após a titulação determina-se o Índice de Iodo pela seguinte correlação:

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times c \times (v_1 - v_2)}{m}$$

7.5.3 Determinação do Índice de Acidez – EN 14104:2003

O índice de acidez é a quantidade em massa de hidróxido de potássio, em mg, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos num grama de gordura ou óleo. Desta forma, quanto maior o teor de ácidos gordos livres presentes na amostra, maior será o seu índice de acidez.

O processo resume-se na neutralização, por intermédio de uma solução alcalina, dos ácidos gordos livres existentes em uma toma de ensaio dissolvida num solvente neutralizado. A titulação é efectuada até ao ponto de viragem da fenolftaleína, ou seja, até à detecção de uma cor rosada permanente da toma de ensaio. A titulação é efectuada com uma solução aquosa 0.1N de hidróxido de potássio.

Após estes passos, calcula-se o Índice de Acidez pela seguinte equação:

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{56,1 \times v \times c}{m}$$

7.5.4 Determinação do Teor em Água pelo Método de Karl-Fisher – EN 14104:2003

O método baseia-se na reacção do iodo com a água que ocorre na célula de reacção.

Uma toma de massa conhecida de Biodiesel, ou de óleo, é injectada na célula de reacção do coulómetro, na qual o iodo para a reacção de Karl-Fischer é gerado no ânodo. Quando toda a água for titulada, o excesso de iodo é detectado pelo aparelho e a titulação termina. A quantidade de água é determinada com base na estequiometria de reacção, uma mole de iodo reage com uma mole de água, sendo a quantidade de água proporcional à corrente total integrada de acordo com a Lei de Faraday (efectuado automaticamente pelo aparelho). O aparelho então devolve o valor de água na toma de ensaio injectada na célula de reacção.

7.5.5 Determinação da Viscosidade Cinemática pelo Viscosímetro de Cannon-Fenske – EN 14104:2003

A viscosidade cinemática de um fluido é a sua resistência ao fluxo sob a acção da gravidade. A determinação da viscosidade foi efectuada num viscosímetro de tubo em U imerso num banho a temperatura constante (40° C).

A determinação da viscosidade consiste em medir o tempo, medido em segundos, que um volume fixo de líquido demora a atravessar o capilar de um viscosímetro calibrado sob a acção da gravidade. A viscosidade cinemática é o produto do tempo e da constante da calibração do viscosímetro.

7.5.6 Procedimento para a Determinação do Teor de Ésteres Metílicos por Cromatografia Gasosa

A cromatografia gasosa é uma ferramenta muito poderosa na determinação de composições, mesmo quando se fala de concentrações baixas. No presente trabalho, a cromatografia gasosa a determinação da % de FAMES nas amostras de Biodiesel produzidas.

Após a determinação feita pelo Cromatógrafo, ir-se-á obter um gráfico com o resultado da análise, onde depois de se comparar com um padrão estabelecido se irá calcular a % de FAMES presente na amostra em questão.

8 Resultados e Discussão

8.1 Caracterização do Óleo Alimentar Usado (OAU)

A transesterificação é influenciada pelas propriedades dos óleos utilizados.

Das várias propriedades destacam-se o conteúdo em água e o Índice de Acidez referidos por diversos autores como preponderante na produção de Biodiesel, já que a presença de água em excesso no OAU promove a desactivação do catalisador e a formação de ácidos gordos livres levando desta forma a que exista um decréscimo no rendimento da reacção, ou seja, é necessário que haja um teor em água muito baixo no óleo, para que desta forma se possa maximizar a conversão em Biodiesel, teor esse que no caso em particular é bastante baixo (0.036%).

Tabela 8.1 – Parâmetros obtidos na caracterização do Óleo Alimentar Usado

Parâmetro	
Densidade Relativa a 20°C	0,93
Teor de Água (%)	0,036
Viscosidade Cinemática (mm ² /s)	4,56
Índice de Acidez (mg KOH/g de amostra)	0,21
Índice de Iodo (g de iodo/100g)	127,75
pH	6,30

Um resultado importante a reter na caracterização do OAU é o Índice de Acidez, já que normalmente quanto maior é o Índice de Acidez do óleo utilizado na produção de Biodiesel, menor será o rendimento global do processo de transesterificação, o que leva a uma menor eficiência na separação da glicerina

8.2 Caracterização do Catalisador – Zircónia Sulfatada

8.2.1 Determinação da Acidez do Catalisador – Zircónia Sulfatada

Tabela 8.2 - Determinação da Acidez nos vários lotes de catalisador produzidos

Nº de Lote	Número de Acidez (mmol/g _{amostra})
1	***
2	***
3	12,0
4	13,5
5	13,1
6	12,4
7	13,7

*** Não foi possível a determinação por falta de massa de catalisador

A caracterização da acidez do catalisador foi realizada utilizando o método da Neutralização Selectiva de Boehm.

Os valores encontrados (valores médios de 12 mmol/grama de amostra) vêm confirmar o “estatuto” de “super-ácido” deste catalisador ^[40]^[41].

8.2.2 Determinação do Número de Iodo do Catalisador – Zircónia Sulfatada

O número de iodo é definido como sendo a quantidade, expressa em miligramas, de iodo de uma solução aquosa, adsorvida por grama de catalisador, sob condições específicas determinadas pelo método (gama típica 500-1200 mg/g). Este parâmetro fornece também um índice de porosidade relativo a pequenos poros.

Tabela 8.3 - Determinação do Número de Iodo nos vários lotes de catalisador produzidos

Nº de Lote	Número de Iodo (m ² /g _{amostra})
1	***
2	***
3	15,5
4	19,9
5	14,9
6	13,3
7	21,4

*** Não foi possível a determinação por falta de massa de catalisador

Basicamente, o número de iodo é uma medida do iodo adsorvido nos poros e, como tal, é uma indicação do volume dos poros disponíveis no sólido em questão.

A distribuição de tamanho de poros é um parâmetro muito importante para o estudo da estrutura porosa, já que está intimamente relacionado com a área total do sólido ^[42].

Os resultados encontrados para a determinação da área superficial do catalisador Zircónia Sulfatada, estão de acordo com o esperado, ou seja, a área superficial obtida é extremamente reduzida quando comparada com outros catalisadores.

8.3 Observações aquando das produções de Biodiesel

Deve-se salientar que durante a realização laboratorial deste trabalho se produziram bastantes ensaios para a produção de Biodiesel. Alguns desses ensaios não foram contabilizados na redacção deste, já que em alguns desses casos não foi possível obter quaisquer resultados dignos de nota. Um dos pontos a ter em conta, é o aspecto visual das amostras de Biodiesel produzidas, já que no final da reacção se obteve sempre um Biodiesel com uma cor mais escura que o Biodiesel normalmente obtido pela “via normal” – Catálise Homogénea.

Tabela 8.4 - Resumo de algumas observações das produções de Biodiesel

Ensaio nº	Catalisador	Observações
1	Zircónia Sulfatada	Separação entre as duas fases muito pouco nítida
2		Separação nítida entre as duas fases
3		Nítida separação entre as duas fases
4		Separação pouco nítida entre as duas fases
5		Separação nítida entre as duas fases
6		A fase menos densa aparentava uma ligeira coloração alaranjada
7		Emulsão bastante espessa com fase menos densa muito gelatinosa
8		Separação nítida entre as duas fases
9		Formação de uma emulsão ligeiramente espessa
10	NaOH	Completa separação em duas fases distintas

Em todos os ensaios, com a excepção do ensaio nº 10 (catálise homogénea) houve a necessidade de se proceder à evaporação de excesso de metanol presente nas amostras, para que desta forma se conseguisse proceder à eliminação do metanol que estaria em excesso nas amostras de Biodiesel, originando assim valores errados das suas propriedades.

8.4 Caracterização das amostras de Biodiesel obtido

8.4.1 Determinação do Teor em FAMES nas Amostras de Biodiesel

O conhecimento do Teor em FAMES de um Biodiesel permite definir a sua pureza bem como estimar algumas propriedades essenciais para que desta forma se possa garantir um combustível com qualidade. Este teor foi determinado através de cromatografia gasosa

As condições utilizadas para a reacção de transesterificação por catálise heterogénea estão documentadas em detalhe no anexo 2.1.

8.4.1.1 Catálise Heterogénea

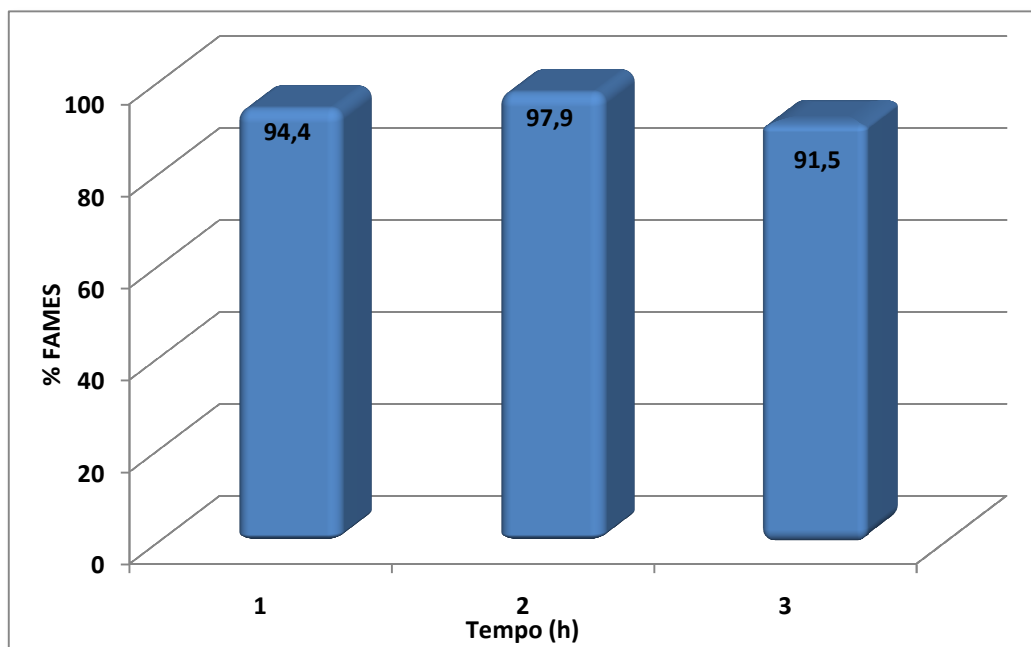


Figura 8.1 – Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função dos tempos de reacção de 1, 2 e 3 horas, com razão molar Óleo:Metanol de 1:20 e temperatura de reacção de 120 °C

De forma a avaliar a qualidade do Biodiesel, foi quantificado o teor em FAMES nas amostras de Biodiesel produzidas.

Como se pode ver pela figura 8.1, para uma mesma razão molar óleo:alcóol e mesma temperatura, à medida que o tempo de reacção aumenta, a percentagem de FAMES sofre um ligeiro acréscimo, quando se comparam os dois primeiros ensaios, estes resultados vêm confirmar o esperado, ou seja, que o tempo de reacção óptimo para a produção de Biodiesel, quando como catalisador usa a Zircónia Sulfatada, é de duas horas.

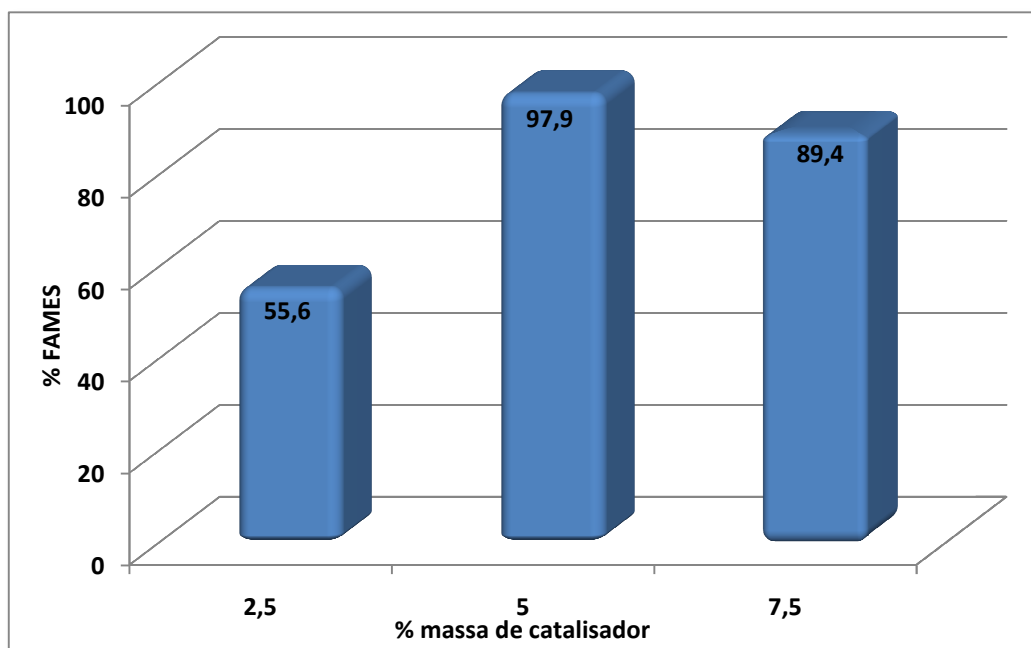


Figura 8.2 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da percentagem mássica de Catalisador – 2,5, 5 e 7,5%, para uma razão molar Óleo:Metanol de 1:20 e temperatura de reacção de 120 °C

Um outro aspecto a ter sempre em conta na produção de Biodiesel é a quantidade de catalisador que se utiliza. Neste trabalho, foram estudadas três diferentes percentagens de massas de catalisador em relação à massa de óleo.

Como se pode ver pela figura 8.2, conclui-se que à medida que a massa de catalisador aumenta de 2,5% para 5%, o rendimento em FAMES também aumenta de forma bastante significativa.

Quando se utilizou uma percentagem de catalisador superior a 5%, o rendimento diminuiu de 97,9 para 89,4%. Esta pequena descida pode ser explicada pelo facto de neste último ensaio ter sido utilizado um lote diferente de catalisador, e portanto, a reacção de transesterificação, poderá não ter ocorrido da melhor forma, devido às características do próprio lote de catalisador

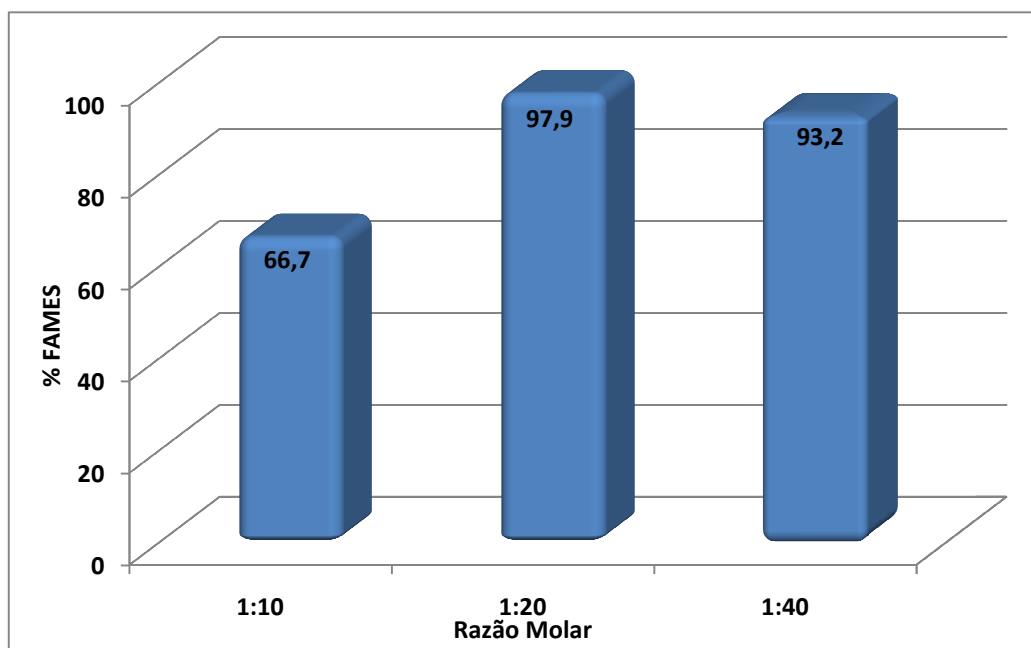


Figura 8.3 – Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da Razão Molar Óleo:Metanol – 1:10, 1:20 e 1:40, com tempo de reacção de 2 horas e temperatura de reacção de 120 °C

No que diz respeito à razão molar OAU:Metanol utilizada, também aqui se pode concluir que à medida que a razão molar aumenta, também o rendimento em FAMES aumenta. Normalmente, a relação estequiométrica requer três moles de álcool e uma mole de triglicérido para produzir três moles de ésteres e uma mole de glicerina, neste caso optou-se por utilizar uma razão molar superior para se tentar garantir que a reacção de transesterificação pudesse ocorrer em toda a sua extensão.

O aumento do rendimento de 1:10 para 1:20 pode-se dever ao facto de que com o aumento da razão, o equilíbrio da reacção foi completamente atingido.

A diminuição do rendimento do ensaio 8 para o 9, não foi muito significativa, no entanto esta queda poderá ser explicada por vários factores. Deve ser salientado que uma razão molar de álcool muito alta afecta a separação de glicerina devido ao aumento de solubilidade da glicerina, estando este facto relacionado com a velocidade de agitação. Uma possível solução para atenuar esta situação seria a utilização de um leito fixo onde estivesse presente o catalisador, em alternativa à suspensão.

Quando a glicerina se mantém na solução, a reacção pode reverter-se para o sentido indirecto, diminuindo o rendimento dos ésteres, o que poderá ter acontecido neste caso em particular, já que a diferença na razão molar ainda é bastante significativa.

8.4.1.2 Catálise Homogénea

Tabela 8.5 - % de FAMES na amostra de Biodiesel produzida por catálise homogénea

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Massa Catalisador	Razão Molar	%FAMES
10	1	60	5	1:6	98.1

O valor encontrado para o rendimento da transesterificação, ou seja, o conteúdo em ésteres metílicos foi de 98,1 %, o que se pode considerar um bom resultado, já que de acordo com as normas internacionais o conteúdo mínimo de ésteres metílicos para o Biodiesel é de 96,5%.

O objectivo primordial para a realização deste ensaio é o de se ter uma base de comparação entre as produções de Biodiesel por Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea (este caso em particular).

8.4.2 Determinação da Densidade Relativa

Quimicamente, o Biodiesel é uma mistura simples, uma vez que contém não mais do que seis ou sete ésteres de ácidos gordos. Uma das propriedades mais importantes deste combustível a ter em conta é a Densidade. Esta propriedade desempenha um papel importante na atomização do combustível.

A norma para Biodiesel, EN14214, impõe que este combustível apresente uma densidade entre 0.860 e 0.900 (anexo 3)

8.4.2.1 Resultados para a Densidade Relativa em Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea

Tabela 8.6 - Densidade Relativa determinada pelo Método do Picnómetro nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	Densidade Relativa
1	1	120	5	1:20	0,8875
2	2				0,8847
3	3				0,8860
4	2		2,5	1:20	0.8905
5			5		0,8847
6			7,5		0.8870
7	2	120	5	1:10	0,8937
8				1:20	0,8847
9				1:30	0.8872
10	1	60	5	1:6	0,8825

Na figura 8.4 apresentam-se os resultados obtidos em termos de densidade do Biodiesel produzido nos ensaios experimentais.

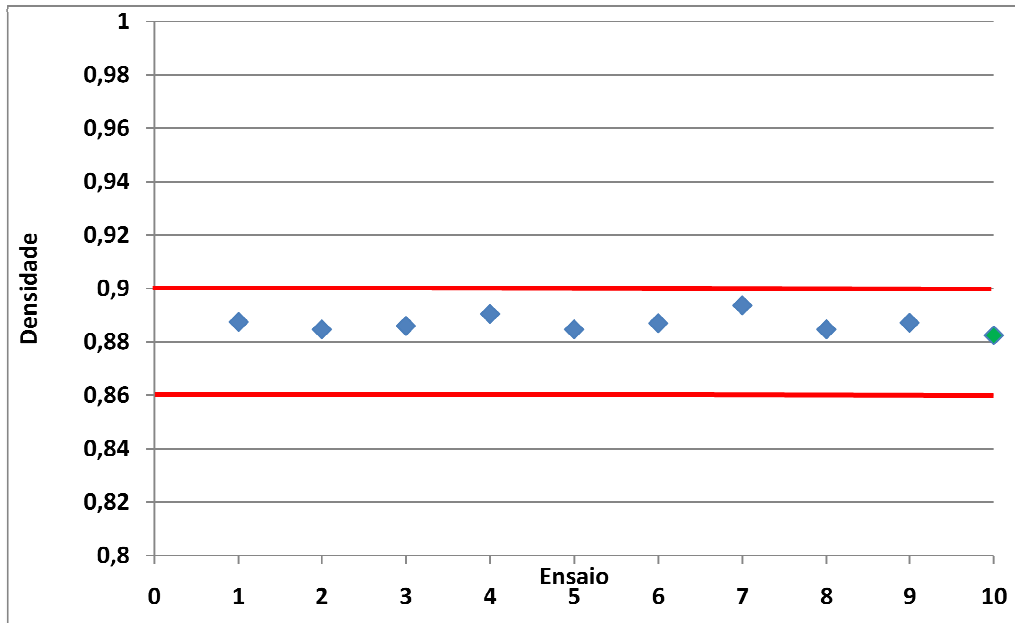


Figura 8.4 – Densidades a 15 °C das amostras de Biodiesel

Como se pode verificar, os valores obtidos nos ensaios encontram-se dentro dos limites especificados pela Norma (0.860 – 0.900), não apresentando qualquer limitação para a utilização como combustível em motores diesel.

Apesar disso, existem ligeiras diferenças de densidade entre as diversas produções. Apesar do OAU utilizado ser sempre o mesmo, e portanto ter sempre a mesma composição, a composição do produto final é sempre diferente, e consequentemente o valor das densidades serão também diferentes.

O valor da densidade para o ensaio feito por via catálise homogénea (ensaio 10) está também dentro dos limites especificados pela Norma.

8.4.3 Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C

A Viscosidade Cinemática pode condicionar a distribuição e atomização do combustível no motor, sendo apontada como um dos problemas principais da utilização directa de óleos vegetais em motores diesel.

A viscosidade deve estar compreendida entre os 3.5 e os 5.0 mm²/s, para um Biodiesel poder ser utilizado como combustível, segundo a Norma EN 14214

8.4.3.1 Resultados para a Viscosidade Cinemática a 40 °C em Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea

Tabela 8.7- Determinação da Viscosidade Cinemática a 40 °C nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	Viscosidade Cinemática (mm ² /s)
1	1	120	5	1:20	5,30
2	2				4,35
3	3				5,43
4	2		2,5	1:20	5,69
5			5		4,35
6			7,5		4,17
7	2	120	5	1:10	5,23
8				1:20	4,35
9				1:30	4,29
10	1	60	5	1:3	4,74

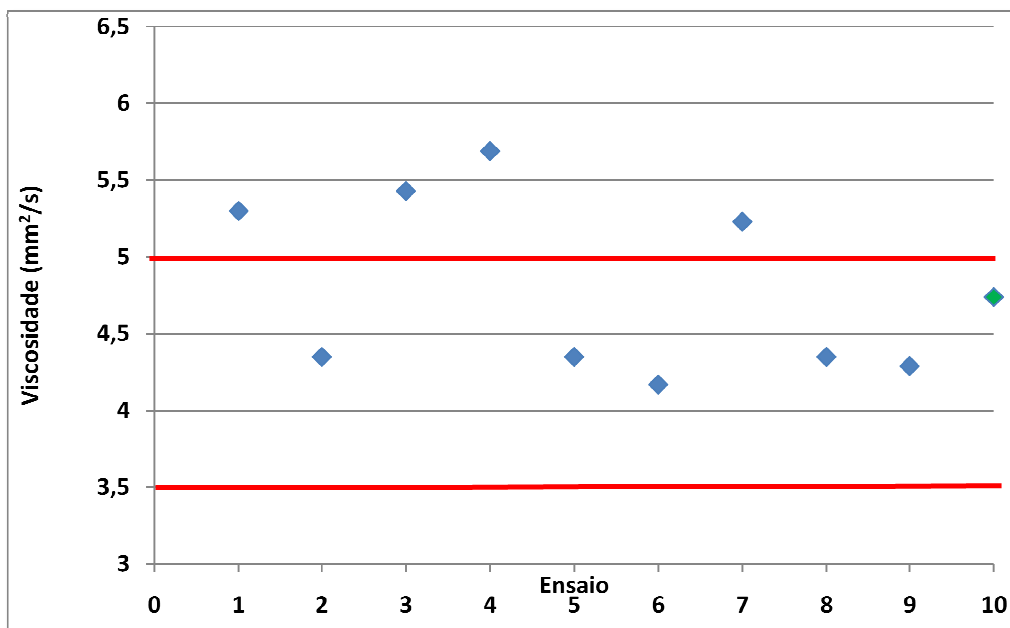


Figura 8.5 - Viscosidade cinemática a 40° C das amostras de Biodiesel obtidas

Algumas das amostras encontram-se fora dos valores especificados pela Norma.

Deve ser referido que a maioria dos ensaios que tem os valores da viscosidade fora dos limites da norma (figura 8.6), são também os ensaios cujo teor em FAMES estão também significativamente abaixo do valor referencia da mesma norma. Pode-se então dizer que neste caso, existe uma relação inversamente proporcional entre o teor em FAMES e a viscosidade.

A elevada viscosidade da maioria das amostras poderá ser causada pela glicerina livre presente no Biodiesel, pelo que o problema poderá ser resolvido com a introdução de etapas de lavagem no processo, sendo que obviamente se perde uma das grandes vantagens da Catálise Heterogénea. Uma possível análise é a que os resultados obtidos indicam que na grande maioria dos ensaios a glicerina poderá não ter sido convenientemente removida.

Pela análise dos resultados, verifica-se também que à medida que a a quantidade catalisador utilizado aumenta, a viscosidade diminui, acontecendo o mesmo com a razão molar, isto é, quando a razão molar OAU/Metanol aumenta, a viscosidade diminui.

Também neste caso, a Viscosidade da amostra de Biodiesel produzida a partir de catálise homogénea, está dentro dos limites estabelecidos pela norma regulamentar.

8.4.4 Determinação do Índice de Iodo

A existência de uma quantidade considerável de ligações duplas e triplas nas moléculas de metilésteres, permite a sua oxidação provocando o envelhecimento e a formação de depósitos. O índice de iodo permite determinar a insaturação do combustível, apresentando-se como uma propriedade que permite determinar a propensão para a sua oxidação. A Norma EN14214, impõe o valor de 120 como o seu limite máximo para a utilização do Biodiesel como combustível

8.4.4.1 Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea

Tabela 8.8 -Determinação do Índice de Iodo nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	Índice de Iodo (g/g _{amostra})
1	1	120	5	1:20	117,59
2	2				118,25
3	3				118,35
4	2		2,5	1:20	124,63
5			5		118,25
6			7,5		119,04
7	2	120	5	1:10	123,59
8				1:20	118,25
9				1:30	119,61
10	1	60	5	1:3	116,50

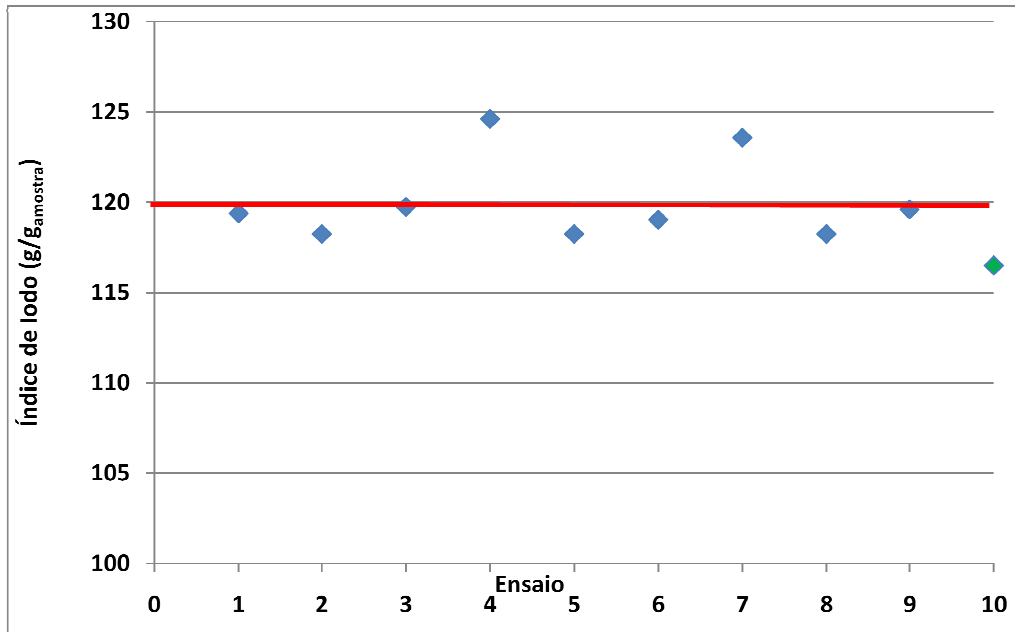


Figura 8.6 – Índice de lodo das amostras de Biodiesel obtidas

Como se pode ver pela figura 8.7, algumas das amostras estão fora dos limites estabelecidos pela Norma (120) e outros estão muito perto desse mesmo limite, podendo por isso a utilização como combustível do Biodiesel produzido causar problemas.

O valor do Índice de lodo da amostra de Biodiesel produzido a partir de catálise homogénea, está dentro do valor esperado, ou seja, está ainda significativamente distante do valor máximo admitido (120), o que indica que o Biodiesel produzido por esta via pode ser utilizado como combustível.

Deve ser referido que o Índice de lodo encontrado para o OAU é de 127,758 g/100 g de amostra. Trata-se de um valor que comparado com os valores obtidos para as amostras de Biodiesel produzidas é relativamente maior, o que poderá ser uma das razões para que os valores do Índice de lodo das amostras estejam muitas vezes acima ou próximas do valor referência da Norma.

8.4.5 Determinação do Índice de Acidez

O número de acidez contabiliza em princípio a quantidade de ácidos gordos existente no Biodiesel desde que não existam outras contaminações, apesar da existência de catalisador no Biodiesel interferir na determinação visto que é um ácido, o que irá fazer aumentar a acidez da amostra significativamente.

Esta propriedade está relacionada com a propensão para o envelhecimento do combustível, sendo que, valores elevados podem ser associados à deposição de partículas no sistema de distribuição de combustível, reduzindo o tempo de vida das bombas de combustível e dos filtros

8.4.5.1 Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea

Tabela 8.9 -Determinação do Índice de Acidez nas amostras de Biodiesel em função das várias condições de reacção

Ensaio n°	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	Índice de Acidez (mg _{KOH} /g _{amostra})
1	1	120	5	1:20	3,34
2	2				2.68
3	3				3.05
4	2		2,5	1:20	5.21
5			5		2.68
6			7,5		5,11
7	2	120	5	1:10	4,23
8				1:20	2.68
9				1:30	3,90
10	1	60	5	1:3	0,28

.Como se verifica pelos resultados obtidos para esta propriedade, os valores do Índice de Acidez para as amostras de Biodiesel produzidas por catálise heterogénea são bastante elevadas e estão completamente fora dos limites estabelecidos pela norma (0,50 mgKOH/g).

Uma das razões para que o Índice de Acidez seja tão elevado é o facto do catalisador utilizado – Zircónia Sulfatada, ser considerado um catalisador com propriedades ácidas elevadas.

Poderá então ter acontecido uma decomposição do catalisador no meio reactivo, o que inevitavelmente confere um teor bastante elevado de acidez nas amostras.

Uma possível solução para que o Índice de Acidez seja diminuído, será a purificação das amostras produzidas. Um método possível seria a “neutralização” dos grupos ácidos presentes na amostra, nomeadamente a precipitação dos grupos sulfato resultantes da decomposição do catalisador Zircónia Sulfatada.

No ensaio nº 10, realizado por catálise homogénea, o valor do Índice de Acidez é o valor esperado, estando este dentro do limite estabelecido pela Norma.

8.4.6 Determinação do Teor em Água

A presença de água em excesso no combustível pode provocar a corrosão, nos motores que o utilizam, além de favorecer o crescimento de microrganismos, sendo por isso um parâmetro muito importante. Além disso, a água pode reagir com o óleo ainda presente no Biodiesel, mesmo que em pequenas proporções, dando origem a sabão e glicerina. A presença de sabão no combustível pode contribuir para a formação de resíduos no sistema de injeção do combustível e no motor, além de poder colmatar o filtro de combustível.

8.4.6.1 Catálise Heterogénea e Catálise Homogénea

Tabela 8.10 - Determinação do Teor em Água nas amostras de Biodiesel em função das condições de reacção

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	Teor em Água (% m/m)
1	1	120	5	1:20	0.064
2	2				0,041
3	3				0.048
4	2		2,5	1:20	0.058
5			5		0,041
6			7,5		0.053
7	2	120	5	1:10	0.060
8				1:20	0,041
9				1:30	0.052

10	1	60	5	1:3	0.038
----	---	----	---	-----	-------

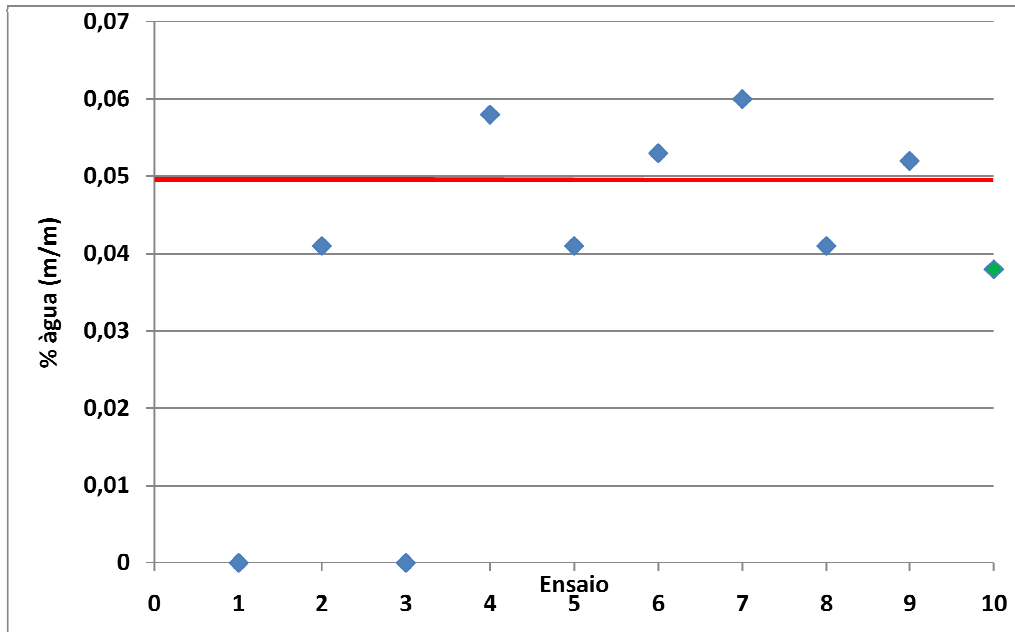


Figura 8.7 – Teor em Água nas amostras de Biodiesel

Segundo a Norma EN14214, o teor máximo em água que pode existir no Biodiesel é de 0.05% (m/m), ou seja, é necessário produzir um Biodiesel quase isento de água de forma a minimizar os problemas acima referidos. Nas amostras de Biodiesel obtidas (Figura 8.8) existem alguns valores que claramente saem do limite estipulado, o que permite dizer que teria que ser feita uma etapa adicional para secagem da água presente nas amostras.

9 Conclusões e Sugestão para Trabalho Futuro

A análise do Óleo Alimentar Usado permite dizer que se trata de uma matéria-prima que tem as propriedades mínimas indicadas para a produção de Biodiesel, nomeadamente no teor em água no OAU, onde se obteve um valor de 0,036%, sendo este um valor baixo e perfeitamente admissível para um óleo deste tipo, já que normalmente quanto maior o teor de água no OAU, menor será o rendimento global do processo. Um outro resultado importante a reter na caracterização do OAU é o Índice de Acidez, que deu um valor de 0,205 mg KOH/g de amostra, valor este que se encontra dentro dos parâmetros normais.

No que diz respeito à análise do catalisador Zircónia Sulfatada, os resultados encontrados na sua caracterização através da acidez, permitem confirmar o estatuto de “super-ácido” deste catalisador, em relação à determinação da área superficial do catalisador Zircónia Sulfatada pelo Índice de Iodo, os valores encontrados estão de acordo com o esperado, ou seja, a área superficial obtida foi extremamente reduzida quando comparada com outros catalisadores.

Quanto à utilização da Zircónia Sulfatada como catalisador na produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea, conclui-se que se trata de um catalisador com boas propriedades para este fim, confirmação esta obtida através dos resultados obtidos ao longo do trabalho.

Em relação à produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea, chega-se à conclusão que para uma mesma razão molar Óleo:Metanol e temperatura igual, a percentagem de FAMES aumenta quando o tempo de reacção é incrementado.

Quando a massa de catalisador aumenta de 2,5 para 5% existe uma elevada subida de rendimento do processo de transesterificação, o que se vai reflectir na percentagem de FAMES, já que existe um acréscimo de mais de 40%. Pode-se então chegar à conclusão que o rendimento é altamente dependente da quantidade do catalisador usado.

A razão molar álcool / óleo é um dos principais factores que influencia a extensão da reacção de transesterificação. Um excesso de álcool favorece a formação de produtos, mas, uma quantidade excessiva desse reagente dificulta a separação do glicerol. Com este trabalho, chega-se à conclusão que à medida que se aumenta a razão molar, a % de FAMES também aumenta, o que se comprova com os resultados obtidos, já que quando se passou de 1:10 para 1:20 de razão molar OAU/Metanol, o rendimento em FAMES aumenta cerca de 30%.

Após a análise dos resultados obtidos, chega-se à conclusão que para a Produção de Biodiesel por Catálise Heterogénea, utilizando como catalisador a Zircónia-Sulfatada, a reacção de transesterificação deve ser efectuada a 120° C, durante um tempo de reacção de 2 horas, utilizando uma razão molar OAU/Metanol de 1:20 e uma percentagem de catalisador em relação amassa de OAU de 5%.

Embora a transesterificação em meio ácido leve a altos rendimentos, esta possui o inconveniente de requerer uma alta razão molar álcool / óleo, e de ser lenta, exigindo longos períodos de síntese.

No que diz respeito à produção de Biodiesel por Catálise Homogénea o resultado obtido no decorrer deste trabalho está de acordo com o esperado, ou seja, o resultado em percentagem de FAMES de 98,1 % está completamente dentro do especificado pela Norma EN14214, o que vem confirmar mais uma vez que a produção de Biodiesel através da utilização de NaOH como catalisador é uma boa aposta no que diz respeito ao resultado final. Deve ser realçado que no caso da produção de Biodiesel por catálise homogénea não foi feita qualquer evaporação do excesso de metanol na amostra, já que foi feita uma lavagem para retirar o possível excesso de metanol. Pode-se também denotar que todos os valores das caracterizações do ensaio nº 10 (catálise homogénea) estão dentro dos valores estipulados pela norma, o que mais uma vez vem reforçar o facto que a reacção de transesterificação foi quase completa para este ensaio.

Apesar disso, existem também alguns inconvenientes do processo Homogéneo, tal como a difícil separação da glicerina no final da reacção, já que no final da reacção e separação das fases, foram efectuadas algumas lavagens para uma melhor purificação do produto final.

A possibilidade de produzir Biodiesel a partir de óleos alimentares usados constitui uma boa alternativa para este resíduo. No entanto, é fundamental continuar a investigação neste campo de tecnologia, dando especial atenção para o tratamento das matérias-primas de entrada e da purificação do produto final. Assim, é necessário encontrar soluções para a produção de Biodiesel a partir de óleos alimentares com maior acidez, sem que exista grandes quebras no rendimento do processo.

Através da execução deste trabalho conclui-se existe uma real possibilidade de produzir Biodiesel a partir de óleos alimentares usados, sendo o método utilizado (Catálise Heterogénea) uma boa alternativa. Certo é que é muito importante o desenvolvimento do método e uma maior investigação das condições de reacção, para que desta forma se consiga obter maiores rendimentos no processo

Uma sugestão importante para o futuro seria caracterizar o combustível em termos do número de cetano e do limite de filtrabilidade a frio, propriedades consideradas como bastante importantes pelas empresas produtoras de motores diesel.

Para trabalhos futuros seria também importante a caracterização de outras propriedades do catalisador não estudadas neste trabalho, como a determinação da área superficial pelo método B.E.T., assim como a análise por termogravimetria do catalisador Zircónia Sulfatada. Um outro ponto importante seria a o estudo da rápida desactivação do catalisador Zircónia Sulfatada reportada pela literatura estudada, para desta forma se poder verificar qual o número de “gerações” de catalisador que se poderia usar na produção de Biodiesel.

10 Bibliografia

- [1] - K.H. Wagner, F. Wotruba, I. Elmadfa; Eur. J. Lipid Sci. Technol. 103 (2001) 746.
- [2] - K.F. Mattil, F.A. Norris, A.J. Stirton, D. Swern; Bailey's Industrial Oil and Fat Products, 3a ed., John Willey & Sons, London (1964)
- [3] – L.P. Ramos, A.K. Domingos, K.T. Kucek, H.M. Wilhelm, Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento 31 (2003) 28
- [4] – IPA, Lda, "Linhas de Definição Estratégica do Sistema de Gestão dos Óleos Alimentares Usados", Fev. 2004
- [5] – Branco. A, Nasato. D.S, Colpani. G.L, "Biodiesel", Univ. Fed. Sta.Catarina, DEQEA, Fev 2007
- [6] – Pontes, ICTSD; Situação e perspectivas para o combustível do futuro, Vol 4, nº 1,
- [7] - S.Nonhebel; Renew. Sust. Energ. Rev. 9 (2005) 191
- [8] - A. Streitwieser, C.H. Heathcock, E.M. Kosower; Introduction to Organic Chemistry, 4a ed., Macmillan, New York (1992)
- [9] – Consultoria: produção de Biodiesel deve crescer 12% ao ano, 26 de Agosto de 2008, <http://noticias.terra.com.br/interna/0,,OI3137821-EI8177,00.html>, acesso em 30 de Outubro 2008
- [10] – M. F. Rosa; Situação actual dos Biocombustíveis e perspectivas, INETI
- [11] - An Introduction to the Chemistry and Biochemistry of Fatty Acids and their Glycerides F.D. Gunstone; Chapman & Hall, London (1967)
- [12] – L.P. Ramos, A.K. Domingos, K.T. Kucek, H.M. Wilhelm, Revista Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento 31 (2003) 28
- [13] – <Http://www.netresiduos.com/cir/rsurb/oleosalimentares.htm>, acesso 20 de Outubro 2008
- [14] – B. Freedman, W.F. Kwolek, E.H. Pryde; J. Am. Oil Chem. Soc. 62 (1985) 663
- [15] – R.M. Vargas, R. Sercheli, U. Schuchardt; J. Braz. Chem. Soc. 9 (1998) 199
- [16] – J.A. Arcos, M. Bernabé, C. Otero; Biotechnol. Bioeng. 57 (1998) 505
- [17] – F.R. Ma, M.A. Hanna; Bioresour. Technol. 1 (1999) 70
- [18] - G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil; Bioresour. Technol. 92 (2004) 297
- [19] – Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil, Http://journeytoforever.org/biofuel_library/EthylEsterofRapeOil.pdf, Acedido em Maio 2008
- [20] - V. Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe; Biodiesel Production Technology, publicação do National Renewable Energy Laboratory, Golden, Colorado

- [21] - A.V. Tomasevic, S.S. Marinkovic; Fuel Process. Technol. 81 (2003) 1
- [22] – Branco. A, Nasato. D.S, Colpani. G.L, “Biodiesel”, Univ. Fed. Sta.Catarina, DEQEA, Fev 2007
- [23] – Encinar et al., 2002; Xie e Huang, 2006; Arzamendi et al., 2007)
- [24] – J.F. Puna, J.F. Gomes, J.C.Bordado, Desenvolvimento de Novos Catalisadores para a Produção de Biodiesel,
- [25] – “Strategic Issues Department of Brazilian Republic Presidency”, Biofuels, NAE copy-book – long term strategically process, 2 (2004) 83-94.
- [26] – Xie, W. et al, 2006, Serio, M.D. et al, 2006.
- [27] – Santos, Lucas Samuel Soares dos , Síntese, Caracterização e Uso de Catalisadores Heterogêneos na Obtenção de Biodiesel de Babaçu;; Universidade Federal do Piauí – UFPI – Campus Ministro Petrônio Portela – Departamento de Química
- [28] – M. P. Assis et al, Transesterificação do óleo de soja para a produção de biodiesel utilizando catalisadores heterogêneos; Univates Centro Universitário – Curso de Química Industrial
- [29] – 2º Curso sobre Biodiesel, <http://www.labcat.org/ladebio/pub/MiniBiodiesel-ufscar-Leticia.pdf>, acesso em 29 de Junho 2009
- [30] – Schuchardt, Ulf (PQ), Garcia, Camila M.(PG), Teixeira, Sergio (PG), Marciniuk, Leticia L.(PG), Matérias-primas alternativas para produção de Biodiesel por catálise ácida, - Depto. Química Inorgânica, Instituto de Química – Universidade Estadual de Campinas,
- [31] - D.Y. Ganapati, J.N. Jayesh; Micropor. Mesopor. Mat. 33 (1999) 1
- [32] - C.Morterra, G. Cerrato; Phys. Chem. Chem. Phys. 1 (1999) 2825
- [33] – S.Z.M. Shamsuddin; Synlett 2 (2005) 361
- [34] - K. Arata, M. Hino, Appl. Catal. 59 (1990) 197
- [35] – A. Corma, V. Fornés, M.I. Juan-Rajadell, J.M.L. Nieto; Appl. Catal. A-Gen. 116 (1994) 151
- [36] – A. Corma, M.I. Juan-Rajadell, J.M.L. Nieto, A. Martinez, C. Martinez; Appl. Catal. AGen. 111 (1994) 175
- [37] – D.A. Ward, E.I. Ko; J. Catal. 157 (1995) 321
- [38] – S. Ardizzone, C.L. Bianchi, G. Cappelletti, F. Portab; J. Catal. 227 (2004) 470
- [39] – Y.Sun, S. Ma, Y. Du; J. Phys. Chem. B. 109 (2005) 2567
- [40] - Activation of sulfated zirconia catalysts Effect of water content on their activity in n-butane isomerization, Steven X. Song and Ronald A. Kydd, Department of Chemistry, University of Calgary, Calgary, Alberta, Canada T 2N 1N4

- [41] - Sulfated Zirconia: Characterization and Catalytic Activity Study for n-Butane Isomerisation, H. K. Mishra, D. D. Das¹, A. K. Dalai and K. M. Parida
- [42] - [Http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600019](http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0100-40422001000600019)
– Acedido em 29 de Setembro 2008

11 Anexos

11.1 Determinação do Teor em FAMES nas Amostras de Biodiesel

As seguintes tabelas correspondem aos valores encontrados para a percentagem em FAMES nas amostras de Biodiesel produzidas por catálise heterogénea.

Tabela 11.1 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função do tempo de reacção

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	%FAMES
1	1	120	5	1:20	94.4
2	2				97.9
3	3				91,5

Tabela 11.2- Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da percentagem mássica de Catalisador

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	%FAMES
4	2	120	2,5	1:20	55,6
5			5		97.9
6			7,5		89,4

Tabela 11.3 - Teor de FAMES nas amostras de Biodiesel em função da Razão Molar Óleo:Metanol

Ensaio nº	Tempo (h)	Temperatura (°C)	% Mássica de Catalisador	Razão Molar	%FAMES
7	2	120	5	1:10	55.6
8				1:20	97.9
9				1:30	89.4

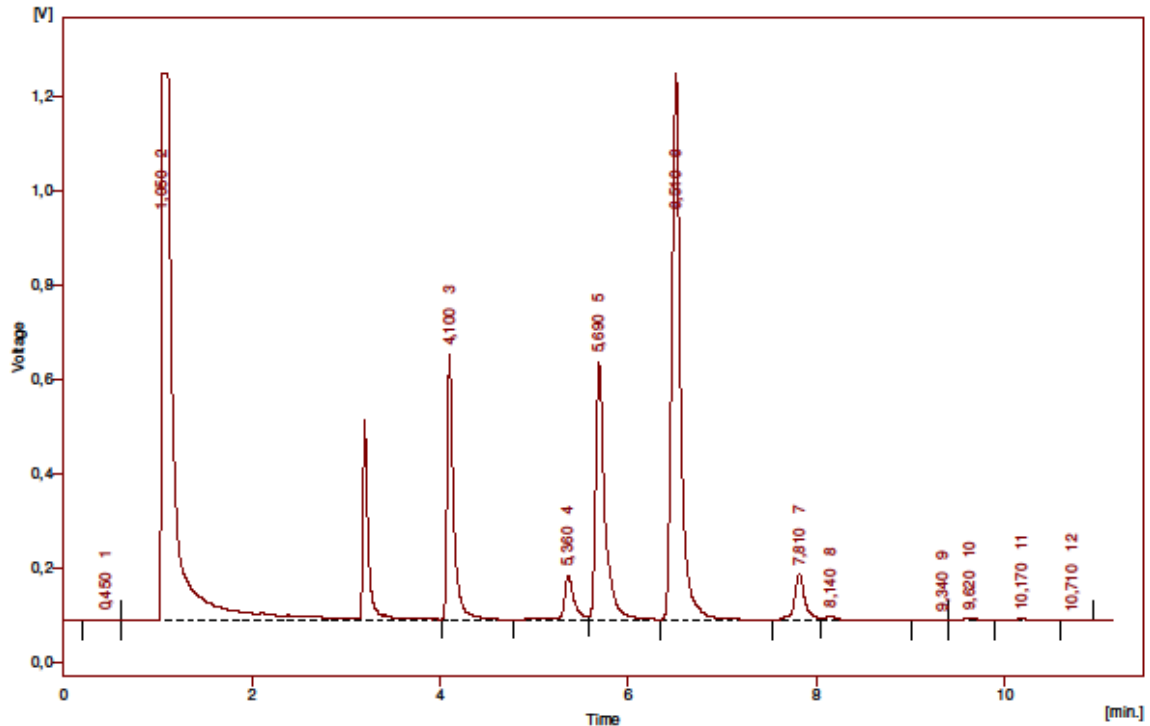
11.2 Condições associadas para a obtenção dos cromatogramas

Na tabela seguinte estão descritas as condições de operação do cromatógrafo para a análise das amostras de Biodiesel por catálise heterogénea e catálise homogénea.

Ensaio nº	Temperatura de Forno (°C)	Temperatura do Detector e do Injector (°C)	Volume Injectado de Solução (µL)	Razão de "Split"
1	195	250: 250	0,1	1/64
2	195	250: 250	0,1	1/65
3	195	250: 250	0,1	1/59
4	195	250: 250	0,1	1/60
5	195	250: 250	0,1	1/65
6	195	250: 250	0,1	1/60
7	195	250: 250	0,1	1/60
8	195	250: 250	0,1	1/65
9	195	250: 250	0,1	1/61
10	190	250: 250	0,1	1/59

11.3 Cromatogramas obtidos na análise das amostras de Biodiesel

11.3.1 Catálise Homogênea

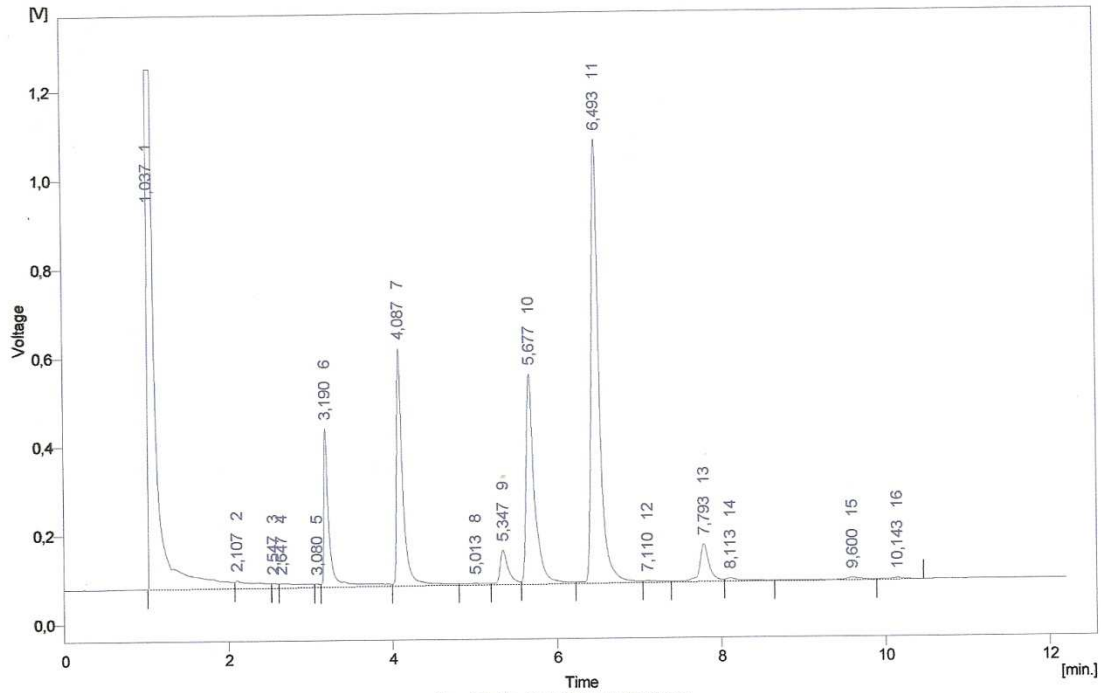


Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area %	Height %	W05 [min]
0.450	7.048	0.539	0.0	0.0	0.17
1.050	13064.272	1180.474	44.6	51.3	0.12
4.100	2820.643	653.468	9.6	15.3	0.07
5.360	787.487	95.258	2.7	2.8	0.10
5.890	3772.661	648.900	12.9	18.0	0.08
6.810	7711.746	1158.538	26.4	31.3	0.10
7.810	777.739	97.901	2.7	2.7	0.12
8.140	147.567	9.726	0.5	0.3	0.17
9.340	17.334	1.888	0.1	0.1	0.06
9.620	64.666	5.205	0.2	0.1	0.18
10.170	79.011	3.948	0.3	0.1	0.32
10.710	6.332	0.806	0.0	0.0	0.17
Total	28245.684	3645.528	100.0	100.0	

11.3.2 Catálise Heterogênea

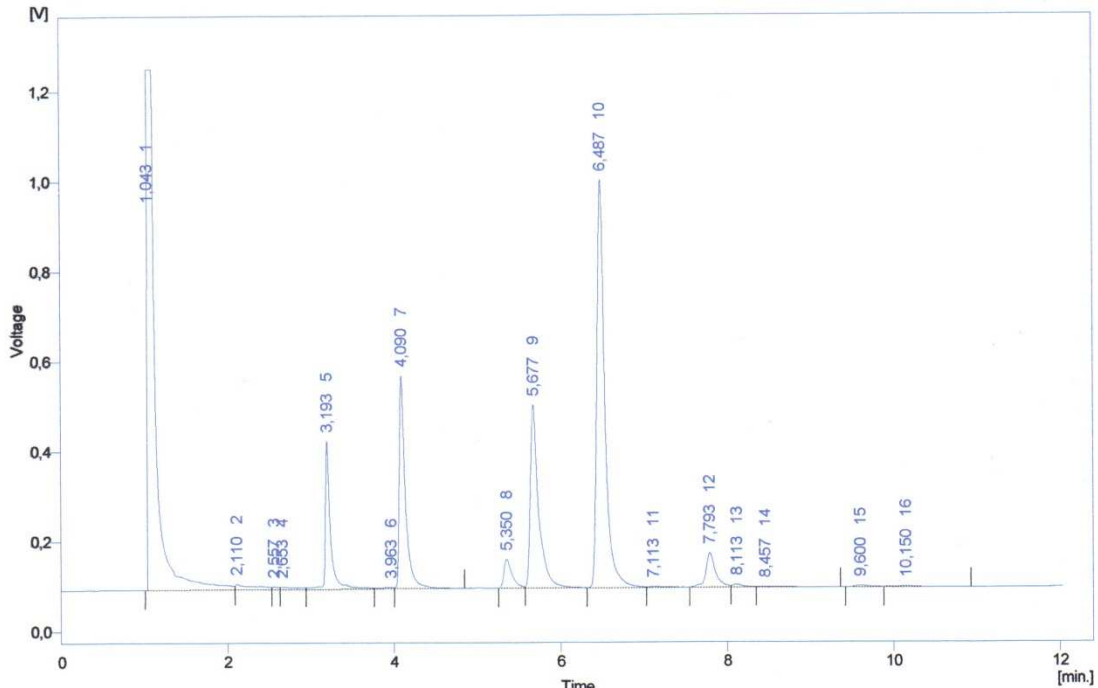
11.3.2.1 Ensaio nº 1



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,037	8201,542	1169,660	33,0	31,2	0,08
2,107	320,833	17,654	1,3	0,5	0,45
2,547	53,262	10,232	0,2	0,3	0,09
2,647	200,973	9,147	0,8	0,2	0,43
3,080	31,441	7,081	0,1	0,2	0,08
3,190	1606,903	356,030	6,5	9,5	0,05
4,087	2772,218	532,376	11,2	14,2	0,07
5,013	81,366	4,143	0,3	0,1	0,39
5,347	548,635	76,710	2,2	2,0	0,10
5,677	3290,764	471,290	13,3	12,6	0,09
6,493	6700,730	996,386	27,0	26,5	0,10
7,110	57,543	4,167	0,2	0,1	0,33
7,793	701,892	84,111	2,8	2,2	0,11
8,113	101,634	7,678	0,4	0,2	0,16
9,600	101,042	5,171	0,4	0,1	0,18
10,143	47,472	3,076	0,2	0,1	0,20
Total	2,48e+04	3754,912	100,0	100,0	

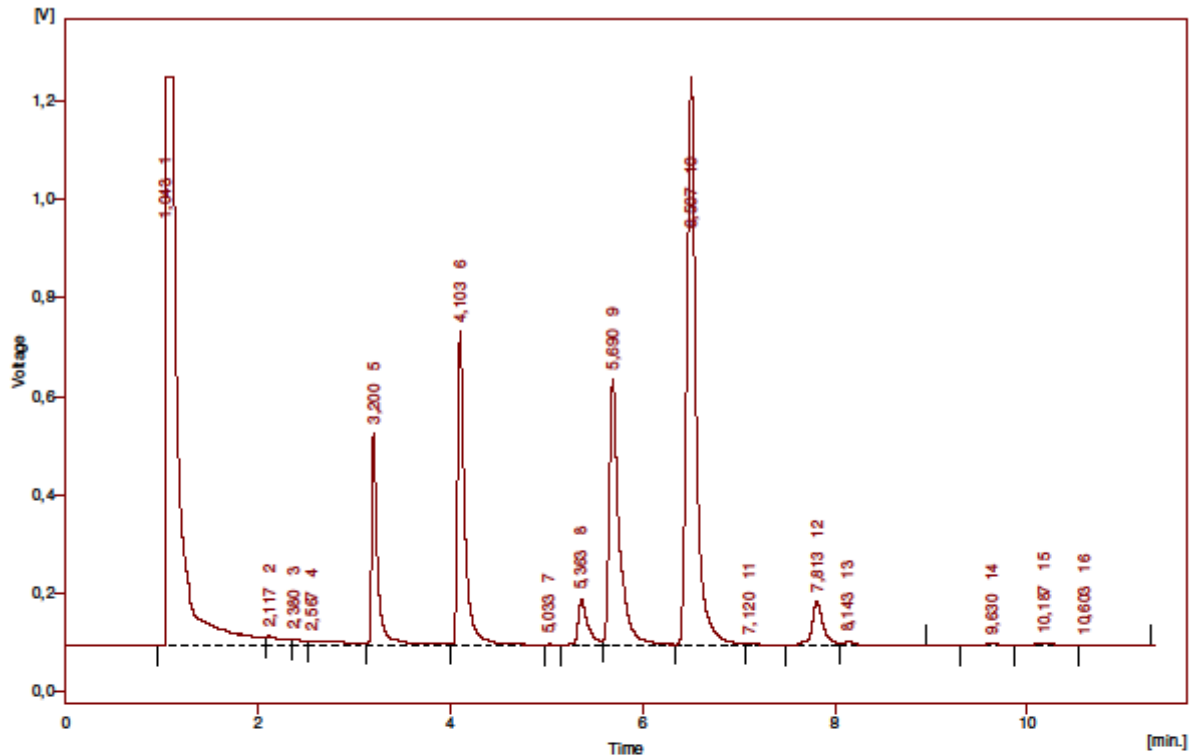
11.3.2.2 Ensaio nº 2



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,043	8326,123	1157,785	36,7	33,6	0,09
2,110	197,447	12,580	0,9	0,4	0,37
2,557	30,377	5,527	0,1	0,2	0,10
2,653	74,908	4,893	0,3	0,1	0,31
3,193	1413,652	328,068	6,2	9,5	0,06
3,963	30,067	2,371	0,1	0,1	0,24
4,090	2401,386	471,636	10,6	13,7	0,07
5,350	437,541	64,589	1,9	1,9	0,10
5,677	2872,171	406,091	12,6	11,8	0,10
6,487	6054,642	904,788	26,7	26,2	0,10
7,113	38,968	2,221	0,2	0,1	0,25
7,793	618,314	76,087	2,7	2,2	0,11
8,113	60,378	6,393	0,3	0,2	0,15
8,457	44,885	1,444	0,2	0,0	0,48
9,600	48,520	3,594	0,2	0,1	0,20
10,150	58,376	2,775	0,3	0,1	0,27
Total	2,27e+04	3450,840	100,0	100,0	

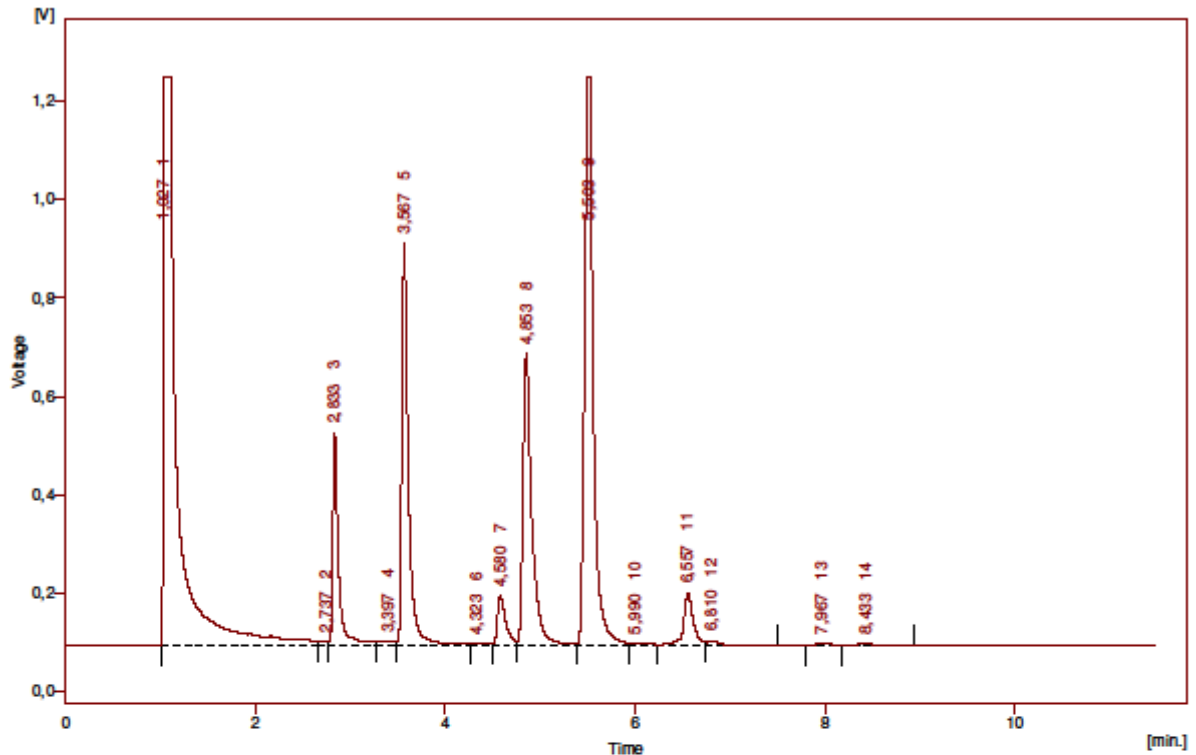
11.3.2.3 Ensaio nº 3



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1.043	10975.596	1158.820	35.7	27.8	0.11
2.117	238.367	21.059	0.8	0.5	0.26
2.360	126.006	13.238	0.4	0.3	0.18
2.567	262.866	10.848	1.0	0.3	0.16
3.200	1848.964	433.722	6.3	10.3	0.06
4.103	3422.530	640.481	11.1	15.3	0.07
5.033	28.880	3.419	0.1	0.1	0.17
5.363	711.481	94.540	2.3	2.3	0.10
5.890	3987.858	544.894	13.0	13.0	0.09
6.867	7688.184	1198.238	26.7	27.8	0.09
7.120	72.719	4.929	0.2	0.1	0.20
7.813	755.871	92.379	2.5	2.2	0.11
8.143	98.042	7.937	0.3	0.2	0.17
9.830	66.886	4.751	0.2	0.1	0.17
10.187	100.641	4.982	0.3	0.1	0.27
10.803	43.184	1.982	0.1	0.0	0.31
Total	30747.886	4195.986	100.0	100.0	

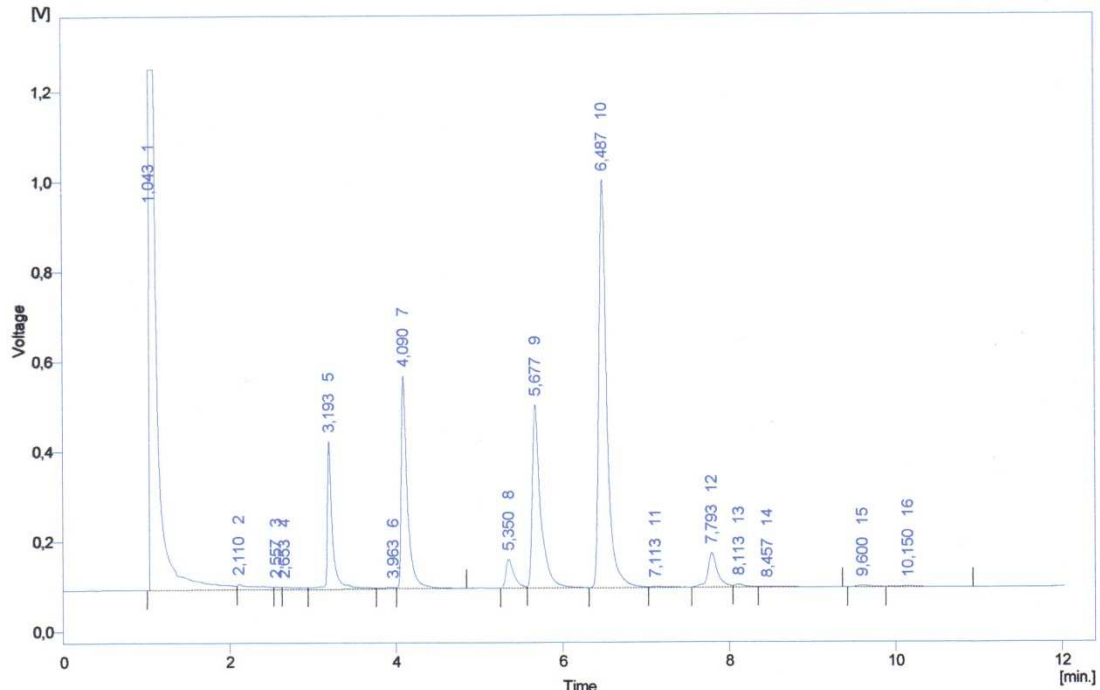
11.3.2.4 Ensaio nº 4



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1.027	12412,955	1158,040	39,3	26,2	0,12
2.737	74,069	10,803	0,2	0,2	0,12
2.833	1851,598	431,858	5,9	9,8	0,06
3.397	98,178	7,827	0,3	0,3	0,21
3.567	4040,380	820,114	12,6	18,5	0,07
4.323	47,480	4,298	0,2	0,1	0,23
4.580	831,281	102,188	2,6	2,3	0,09
4.853	3870,420	595,222	12,3	13,5	0,09
5.503	7490,094	1157,244	23,7	26,2	0,09
5.990	71,423	6,098	0,2	0,1	0,20
6.557	763,886	104,890	2,4	2,4	0,10
6.810	106,543	9,583	0,3	0,2	0,13
7.967	55,871	5,584	0,2	0,1	0,16
8.433	47,811	3,536	0,2	0,1	0,16
Total	31561,753	4416,805	100,0	100,0	

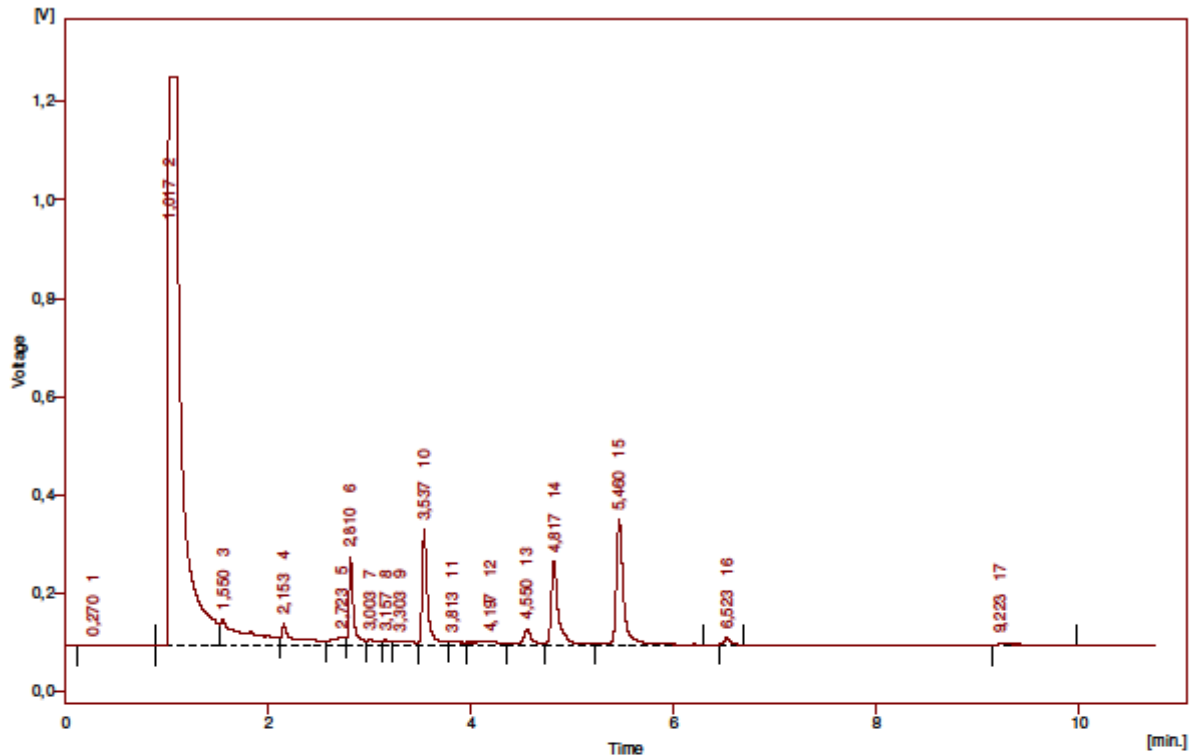
11.3.2.5 Ensaio nº 5



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,043	8326,123	1157,785	36,7	33,6	0,09
2,110	197,447	12,580	0,9	0,4	0,37
2,557	30,377	5,527	0,1	0,2	0,10
2,653	74,908	4,893	0,3	0,1	0,31
3,193	1413,652	328,068	6,2	9,5	0,06
3,963	30,067	2,371	0,1	0,1	0,24
4,090	2401,386	471,636	10,6	13,7	0,07
5,350	437,541	64,589	1,9	1,9	0,10
5,677	2872,171	406,091	12,6	11,8	0,10
6,487	6054,642	904,788	26,7	26,2	0,10
7,113	38,968	2,221	0,2	0,1	0,25
7,793	618,314	76,087	2,7	2,2	0,11
8,113	60,378	6,393	0,3	0,2	0,15
8,457	44,885	1,444	0,2	0,0	0,48
9,600	48,520	3,594	0,2	0,1	0,20
10,150	58,376	2,775	0,3	0,1	0,27
Total	2,27e+04	3450,840	100,0	100,0	

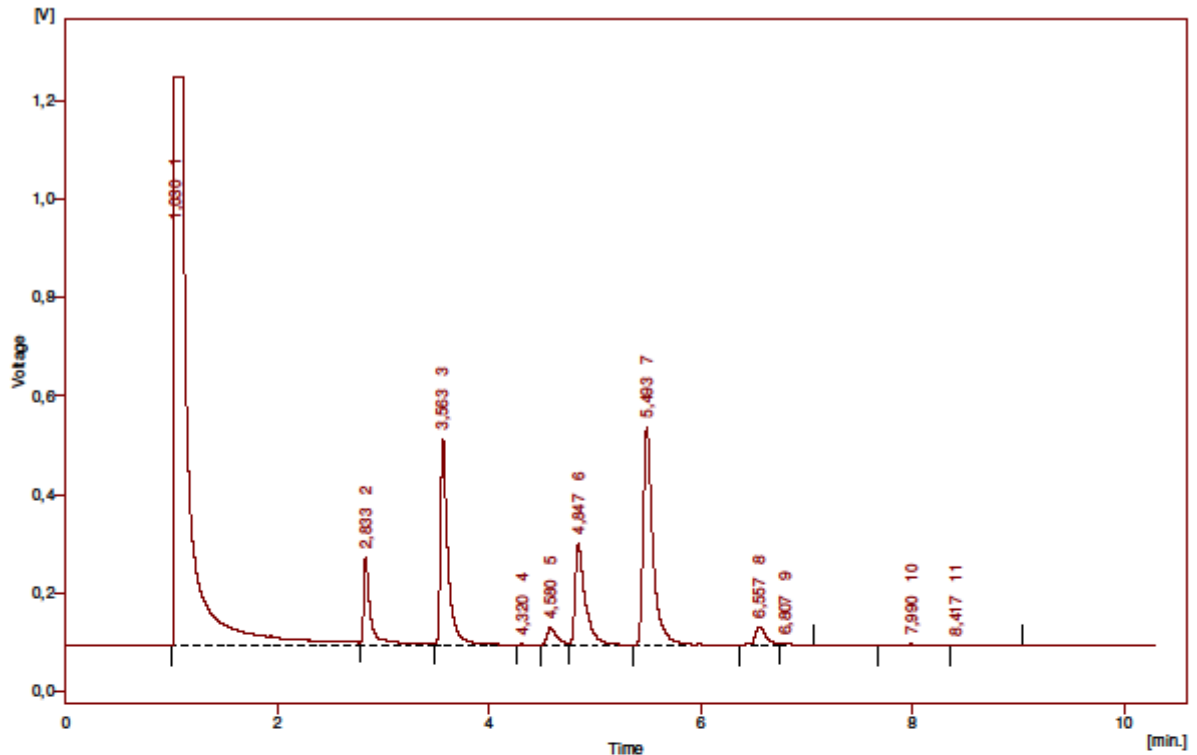
11.3.2.6 Ensaio nº 6



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
0.270	36.888	2.139	0.2	0.1	0.15
1.017	10431.247	1156.779	63.6	52.3	0.11
1.560	953.648	55.708	5.3	2.5	0.20
2.153	410.757	45.222	2.3	2.0	0.06
2.723	151.511	17.991	0.8	0.8	0.19
2.810	581.412	178.513	3.3	8.1	0.04
3.003	88.911	10.858	0.5	0.5	0.18
3.157	56.702	10.764	0.3	0.5	0.10
3.303	120.894	9.909	0.7	0.4	0.24
3.537	85.155	22.588	0.5	10.3	0.06
3.813	73.324	9.432	0.4	0.4	0.17
4.197	148.885	7.499	0.8	0.3	0.41
4.550	208.083	33.808	1.3	1.5	0.07
4.817	333.158	189.885	1.9	17.7	0.06
5.400	1298.372	254.208	7.3	17.5	0.07
6.523	64.180	13.221	0.4	0.6	0.08
9.223	51.228	1.413	0.3	0.1	0.32
Total	16394.336	2211.753	100.0	100.0	

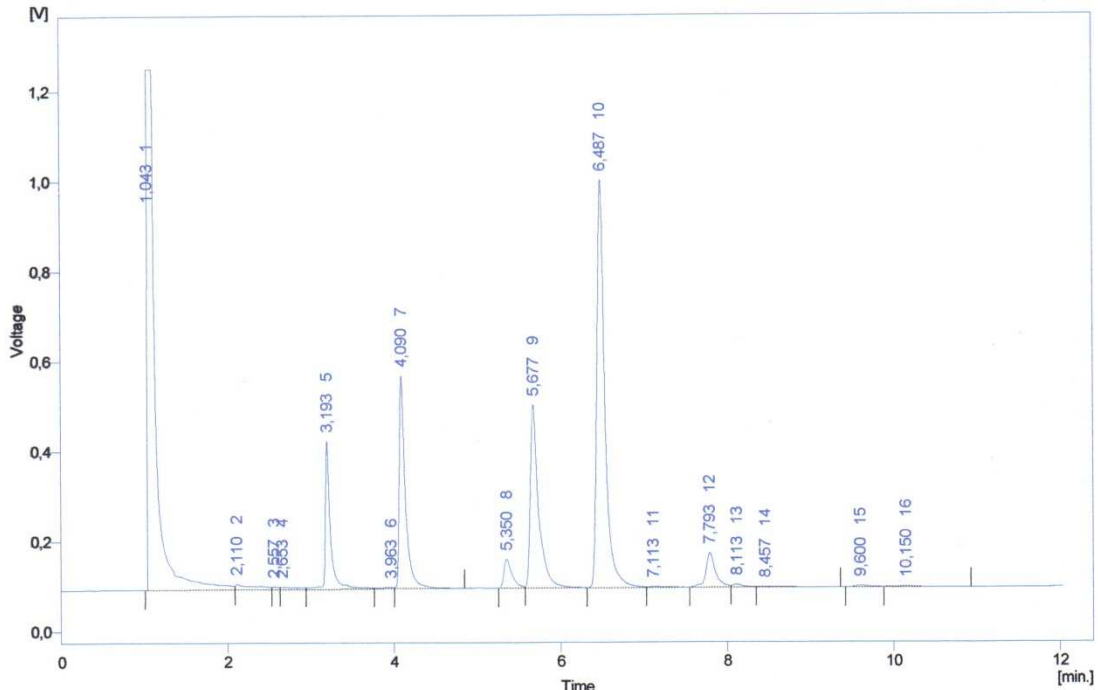
11.3.2.7 Ensaio nº 7



Result Table - Calculation Method Uncal

Retention Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,030	11498,013	1158,847	58,8	48,3	0,12
2,833	914,436	180,200	4,7	7,2	0,06
3,563	2164,648	421,327	11,0	18,3	0,07
4,320	33,868	2,888	0,2	0,1	0,02
4,590	244,519	36,723	1,2	1,5	0,09
4,847	1426,507	209,375	7,3	8,4	0,09
5,493	2801,518	485,780	14,3	17,3	0,09
6,557	287,411	38,558	1,5	1,5	0,10
6,807	29,688	3,783	0,2	0,2	0,12
7,990	68,727	2,925	0,3	0,1	0,47
8,417	34,972	2,442	0,2	0,1	0,16
Total	19593,878	2602,596	100,0	100,0	

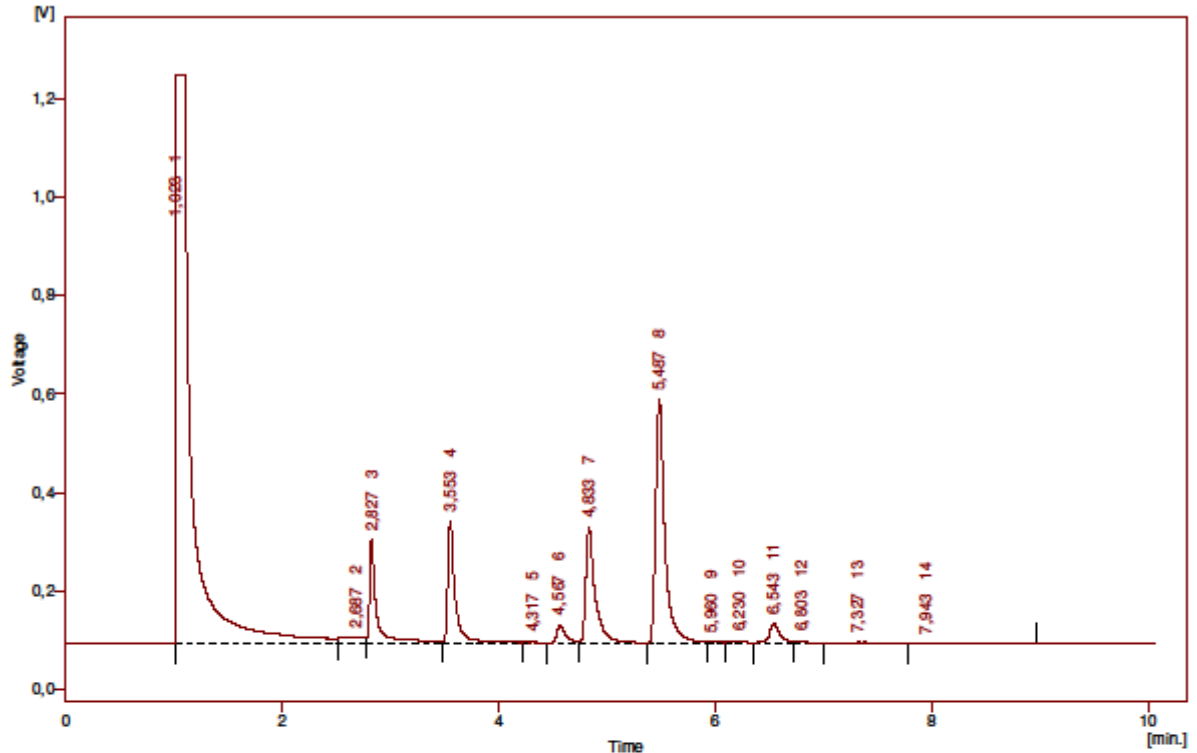
11.3.2.8 Ensaio nº 8



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,043	8326,123	1157,785	36,7	33,6	0,09
2,110	197,447	12,580	0,9	0,4	0,37
2,557	30,377	5,527	0,1	0,2	0,10
2,653	74,908	4,893	0,3	0,1	0,31
3,193	1413,652	328,068	6,2	9,5	0,06
3,963	30,067	2,371	0,1	0,1	0,24
4,090	2401,386	471,636	10,6	13,7	0,07
5,350	437,541	64,589	1,9	1,9	0,10
5,677	2872,171	406,091	12,6	11,8	0,10
6,487	6054,642	904,788	26,7	26,2	0,10
7,113	38,968	2,221	0,2	0,1	0,25
7,793	618,314	76,087	2,7	2,2	0,11
8,113	60,378	6,393	0,3	0,2	0,15
8,457	44,885	1,444	0,2	0,0	0,48
9,600	48,520	3,594	0,2	0,1	0,20
10,150	58,376	2,775	0,3	0,1	0,27
Total	2,27e+04	3450,840	100,0	100,0	

11.3.2.9 Ensaio nº 9



Result Table - Calculation Method Uncal

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1.023	11647,231	1156,192	60,3	47,0	0,12
2.687	189,429	13,279	1,0	0,5	0,27
2.827	972,262	209,674	5,0	8,5	0,66
3.553	1214,884	249,617	6,3	10,2	0,66
4.317	26,868	2,309	0,1	0,1	0,22
4.567	231,491	38,483	1,2	1,8	0,68
4.833	1742,280	282,898	7,3	11,8	0,68
5.457	2970,642	495,602	15,4	20,1	0,68
5.960	31,674	3,705	0,2	0,2	0,17
6.230	47,104	3,532	0,2	0,1	0,26
6.543	301,270	41,601	1,6	1,7	0,10
6.803	42,601	4,476	0,2	0,2	0,14
7.327	104,667	2,983	0,5	0,1	0,66
7.943	82,768	3,098	0,4	0,1	0,16
Total	19303,196	2480,440	100,0	100,0	

11.4 Características do Biodiesel para aplicação em motores a Diesel – EN14214:200

Propriedade	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
Ésteres	% (m/m)	96.5	
Densidade a 15° C	g/ml	0.860	0.900
Viscosidade a 40° C	mm ² /s	3.50	5.00
Ponto de inflamação	° C	120	-
Enxofre	mg/kg	-	10.0
Resíduo carbonoso	% (m/m)	-	0.30
Número de cetano		51.0	
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0.02
Água	% (m/m)	-	0.05
Contaminação total	mg/kg		24
Corrosão do cobre (3h a 50° C)	Classificação	Classe 1*	
Estabilidade à oxidação, 110° C	horas	6.0	-
Número de acidez	mg KOH/kg		0.50
Índice de iodo			120
Metiléster do ácido linoleico	% (m/m)		12.0
Metilésteres polinsaturados (≥ 4 ligações duplas)	% (m/m)		1
Metanol	% (m/m)		0.20
Monoglicéridos	% (m/m)		0.80
Diglicéridos	% (m/m)		0.20
Triglicéridos	% (m/m)		0.20
Glicerina livre	% (m/m)		0.02
Glicerina total	% (m/m)		0.25
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg		5.0
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg		5.0
Fósforo	mg/kg		10.0

* A corrosão do cobre é determinada por comparação da cor da placa de cobre sujeita ao teste com os padrões de corrosão comercialmente disponíveis, sendo a classificação correspondente ao número do padrão de corrosão.

11.5 Exemplos de Cálculo

11.5.1 Cálculo das Quantidades de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ e $(NH_4)_2SO_4$ necessários para a preparação do catalisador Zircónia Sulfatada

Dados:

M ($ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$)	322,28
M ($(NH_4)_2SO_4$)	132,16

Massa de $ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$ a pesar inicialmente (g)	30,00
---	-------

$$n = \frac{m}{M}$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow n = \frac{30,00}{322,28} \Leftrightarrow n = 0,093 \text{ moles de } ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$$



$$n((NH_4)_2SO_4) = 0,093 \times 6$$

$$n((NH_4)_2SO_4) = 0,576 \text{ mol de } (NH_4)_2SO_4$$

$$n = \frac{m}{M} \Leftrightarrow 0,576 = \frac{m}{132,16} \Leftrightarrow m = 76,124 \text{ g de } (NH_4)_2SO_4$$

Então na preparação do catalisador Zircónia Sulfatada, deve-se pesar 30 gramas de **$ZrOCl_2 \cdot 8H_2O$** e 76,124 gramas de **$(NH_4)_2SO_4$** .

11.5.2 Determinação da Densidade Relativa para o Ensaio nº 10 – Catálise Homogénea

Dados:

a – Massa picnómetro vazio (g)	15,5242
b – Massa picnómetro com Água (g)	44,1268
c – Massa Picnómetro com Biodiesel (g)	37,9234

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

$$d = \frac{c-a}{b-a} \Leftrightarrow d = \frac{(37,9234-15,5242)}{(44,1268-15,5242)}$$

$$d = 0,8825$$

11.5.3 Determinação da Viscosidade Cinemática para o Ensaio nº 2

$$t_1 = 262,00 \text{ s}$$

$$t_2 = 263,10 \text{ s}$$

$$t_3 = 263,80 \text{ s}$$

$$\text{Tempo médio} = 262,9667 \text{ s}$$

$$\text{Constante do Viscosímetro} = 0,01654$$

$$\text{Viscosidade Cinemática} = 262,9667 \times 0,01654$$

$$\text{Viscosidade Cinemática} = 4,35 \text{ mm}^2/\text{s}$$

11.5.4 Determinação do Índice de Acidez para o Ensaio nº 2

Dados:

Concentração da Solução Padrão de KOH = 0,0985M

Ensaio	Massa de Biodiesel (g)	Volume KOH gasto na titulação (ml)
1	20,0051	9,70
2	20,1127	9,70
3	20,0110	9,75
Média	20,0429	9,72

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{56,1 \times v \times c}{m}$$

Onde: v – Volume de KOH gasto na titulação (ml)

c – Concentração da Solução Padrão de KOH (mol/L)

m – massa de Biodiesel

$$\text{Índice de Acidez} = \frac{56,1 \times 9,72 \times 0,0985}{20,0429}$$

$$\text{Índice de Acidez} = 2,68 \text{ mgKOH / g Biodiesel}$$

11.5.5 Determinação do Índice de Iodo para o ensaio nº 2

Dados:

Concentração da Solução Padrão $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O} = 0,0996\text{M}$

Ensaio	Massa de Biodiesel (g)	Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gasto na titulação (ml)
1	0,1698	31,60
2	0,1659	31,40
3	0,1605	31,60
Média	0,1654	31,53
Volume de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gasto na titulação do Ensaio em Branco (ml)		47,00

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times c \times (v_1 - v_2)}{m}$$

Onde:

v_1 – Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gasto na titulação do ensaio em branco (ml)

v_2 – Volume $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ gasto na titulação (ml)

c – Concentração da Solução Padrão de KOH (mol/L)

m – massa de Biodiesel (g)

$$\text{Índice de Iodo} = \frac{12,69 \times 0,1 \times (47,00 - 31,53)}{0,1654}$$

$$\text{Índice de Iodo} = 118,25 \text{ g de iodo/100g}$$

11.5.6 Determinação da Acidez do catalisador Zircónia Sulfatada

O exemplo de cálculo a seguir apresentado refere-se ao matraz 1 lote número 1, onde a concentração utilizada rondou os 0.5 mol/l dos reagentes a utilizar (NaOH e HCl).

$$[NaOH]_{inicial} = 0,5234 \text{ mol / L}$$

$$[HCl]_{inicial} = 0,4875 \text{ mol / L}$$

$$Toma \text{ de NaOH} = 5,00 \text{ mL}$$

Ensaio	Massa de Catalisador (g)	V. HCl (mL)	$[NaOH]_f$ (mol/L)	$n(OH^-)$ inicial	$n(OH^-)$ final	$n(OH^-)$	Acidez mmol/g amostra
1	0,2641	4,10	0,3998	13,085	9,9938	3,0913	11,7048
2		4,10	0,3998	13,085	9,9938	3,0913	11,7048
3		4,00	0,3900	13,085	9,7500	3,3350	12,6278
Acidez Média							12,0125

Para o ensaio 1:

$$[NaOH]_f = \frac{[HCl] * V_{HCl}}{V_{NaOH}} \Leftrightarrow [NaOH]_f = \frac{0,4875 * 4,10}{5,00} \Leftrightarrow [NaOH]_f = 0,3998 \text{ mol / L}$$

$$n_{OH^-i} = \frac{[NaOH]_i * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{OH^-i} = \frac{0,5234 * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{OH^-i} = 13,085 \text{ mol}$$

$$n_{OH^-f} = \frac{[NaOH]_f * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{OH^-f} = \frac{0,3998 * 25 * 1000}{1000} \Leftrightarrow n_{OH^-f} = 9,9938 \text{ mol}$$

$$n_{OH^-} = n_{OH^-i} - n_{OH^-f} \Leftrightarrow n_{OH^-} = 13,085 - 9,9938 \Leftrightarrow n_{OH^-} = 3,0913 \text{ mol}$$

$$Acidez = \frac{n_{OH^-}}{m \text{ Amostra}} \Leftrightarrow Acidez = \frac{3,0913}{0,2641} \Leftrightarrow Acidez = 11,7048 \text{ mmol / g}$$