

Estudo do óxido de cálcio como catalisador para a transesterificação de óleos alimentares usados

Mário Silva

Setembro de 2013

Orientação: Doutora Paula Cristina Silva

Agradecimentos

Às minhas filhas, por todo o tempo que seria delas e que me ofereceram para a realização deste trabalho e em particular à Sofia, companheira, amiga, confidente e mãe das minhas filhas, que sempre foi a minha principal fonte de motivação e apoio.

À Doutora Paula Cristina, pela orientação e focalização que me proporcionou na condução deste trabalho. Um agradecimento especial pela compreensão pelas minhas dificuldades na sua execução e pela disponibilidade que sempre demonstrou.

À Eng.^a Magda, à Eng.^a Marília e ao Eng.^o Tomás pela companhia, ajuda e disponibilidade demonstrada.

A toda a equipa do CIETI, pelas facilidades e apoio na utilização do seu espaço e equipamento.

Resumo

O instável mas tendencialmente crescente preço dos combustíveis associado a preocupações ambientais cada vez mais enraizadas nas sociedades, têm vindo a despoletar uma maior atenção à procura de combustíveis alternativos. Por outro lado, várias projecções indicam um aumento muito acentuado do consumo energético global no curto prazo, fruto do aumento da população e do nível de industrialização das sociedades. Neste contexto, o biodiesel (ésteres de ácidos gordos) obtido através da transesterificação de triglicerídeos de origem vegetal ou animal, surge como a alternativa “verde” mais viável para utilização em equipamentos de combustão.

A reacção de transesterificação é catalisada, por norma com recurso a catalisadores homogéneos alcalinos (NaOH ou KOH). Este tipo de processo, o único actualmente com expressão a nível industrial, apresenta algumas desvantagens que, para além de aumentarem o custo do produto final, contribuem para reduzir a benignidade do mesmo: a impossibilidade de reutilização do catalisador, o aumento do número e complexidade das etapas de separação e a produção de efluentes resultantes das referidas etapas. Com o intuito de minimizar ou eliminar estes problemas, vários catalisadores heterogéneos têm vindo a ser estudados para esta reacção. Apesar de muitos apresentarem resultados promissores, a grande maioria não tem viabilidade para aplicação industrial seja devido ao seu próprio custo, seja devido aos pré-tratamentos necessários à sua utilização. Entre estes catalisadores, o óxido de cálcio é talvez o que apresenta resultados mais promissores. O crescente número de estudos envolvendo este catalisador em detrimento de outros, é por si mesmo prova do potencial do CaO. A realização deste trabalho pretendia atingir os seguintes objectivos principais:

- Avaliar a elegibilidade do óxido de cálcio enquanto catalisador da reacção de transesterificação de óleos alimentares usados com metanol;
- Avaliar qual a sua influência nas características dos produtos finais;
- Avaliar as diferenças de performance entre o óxido de cálcio activado em atmosfera inerte (N₂) e em ar, enquanto catalisadores da reacção de transesterificação de óleos alimentares usados com metanol;
- Optimizar as condições da reacção com recurso às ferramentas matemáticas disponibilizadas pelo planeamento factorial, através da variação de quatro factores chave de influência: temperatura, tempo, relação metanol / óleo e massa de catalisador utilizado.

O CaO utilizado foi obtido a partir de carbonato de cálcio calcinado numa mufla a 750 °C durante 3 h. Foi posteriormente activado a 900 °C durante 2h, em atmosferas diferentes: azoto (CaO-N₂) e ar (CaO-Ar). Avaliaram-se algumas propriedades dos catalisadores assim preparados, força básica, concentração de centros activos e áreas específicas, tendo-se obtido uma força básica situada entre 12 e 14 para ambos os catalisadores, uma concentração de centros activos de 0,0698 mmol/g e 0,0629 mmol/g e áreas específicas de 10 m²/g e 11 m²/g respectivamente para o CaO-N₂ e CaO-Ar.

Efectuou-se a transesterificação, com catálise homogénea, da mistura de óleos usados utilizada neste trabalho com o objectivo de determinar os limites para o teor de FAME's (abreviatura do Inglês de Fatty Acid Methyl Esters') que se poderiam obter. Foi este o parâmetro avaliado em cada uma das amostras obtidas por catálise heterogénea. Os planos factoriais realizados tiveram como objectivo maximizar a sua quantidade recorrendo à relação ideal entre tempo de reacção, temperatura, massa de catalisador e quantidade de metanol. Verificou-se que o valor máximo de FAME's obtidos a partir deste óleo estava situado ligeiramente acima dos 95 % (m/m).

Realizaram-se três planos factoriais com cada um dos catalisadores de CaO até à obtenção das condições óptimas para a reacção. Não se verificou influência significativa da relação entre a quantidade de metanol e a massa de óleo na gama de valores estudada, pelo que se fixou o valor deste factor em 35 ml de metanol / 85g de óleo (relação molar aproximada de 8:1). Verificou-se a elegibilidade do CaO enquanto catalisador para a reacção estudada, não se tendo observado diferenças significativas entre a performance do CaO-N₂ e do CaO-Ar. Identificaram-se as condições óptimas para a reacção como sendo os valores de 59 °C para a temperatura, 3h para o tempo e 1,4 % de massa de catalisador relativamente à massa de óleo. Nas referidas condições, obtiveram-se produtos com um teor de FAME's de 95,7 % na catálise com CaO-N₂ e 95,3 % na catálise com CaO-Ar.

Alguns autores de estudos consultados no desenvolvimento do presente trabalho, referiam como principal problema da utilização do CaO, a lixiviação de cálcio para os produtos obtidos. Este facto foi confirmado no presente trabalho e na tentativa de o contornar, tentou-se promover a carbonatação do cálcio com a passagem de ar comprimido através dos produtos e subsequente filtração. Após a realização deste tratamento, não mais se observaram alterações nas suas propriedades (aparecimento de turvação ou precipitados), no entanto, nos produtos obtidos nas condições óptimas, a concentração de cálcio determinada foi de 527 mg/kg no produto da reacção catalisada com CaO-N₂ e 475 mg/kg com CaO-Ar.

O óxido de cálcio apresentou-se como um excelente catalisador na transesterificação da mistura de óleos alimentares usados utilizada no presente trabalho, apresentando uma performance ao nível da obtida por catálise homogénea básica. Não se observaram diferenças significativas de performance entre o CaO-N₂ e o CaO-Ar, sendo possível obter nas mesmas condições reaccionais produtos com teores de FAME's superiores a 95 % utilizando qualquer um deles como catalisador. O elevado teor de cálcio lixiviado observado nos produtos, apresenta-se como o principal obstáculo à aplicação a nível industrial do óxido de cálcio como catalisador para a transesterificação de óleos.

Palavras-chave: Biodiesel, Óxido de Cálcio, Azoto, Ar, Optimização, Óleos Alimentares Usados

Abstract

The unstable but continuous growth of fuel prices along with environmental concerns even more present in society, have been forcing increasing attention on alternative fuels' search. Furthermore, several estimates foresee a high increase on global energy demand in the short term, caused by population and industrialization growth. In this context, biodiesel (fatty acid esters) obtained through transesterification of triglycerides of vegetable or animal origin, appears as the most environment friendly viable alternative fuel.

The transesterification reaction is usually catalyzed with homogeneous basic catalysts (NaOH or KOH). This kind of process, currently the only one with industrial significance, presents some serious disadvantages, which increase final product cost and reduce its benignity: the catalyst cannot be reused, there are several product purifications steps with some complexity and a large amount of wastewater requiring treatment is produced. With the intention of minimizing or eliminating these problems, the eligibility of several heterogeneous catalysts for this reaction has been studied. Despite the promising results that many catalysts achieve, most of them are not eligible for industrial use due to their cost or their pre-treatment cost. One of the most promising ones is CaO. The increasing number of studies involving this catalyst rather than others is itself the major proof of CaO's potential. The present study intended to achieve the following main goals:

- Evaluate the eligibility of CaO as a catalyst for waste edible oil's transesterification reaction with methanol;
- Evaluate its influence on the characteristics of the obtained products;
- Evaluate performance differences between CaO activated in inert atmosphere (N₂) and CaO activated in air atmosphere;
- Optimize reaction conditions, using factorial design tools, through variation of four reaction's key factors: temperature, time, methanol / oil mass relation and catalyst amount.

The CaO used in this study was obtained from calcium carbonate calcined in a furnace at 750 °C during 3 h. Catalyst activation was carried out at 900 °C for 2 h, in two different atmospheres: nitrogen, originating catalyst referred to as CaO-N₂ and air, originating catalyst CaO-Ar. Catalyst basic strength, active sites concentration and surface areas were evaluated. The basic strength is between 12 and 14 for both catalysts, active sites concentration is 0,0698 mmol/g and 0,0629 mmol/g and surface areas are 10 m²/g e 11 m²/g for CaO-N₂ and CaO-Ar respectively.

An homogenous transesterification of the waste vegetable oil mixture used in this study was carried out with the intention of defining upper level bounds for products' FAME's (Fatty Acid Methyl Esters') content. This was the parameter evaluated in every product sample obtained by heterogeneous catalysis. The factorial plans were performed with the goal of maximizing FAME's content in obtained products, with the ideal reaction time, temperature, catalyst amount and methanol amount. Maximum FAME's content was slightly above 95 %.

Three factorial design plans were carried out for each CaO catalyst before obtaining optimal reaction conditions. First factorial design plan showed methanol/oil ratio to have no significance in the measured response within studied range and its value was fixed at 30 ml of methanol / 85 g of oil for further experiments. CaO proved to be an excellent catalyst for the studied reaction and no significant differences were found between CaO-N₂ and CaO-Ar. Optimal reaction conditions were determined to be a temperature of 59 °C, 3h of reaction time, catalyst mass of 1,4 % of the oil mass. With these conditions, products FAME's content was 95,7 % for catalysis carried out with CaO-N₂ e 95,3 % for catalysis with CaO-Ar.

Some studies from literature reported calcium leaching as the main problem associated with CaO use as catalyst for biodiesel production. This fact was confirmed in the present work and in an attempt to solve it, calcium carbonation with compressed air and posterior filtering of the mixture was performed. After this treatment it was no longer observed any precipitate formation in the products, nevertheless, calcium concentration in optimal conditions products was determined and its values were 527 mg/kg for product obtained with CaO-N₂ and 475 mg/kg with CaO-Ar.

Calcium oxide proven to be an excellent catalyst for the transesterification of the waste vegetable oil mixture used, with a similar performance to the obtained when homogeneous catalysis was carried out. No significant differences between CaO-N₂ and CaO-Ar were observed. With the same reaction conditions, both catalysts lead to products with FAME's content over 95 %. The high calcium content in final products, due to catalyst leaching, is the main drawback for industrial use of calcium oxide for transesterification of vegetable oil.

Keywords: Biodiesel, Calcium Oxide, Nitrogen, Air, Optimization, Waste Vegetable Oil

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Índice	xi
Índice de Figuras.....	xiii
Índice de Tabelas	xv
1- Introdução.....	1
1.1- Contexto Energético Actual	1
1.2- O Que é o Biodiesel	3
1.3- Processos de Produção de Biodiesel	5
1.3.1- <i>Catalise Homogénea Básica</i>	5
1.3.2- <i>Catalise Homogénea Ácida</i>	6
1.3.3- <i>Catalise Enzimática</i>	6
1.3.4- <i>Transesterificação com Metanol Supercrítico</i>	7
1.3.5- <i>Transesterificação Assistida com Microondas</i>	7
1.3.6- <i>Transesterificação Assistida com Ultra-Sons</i>	7
1.3.7- <i>Catalise Heterogénea</i>	8
1.4- <i>Catalise Heterogénea Básica com Óxido de Cálcio – “Estado da Arte”</i>	9
1.5- O Planeamento Factorial.....	14
2- Parte Experimental.....	16
2.1- Pré-Tratamento do Óleo.....	16
2.2- Preparação do Catalisador (CaO)	16
2.3- Activação do Catalisador.....	16
2.3.1- <i>Activação do Catalisador (CaO-N₂)</i>	16
2.3.2- <i>Activação do Catalisador (CaO-Ar)</i>	17
2.4- Caracterização dos Catalisadores	17
2.4.1- <i>Determinação da Força Básica</i>	17

2.4.2- Determinação do Número de Centros Activos	17
2.4.3- Determinação da Área Específica.....	18
2.5- Catalise Homogénea.....	18
2.5.1- Reagentes e Equipamento	18
2.5.2- Procedimento da Catalise Homogénea.....	18
2.6- Ensaio Prévios.....	19
2.7- Perfil de Ésteres	21
2.7.1- Reagentes e Equipamento	22
2.7.2- Procedimento de Reacção para Determinação do Perfil de Ésteres.....	22
2.8- Catalise Heterogénea e Planos Factoriais.....	23
2.8.1- Procedimento da Catálise Heterogénea	24
3- Resultados e Discussão.....	27
3.1- Caracterização do Óleo.....	27
3.2- Caracterização dos Catalisadores.....	27
3.3- Ensaio prévios	31
3.4- Perfil de Ésteres	33
3.5- Catálise Homogénea.....	36
3.6- Planos Factoriais de Catálise Heterogénea.....	37
3.6.1- Primeiro Plano Factorial (Incompleto).....	37
3.6.2- Segundo Plano Factorial	42
3.6.3- Terceiro Plano Factorial.....	44
3.7- Condições Óptimas e Observações Relevantes.....	47
4- Conclusões	53
5- Sugestões Para Trabalhos Futuros	55
Referências.....	56
Anexo A – Metodologia e Equipamento Utilizados na Obtenção das Propriedades Avaliadas	60
Anexo B – Exemplo de Tratamento de um Cromatograma.....	61
Anexo C – Tabelas e Tratamentos Completos do 2º e 3º Plano Factorial de Optimização para os Catalisadores CaO-N ₂ e CaO-Ar.....	64

Índice de Figuras

Figura 1.1- Evolução do consumo mundial de petróleo bruto entre 1960 e 2007	1
Figura 1.2- Evolução do consumo de energia primária em Portugal entre 2000 e 2011	3
Figura 1.3- Reacção genérica de produção de FAME's.....	4
Figura 1.4- Variação do teor de FAME's ao longo do tempo, para vários catalisadores	10
Figura 1.5- Mecanismo de transesterificação catalisado por CaO	13
Figura 1.6- Representação genérica da resposta obtida através do polinómio construído a partir de um plano factorial do tipo 2^2	15
Figura 2.1- Aspecto da mistura reaccional no final do tempo de reacção no ensaio de teste ao óptimo com o catalisador CaO-Ar.....	26
Figura 3.1- Cromatograma do perfil de ésteres obtido a partir da mistura de óleos usada ...	13
Figura 3.2- Imagem da tabela que apresenta a composição mássica de ácidos gordos em alguns óleos alimentares.....	35
Figura 3.3- Comparação dos teores de FAME's entre os pares de ensaios onde a única variação era a relação CH ₄ O/85 g de óleo	41
Figura 3.4- Aspecto do produto obtido nas condições experimentais óptimas com catalisador CaO-N ₂ após carbonatação.....	49
Figura 3.5- Aspecto do produto obtido nas condições experimentais óptimas com catalisador CaO-N ₂ após carbonatação e filtração	50
Figura B.1- Exemplo de um cromatograma obtido na quantificação de FAME's.....	61
Figura B.2- Imagem da tabela original do cromatograma apresentado na figura B.1.....	63

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Emissões do biodiesel em comparação com o diesel convencional	4
Tabela 1.2- Exemplo de uma tabela de resultados de um plano factorial do tipo 2^N com ensaios ao centro	15
Tabela 2.1- Condições experimentais dos ensaios prévios	20
Tabela 2.2- Condições experimentais dos planos factoriais realizados	24
Tabela 3.1- Valores das características avaliadas na mistura de óleos alimentares usados utilizada como matéria-prima.....	27
Tabela 3.2- Força básica dos catalisadores	28
Tabela 3.3- Concentração de centros activos nos catalisadores	29
Tabela 3.4- Área específica dos catalisadores	30
Tabela 3.5- Resultados dos ensaios prévios	31
Tabela 3.6- Identificação e percentagem mássica dos ésteres obtidos a partir da matéria-prima usada	34
Tabela 3.7- Características do produto obtido por catálise homogénea	36
Tabela 3.8- Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do plano incompleto para o catalisador CaO-N ₂	38
Tabela 3.9- Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do plano incompleto para o catalisador CaO-Ar.....	39
Tabela 3.10- Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do 2º plano factorial para o CaO-N ₂ e CaO-Ar.....	42
Tabela 3.11- Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do 3º plano factorial para o CaO-N ₂ e CaO-Ar.....	45
Tabela 3.12- Características do produto obtido nas condições óptimas com o catalisador CaO-N ₂	51
Tabela 3.13- Características do produto obtido nas condições óptimas com o catalisador CaO-Ar.....	51
Tabela A.1- Metodologias seguidas nas determinações das propriedades dos produtos	60
Tabela B.1- Picos considerados na quantificação de FAME's	62
Tabela C.1- 2º plano factorial realizado com o catalisador CaO-N ₂	64

Tabela C.2- 2º plano factorial realizado com o catalisador CaO-Ar	66
Tabela C.3- 3º plano factorial realizado com o catalisador CaO-N ₂	67
Tabela C.4- 3º plano factorial realizado com o catalisador CaO-Ar	68

1- Introdução

1.1- Contexto Energético Actual

Existe na actualidade uma procura energética crescente a nível global, fruto quer da “revolução industrial” que se verifica em vários países quer da consequente melhoria do nível de vida das populações que leva a que cada vez mais se aumentem as necessidades de produção e a aquisição de produtos que consomem energia como electrodomésticos e automóveis. Estimativas das Nações Unidas, dizem que em 2018 as necessidades energéticas mundiais serão cerca do triplo das actuais. O petróleo continua a ser a principal fonte energética e o aumento da sua procura, associado ao facto quase unanimemente aceite que se trata de uma fonte de energética finita, tem levado a aumentos sucessivos e substanciais do seu preço. Por outro lado, trata-se de fonte não renovável com balanço profundamente negativo a nível ambiental. A figura 1.1 mostra a evolução do consumo mundial de petróleo bruto entre 1960 e 2007.

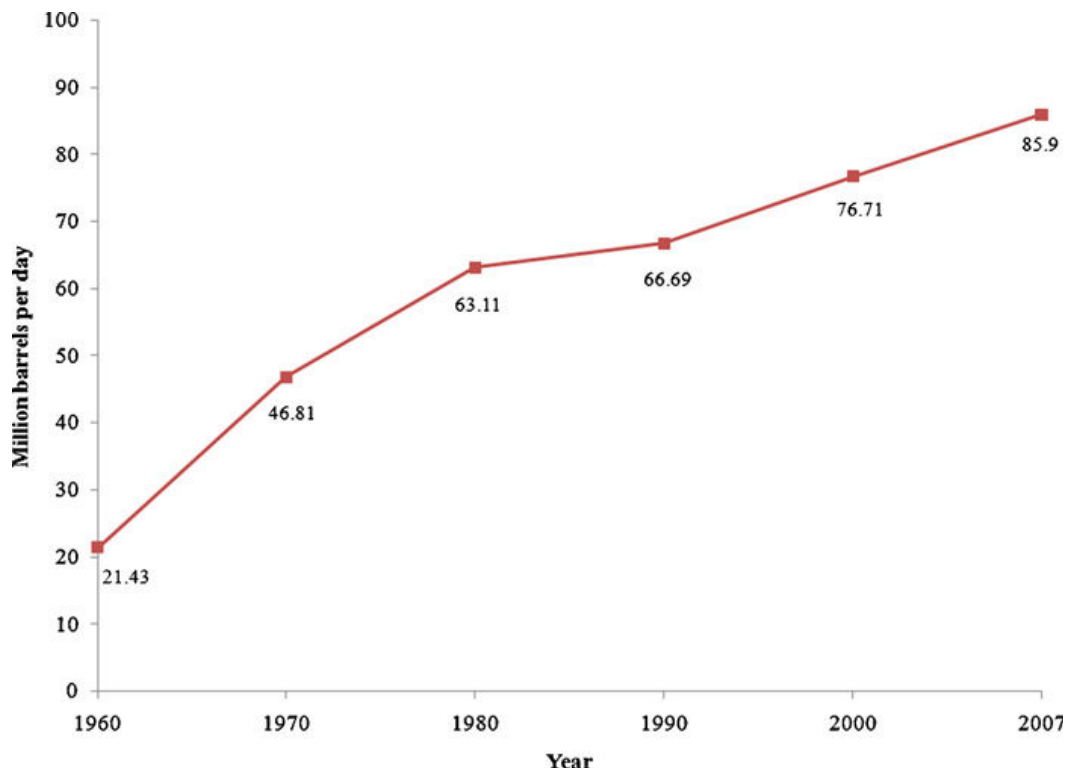


Figura 1.1 – Evolução do consumo mundial de petróleo bruto entre 1960 e 2007 (fonte: US Energy Information Administration. Retrieved from: <http://www.eia.doe.gov/international> (acesso 09.11.11)).

Portugal depende quase exclusivamente das importações para satisfazer as suas necessidades energéticas, importando fundamentalmente petróleo, carvão e gás natural. Este facto reflecte-se de uma maneira negativa em três vertentes:

Na vertente económica, há já muitos anos que é sobejamente conhecido o problema da balança comercial nacional com o exterior, onde todos os anos sistematicamente as importações (em valor bruto) superam muito largamente o valor das exportações. Uma importante fatia do valor das importações é representada pela compra de fontes primárias de energia (quase exclusivamente compostas por combustíveis fósseis). De acordo com o INE (Instituto Nacional de Estatística), em 2010 o valor total da importação de combustíveis (petróleo, carvão e gás natural) atingiu 5.970 milhões de euros.

Da perspectiva ambiental e de saúde pública, a queima destes combustíveis tem um impacto muito negativo sobre o ambiente e saúde das populações, menor no caso do gás natural e maior no caso do carvão e petróleo e seus derivados. Estes combustíveis são usados para fins diferentes, o gás natural é usado para produção de electricidade e cada vez mais a nível doméstico e industrial, o carvão é quase exclusivamente utilizado em centrais termoeléctricas e o petróleo no sector dos transportes. Para além das emissões de CO₂ e CO estes combustíveis, em particular carvão e petróleo e seus derivados, emitem uma enorme panóplia de poluentes perigosos como óxidos de azoto, partículas, dioxinas, benzopirenos, etc., tudo compostos de elevada perigosidade para o ambiente e saúde das populações. De acordo com informação disponível no sítio da internet do “Centro de Fusão Nuclear do Instituto Superior Técnico” (www.cfn.ist.utl.pt), uma central térmica de carvão com uma potência produtiva eléctrica de 100 MW liberta anualmente para a atmosfera, para além dos compostos referidos anteriormente, cerca de 23 kg de urânio e 46 kg de tório, juntamente com os produtos resultantes do processo de decaimento radioactivo destas substâncias como, por exemplo, o radón.

Finalmente de uma perspectiva estratégica de política externa, a nossa elevada dependência energética condiciona e limita a seriamente a nossa liberdade de acção e de decisão. A figura 1.2 mostra a evolução do consumo de energia primária em Portugal e ajuda a elucidar a dimensão da questão:

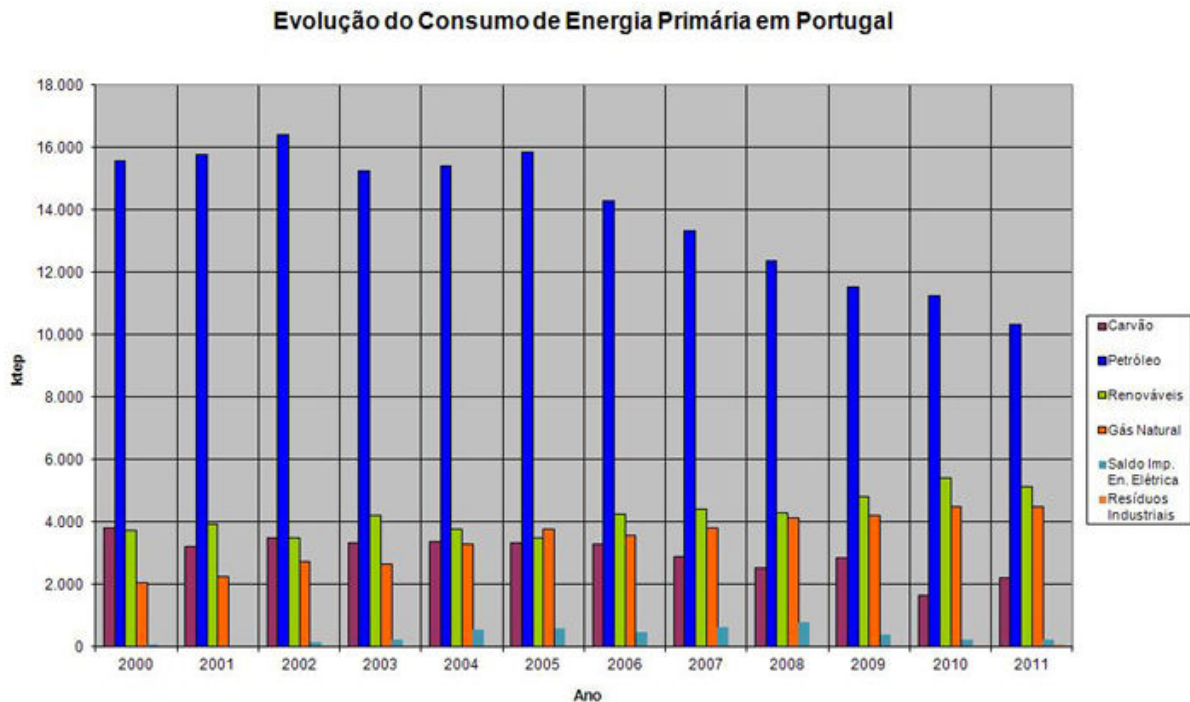


Figura 1.2- Evolução do consumo de energia primária em Portugal entre 2000 e 2011.
(Fonte DGEG- Direcção Geral de Energia e Geologia)

Como facilmente se observa da figura, o peso das energias renováveis no consumo energético nacional é ainda muito reduzido, para além do mais a sua utilização é para já, quase exclusiva da produção eléctrica já que as principais fontes endógenas renováveis são hídrica, a eólica e a solar. Torna-se portanto premente alterar este paradigma com vista a alterações positivas a nível económico, ambiental, social, de saúde pública e de aumento de liberdade e poder negocial em questões de política externa. É com estes objectivos e com a situação anteriormente descrita que Portugal assim como muitos outros países começam a olhar para alternativas. Considerando que o sector dos transportes é um dos sectores com maior peso nos consumos energéticos (de acordo com a DGEG em 2009 foi responsável por 57,1 % de todo o consumo nacional), é sem surpresas que o biodiesel aparece como uma das prioridades de topo na análise dessas alternativas.

1.2- O Que é o Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável produzido essencialmente a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Em comparação com o diesel convencional, é mais seguro no manuseamento e transporte, não é tóxico, é biodegradável, contém menos compostos com

enxofre e tem um ponto de inflamação mais elevado ^[1]. A tabela 1.1 apresenta a comparação entre as emissões do biodiesel e as do diesel convencional.

Tabela 1.1 – Emissões do biodiesel em comparação com o diesel convencional (adaptado de Vyas *et al.* ^[1])

Tipo de Emissão	B 20 * (%)	B 100 ** (%)
Hidrocarbonetos Inqueimados	-20	-67
CO	-12	-48
CO ₂	-16	-79
Partículas	-12	-47
NO _x	+2	+10
SO _x	-20	-100
HAP's	-13	-80
HAP's Azotados	-50	-90

* Diesel com 20 % de biodiesel.

** 100 % Biodiesel

Quimicamente o biodiesel é composto por esteres de ácidos gordos obtidos por reacção de gorduras de origem animal e ou vegetal com álcoois de pequena massa molecular, utilizando-se na maior parte dos casos metanol ^[2]. Assim, na bibliografia científica estes esteres designam-se habitualmente por FAME's, abreviatura do inglês de metil-esteres de ácidos gordos. A reacção que dá origem à sua obtenção designa-se por reacção de transesterificação e ocorre usualmente entre um triglicerídeo e o metanol na presença de um catalisador. A figura 1.3 pretende ilustrar essa reacção:

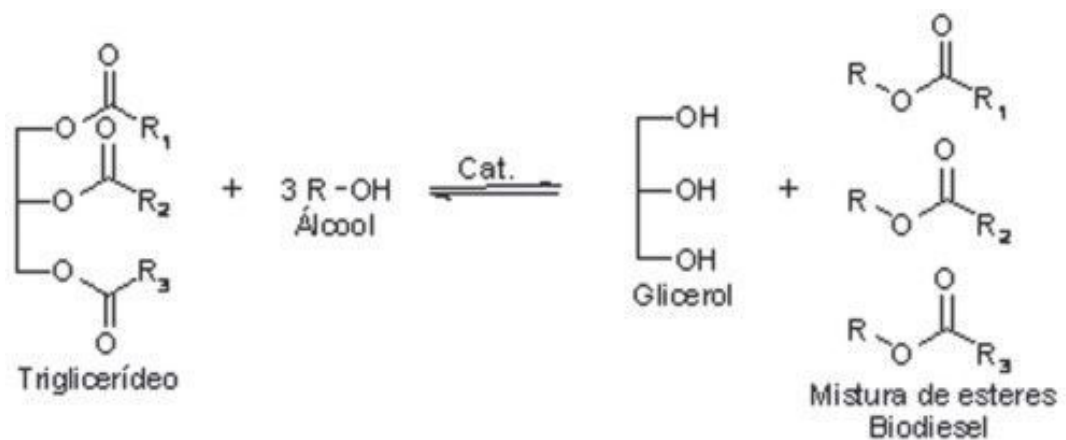


Figura 1.3 – Reacção genérica de produção de FAME's

O recurso ao metanol como álcool de eleição para esta reacção não é naturalmente fruto do acaso. Estudos de Seshu *et al.* [3] e Serio *et al.* [4] sugerem que por motivos de natureza espacial o metanol será o álcool que mais facilmente reage com os ácidos gordos após a quebra das suas ligações com o glicerol, permitindo assim uma velocidade de reacção mais elevada e que diminui em função do álcool utilizado da seguinte forma: metanol > álcool primário > álcool secundário > álcool terciário.

A reacção de transesterificação é uma reacção de equilíbrio o que justifica a utilização habitual em largo excesso do metanol relativamente ao triglicerídeo e será também dependente das características da gordura utilizada como matéria-prima.

Este combustível apresenta também algumas desvantagens em relação ao gasóleo convencional, das quais interessa destacar a maior solubilidade em água, a possibilidade da presença de restos de metanol e glicerina e o facto de dissolver algumas borrachas e elastómeros o que o torna mais agressivo para os motores convencionais já que estes contêm estes materiais na sua habitual concepção.

1.3- Processos de Produção de Biodiesel

Facilmente se encontra na literatura científica um sem número de processos de produção de biodiesel dos quais apenas um número reduzido têm na actualidade aplicação a nível industrial. Um pequeno número de outros processos encontra-se ainda em fase de investigação e desenvolvimento e apresentam resultados promissores com vista à sua implementação futura para a produção deste combustível. Seguidamente, pretende-se apresentar um pequeno resumo dos mais importantes processos actuais de produção de FAME's.

1.3.1- Catalise Homogénea Básica

A catálise homogénea básica é o processo de produção de biodiesel mais utilizado, sendo o único implementado com expressão a nível industrial [1]. Os alcalis mais usados neste processo são o NaOH, o KOH e o CH₃ONa. Demirbas [5] propõe e discute um mecanismo em três etapas para esta reacção e reporta conversões na ordem dos 99 %, utilizando CH₃ONa, relação molar metanol - óleo de 7:1 e temperatura de reacção de 70 °C, ao fim de 1h.

Com este processo atingem-se facilmente conversões elevadas em condições de reacção muito variadas, mas, de uma maneira geral, os tempos variam entre 1h a 3h, as temperaturas entre 55 °C a 70 °C e relações molares metanol – óleo entre 6:1 até 9:1.

O principal inconveniente será a etapa de lavagem do produto para remoção do catalisador em excesso, o que aumenta o seu custo e ainda produz uma quantidade muito significativa de efluentes. Poderão ainda ocorrer reacções paralelas de saponificação que competem com a reacção pretendida e contribuem assim para baixar o rendimento, sendo este facto tão mais notório quanto maior for a acidez do óleo. Também não permite reutilizar o catalisador uma vez que este se encontra dissolvido no meio reaccional.

1.3.2- Catalise Homogénea Ácida

Este processo apresenta como principal vantagem o facto de não ser necessário um cuidado especial com a acidez do óleo e não exigir um meio reaccional isento de água. É no entanto pouco utilizada uma vez que necessita de elevadas temperaturas e tempos de reacção longos já que é muito mais lenta. Tem também um efeito acentuado no aumento da acidez do produto final ^[6].

1.3.3- Catalise Enzimática

Apesar de ainda pouco estudado, este processo começa a adquirir maior importância e a receber cada vez mais atenção por parte dos investigadores. Peng-Lim *et al* ^[7] descrevem estudos realizados com lipoenzimas IM-77 usadas para catalisar a reacção de óleo de soja com metanol, onde foram conseguidas conversões de 92 % ao fim de 10h. Freitas *et al* ^[8] usaram uma combinação de várias “Ípases” para catalisar a reacção de óleo de babaçu com metanol à temperatura ambiente, reportando conversões de 98 % ao fim de 48h.

Outros estudos apresentam resultados promissores e ainda sugerem a possibilidade de reutilização do catalisador, pelo menos, três vezes. Os principais problemas deste processo prendem-se com o custo do catalisador, condições de reacção mais elevadas em termos de temperatura, pressão e duração de tempo de reacção ^[7].

1.3.4- Transesterificação com Metanol Supercrítico

À semelhança do processo anterior, também este tem sido alvo de muitos estudos devido às características que apresenta: maior velocidade de reacção e taxas de conversão mais elevadas o que contribui para reduzir o tamanho do reactor, não usa catalisador o que facilita a purificação do produto e esta reacção é praticamente insensível à presença de ácidos gordos livres que são quase completamente convertidos em ésteres^[9-11]. A principal desvantagem prende-se com os dispêndios energéticos mais elevados que nos processos convencionais, uma vez que será necessário operar em condições de pressão e temperatura superiores a 8,09 MPa e 239 °C, pressão e temperatura crítica do metanol^[9-11]. Os custos associados a um processo industrial nestas condições ainda não se encontram devidamente avaliados existindo apenas algumas estimativas. Este processo de produção de biodiesel também requer uma relação molar metanol – óleo muito elevada, sendo referenciada na maioria das fontes consultadas como de 24:1 ou 42:1 consoante a fonte e especificidades do processo concebido^[10,11].

1.3.5- Transesterificação Assistida com Microondas

Este processo consiste em fornecer energia à mistura reaccional com origem em micro-ondas em vez da convencional via térmica. Ming-Chien *et al*^[12] referem estudos de outros autores onde se obtêm resultados semelhantes aos processos de catálise homogénea convencionais e realizaram os seus próprios estudos aplicando micro-ondas a um processo de catálise heterogénea com óxido de cálcio como catalisador, tendo reportado conversões de 96,6 % ao fim de uma hora na transesterificação de óleo de soja virgem com uma relação molar metanol – óleo de 7:1.

Apesar dos bons resultados obtidos com esta técnica em ensaios laboratoriais, a sua aplicação a nível industrial está ainda muito condicionada, quanto mais não seja, devido aos elevados custos associados à instalação de um micro-ondas com o tamanho adequado. É também importante referir, que ainda não se encontra devidamente estudada e descrita.

1.3.6- Transesterificação Assistida com Ultra-Sons

À semelhança dos processos assistidos por micro-ondas, também os ultra-sons se encontram numa fase de estudo relativamente “embrionária” e padecem dos mesmos males aparentes. Novamente aqui, existem estudos descritos por Peng-Lim *et al*^[7] que apresentam resultados promissores mas que ainda carecem de confirmação e maturação.

Tanto esta técnica como a referida no ponto anterior, apresentam custos de operação significativamente mais baixos fruto da maior eficiência energética associada ao processo, factor especialmente visível aqui uma vez que a reacção poderá ocorrer à temperatura ambiente.

1.3.7- Catalise Heterogénea

A catálise heterogénea na reacção de transesterificação de triglicérides com álcoois de baixo peso molecular surge na tentativa de eliminar os problemas associados à catálise homogénea das mesmas reacções (principalmente a questão da saponificação, produção de efluentes e a não reutilização do catalisador). Pretende-se também com esta técnica tornar o processo de produção de biodiesel mais barato, objectivo alcançável através da eliminação / minimização de qualquer um dos factores referidos.

Neste tipo de catálise, o catalisador não se dissolve na mistura reaccional mantendo-se numa fase solida que poderá ser separada com recurso a centrifugação ou a filtros, permitindo assim também obter um produto secundário (glicerol) com um grau de pureza mais elevado logo após a reacção terminada. Este fato permite também reutilizar o catalisador enquanto este mantiver a actividade catalítica ^[7, 13].

A utilização de catalisadores heterogéneos reduz ou evita as reacções de saponificação com ácidos gordos livres que ocorrem por competição com a reacção pretendida. Apesar das aparentes vantagens ainda não apresentam expressão a nível industrial ^[7]. Este facto talvez possa ser explicado com os vários inconvenientes referidos em vários estudos e que serão apresentados no ponto seguinte.

Os catalisadores heterogéneos podem, à semelhança dos homogéneos, ser de natureza ácida ou básica. Também à semelhança dos homogéneos, os que apresentam resultados mais promissores são os de natureza básica. O presente trabalho surge na sequência de um estudo sobre a elegibilidade de catalisadores heterogéneos básicos para produção de biodiesel levado a cabo no Instituto Superior de Engenharia do Porto ^[6] e será centrado no óxido de cálcio não suportado e activado através de duas formas diferentes. A escolha deste catalisador deve-se a vários factores: é o que apresenta melhores resultados no estudo referido e na maioria dos estudos consultados, é barato, facilmente recuperável e de acordo com alguns estudos consultados, pode ser reutilizado até 9 vezes ^[7].

1.4- Catalise Heterogénea Básica com Óxido de Cálcio – “Estado da Arte”

Já foram referidas algumas das aparentes vantagens do recurso a catalisadores heterogéneos para produção de biodiesel. De entre os mais promissores aparecem os óxidos de metais alcalino-terrosos muitas vezes suportados em micro ou nano partículas, o que muitas vezes se apresenta como desvantagem já que são rapidamente desactivados ^[6]. O óxido de cálcio apresenta-se dentro desta família de catalisadores e tem sido um dos principais alvos de estudos com catalisadores heterogéneos devido ao baixo custo e elevada força básica. Assim, a sua utilização apresenta várias qualidades de onde interessa destacar o baixo custo, elevada actividade, tempo de vida longo e condições operatórias moderadas ^[7], aparecendo muitas vezes referenciadas temperaturas inferiores às da catálise homogénea básica.

De uma maneira geral é referida a necessidade de uma pré-activação do catalisador antes da sua utilização. Esta pré-activação é efectuada por via térmica e também tem como objectivo eliminar humidade e dióxido de carbono que ele possa conter ^[7].

A utilização deste tipo de catálise a nível industrial é diminuta e o acesso mais detalhado ao seu conteúdo é muito difícil e assim, a caracterização do estado da arte baseia-se apenas em publicações resultantes da investigação existente em torno deste tema.

Peng-Lim *et al* ^[7] referem estudos levados a cabo com óxido de cálcio como catalisador em que a reacção decorre à temperatura ambiente e que atinge conversões superiores a 90 %, no entanto, estas reacções apresentavam tempos de duração extremamente elevados (24h a 36h).

Granados *et al* ^[14] reportaram conversões na ordem dos 94 % na transesterificação de óleo de girassol com metanol na relação molar de 1:13 a 60 °C e 4h de reacção, usando CaO activado em atmosfera de ar a 700 °C, tendo ainda concluído que o catalisador podia ser reutilizado até 8 vezes, obtendo-se uma conversão mínima nas condições indicadas de 73 %.

Kouzu *et al* ^[15] estudaram diferentes catalisadores heterogéneos básicos que tinham como denominador comum o cálcio (CaO, Ca(OH)₂, e CaCO₃) na transesterificação de óleo de soja “virgem”. O óxido de cálcio foi obtido apos calcinação de CaCO₃ e activação em atmosfera inerte (hélio) a 900 °C durante 1,5h. A reacção com óxido de cálcio foi levada a cabo em condições de refluxo de metanol e em fluxo de azoto, com 100 ml de óleo, 50 ml de metanol e 0,78 g de CaO. Manteve-se o refluxo constante até 4h e o mesmo se fez à

agitação. Nestas condições, os autores reportaram 93 % de conversão ao final de 1h de reacção. Obtiveram para as mesmas condições, 12 % de conversão com o catalisador $\text{Ca}(\text{OH})_2$ e não observaram qualquer conversão com o carbonato de cálcio. Este mesmo estudo foi prolongado com óleo alimentar usado com uma acidez de 5,1 mg KOH/g e com o catalisador de CaO, os autores obtiveram conversões de superiores a 99 % ao fim de 2h. Isto permitiu demonstrar a tolerância do CaO à presença de ácidos gordos livres, no entanto, os autores verificaram que no final da reacção, se observava uma perda de atividade catalítica e também a formação de alguns sabões resultantes da reacção do cálcio com os referidos ácidos gordos. Assim, a concentração de cálcio nos FAME's aumentou de 167 ppm (obtidos com o óleo virgem) para 3065 ppm. A conclusão evidente do estudo, é que o CaO é o catalisador de longe com maior actividade dos três que foram testados. Os autores concluíram ainda que o ar será um factor de desactivação do catalisador e de acordo com este estudo, óxido de cálcio “ativado” em atmosfera de ar e nas mesmas condições de reacção referidas, produz ao fim de 4h uma conversão inferior a 10 %. A figura 1.4 ilustra os resultados obtidos.

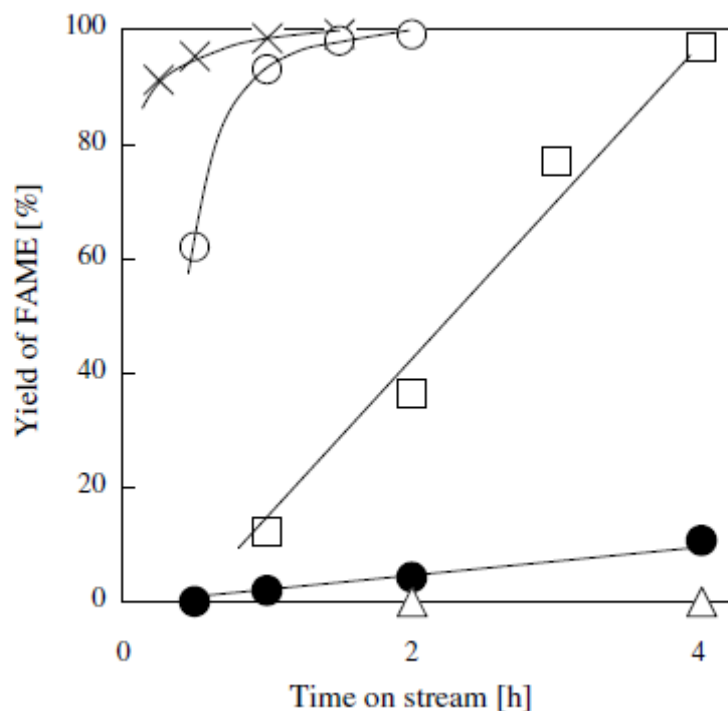


Figura 1.4 – Variação do teor de FAMES ao longo do tempo para diferentes catalisadores. Retirado de Kouzu *et al* ^[15]. (X-NaOH, O-CaO ativado em hélio, □- $\text{Ca}(\text{OH})_2$, ●- CaO-ar, △- CaCO_3).

Num trabalho de 2009 do mesmo autor ^[16] é referido que o óxido de cálcio se tem mostrado um catalisador muito eficaz para a transesterificação de óleos, mas que uma parte muito significativa acaba por se dissolver na mistura reaccional acabando por “contaminar”

os produtos. Nesta investigação, os autores verificam que utilizando o óxido de cálcio como catalisador, obtém-se uma concentração de cálcio de 139 ppm no produto e 4602 ppm no glicerol, o que significa que cerca de 10 % da massa do catalisador passou para a mistura.

Kawashima *et al* ^[17] estudaram a aceleração da actividade catalítica do CaO com o objectivo de o aplicar na produção de biodiesel. Esta aceleração seria conseguida à custa do contacto, à temperatura ambiente, do catalisador com metanol durante algum tempo. Os autores estudaram as condições óptimas e obtiveram os melhores resultados com 0,1 g de CaO pré-tratados com 3,9 g de metanol à temperatura ambiente durante 1,5h. A reacção foi levada a cabo com 15g de óleo de colza a 60 °C durante 3h. No final, os autores reportaram uma conversão de 90 %. Os autores propuseram também o seguinte mecanismo para a activação com metanol: uma pequena quantidade de CaO reage com metanol formando $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{O})_2$ (metóxido de cálcio) composto que será responsável pelo início da reacção de transesterificação. Posteriormente, ocorre a formação de um complexo com a glicerina formada que será o “catalisador principal” da reacção.

Outro estudo sobre a actividade catalítica do metóxido de cálcio foi levado a cabo por Liu *et al* ^[18]. Utilizando óleo de soja atingiram-se conversões de 98 % ao fim de duas horas de reacção a 65 °C. No mesmo estudo, os autores indicam que o catalisador mantinha a actividade ao fim da vigésima reutilização.

Noutro estudo dos mesmos autores ^[19], conclui-se que a adição de 2% de água ao metanol favorece a formação de iões metóxido que formam o catalisador efectivamente responsável pela reacção. Assim com uma relação molar de 12:1 de metóxido óleo de soja, com 8 % da massa do óleo em catalisador, 60 °C e um tempo de reacção de 3h, obtiveram-se conversões superiores a 95 %. Assim concluíram que o catalisador não só tolera água nas correntes de alimentação, como esta pode potenciar a sua actividade ao contrário do que referem observar aquando do “envenenamento” do catalisador com água proveniente da humidade atmosférica ou do dióxido de carbono, tendo este ultimo um efeito particularmente nocivo sobre a qualidade do catalisador.

Lim *et al* ^[20] reportam num estudo levado a cabo com óleo de palma usado com um teor de ácidos gordos entre 6,6 % e 6,8 %, o sucesso da transesterificação levada a cabo com CaO em comparação com catálise homogénea. Obtiveram-se com CaO conversões acima dos 90 %, ao passo que com este óleo, os catalisadores homogéneos convencionais não conseguiram melhor que 46 % (NaOH) e 61 % (KOH). Também aqui se observou a lixiviação de cálcio para os produtos da reacção.

No estudo realizado por Granados *et al* ^[21], os autores defendem que é muito relevante determinar a quantidade de óxido de cálcio lixiviado devido a vários factores. Referem que as espécies lixiviadas podem apresentar uma actividade catalítica homogénea semelhante à observada na superfície do catalisador e que estas facilitam a “hidratação” da mistura reaccional com qualquer espécie de água que possa estar presente. Concluem que a lixiviação de cálcio limita seriamente a possibilidade de reutilização do catalisador, uma vez que se perde uma massa apreciável em cada ciclo de utilização e chamam a atenção para o fato de os teores de cálcio no produto final estarem sujeitos a restrições muito apertadas.

É então clara a importância da eliminação do problema do cálcio lixiviado. Zhu *et al* ^[22], propõe algumas possíveis soluções para este problema após algumas experiências realizadas, que passam pela adição de agentes complexantes ao biodiesel. Solução semelhante é proposta por Granados *et al* ^[21] que sugere 4 agentes complexantes e faz uma avaliação da sua eficácia.

Com o intuito de melhorar a performance do óxido de cálcio alguns investigadores optaram por tentar introduzir-lhe aditivos. Watkins *et al* ^[23] e Alonso *et al* ^[24] adicionaram lítio ao CaO em quantidades entre 0,6 % e 4,5 %. A adição de lítio aumenta a basicidade e teoricamente favorece a actividade catalítica. Verificaram também que a activação do catalisador assim preparado não podia exceder os 500 °C, uma vez que ultrapassada esta temperatura, observava-se uma perda do agente adicionado que se separava do resto do catalisador. MacLeod *et al* ^[25] testaram vários aditivos de natureza alcalina. Em nenhum dos casos os resultados reportados são significativamente diferentes e / ou melhores que os reportados por Kouzu ^[15] ou Zhu ^[22].

Estudos de outros autores ^[26-27] utilizaram misturas de outros óxidos com o CaO aproveitando o seu potencial para se misturar com estes e avaliando se existe alguma potenciação da sua actividade catalítica. Outros autores ^[28-29] tentam suportá-lo noutros componentes como por exemplo, sílica mesoporosa. Em ambos os casos e apesar de reportadas algumas melhorias de desempenho, os resultados gerais obtidos não são significativamente diferentes.

Vários autores estudaram e propuseram mecanismos para a reacção de transesterificação catalisada com CaO. A figura 1.5 pretende ilustrar aquele que é mais frequentemente proposto ^[7].

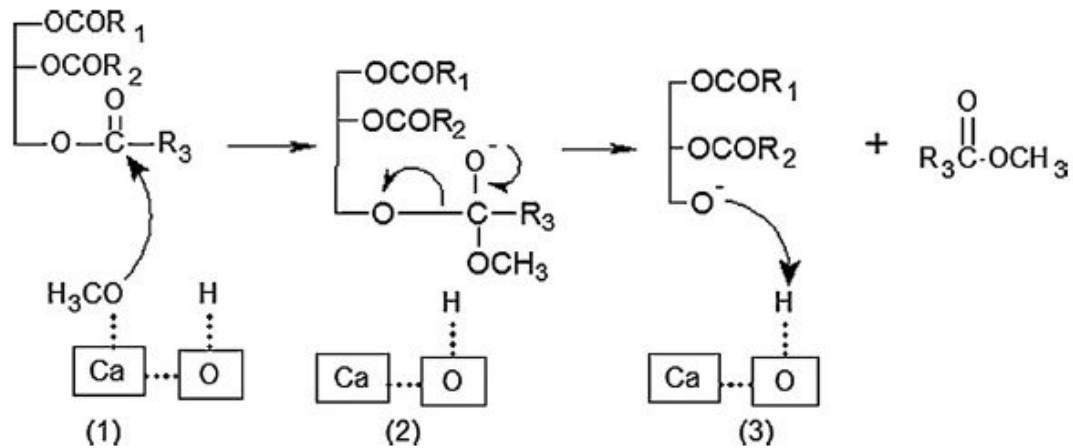


Figura 1.5 – Mecanismo de transesterificação catalisado por CaO. Retirada de Peng-Lim *et al*^[7].

Com base nas referências consultadas, o presente trabalho propõe-se avaliar se existe uma diferença ou não entre a actividade catalítica do CaO activado em atmosfera inerte e em ar, optimizando com recurso ao planeamento factorial as condições experimentais variando quatro factores: tempo, temperatura relação molar óleo-metanol e massa de catalisador. Utilizando as ferramentas de planeamento factorial, pretende-se não só avaliar a influência de cada um dos factores indicados isoladamente, mas também as interações entre eles.

1.5- O Planeamento Factorial

Planeamento factorial é uma ferramenta estatística que permite avaliar a forma como duas ou mais variáveis afectam uma resposta medida, assim como a influência das interacções entre elas. Esta “ferramenta” permite explicitar qual a significância das variáveis consideradas no fenómeno estudado e rápida e eficientemente guiar o investigador até aos seus valores óptimos para a resposta pretendida ^[30].

Apesar de haver várias possibilidades para a concepção destes planos, o modelo mais frequentemente usado é o modelo 2^N . Aqui, as variáveis estudadas assumem 2 valores possíveis correspondentes ao máximo e mínimo (vértices) do seu intervalo de valores possíveis. N representa o número de variáveis cuja influência será avaliada na resposta. Todas as combinações possíveis são testadas e a resposta para cada combinação é avaliada. Se, por exemplo, se estiver a estudar a influência de 2 factores numa dada resposta, o número total de experiências necessário será definido por 2^2 , ou seja 4. Caso se pretenda realizar duplicados em cada vértice, o valor total de ensaios será definido por 2×2^2 , ou seja, 8 ensaios totais. Isto será útil para reduzir a possibilidade de ocorrência de resultados aleatórios e garantir que a resposta observada é a que corresponde às condições operatórias ensaiadas. Também poderá servir para estimar a variância do erro experimental, factor decisivo para avaliar quais as variáveis estudadas com influência no resultado final. De forma a reduzir o numero de ensaios e avaliar simultaneamente a variância do erro, as replicas nos vértices poderão ser substituídas pela introdução da realização de réplicas ao centro do plano, isto é, para os valores médios do intervalo de teste das variáveis, conseguindo-se também desta forma uma melhor indicação acerca do comportamento do fenómeno estudado aos longo do intervalo de valores definido para as variáveis que o afectam ^[30].

Por uma questão de simplificação no tratamento matemático dos planos factoriais, normalmente as variáveis são trabalhadas na forma codificada (X_C) que se define da seguinte forma:

$$X_C = \frac{X - \left(\frac{X_{Max} + X_{Min}}{2} \right)}{\left(\frac{X_{Max} - X_{Min}}{2} \right)}$$

Onde X_{Max} é o valor máximo do intervalo considerado para a variável, X_{Min} é o seu valor mínimo e X é o seu valor em qualquer ponto. Logicamente, X_C estará contido entre -1 e 1.

A tabela 1.2, exemplifica a forma de apresentação e análise de resultados obtidos com um plano do tipo 2^N .

Tabela 1.2 – Exemplo de uma tabela de resultados de um plano factorial do tipo 2^N com ensaios ao centro.

Variável X	Variável Y	Interacção XY	Resposta
-1	-1	1	24
1	-1	-1	35
-1	1	-1	18
1	1	1	42
0	0	0	28
0	0	0	26
0	0	0	27

Somando os produtos de cada variável e das interações com a resposta, e avaliando a significância estatística dos coeficientes calculados para cada um dos factores, é possível construir um polinómio do tipo Z (resposta) = $a_1X + a_2Y + a_3XY + K$ que descreve o comportamento do fenómeno estudado no intervalo considerado para as variáveis. Neste polinómio, K corresponde à média das respostas obtidas no plano factorial realizado. A representação gráfica genérica de um fenómeno deste tipo, pode ser a figura 1.6.

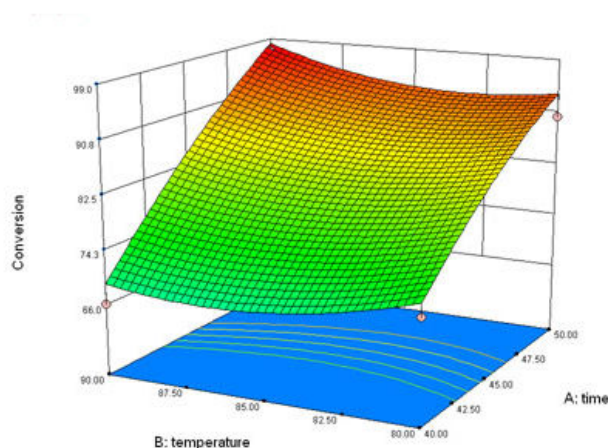


Figura 1.6 – Representação genérica da resposta obtida através do polinómio construído a partir de um plano factorial do tipo 2^2 .

2- Parte Experimental

Nesta secção pretende-se descrever tão pormenorizadamente quanto possível todos os procedimentos e tratamentos necessários à execução deste trabalho e que conduziram aos resultados obtidos.

2.1- Pré-Tratamento do Óleo

O óleo utilizado neste trabalho resulta da mistura de óleos alimentares usados de várias origens diferentes. Foi apenas filtrado através de papel de filtro “corrente” com o intuito de remover quaisquer sólidos grosseiros que pudesse conter. Preparou-se assim um lote de cerca de 18 L de óleo. Posteriormente avaliou-se a densidade, índice de iodo, acidez e teor de água da mistura de óleos assim obtida.

2.2- Preparação do Catalisador (CaO)

O óxido de cálcio obteve-se a partir de carbonato de cálcio (Panreac, lote 250415) incinerado numa mufla “Nabertherm B 150” a 750 °C durante três horas. Verificou-se um rendimento desta reacção de 103 % relativamente ao valor teórico.

2.3- Activação do Catalisador

O óxido de cálcio obtido como descrito no ponto anterior foi seguidamente activado de duas formas diferentes, em atmosfera inerte (N₂) e em ar. As condições de activação foram definidas com base na bibliografia consultada no desenvolvimento deste trabalho e descrevem-se de seguida.

2.3.1- Activação do Catalisador (CaO-N₂)

Calcinação do CaO num forno pirolítico vertical a 950 °C durante 2h com caudal constante de azoto de cerca de 80 mL/min. O aquecimento até aos 950 °C deu-se a uma velocidade de 40 °C/min partindo da temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C). A etapa de arrefecimento após activação demorou cerca de 5,5 h. Tanto o aquecimento como

o arrefecimento foram realizados com o mesmo caudal de azoto que a fase de activação (80 ml/min.).

2.3.2- Activação do Catalisador (CaO-Ar)

Calcinação do CaO numa mufla com renovação de ar a 900 °C durante 2h, seguido de arrefecimento numa estufa a 100 °C e posterior arrefecimento à temperatura ambiente num excicador.

2.4- Caracterização dos Catalisadores

Os métodos descritos de seguida pretendem caracterizar a força básica, número de centros activos e área específica dos catalisadores CaO-N₂ e CaO-Ar.

2.4.1- Determinação da Força Básica

Usaram-se soluções em metanol a 0,1 % em massa de 5 indicadores diferentes (fenolftaleína, timolftaleína, amarelo de alizarina, magneson I e Carmim Índigo). Em cinco matrizes, colocou-se cerca de 25 mg de cada um dos catalisadores + 20 ml de metanol. A esta mistura adicionaram-se algumas gotas de cada uma das soluções dos diferentes indicadores e colocou-se cada um dos matrizes em agitação num agitador magnético a velocidade constante durante cerca de 20 minutos, registando-se qualquer alteração de cor verificada. Repetiu-se este procedimento duas vezes. O procedimento adoptado baseou-se no descrito nas referências [6, 31].

2.4.2- Determinação do Número de Centros Activos

Usaram-se soluções a 0,1 % em massa de fenolftaleína e azul de bromotimol em tolueno. A utilização destes dois indicadores tem como objectivo a determinação dos centros activos fracos (indicador azul de bromotimol) e os fortes (indicador fenolftaleína). Como titulante usou-se ácido benzóico 0,001 M em tolueno. Pesou-se cerca de 0,15 g de amostra de catalisador, à qual se adicionou 2 ml de indicador. Seguidamente procedeu-se à titulação desta mistura com a solução de ácido benzóico 0,001 M. Este procedimento baseou-se no descrito em [6, 32].

2.4.3- Determinação da Área Específica

A área específica foi gentilmente determinada pelos técnicos do C.I.E.T.I. a partir da isotérmica de adsorção de azoto a 77 K, por aplicação do método BET e com a recurso a um equipamento da marca “Quantachrome Instruments – NOVA 2200 e”.

2.5- Catalise Homogénea

Com o intuito de avaliar a potencialidade máxima da mistura de óleos alimentares usados utilizados neste trabalho para a produção de FAME's, procedeu-se à sua transesterificação com recurso a uma catálise homogénea com NaOH. Para este fim, usou-se o procedimento mais utilizado no ISEP neste tipo de catálise e que produz resultados mais satisfatórios para o tipo de matéria-prima utilizada. Seguidamente, descreve-se o procedimento adoptado:

2.5.1- Reagentes e Equipamento

- Hidróxido de sódio p.a. da marca “José Manuel Gomes dos Santos”, lote 11245;
- Metanol p.a. da marca “Fisher Scientific”, lote 1095882;
- Ácido Sulfúrico p.a. da marca “Panreac”, lote 201344;
- Óxido de Magnésio puro, da marca “José Manuel Gomes dos Santos”, lote 11180;
- Balança Analítica “Kern – ALJ 220”;
- Banho Termoestático “P Selecta – Unitronic OR”;
- Material de vidro corrente de laboratório;

2.5.2- Procedimento da Catalise Homogénea

- Num frasco de vidro “borossilicato” tipo “shot” de 500 ml introduziram-se 230 g de óleo;

- Colocou-se o óleo num banho termostaticado a 65 °C;
- Enquanto o óleo aquecia, dissolveram-se 2,0 g de NaOH em 60 ml de metanol;
- Juntou-se a solução de NaOH em Metanol, ao óleo. Agitou-se a mistura vigorosamente durante aproximadamente 1 minuto;
- Colocou-se esta mistura no banho termostaticado a 65 °C com uma agitação de 60 rpm durante 2:30 h;
- No final deste tempo, transferiu-se a mistura reaccional para uma ampola de decantação de 500 ml. Aguardou-se o tempo necessário para se observar uma completa separação de fases (glicerol na fase inferior e FAME's na fase superior);
- Em simultâneo colocou-se água desionizada a aquecer;
- Retirou-se o glicerol da ampola de decantação;
- Para se proceder à lavagem das impurezas e do excesso de NaOH no biodiesel, adicionou-se cerca de 50 ml de água desionizada quente e 2 ml de ácido sulfúrico a 30 % (vol/vol);
- Repetiu-se a adição de porções de 50 ml de água quente até se verificar que após lavagem esta saía límpida e que o seu pH era neutro;
- Transferiu-se o biodiesel para um gobelé e com o intuito de lhe remover os restos de água da lavagem, adicionou-se 1,0 g de óxido de magnésio;
- Com o auxílio de um agitador magnético, colocou-se a mistura em agitação durante 15 minutos;
- Com um sistema de filtração a vácuo, filtrou-se o biodiesel com papel de filtro com porosidade contida no intervalo de 4 µm – 12 µm;

2.6- Ensaios Prévios

Realizaram-se alguns “ensaios prévios” de forma a avaliar o potencial da mistura de óleos usados utilizada como matéria-prima, treinar “a mão” do autor e obter uma bitola de referência (através de catalise homogénea) para comparação dos produtos obtidos através

de catálise heterogénea. A tabela 2.1 apresenta as condições de cada um dos ensaios realizados. O teor de FAME's foi posteriormente avaliado em todas as amostras.

Tabela 2.1 – Condições experimentais dos ensaios prévios

Ensaio	Tipo de Catalise / Catalisador	Tipo de Óleo	Condições Experimentais
1	Heterogénea / CaO-Ar	Usado	Massa de Óleo = 85g, volume de metanol = 30 mL, massa de catalisador = 1 % da massa de óleo, temperatura da reacção = 60 °C, tempo de reacção = 2h, pré-activação do metanol com o catalisador com agitação à temperatura ambiente durante 1,5h.
2	Heterogénea / CaO-Ar	Usado	Massa de Óleo = 85g, volume de metanol = 30 mL, massa de catalisador = 1 % da massa de óleo, temperatura da reacção = 60 °C, tempo de reacção = 2h.
3	Homogénea / NaOH	Usado	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.
4	Homogénea / NaOH	Usado	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.
5	Heterogénea / CaO-Ar	Usado	Massa de Óleo = 85g, volume de metanol = 30 mL, massa de catalisador = 1 % da massa de óleo, temperatura da reacção = 60 °C, tempo de reacção = 3h, pré-activação do metanol com o catalisador com agitação à temperatura ambiente durante 1,5h.
6	Heterogénea / CaO-N ₂	Usado	Massa de Óleo = 85g, volume de metanol = 30 mL, massa de catalisador = 1 % da massa de óleo, temperatura da reacção = 60 °C, tempo de reacção = 4h, pré-activação do metanol com o catalisador com agitação à temperatura ambiente durante 1,5h.

Tabela 2.1 – Condições experimentais dos ensaios prévios - continuação

Ensaio	Tipo de Catalise / Catalisador	Tipo de Óleo	Condições Experimentais
7	Heterogénea / CaO-N ₂	Usado	Massa de Óleo = 85g, volume de metanol = 30 mL, massa de catalisador = 1 % da massa de óleo, temperatura da reacção = 60 °C, tempo de reacção = 4h.
8	Homogénea / NaOH	Usado*	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.
9	Homogénea / NaOH	Virgem	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.
CH1	Homogénea / NaOH	Usado **	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.
CH2	Homogénea / NaOH	Usado **	Massa de Óleo = 230g, volume de metanol = 60 mL, massa de catalisador = 2g, temperatura da reacção = 65 °C, tempo de reacção = 2,5h.

*Após tratamento de secagem.

**Novo lote de óleo composto, à semelhança do primeiro, de óleos alimentares usados.

A partir da realização do 7º ensaio, verificou-se o aparecimento de uma turvação elevada no óleo. A catálise homogénea estava a produzir resultados de FAME's pouco satisfatórios e decidiu-se proceder a um tratamento térmico de secagem do óleo que consistiu em aquece-lo até cerca de 120 °C. Aplicado este tratamento, a turvação referida foi eliminada, no entanto, os resultados da conversão da catálise homogénea continuavam a ser insatisfatórios, razão pela qual se decidiu substituir o lote de óleo em questão por outro. Neste novo lote, procedeu-se novamente à realização de uma catálise homogénea para se avaliar o potencial da matéria-prima.

2.7- Perfil de Ésteres

Levou-se a cabo um procedimento de transesterificação / esterificação em condições agressivas de forma a obter o perfil de ésteres que seria obtido a partir do óleo utilizado.

2.7.1- Reagentes e Equipamento

- Heptano para cromatografia
- Solução metanólica 0,2 M de metóxido de sódio. (Dissolver em 100 ml de metanol 0,5 g de sódio)
- Solução metanólica com 0,2 % de fenolftaleína
- Solução metanólica de H₂SO₄ 1N. (Dissolver 3 ml de H₂SO₄ em 100 ml de metanol)
- Solução saturada de cloreto de sódio em água
- Balão volumétrico de 50 ml com fundo plano e gargalo esmerilado
- Refrigerante de refluxo de ar com cerca de 1m de comprimento e junta de esmerilado
- Funil de vidro

2.7.2- Procedimento de Reacção para Determinação do Perfil de Ésteres

- Colocar no balão volumétrico 0,25 g de óleo
- Adicionar 10 ml da solução metanólica de metóxido de sódio
- Adaptar o refrigerante de refluxo e levar à ebulição (ao fim de 10 minutos a mistura deverá estar límpida e a reacção deverá estar completa ao fim de 15 minutos)
- Retirar da fonte de calor e aguardar o final do refluxo
- Juntar 2 gotas da solução de fenolftaleína e solução metanólica de ácido sulfúrico até a solução ficar incolor. Adicionar mais 1ml da solução de ácido sulfúrico.
- Adaptar o refrigerante e levar à ebulição durante 20 minutos
- Retirar o balão da fonte de calor e arrefecer em água corrente
- Retirar o refrigerante, adicionar 20 ml da solução de NaCl e agitar
- Juntar 5 ml de heptano e agitar vigorosamente durante 15 segundos. Deixar decantar até à separação completa das duas fases

- Juntar novamente solução de NaCl até que a fase inferior atinja a base do gargalo. Os FAME's estão contidos na fase superior. A solução obtida está pronta a injectar no cromatógrafo de fase gasosa.

2.8- Catalise Heterogénea e Planos Factoriais

Construíram-se 3 planos factoriais de optimização experimental até se considerar determinadas as condições óptimas, ou seja, as condições reaccionais necessárias para maximizar o teor de FAME's no produto final. No primeiro, mais amplo, as condições experimentais definiram-se em função das condições indicadas na bibliografia consultada e também com o intuito de verificar o comportamento dos catalisadores a baixa temperatura.

Avaliou-se a influência de quatro factores na reacção, temperatura (T), tempo (t), massa de catalisador (m_{cat}) e relação metanol / óleo (CH₄O/Óleo). Pretendeu-se testar de que forma a reacção de transesterificação com recurso a catálise heterogénea básica seria influenciada pela variação dos factores referidos e a forma como interagem entre eles, com o objectivo final de se encontrar as condições experimentais óptimas para a reacção. O processo foi realizado da mesma forma para os dois catalisadores testados (CaO-N₂ e CaO-Ar). Em cada ensaio realizado avaliou-se o teor de FAME's do produto.

Definiram-se os valores máximos e mínimos dos factores estudados. No primeiro plano factorial (tipo 2⁴) realizaram-se ensaios em duplicado nos vértices não tendo sido realizado qualquer ensaio ao centro. No segundo e terceiro plano, optou-se pela não realização de réplicas nos vértices. Realizaram-se ensaios ao centro com três réplicas. Este procedimento foi igual para os dois catalisadores em estudo. A tabela 2.2 apresenta as condições experimentais definidas para cada plano factorial realizado. As condições consideradas óptimas para a reacção estudada, foram posteriormente testadas experimentalmente e os seus produtos alvo de uma caracterização mais completa, avaliando-se a maioria dos parâmetros previstos na norma EN 14214 que define os requisitos e métodos de teste para caracterização de combustíveis à base de FAME's para motores a diesel.

Tabela 2.2 – Condições experimentais dos planos factoriais realizados

Variável	1º Plano		2º Plano		3º Plano	
	Limite Inferior (-1)	Limite Superior (+1)	Limite Inferior (-1)	Limite Superior (+1)	Limite Inferior (-1)	Limite Superior (+1)
t (h)	1	8	2	4	2,5	3
T (°C)	30	70	50	65	54	60
m _{cat} (% massa óleo)	0,5	5,0	0,8	2,0	1,1	1,5
CH ₄ O/Óleo	30 ml / 85 g	90 ml / 85 g	30 ml / 85 g		30 ml / 85 g	

2.8.1- Procedimento da Catálise Heterogénea

Todos os ensaios foram realizados com pré-activação do catalisador com metanol à temperatura ambiente durante 1,5h e em banho termostaticado agitado da marca “P-Selecta”, modelo “Unitronic-OR C” com agitação regulada para 100 rpm. Verificou-se com termómetro de mercúrio a temperatura do banho durante os ensaios, observando-se que a mesma nunca se afastou mais de 0,5 °C relativamente ao “set-point”. Apresenta-se de seguida o procedimento adoptado:

- Numa balança analítica, pesar a massa pretendida de catalisador;
- Colocar dentro de um frasco de vidro “borossilicato” tipo “shot” de 250 ml;
- Medir com uma pipeta o volume de metanol pretendido e juntar ao catalisador;
- Colocar esta mistura em agitação suave à temperatura ambiente durante 1,5h;
- Ligar o banho termostaticado e regulá-lo para a temperatura pretendida. Esta operação deverá ser realizada cerca de 30 minutos antes de se iniciar a reacção de forma a garantir que o banho atinge uniformemente a temperatura alvo;
- Pesar 85g de óleo e adicioná-lo à mistura de metanol e catalisador;

- Colocar o frasco, bem fechado e preferencialmente deitado, dentro do banho termostaticado e regular a agitação para 100 rpm. Deixar reagir o tempo pretendido.
- No final do tempo de reacção, filtrar a mistura com auxílio de vácuo através de filtro de porosidade 4µm - 7µm de forma a remover o catalisador. Esta operação demora cerca de 5 minutos;
- Colocar a mistura numa ampola de decantação durante pelo menos, 2h. Descartar a fase inferior (glicerol) e a fase superior (metanol) se visível;
- Colocar o produto numa hotte até ao dia seguinte, de forma a remover o metanol.

Após esta etapa e muitas vezes durante o processo de filtração, verifica-se a formação de um precipitado ou até mesmo de uma película gelatinosa no produto. Granados *et al* ^[21] identificaram este composto como sendo CaCO₃ resultante da lixiviação do cálcio ocorrido durante a reacção e da sua subsequente reacção com o dióxido de carbono do ar. Será também legítimo supor que o mesmo possa resultar da hidratação do cálcio lixiviado com a humidade disponível no ar. Adoptou-se o procedimento seguinte com o intuito de a eliminar:

- Através de um tubo e com cuidado para evitar salpicos, colocar ar comprimido a “borbulhar” no produto durante 2h a 3h;
- Esperar o tempo necessário para que a “nuvem” formada decante o máximo possível. Recomenda-se que seja deixado em repouso durante a noite;
- Repetir o processo de filtração com filtros de porosidade 4µm - 7µm.

A figura 2.1 apresenta o aspecto no final do tempo de reacção, do teste realizado ao óptimo para o ensaio CaO-Ar.

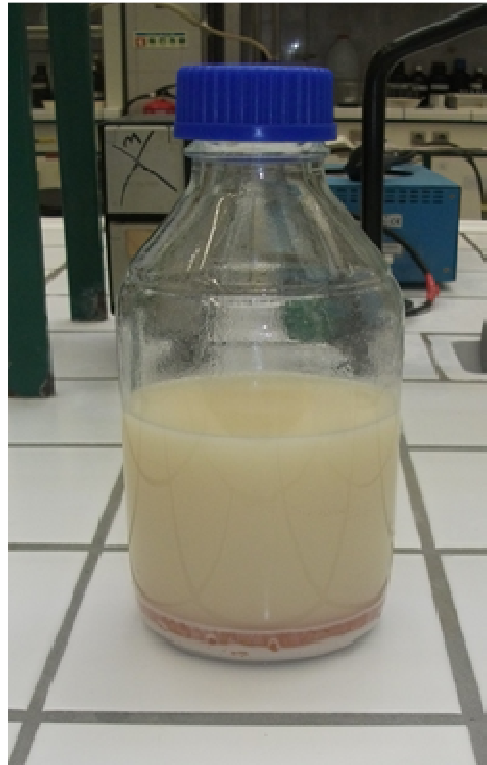


Figura 2.1 – Aspecto da mistura reaccional no final do tempo de reacção do ensaio de teste ao óptimo com catalisador CaO-Ar.

É claramente observável uma fase de glicerol por cima do catalisador depositado no fundo. Também é visível que uma grande parte do catalisador se encontra ainda misturado com a fase superior que contem os FAME's. Não é possível observar qualquer fase de metanol.

3- Resultados e Discussão

Pretende-se nesta secção realizar uma apreciação crítica dos resultados obtidos tentando-se justificar e sustentar as conclusões apresentadas. As metodologias de ensaio para cada parâmetro analisado poderão ser encontradas nos anexos do presente relatório.

3.1- Caracterização do Óleo

Avaliaram-se alguns parâmetros da mistura de óleos usados utilizada neste trabalho, os resultados obtidos apresentam-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Valores das características avaliadas na mistura de óleos usados

Característica	Unidades	Ensaio 1	Ensaio 2	Valor Médio
Densidade	kg / m ³	926	928	927
Índice de Acidez	mg(KOH) / g(Óleo)	1,61	1,61	1,61
Teor de Água	%	0,07	0,07	0,07
Índice de Iodo	g(I ₂) / 100g(Óleo)	128	124	126

Os resultados obtidos para a mistura de óleos utilizada sugerem um bom potencial para produção de biodiesel, em particular, devido ao baixo índice de acidez. O índice de iodo é uma medida da insaturação das cadeias dos triglicerídeos que compõem esta mistura e não será expectável que com a sua transesterificação sofra alterações significativas. Assim sendo, os produtos obtidos estarão em incumprimento relativamente ao previsto na norma EN 14214:2008, que define como máximo para este parâmetro 120 g(I₂) / 100 g de biodiesel.

3.2- Caracterização dos Catalisadores

Três parâmetros foram avaliados, a força básica, concentração de centros activos e área específica. Será de supor que quanto maior a força básica maior a actividade catalítica podendo afirmar-se o mesmo relativamente à concentração de centros activos. A área específica não será um factor predominante, uma vez que as fontes bibliográficas

consultadas referem uma actividade catalítica elevada e áreas superficiais baixas nos catalisadores de CaO.

Tabela 3.2 – Força básica dos catalisadores

Indicador	Zona de Viragem	Catalisador CaO-N ₂	Catalisador CaO-Ar
Fenolftaleína	8,3 – 10,0	Mudança de cor *	Mudança de cor *
Timolftaleína	9,3 – 10,5	Mudança de cor *	Mudança de cor *
Amarelo Alizarina	10,1 – 12,0	Mudança de cor *	Mudança de cor *
Magneson I	10,2 – 12,0	Mudança de cor *	Mudança de cor *
Carmim Indigo	11,5 – 14,0	Sem alteração	Sem alteração

* Resultado observado em dois ensaios realizados para cada conjunto catalisador-Indicador. A mudança de cor é instantânea para os ensaios de ambos os catalisadores com os indicadores fenolftaleína e timolftaleína.

No que à força básica respeita, não foi possível observar qualquer diferença entre o catalisador CaO-N₂ (activado em atmosfera de azoto) e o CaO-Ar (activado em Ar), sendo possível localizá-la para ambos entre 12,0 e 14,0. Isto sugere que os catalisadores apresentam potencial para um bom desempenho.

Kouzu *et al* ^[15] activaram CaO a 900 °C durante 1,5 h em atmosfera de hélio, reportando para o catalisador obtido nestas condições uma força básica entre 15 e 18,4. No mesmo trabalho, CaO foi activado nas mesmas condições de tempo e temperatura em atmosfera de ar. Neste caso, a força básica reportada situa-se entre 9,3 e 15. Outros estudos do mesmo autor ^[2, 13, 16] realizados apenas com CaO activado em atmosfera de hélio, reportam também a força básica entre 15 e 18,4. A força básica obtida por Kouzu é melhor para o catalisador activado em atmosfera inerte e da mesma ordem de grandeza para o calcinado em ar. Na comparação entre os catalisadores activados em atmosfera inerte, há uma diferença. Neste trabalho utilizou-se azoto ao passo que Kouzu utilizou hélio. Considerando que o azoto é amplamente descrito como inerte, não se considera que esta diferença no processo de activação justifique os valores observados. As diferenças reportadas por este autor relativamente às diferenças entre a força básica do CaO activado em atmosfera inerte e o CaO activado em ar não foram verificadas no presente trabalho.

Kawashima *et al* ^[17], reporta a força básica do CaO entre 10,1 e 11,1. Este valor foi obtido sem qualquer activação térmica e apresenta um valor mais baixo que o observado para os catalisadores testados. Será legítimo supor que a activação térmica promoverá a

dessorção de contaminantes indesejados, como CO₂ por exemplo, melhorando assim as propriedades do óxido de cálcio.

Liu *et al* ^[19] reportam no CaO comercial com grau de pureza p.a. uma força básica > 26,5 sem qualquer espécie de activação prévia.

Com recurso a uma titulação com ácido benzóico, a concentração de centros activos foi também avaliada. Os valores obtidos são apresentados na tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Concentração de centros activos nos catalisadores

Catalisador	Concentração dos Centros Activos (mmol/g)				Concentração total (mmol/g)*
	Azul Bromotimol		Fenolftaleína		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	
CaO-N ₂	0,0192	0,0197	0,0521	0,0487	0,0698
CaO-Ar	0,0180	0,0185	0,0442	0,0451	0,0629

* Valor obtido pela soma das concentrações médias das titulações com indicador fenolftaleína e azul bromotimol

O catalisador CaO-N₂ apresenta uma concentração de centros activos cerca de 10 % superior ao observado no catalisador CaO-Ar. Os centros activos titulados com fenolftaleína são considerados fortes enquanto os titulados com azul de bromotimol são considerados fracos. Ambos os catalisadores apresentam uma predominância de centros activos fortes, 72 % no CaO-N₂ e 71 % no CaO-Ar.

Kouzu *et al* ^[15] reportou uma concentração de centros activos de 0,12 mmol/g num catalisador de CaO activado em atmosfera de hélio e 0,03 mmol/g quando CaO é activado em ar, ou seja, uma concentração quatro vezes inferior. Apesar de não se ter observado uma diferença desta ordem entre CaO-N₂ e CaO-Ar, também o catalisador activado em atmosfera inerte apresenta uma maior concentração de centros activos.

Zavoianu *et al* ^[32] realizou um estudo com diferentes catalisadores heterogéneos básicos à base de molibdénio activados de forma diferente, reportando concentrações de centros activos entre 0,13 e 0,26 mmol/g. Yan *et al* ^[33] utilizou catalisadores de cálcio modificados com lantânio tendo obtido concentrações de centros activos entre 0,1 e 14,4 mmol/g.

Verifica-se uma disparidade nas concentrações de centros activos obtidas pelos diferentes autores, quer entre diferentes catalisadores heterogéneos básicos, quer

relativamente à sua forma de activação. Os catalisadores testados no presente trabalho, apresentam valores dentro da gama conhecida para esta família.

A área específica foi também avaliada. Gentilmente, os técnicos do C.I.E.T.I. procederam à sua determinação através do método BET a partir da isotérmica de adsorção de azoto a 77 K. A tabela 3.4 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.4 – Área específica dos catalisadores

Catalisador	Área Específica (m ² /g)		
	Ensaio 1	Ensaio 2	Valor médio
CaO-N ₂	9,7	10	10
CaO-Ar	11	11	11

Não se observam diferenças significativas nos valores das áreas específicas entre o catalisador CaO-N₂ e CaO-Ar. São áreas baixas que deverão corresponder à área externa da superfície das partículas uma vez que os catalisadores não são porosos.

Kouzu *et al* ^[15] apresentam valores de 13 m²/g tanto para o CaO activado em hélio como em ar. Noutro estudo do mesmo autor ^[16], foi determinada a área específica do metóxido de cálcio com um valor de 44 m²/g.

Liu *et al* ^[19] reporta uma área de superfície de 0,56 m²/g para CaO calcinado a 550 °C durante 10h. Este facto sugere que a temperatura de activação poderá desempenhar um papel predominante no valor final das áreas específicas deste catalisador, sendo provável que o seu aparente aumento com o aumento da temperatura do tratamento térmico se deva a uma redução do tamanho médio de partícula.

Todos os parâmetros relativos aos catalisadores CaO-N₂ e CaO-Ar, apresentam valores dentro das gamas conhecidas e largamente reportadas na família dos catalisadores heterogéneos básicos. As diferenças observadas entre eles não são muito elevadas e considerando a influencia dos parâmetros avaliados nas suas propriedades reaccionais, será expectável que apresentem comportamentos semelhantes.

3.3- Ensaio prévios

Como já referido, este conjunto de ensaios teve como principais objectivos treinar a agilidade experimental do autor e avaliar a potencialidade da mistura de óleos alimentares usados utilizados no presente trabalho, de forma a estabelecer uma bitola para limites nos planos factoriais de optimização realizados. Determinou-se em todos os ensaios a percentagem de FAME's no produto final e em alguns também a viscosidade cinemática a 40 °C. A tabela 3.5 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.5 – Resultados dos ensaios prévios

Ensaio	Tipo de catálise / catalisador	Teor de FAME's (%)	Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)
1	Heterogénea / CaO-Ar	77,2	---
2	Heterogénea / CaO-Ar	70,4	---
3	Homogénea / NaOH	85,5	5,8
4	Homogénea / NaOH	86,2	5,9
5	Heterogénea / CaO-Ar	86,8	6,4
6	Heterogénea / CaO-N ₂	88,2	---
7	Heterogénea / CaO-N ₂	85,3	6,3
8 *	Homogénea / NaOH	93,9	4,5
9 **	Homogénea / NaOH	99,1	4,1
CH1 *	Homogénea / NaOH	95,7	4,6
CH2 *	Homogénea / NaOH	95,2	4,8

* Novo lote de óleos alimentares usados. Como consequência dos resultados obtidos, decidiu-se substituir o lote inicial.

** Óleo alimentar Virgem.

Com o procedimento adoptado para a catálise homogénea, não se obtinham resultados satisfatórios na conversão dos triglicerídeos em FAME's na mistura de óleos usados inicialmente preparada como matéria-prima para este trabalho (ensaios 3 e 4), razão pela qual se decidiu proceder à sua substituição por outra. Os catalisadores heterogéneos, produziram melhores resultados, ainda que não muito diferentes. Para eliminar a hipótese de deficiências na realização experimental e já com uma nova mistura de óleos usados, realizaram-se os ensaios 8 e 9. O óleo usado no ensaio 9 era óleo alimentar virgem. As conversões obtidas nestas duas experiências permitem afastar a possibilidade das condições experimentais serem responsáveis pelas baixas conversões obtidas, uma vez que no ensaio 9 se obteve um teor de FAME's de 99,1 %. As amostras CH1 e CH2 sugerem que o óleo utilizado como matéria-prima não permite ultrapassar significativamente os 95 % de FAME's no produto da sua transesterificação, valor que se verificou aquando da realização de um ensaio com quantidades maiores utilizado para definir “valores de referência” alvo para o estudo com os catalisadores heterogéneos.

Para além do treino prático que proporcionaram ao autor do presente trabalho, estes ensaios prévios permitiram também confirmar o potencial dos catalisadores CaO-N₂ e CaO-Ar, enquanto reagentes da transesterificação de óleos alimentares usados.

As condições experimentais dos ensaios 1 e 2 diferem apenas no facto de no ensaio 1 o catalisador ter sido pré activado com metanol à temperatura ambiente durante 1,5h conforme realizado por Kawashima *et al* ^[17]. O mesmo se verifica no caso dos ensaios 6 e 7. O teor de FAME's obtido nos produtos finais destes dois “pares” de ensaios sugere que a etapa de pré-activação com metanol, potencia de facto a actividade catalítica do catalisador, particularmente nas conversões mais baixas (ensaios 1 e 2) onde as diferenças são mais significativas. Por este motivo se decidiu adoptar para o procedimento experimental de catálise heterogénea associado aos planos factoriais realizados, a pré activação do catalisador com metanol à temperatura ambiente, com agitação, durante 1,5 h. Kouzu *et al* ^[13], Kawashima *et al* ^[17], Liu *et al* ^[19], Granados *et al* ^[21] são alguns dos autores que referem que com esta etapa ocorre a formação de metóxido de cálcio, que será o responsável pelo início da reacção de transesterificação.

3.4- Perfil de Ésteres

Seguindo o procedimento descrito no ponto 2.7.2, levou-se a cabo uma esterificação da mistura de óleos alimentares usados utilizada no presente trabalho com o intuito de se obter o seu “perfil de esteres”. A identificação de cada um realizou-se com o auxílio de um membro da equipa do C.I.E.T.I. que tinha realizado um estudo com padrões que permitia identificar no cromatograma o éster em função do seu tempo de retenção. Como a matéria-prima é constituída por óleos alimentares usados, esta determinação teve um interesse acrescido, uma vez que permitiu concluir que a mesma não contém ácidos gordos com 17 carbonos. Estes poderiam estar presentes por contaminação de gorduras de origem animal e exigir um procedimento diferente para a quantificação de FAME's nas amostras, uma vez que esta é determinada através de método de padrão interno, onde o padrão é precisamente o metil-heptadecanoato. A figura 3.1 apresenta o perfil obtido.

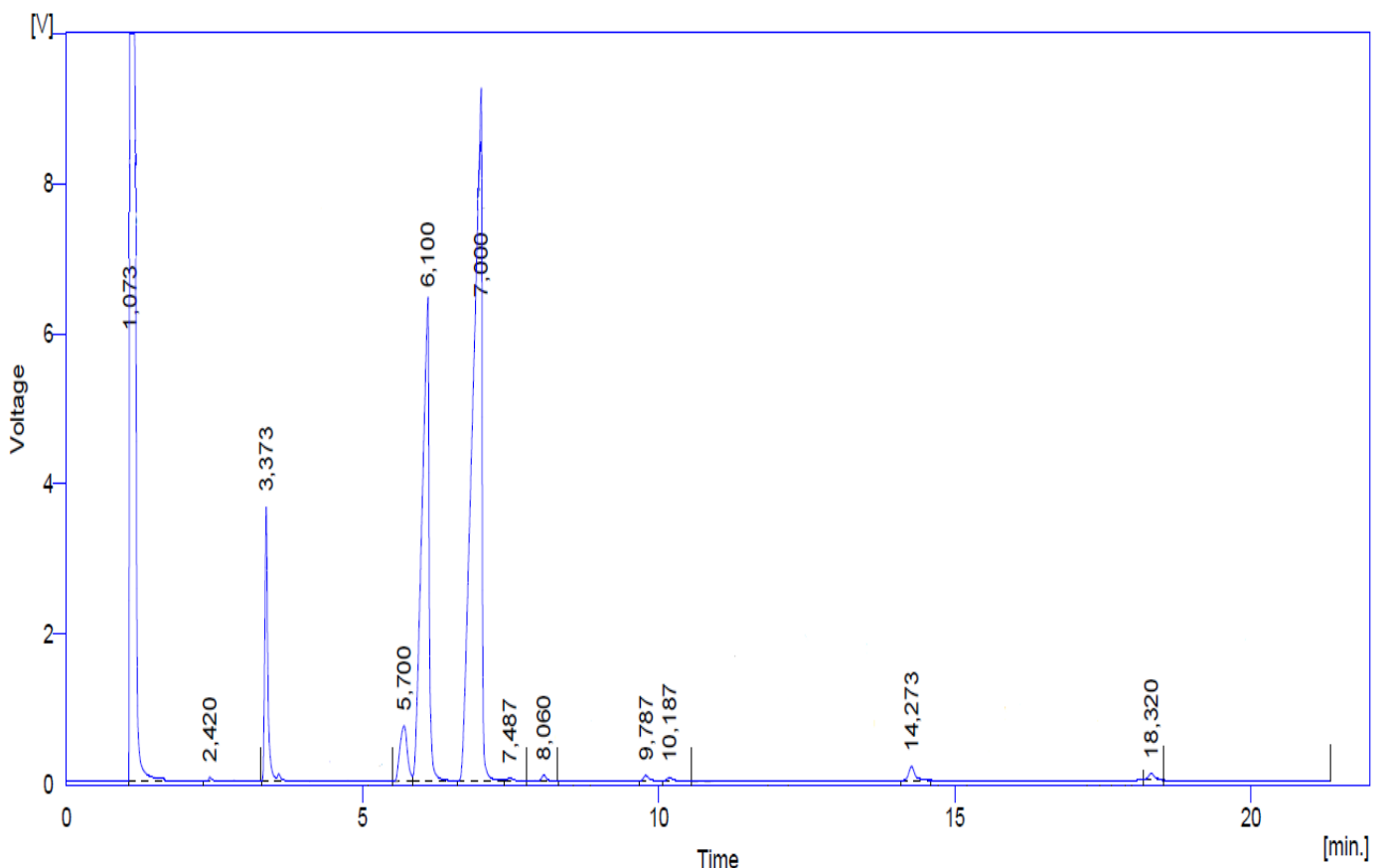


Figura 3.1 – Cromatograma do perfil de esteres obtidos a partir da mistura de óleos usada

Aqui, assim como na quantificação do teor de FAME's nas amostras, apenas se realizou uma correcção da linha de base ao cromatograma original, não tendo o mesmo sido alvo de qualquer outra modificação. Aparecem claramente identificados 11 ésteres, existindo um pico após os 3,373 minutos que não é identificado pelo software associado ao cromatógrafo que realiza o tratamento de dados, mas que é quantificado como parte do pico referido.

A norma EN 14103 indicada como referencia pela EN 14214 para a quantificação do teor de FAME's em “derivados de óleos e gorduras”, refere que deverão ser contabilizados todos os ésteres de ácidos gordos com número de carbonos compreendido entre C14 (correspondente na figura 3.1 ao tempo de retenção de 2,420 minutos) e C24 (18,320 minutos de tempo de retenção na referida figura). A tabela 3.6 apresenta a identificação de cada éster e a sua percentagem na composição da amostra.

Tabela 3.6 – Identificação e percentagem mássica dos ésteres obtidos a partir da matéria-prima usada

Tempo de Retenção (min.)	Éster do ácido gordo	Área no cromatograma (mV.S)	% mássica no produto final
2,420	C14 - Mirístico	504,698	0,28%
3,373	C16 - Palmítico	12980,231	7,1%
5,700	C18:0 - Esteárico	6393,577	3,5%
6,100	C18:1 - Oleico	55213,531	30,4%
7,000	C18:2 - Linoleico	103087,626	56,7%
7,487	Não identificado	281,548	0,15%
8,060	C18:3 - Linolénico	494,204	0,27%
9,787	C20:0 - Araquídico	548,986	0,30%
10,187	C20:1 - Gadoleico	379,208	0,21%
14,273	C22:0 - Behénico	1506,38	0,83%
18,320	C24:0 - Lignocérico	493,393	0,27%
Somatórios	---	181883,382	100 %

Não foi possível identificar o éster correspondente ao tempo de retenção de 7,487 minutos. Seguindo as instruções da norma EN 14103 ele foi contabilizado nas quantificações realizadas nas amostras. Também se verificou que este pico era reprodutível e estava sistematicamente presente nos produtos obtidos. Devido ao relativamente baixo

tempo de retenção e às condições agressivas em que se processou a matéria-prima, não se considera razoável admitir que seja um ácido gordo não esterificado. Por razões metabólicas, as plantas não produzem triglicéridos com números ímpares de carbonos. Como o óleo utilizado como matéria-prima é uma mistura de óleos alimentares usados de várias proveniências, talvez o pico observado aos 7,487 minutos seja um éster resultante da transesterificação de gordura animal que estivesse contida no óleo. Os ésteres saturados representam aproximadamente 12,3 % (m/m) do produto final e os insaturados 87,6 % (a soma é diferente de 100 % devido à não identificação do pico aos 7,487 min).

Ramos *et al* [34] apresentou um estudo onde se avalia a influência da composição de ácidos gordos dos óleos, nas propriedades do biodiesel obtido a partir desses óleos. A figura 3.2 apresenta a imagem de uma tabela contida nesse trabalho, onde se apresenta a composição mássica de ácidos gordos nos óleos alimentares mais comuns.

Fatty acid		Palm	Olive	Peanut	Rape	Soybean	Sunflower	Grape	H.O. Sunflower	Almond	Corn
Lauric	C12:0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0
Myristic	C14:0	0.7	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1	0.0	0.0	0.0
Palmitic	C16:0	36.7	11.6	8.0	4.9	11.3	6.2	6.9	4.6	10.4	6.5
Palmitoleic	C16:1	0.1	1.0	0.0	0.0	0.1	0.1	0.1	0.1	0.5	0.6
Stearic	C18:0	6.6	3.1	1.8	1.6	3.6	3.7	4.0	3.4	2.9	1.4
Oleic	C18:1	46.1	75.0	53.3	33.0	24.9	25.2	19.0	62.8	77.1	65.6
Linoleic	C18:2	8.6	7.8	28.4	20.4	53.0	63.1	69.1	27.5	7.6	25.2
Linolenic	C18:3	0.3	0.6	0.3	7.9	6.1	0.2	0.3	0.1	0.8	0.1
Arachidic	C20:0	0.4	0.3	0.9	0.0	0.3	0.3	0.3	0.3	0.3	0.1
Gadoleic	C20:1	0.2	0.0	2.4	9.3	0.3	0.2	0.0	0.0	0.0	0.1
Behenic	C22:0	0.1	0.1	3.0	0.0	0.0	0.7	0.0	0.7	0.1	0.0
Erucic	C22:1	0.0	0.0	0.0	23.0	0.3	0.1	0.0	0.0	0.0	0.1
Lignoceric	C24:0	0.1	0.5	1.8	0.0	0.1	0.2	0.0	0.3	0.2	0.1
Nervonic	C24:1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.4	0.0

Figura 3.2 – Imagem da tabela que apresenta a composição mássica de ácidos gordos em alguns óleos alimentares. Retirada de Ramos *et al* [34]

Comparando os dados presentes na tabela 3.6 com os da figura 3.2, supõe-se que a mistura de óleos usados utilizada como matéria-prima no presente trabalho, será essencialmente composta por óleo de girassol e/ou óleo de soja.

3.5- Catálise Homogénea

Realizou-se uma catálise homogénea com a mistura de óleos usados com o intuito de avaliar a sua elegibilidade para produção de biodiesel e definição de uma “bitola” no teor de FAME’s que a partir dela se pode obter, uma vez que este foi o parâmetro utilizado como resposta nos planos factoriais realizados no estudo conduzido com os dois catalisadores de CaO.

Realizaram-se dois ensaios em condições de repetibilidade, ou seja, exactamente com as mesmas massas, no mesmo banho e em simultâneo. Todos os processos de purificação foram também aplicados da mesma forma e nas mesmas dosagens. A tabela 3.7 apresenta os resultados obtidos e a sua comparação com os valores de referência indicados na EN 14214:2008. Não se avaliaram todos os parâmetros previstos na referida norma.

Tabela 3.7 – Características do produto obtido por catálise homogénea

Propriedade	Limites		Ensaio 1	Ensaio 2	Média
	Mínimo	Máximo			
FAME’s (% m/m)	96,5	---	95,0	95,4	95,2
Densidade (kg/m ³)	860	900	885	891	888
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50	5,00	4,6	4,8	4,7
Ponto de inflamação (°C)	101	---	>120	>120	>120
Teor de água (mg/kg)	---	500	220	280	250
Corrosão do cobre	Classe 1		Classe 1	Classe 1	Classe 1
Índice de Acidez (mg KOH/g)	---	0,50	0,19	0,17	0,18
Nº de iodo (g I ₂ /100g)	---	120	128	130	129

Apesar de não se analisarem todos os parâmetros previstos na EN 14214, é possível concluir que o produto obtido não será apto a ser designado como biodiesel. O teor de FAME’s (95,2 %) e o número de iodo (129 g I₂/100 g) não respeitam os critérios definidos na referida norma. Apesar disto, decidiu-se manter o actual lote de óleos usados como matéria-prima para o presente estudo, uma vez que a conversão máxima se aproxima do valor mínimo previsto na EN 14214, considerou-se que ele permitiria avaliar toda a potencialidade dos catalisadores testados.

O número de iodo é uma medida da insaturação das cadeias dos ésteres que compõem o produto, logo não será expectável que sofra uma variação significativa relativamente ao valor obtido no óleo, uma vez que a reacção em causa não as afecta. Ramos *et al* ^[34] defende que o valor imposto na norma Europeia de parametrização do biodiesel excluirá alguns óleos de poderem ser utilizados como matéria-prima para a sua produção, como são os casos do óleo de girassol, soja e uva. Todos eles apresentam teores elevados de ácidos gordos insaturados, em particular oleico e linoleico, conseqüentemente apresentam números de iodo elevados. Os mesmos autores referem que os limites impostos pela EN 14214 para este parâmetro se devem essencialmente a dois factores: em primeiro lugar, o seu aquecimento poderá levar à ocorrência de reacções de polimerização que levem à formação de depósitos ou redução da conveniente lubrificação dos motores resultando daí a possibilidade de dano nos mesmos. O segundo factor prende-se com o tempo e condições de armazenamento do produto, uma vez que estes compostos são facilmente oxidáveis, a ocorrência destas reacções terá como consequência a deterioração da sua qualidade. A nível industrial este problema é facilmente resolúvel através da mistura com biodiesel de outra proveniência e valores de número de iodo mais baixos.

Como anteriormente referido, a realização de uma transesterificação com catálise homogénea, tinha também como objectivo a definição de um valor alvo máximo para o teor de ésteres obtidos através de catálise heterogénea. Este valor situa-se nos 95 % (m/m) de FAME's no produto final. A EN 14214 exige no mínimo uma percentagem de FAME's de 96,5 %. Este facto não inviabilizaria a utilização a nível industrial da mistura de óleos usados utilizada no presente trabalho. À semelhança do número de iodo, também aqui a mistura com biodiesel de outra proveniência poderia resolver este problema.

3.6- Planos Factoriais de Catálise Heterogénea

Realizaram-se três planos factoriais para ambos os catalisadores testados com vista à obtenção das condições óptimas para a reacção. A resposta medida em todos foi a percentagem mássica de FAME's no produto final que, com base no resultado da catálise homogénea, apresenta um valor alvo de 95 %.

3.6.1- Primeiro Plano Factorial (Incompleto)

Para o primeiro plano factorial (incompleto) de optimização definiram-se os seguintes valores para vértices t (1h – 8h), T (30 °C – 70 °C), CH₄O/Óleo (30 ml/85g – 90 ml/85g) e

mcat (0,5 % da massa de óleo – 5,0 % da massa de óleo). Em cada vértice, realizaram-se 2 ensaios e avaliou-se a resposta (teor de FAME's) nos ensaios considerados relevantes, não em todos, razão pela qual este plano aparece definido como incompleto. Nas tabelas 3.8 e 3.9 aparecem os resultados obtidos para o catalisador CaO-N₂ e CaO-Ar respectivamente.

Tabela 3.8 – Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do plano incompleto para o catalisador CaO-N₂

Ensaio	t	T	CH ₄ O / 85 g de Óleo	mcat	Teor FAME's 1º ensaio	Teor FAME's 2º ensaio	Teor médio de FAME's
1S1	-1	-1	-1	-1	*	*	*
1S2	1	-1	-1	-1	*	*	*
1S3	-1	1	-1	-1	56,7 %	57,3 %	57,0 %
1S4	1	1	-1	-1	95,3 %	94,7 %	95,0 %
1S5	-1	-1	1	-1	*	*	*
1S6	1	-1	1	-1	*	*	*
1S7	-1	1	1	-1	58,0 %	58,4 %	58,2 %
1S8	1	1	1	-1	92,5 %	93,3%	92,9 %
1S9	-1	-1	-1	1	*	*	*
1S10	1	-1	-1	1	*	*	*
1S11	-1	1	-1	1	70,0 %	70,2 %	70,1 %
1S12	1	1	-1	1	94,7 %	94,9 %	94,8 %
1S13	-1	-1	1	1	*	*	*
1S14	1	-1	1	1	16,0 %	16,8 %	16,4 %
1S15	-1	1	1	1	70,0 %	70,5 %	70,2 %
1S16	1	1	1	1	95,2 %	94,4 %	94,8 %

* Nestes ensaios não foi realizada a análise cromatográfica para determinação do teor de FAME's

Tabela 3.9 – Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do plano incompleto para o catalisador CaO-Ar

Ensaio	t	T	CH ₄ O / 85 g de Óleo	mcat	Teor FAME's 1º ensaio	Teor FAME's 2º ensaio	Teor médio de FAME's
1S1	-1	-1	-1	-1	*	*	*
1S2	1	-1	-1	-1	*	*	*
1S3	-1	1	-1	-1	57,1 %	56,5 %	56,8 %
1S4	1	1	-1	-1	94,4 %	93,0 %	93,7 %
1S5	-1	-1	1	-1	*	*	*
1S6	1	-1	1	-1	*	*	*
1S7	-1	1	1	-1	58,2 %	59,2 %	58,7 %
1S8	1	1	1	-1	92,1 %	93,2 %	92,6 %
1S9	-1	-1	-1	1	*	*	*
1S10	1	-1	-1	1	*	*	*
1S11	-1	1	-1	1	69,4 %	70,1 %	69,8 %
1S12	1	1	-1	1	94,7 %	95,1 %	94,9 %
1S13	-1	-1	1	1	*	*	*
1S14	1	-1	1	1	14,4%	13,4 %	13,9 %
1S15	-1	1	1	1	70,3 %	70,7 %	70,5 %
1S16	1	1	1	1	95,0 %	94,4 %	94,7 %

* Nestes ensaios não foi realizada a análise cromatográfica para determinação do teor de FAME's

Para os ensaios com ambos os catalisadores, realizou-se primeiro a quantificação de FAME's nos ensaios realizados à temperatura máxima (T=1). Os resultados obtidos apresentam uma elevada reprodutibilidade e não sugerem a existência de diferenças significativas entre a performance do CaO-N₂ e CaO-Ar. Ensaios realizados nas mesmas condições com os diferentes catalisadores, apresentam conversões cuja diferença cairá certamente no erro experimental associado à sua determinação.

O tempo aparece como um factor determinante para a reacção. Comparando as conversões obtidas entre os pares de ensaios onde a única diferença nas condições experimentais é o tempo (ensaios 1Sn - 1S(n+1)), conclui-se que o seu valor -1 (correspondente a 1h) estará ainda longe das condições óptimas pretendidas para a reacção.

Quando se compara os resultados obtidos entre os pares de ensaios onde a única diferença nas condições experimentais é a massa de catalisador (ensaios 1Sn - 1S(n+8)),

observa-se também uma grande influência deste parâmetro na conversão obtida. Esta diferença é mais vincada nos ensaios com $t=-1$ onde as diferenças de concentração de FAME's entre os pares $m_{cat}=-1$ e $m_{cat}=1$ se situam em cerca de 13 %. Comparando os pares de ensaios com $t=1$, os resultados obtidos sugerem que ao final de 8h e com uma temperatura de 70 °C, a massa de catalisador correspondente a -1 (0,5 % da massa de óleo), será insuficiente para se observar a conversão máxima obtida com catálise homogénea (aproximadamente 95%).

Após a determinação da concentração de FAME's nos ensaios 1S14, optou-se por não proceder a esta determinação nos restantes realizados com $T=-1$. Este ensaio, seria o que, em teoria, originaria uma concentração mais elevada na temperatura mais baixa uma vez que corresponde aos valores de 1 para as restantes variáveis. Ele permite simultaneamente demonstrar a influência dramática da temperatura entre os limites superiores e inferiores do plano, aparecendo este factor como o predominante na conversão entre os níveis superiores e inferiores testados. A opção de não proceder às restantes quantificações de FAME's nos ensaios realizados a baixa temperatura, teve como principal intenção a preservação e limpeza do equipamento utilizado na determinação e reduzir os custos para a escola associados a este trabalho. Os resultados obtidos já permitem avaliar e definir convenientemente as balizas para o próximo plano de optimização.

Nos resultados obtidos entre os pares de ensaios onde a única diferença nas condições experimentais é a relação entre o volume de metanol usado e a massa de óleo (ensaios 1Sn - 1S(n+4)), não é visível qualquer diferença significativa entre os seus valores -1 e 1. As diferenças observadas podem ser atribuídas aos erros experimentais e não a diferenças objectivas no teor de FAME's nos produtos, verificando-se inclusivamente alguns ensaios onde este teor é mais elevado para $\text{CH}_4\text{O} / 85 \text{ g de Óleo} = -1$. Este facto é reprodutível e sistemático em todos os ensaios avaliados resultantes das reacções catalisadas pelo CaO-N_2 e pelo CaO-Ar . O valor -1 desta variável corresponde a 30 ml de metanol por 85g de óleo (uma relação molar de cerca de 8:1) e corresponde a um valor semelhante ao correntemente utilizado em catálise homogénea. Por estes dois motivos, decidiu-se retirar esta variável do estudo de optimização, decidindo-se manter o seu valor nos planos futuros em 30 ml de metanol por 85g de óleo. Assim, consegue-se também reduzir o número de ensaios associado a este trabalho, uma vez que se reduz um plano factorial do tipo 2^4 para 2^3 . A figura 3.3 pretende evidenciar visualmente o exposto.

Vyas *et al* ^[1] apresenta uma revisão sobre os processos de produção de FAME's, apresentando uma tabela onde se referem as condições operatórias reportadas por diversos autores que estudaram diferentes catalisadores heterogéneos. As relações molares metanol

/ óleo lá apresentadas variam entre 6:1 e 53:1. As mais frequentes situam-se nos 12:1 e 15:1, no entanto nenhum dos autores verificou a influência da variação dos valores desta variável no resultado final.

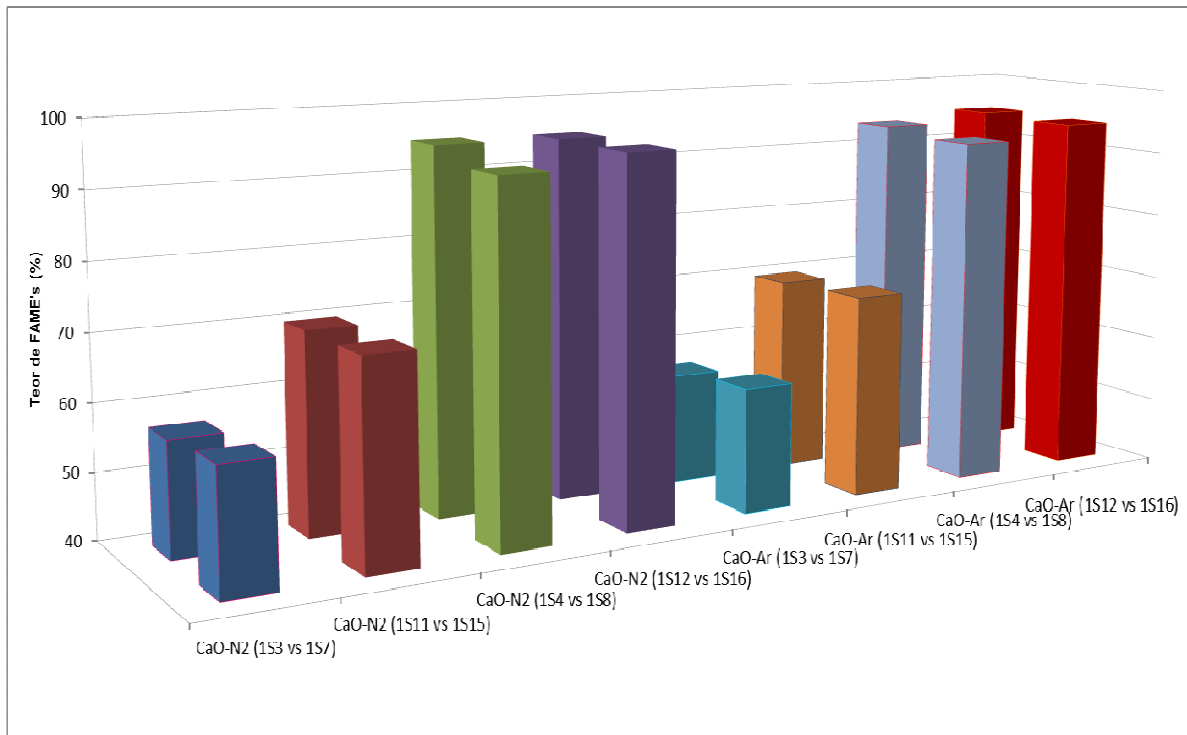


Figura 3.3 – Comparação dos teores de FAME's entre os pares de ensaios onde a única variação era a relação CH₄O / 85 g de Óleo, para o CaO-N₂ e CaO-Ar

A observação da figura 3.3, permite reforçar a ideia que a diferença na relação metanol / óleo não é relevante no intervalo estudado, permitindo assim fixá-la.

O problema de lixiviação de cálcio para os produtos reportado por Sousa ^[6] e estudado com maior pormenor por Granados *et al* ^[21] foi constatado no presente trabalho. Após a filtração das amostras para remoção do catalisador, com o passar do tempo verificou-se o aparecimento de uma turvação que, regra geral, evoluía para a formação de uma camada gelatinosa à superfície dos produtos. Para a eliminar definitivamente eram necessárias repetidas filtrações, uma vez que o fenómeno reaparecia. De uma maneira geral, observou-se que a turvação formada com a exposição dos produtos ao ar era tão mais intensa e repetitiva quanto maior fosse a dose de catalisador usado, o tempo de duração e a temperatura do ensaio. Ao fim de uma semana, os ensaios 1S16 tinham uma aparência gelatinosa muito consistente que, impedia inclusivamente a sua queda quando se virava ao contrário os frascos onde estavam armazenados. Forçando ar comprimido através das amostras durante 2h a 3h e posteriormente filtrando-as, verificou-se que a turvação não

reaparecia. Este tratamento promove a carbonatação do cálcio lixiviado fazendo com que precipite sob a forma de CaCO_3 permitindo assim a sua remoção através de filtração.

3.6.2- Segundo Plano Factorial

Tendo em atenção os resultados obtidos com o primeiro plano factorial realizado e a possível aplicação prática de um processo de produção de biodiesel com um dos catalisadores testados definiram-se os novos níveis máximos e mínimos para as variáveis consideradas. Como no ponto anterior não foi observada nenhuma diferença significativa entre o comportamento dos dois catalisadores, definiram-se as mesmas condições para ambos. T: -1=50 °C; 1=65 °C, t: -1=2h; 1=4h e mcat: -1= 0,8% da massa de óleo; 1=2,0% da massa de óleo. Optou-se por realizar ensaios ao centro (T=57,5 °C; t=3h e mcat=1,4% da massa de óleo), com 3 réplicas e um ensaio único em cada vértice. Os ensaios ao centro contribuíram para aferir acerca do comportamento do fenómeno no intervalo definido e as réplicas serviram para o tratamento estatístico com vista à obtenção do modelo matemático que descreve o fenómeno. A tabela 3.10 apresenta os resultados obtidos para o CaO-N_2 e para o CaO-Ar .

Tabela 3.10 - Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do 2º plano factorial para o catalisador CaO-N_2 e CaO-Ar .

Ensaio	t	T	mcat	Teor FAME's (%)	
				CaO-N_2	CaO-Ar
2S1	-1	-1	-1	8,2	9,5
2S2	1	-1	-1	31,1	28,5
2S3	-1	1	-1	38,8	36,9
2S4	1	1	-1	94,8	95,2
2S5	-1	-1	1	24,8	22,3
2S6	1	-1	1	41,5	40,8
2S7	-1	1	1	88,6	91,0
2S8	1	1	1	95,1	94,8
2S9-1	0	0	0	95,4	94,9
2S9-2	0	0	0	96,2	95,6
2S9-3	0	0	0	94,7	95,1

Após a análise dos resultados obtidos, avaliação estatística de todos os factores e suas interacções (consultar no anexo C a tabela completa e respectivo tratamento de dados), obteve-se a seguinte equação que representa o fenómeno estudado no plano testado com catalisador CaO-N₂:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 12,8.t + 24,5.T + 9,64.mcat + 2,86.t.T - 6,96.t.mcat + 2,89.T.mcat - 5,41.t.T.mcat + 64,5$$

Com um tratamento análogo ao realizado para o catalisador CaO-N₂, obteve-se para o CaO-Ar o seguinte polinómio que descreve o fenómeno no plano factorial testado:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 12,4.t + 27,1.T + 9,85.mcat + 3,08.t.T - 6,88.t.mcat + 3,57.T.mcat - 6,75.t.T.mcat + 64,1$$

Param ambos os catalisadores se conclui significância de todas a variáveis consideradas e das possíveis interacções entre si.

Os coeficientes associados a cada termo dos dois polinómios obtidos indicam o grau de importância desse mesmo termo que lhe está associado no resultado final da resposta, quanto maior o seu valor, mais a resposta depende do termo em questão. Em ambos os casos é possível concluir que a o teor de FAME's no produto final depende mais de cada uma das variáveis globais que das interacções entre elas, destacando-se a temperatura como o factor mais relevante, seguido do tempo e finalmente da massa de catalisador.

Também em ambos os planos factoriais realizados, se verifica que no centro, ensaios (0,0,0), são atingidas as conversões máximas e não há diferença entre o teor de FAME's obtido e o observado no vértice com as condições máximas (1,1,1).

Estes planos permitem concluir que o óptimo estará enquadrado pelo intervalo definido para as variáveis testadas. Importa obter os seus valores mínimos para conversão máxima, de forma a reduzir os custos de uma eventual operação industrial com estes catalisadores e minimizar o problema de lixiviação de cálcio descrito no ponto 3.6.1.

Os resultados obtidos nos presentes planos factoriais sugerem novamente um comportamento igual por parte do CaO-N₂ e do CaO-Ar. Os resultados dos ensaios realizados para cada um dos catalisadores nas mesmas condições experimentais, não apresentam variações injustificadas com os erros experimentais a eles associados. Esta afirmação é coadjuvada pelos valores dos termos dos polinómios obtidos para cada um dos planos factoriais associados a cada catalisador.

Os polinómios que resultam dos planos factoriais, foram utilizados na busca das condições óptimas. Com o auxílio da ferramenta “Solver” do MS Excel, tentou-se obter com um método numérico de optimização (GRG não linear) as condições óptimas para cada variável. No caso do catalisador CaO-N₂ obtiveram-se os seguintes valores:

$t=0,404$; $T=0,837$ e $m_{cat}=0,305$ em variáveis codificadas que correspondem, respectivamente, a valores reais de 3,4h; 63,8 °C e 1,58 % da massa de óleo.

De uma forma análoga, para o catalisador CaO-Ar, obteve-se:

$t=0,385$; $T=0,838$ e $m_{cat}=0,304$ em variáveis codificadas que correspondem, respectivamente, a valores reais de 3,38h; 63,8 °C e 1,58 % da massa de óleo.

É de referir que estes valores estarão estimados por excesso, uma vez que o termo constante de cada um dos polinómios é obtido à custa da média aritmética de todas as respostas do plano factorial. Este excesso será tanto mais elevado, quanto maior for o coeficiente associado ao termo em questão. Estes dados ajudam a confirmar que as condições óptimas estão já enquadradas pelos planos realizados e que não existirão diferenças significativas entre os dois catalisadores.

3.6.3- Terceiro Plano Factorial

Atendendo aos resultados obtidos no segundo plano factorial, em particular nos verificados ao centro, construiu-se um terceiro plano com as seguintes limites para as variáveis: T : -1=54 °C; 1=60 °C, t : -1=2,5h; 1=3h e m_{cat} : -1= 1,1% da massa de óleo; 1=1,5%. Naturalmente, estas condições aplicaram-se ao plano construídos com os ensaios realizados com o catalisador CaO-N₂ e CaO-Ar, em resultado do comportamento até aqui apresentado por ambos e que não apresenta diferenças significativas. A tabela 3.11 apresenta os resultados obtidos.

Tabela 3.11 - Condições experimentais e teor de FAME's dos ensaios do 3º plano factorial para o catalisador CaO-N₂ e CaO-Ar.

Ensaio	t	T	mcat	Teor FAME's (%)	
				CaO-N ₂	CaO-Ar
3S1	-1	-1	-1	65,5	64,5
3S2	1	-1	-1	72,8	68,0
3S3	-1	1	-1	89,7	90,1
3S4	1	1	-1	92,2	91,5
3S5	-1	-1	1	88,9	86,6
3S6	1	-1	1	89,4	89,7
3S7	-1	1	1	93,2	92,9
3S8	1	1	1	95,8	95,1
3S9-1	0	0	0	94,7	94,4
3S9-2	0	0	0	94,8	94,1
3S9-3	0	0	0	93,7	95,3

Da mesma forma que no ponto 3.6.2, construiu-se um polinómio que descreve empiricamente o fenómeno estudado no intervalo definido para as variáveis, obtendo-se para o catalisador CaO-N₂:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 1,61.t + 6,79.T + 5,89.mcat - 4,11.t.mcat + 88,2$$

E para o CaO-Ar:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 1,28.t + 7,60.T + 6,28.mcat - 4,68.t.mcat + 87,5$$

Como resultado do “apertar de malha” neste plano, as variáveis individuais continuam a apresentar significância na resposta obtida, enquanto que de todas as suas interações possíveis, apenas a relação entre o tempo e a massa de catalisador a influencia.

Observando os resultados da tabela 3.11, novamente se constata que não haverá diferenças entre a actividade catalítica do CaO-N₂ e o CaO-Ar.

Não é claro que os resultados realizados no centro deste plano factorial, correspondentes a $t=2,75h$; $T=57\text{ }^{\circ}\text{C}$ e $m_{cat}=1,3\%$ da massa de óleo, tenham atingido o máximo da conversão. Verifica-se também uma diferença significativa entre os pares de ensaios onde só varia a temperatura observando-se o mesmo no caso dos pares onde só varia a massa de catalisador.

Nos polinómios obtidos, a temperatura continua a ser o factor com maior peso na resposta obtida, seguindo-se agora a massa de catalisador sendo o tempo relegado para ultimo plano. Da mesma maneira que em 3.6.2, optimizaram-se os valores das variáveis dos polinómios experimentais com o objectivo de encontrar os valores óptimos para as variáveis. Para o CaO-N₂ obtiveram-se os seguintes valores:

$t=0,163$; $T=0,687$ e $m_{cat}=0,596$ em variáveis codificadas que correspondem, respectivamente, a valores reais de 2,8 h; 59,1 °C e 1,42 % da massa de óleo.

Da mesma forma para o catalisador CaO-Ar, obteve-se:

$t=0,125$; $T=0,743$ e $m_{cat}=0,5614$ em variáveis codificadas que correspondem, respectivamente, a valores reais de 2,8 h; 59,2 °C e 1,42 % da massa de óleo.

Novamente, os valores do óptimo estimado desta forma para as variáveis estarão obtidos por excesso, neste caso muito ligeiro, uma vez que os termos constantes dos polinómios já se encontram muito próximo do valor limite da resposta (teor de FAME's de cerca de 95 %).

O comportamento das respostas é praticamente igual e considerando os seus valores obtidos neste plano factorial, os valores do plano anterior e os intervalos de valores para as variáveis em ambos os planos, considerou-se existir uma “malha” apertada o suficiente para definir as condições óptimas para a transesterificação do lote de óleos alimentares usados utilizado neste trabalho com CaO activado em atmosfera de azoto e CaO activado em atmosfera de ar.

3.7- Condições Óptimas e Observações Relevantes

Fazendo a análise combinada das condições definidas pelos segundo e terceiro planos factoriais e das respostas observadas, julga-se que as condições óptimas para a reacção estudada e para ambos os catalisadores, uma vez que não se observaram diferenças entre os seus comportamentos, serão as seguintes:

Tempo (t) – 3h. Este é o valor que corresponde aos ensaios ao centro do segundo plano factorial e ao vértice máximo do terceiro. Nestes dois pontos, a reacção atingiu o valor máximo de conversão com valores de FAME's superiores a 95 %. Para 2,5 h, foi claro no terceiro plano, que a conversão máxima não era atingida e dúbio que o fosse para tempo igual a 2,75 h. Assim e considerando também que na prática não haverá uma diferença muito significativa entre 2,75 h de reacção ou 3 h, considera-se este ultimo valor como óptimo, provavelmente já afectado de uma pequena margem de segurança.

Temperatura (T) – 59 °C. Nos ensaios ao centro do segundo plano factorial (T=57,5 °C) a conversão máxima foi atingida com ambos os catalisadores. No mesmo grupo de ensaios do terceiro plano não se observou claramente o mesmo, embora este facto possa ser explicado pela interacção entre esta variável e a massa de catalisador, a única que apresenta significância na resposta nos polinómios empíricos obtidos com os dados do terceiro plano factorial. Pelo observado no segundo plano, provavelmente 58 °C serão suficientes para obtenção da conversão máxima, pelo que este valor estará estimado por ligeiro excesso. Também a nível prático, pensando numa operação a nível industrial, não será significativamente diferente uma temperatura alvo de 58 °C ou 59 °C.

Massa de catalisador (m_{cat}) – 1,4 % da massa de óleo. A única interacção entre variáveis com significância nos resultados, aferida a partir do terceiro plano factorial, é a interacção entre a temperatura e a massa de catalisador. Este facto pode ajudar a explicar o porquê de os ensaios ao centro do terceiro plano não atingirem a conversão máxima, mas ficarem muito próximos. Os ensaios ao vértice superior do referido plano factorial atingiram sem dúvida a conversão máxima assim como os realizados ao centro do segundo. Isto sugere que uma massa de catalisador com o valor indicado, combinada com as restantes condições determinadas, será suficiente para a transesterificação da matéria-prima usada ser a máxima possível. Existe também a hipótese de reutilização indicada por alguns autores ^[1, 7, 13, 14, 16, 19, 21] entre outros, pelo que a preocupação com o valor mínimo da massa de catalisador necessário não se prende com factores económicos, mas principalmente com o intuito de minimizar a lixiviação de cálcio observada nos produtos.

Vários estudos foram consultados na realização do presente trabalho, no entanto, apenas Kouzu *et al* ^[15] comparam directamente o CaO activado com atmosfera inerte e o CaO calcinado em ar referindo diferenças dramáticas na actividade catalítica. No mesmo trabalho, Kouzu *et al* atribuem estas diferenças aos valores que obtiveram para a força básica e concentração de centros activos no CaO activado em ar, valores entre 9,3-15 e 0,03 mmol/g significativamente inferiores aos que reportam para o CaO activado em atmosfera de hélio, força básica no intervalo 15-18,4 e concentração de centros activos de 0,12 mmol/g. O mesmo não foi verificado no presente trabalho, tendo-se obtido para ambos os catalisadores, CaO-N₂ e CaO-Ar, forças básicas compreendidas no intervalo 12-14 e concentração de centros activos de 0,0698 mmol/g e 0,0629 mmol/g para o CaO-N₂ e CaO-Ar respectivamente. Ainda no mesmo trabalho, Kouzu propõe um mecanismo reaccional para a catálise realizada pelo CaO que implica a formação de um intermediário de metóxido de cálcio através da sua reacção com o metanol, sendo este composto o responsável pela efectiva catálise da reacção de transesterificação.

Kawashima *et al* ^[17] apresentam um estudo sobre a aceleração da actividade catalítica do CaO. Partindo do pressuposto que o metóxido de cálcio é o efectivo responsável pela catálise, os autores propõem uma etapa prévia de contacto com agitação à temperatura ambiente entre o catalisador e o metanol. Nesta etapa, será formado metóxido de cálcio em quantidade suficiente para acelerar a actividade catalítica do CaO. Este procedimento foi adoptado em todos os planos factoriais realizados no presente trabalho e terá sido responsável pela diferença de resultados obtidos e os reportados por Kouzu *et al* ^[15]. Noutro estudo deste autor ^[16] ele aplica o processo proposto por Kawashima, mas apenas ao CaO activado em atmosfera inerte e à transesterificação de óleo de soja virgem, tendo reportado um teor de FAME's superior a 99% ao fim de 2h de reacção a 65 °C, com 4 g de catalisador, 100 ml de óleo e 60 ml de metanol.

Vujicic *et al* ^[35] apresentam um estudo sobre a cinética da reacção de catálise heterogénea de óleo de girassol com CaO referindo que se verificou a necessidade de proceder à activação em ar a 900 °C antes da reacção, reportando um teor de FAME's no produto final de 91 % para as seguintes condições: relação molar metanol / óleo de 6:1, agitação de 200 rpm, massa de catalisador de 1 % da massa de óleo e temperatura de 65 °C. Estes resultados foram obtidos sem pré-activação do catalisador com metanol antes do início da reacção e são muito semelhantes aos que se verificaram no presente trabalho.

Granados *et al* ^[14,21] identifica a formação de digliceróxido de cálcio resultante da reacção entre o glicerol formado e o cálcio lixiviado para a mistura reaccional. O autor propõe que este composto apresenta uma elevada actividade catalítica na reacção de

transesterificação. No presente trabalho constatou-se que existe, durante o período da reacção, um espaço de tempo muito curto onde passa a ser possível observar visualmente glicerol na mistura reaccional. Este facto talvez possa ser explicado com o proposto por Granados uma vez que o glicerol libertado no decurso da reacção teria a capacidade de, após reacção com o óxido de cálcio, aumentar a quantidade de catalisador presente no meio.

Com o intuito de verificar as condições óptimas encontradas, elas foram testadas experimentalmente com cada um dos catalisadores, CaO-N_2 e CaO-Ar . Durante todo o trabalho experimental, os ensaios realizaram-se com 85 g de óleo. Neste teste ao óptimo, decidiu-se como forma de obter uma massa de produto maior que permitisse a realização de todas as determinações analíticas pretendidas e também para testar um pouco a robustez dos resultados, aumentar a massa de óleo utilizada na reacção. Assim, utilizaram-se 500 g de óleo, mantendo-se as relações e valores encontradas para as condições óptimas. Os produtos foram alvo de uma caracterização mais extensa de acordo com a norma EN 14214. Todos os ensaios de catálise heterogénea sugeriam que o cálcio estaria em grande quantidade no produto final e pretendeu-se avaliar se e de que forma este facto influenciaria esta característica. A figura 3.4 mostra o aspecto do produto obtido nas condições óptimas com o catalisador CaO-N_2 após a etapa de carbonatação descrita no procedimento 2.8.1.



Figura 3.4 – Aspecto do produto obtido nas condições experimentais óptimas com catalisador CaO-N_2 após a carbonatação.

É bem visível o aspecto gelatinoso e a elevada turvação presente no produto. A figura 3.5 apresenta o seu aspecto final após a etapa de filtração.



Figura 3.5 – Aspecto do produto obtido nas condições experimentais ótimas com catalisador CaO-N_2 após carbonatação e filtração.

O aspecto gelatinoso e turvo é completamente removido e o produto apresenta um aspecto límpido e fluido. Importa reforçar que com a etapa de carbonatação do cálcio lixiviado, não se verifica o reaparecimento de qualquer turvação.

Procedeu-se então a uma caracterização dos produtos obtidos nas condições experimentais ótimas. As tabelas 3.12 e 3.13 apresentam os resultados obtidos no produto produzido com o catalisador CaO-N_2 e CaO-Ar respectivamente.

Tabela 3.12 – Características do produto obtido nas condições óptimas com o catalisador CaO-N₂

Propriedade	Limites		Ensaio 1	Ensaio 2	Média
	Mínimo	Máximo			
FAME's (% m/m)	96,5	---	95,8	95,6	95,7
Densidade (kg/m ³)	860	900	875	883	879
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50	5,00	4,7	4,7	4,7
Ponto de inflamação (°C)	101	---	172	177	174
CFPP (°C)	*		-8	-9	-8
Corrosão do cobre	Classe 1		Classe 1	Classe 1	Classe 1
Índice de Acidez (mg KOH/g)	---	0,50	N.D.	N.D.	N.D.
Nº de iodo (g I ₂ /100g)	---	120	132	135	134
Sódio (mg/kg)	---	5 (Na+K)	2,3		2,3
Potássio (mg/kg)			<1,0		<1,0
Cálcio (mg/kg)	---	5 (Ca+Mg)	527		527
Magnésio (mg/kg)			<1,0		<1,0

* Classe D de acordo com a tabela para climas temperados da EN 14214

Tabela 3.13 – Características do produto obtido nas condições óptimas com o catalisador CaO-Ar

Propriedade	Limites		Ensaio 1	Ensaio 2	Média
	Mínimo	Máximo			
FAME's (% m/m)	96,5	---	95,3	95,4	95,4
Densidade (kg/m ³)	860	900	870	880	875
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50	5,00	4,7	4,9	4,8
Ponto de inflamação (°C)	101	---	170	175	172
CFPP (°C)	*		-9	-9	-9
Corrosão do cobre	Classe 1		Classe 1	Classe 1	Classe 1
Índice de Acidez (mg KOH/g)	---	0,50	N.D.	N.D.	N.D.
Nº de iodo (g I ₂ /100g)	---	120	133	137	135
Sódio (mg/kg)	---	5 (Na+K)	1,7		1,7
Potássio (mg/kg)			<1,0		<1,0
Cálcio (mg/kg)	---	5 (Ca+Mg)	475		475
Magnésio (mg/kg)			<1,0		<1,0

* Classe D de acordo com a tabela para climas temperados da EN 14214

Não se determinou o teor de água uma vez que ela não é utilizada no processo de obtenção e representaria um elevado custo associado ao trabalho experimental sem acrescentar o correspondente valor às conclusões.

Estes ensaios validam as condições experimentais óptimas encontradas. Não apresentam diferenças significativas entre os produtos obtidos pelos dois catalisadores.

Tal como na catálise homogénea, nenhum dos produtos aqui obtidos pode ser definido com biodiesel uma vez que não apresenta o teor mínimo de ésteres definido pela norma Europeia. Este facto poderá ser explicado pela presença de ácidos gordos não reagidos, saponificados ou presença de contaminantes não identificados o que justificaria também o valor elevado da viscosidade que se encontra próximo do limite máximo estipulado pela EN 14214. De acordo com a informação obtida de Ramos *et al* ^[34], os valores de ponto de inflamação e CFPP encontram-se dentro da gama típica do biodiesel com origem em óleo vegetal. Não foi possível encontrar qualquer acidez nos produtos. Supõe-se que este facto se deverá à elevada força básica dos catalisadores utilizados e a sua lixiviação. Considerando ainda este facto, não será expectável a presença de ácidos gordos não reagidos. O número de iodo não difere significativamente entre os produtos obtidos e é semelhante ao obtido para a mistura de óleos usada como matéria-prima. Confirma-se a lixiviação de cálcio, em grandes quantidades, para os produtos. Mesmo após a sua carbonatação com ar comprimido e não se observando qualquer posterior formação de precipitados, a sua concentração apresenta-se na ordem dos 0,5 g/kg. Este é sem dúvida o principal problema do recurso ao óxido de cálcio enquanto catalisador para a reacção estudada. Mesmo com o tratamento realizado, a sua concentração é cerca de 100 vezes superior ao valor máximo previsto pela EN 14214 para o somatório das concentrações do cálcio e magnésio (5 mg/kg).

4- Conclusões

As conclusões apresentadas de seguida estão sustentadas pelas constatações retiradas do presente trabalho experimental. Algumas serão baseadas na interpretação feita do observado e como tal serão passíveis de maior discussão. Considera-se no entanto que todas já foram devidamente debatidas e escrutinadas no capítulo anterior.

- O óxido de cálcio apresenta potencial para ser utilizado em larga escala para a produção a nível industrial de biodiesel. As publicações consultadas e referenciadas no presente trabalho sugeriam isto mesmo, acabando por se verificar experimentalmente a sua performance a um nível semelhante ao hidróxido de sódio utilizado nos ensaios realizados por catálise homogénea.
- Não se observou qualquer diferença significativa na actividade catalítica entre o CaO activado em atmosfera de azoto ou em ar. Qualquer uma das formas de activação será adequada para potenciar a actividade catalítica deste composto para a reacção de transesterificação de óleos vegetais.
- Não se observou, na gama de valores estudados, qualquer influência significativa na conversão obtida por parte da relação entre a quantidade de metanol e a massa de óleo usada. O valor fixado para a realização dos segundos e terceiros planos de optimização (30 ml de metanol para 85 g de óleo que correspondem a uma relação molar aproximada de 8:1), produz resultados satisfatórios.
- Concluiu-se que as condições óptimas para a reacção em causa serão: temperatura de 59 °C, tempo de reacção de 3 h e massa de catalisador de 1,4 % da massa do óleo.
- Com a matéria-prima utilizada (mistura de óleos alimentares usados), nenhum dos produtos obtidos poderá ser definido como biodiesel comercial de acordo com o definido na EN 14214. Apesar de nas condições óptimas os teores de FAME's serem superiores a 95 % nunca atingem os 96,5 % exigidos. O número de iodo e a concentração de cálcio são superiores ao exigido.
- O CaO previne problemas com a acidez dos produtos obtidos.

- Verificou-se como principal inconveniente da utilização de CaO como catalisador, a lixiviação de cálcio ocorrida para os produtos. Sem uma forma eficaz de a evitar ou de remover o cálcio lixiviado, os produtos obtidos não estarão em conformidade com a EN 14214 e a sua purificação terá que ser realizada com recurso a processos mais complexos que resultarão em aumentos indesejados dos custos de produção.
- Com excepção do aumento dos teores de cálcio, a utilização de CaO enquanto catalisador da transesterificação de óleos vegetais não influencia significativamente as propriedades dos produtos obtidos.

5- Sugestões Para Trabalhos Futuros

Do presente trabalho ficam alguns temas alvo de estudo pendentes. Os apresentados seguidamente serão os mais pertinentes.

- Realização de um estudo sobre a redução / eliminação do fenómeno da lixiviação de cálcio para os produtos finais. Este estudo poderá passar, por exemplo, por testar CaO suportado noutros compostos.
- Seria também pertinente a realização de uma investigação sobre processos de remoção do cálcio dos produtos obtidos de forma a que as suas propriedades não sejam significativamente alteradas.
- Sugere-se a realização de um estudo sobre a reutilização do catalisador, acompanhado de uma avaliação económica da instalação de uma unidade industrial de produção de biodiesel.
- Seria também interessante a realização de uma investigação que permitisse chegar a um modelo cinético para a reacção.
- Sugere-se por fim, a realização de um balanço energético ao processo de produção do CaO para comparação com a energia obtida do biodiesel com ele produzido.

Referências

- [1]. Vyas Amish P., Jaswant L. Verma, N. Subrahmanyam. “A review on FAME production processes”. *Fuel* 2010; 89: 1-9.
- [2]. Kouzu Masato, Kasuno Takekazu, Tajika Masahiko, Yamanaka Shinya, Hidaka Jusuke. “Active phase of calcium oxide used as solid base catalyst for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”. *Applied Catalysis A: General* 2008; 334: 357-365.
- [3]. Seshu Babu N, Sree Rekha, Sai Prasad PS, Lingaiah N. “Room-temperature transesterification of edible and non edible oils using a heterogeneous strong basic Mg/La catalyst”. *Energy Fuels* 2008;22:1965–71.
- [4]. Serio Martino Di, Tesser Riccardo, Pengmei Lu, Santacesaria Elio. “Heterogeneous catalysts for biodiesel production”. *Energy Fuels* 2008; 22: 207–17.
- [5]. Demirbas Ayhan. “Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods”. *Prog Energy Combust Sci* 2005;31:466–87.
- [6]. Sousa, Silvia Manuela da silva. “Produção de Biodiesel por Catalise Heterogénea Básica”. Tese de mestrado, departamento de engenharia química, Instituto Superior de Engenharia do Porto, Novembro de 2009.
- [7]. Peng-Lim Boey, Gaanty Pragas Maniam, Shafida Abd Hamid. “Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production: A review”. *Chemical Engineering Journal* 2011; 168: 15–22.
- [8]. L. Freitas, P.C.M. Da Rós, J.C. Santos, H.F. de Castro, An integrated approach to produce biodiesel and monoglycerides by enzymatic interestification of babassu oil (*Orbinya sp*), *Process Biochem.* 44 (2009) 1068–1074.
- [9] Demirbas, Ayhan. “Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification”, *Energy conservation and Management* 2009; 50: 923-927.
- [10] Kasteren JMN, Nisworo AP. “A process model to estimate the cost of industrial scale biodiesel production from waste cooking oil by supercritical transesterification”. *Resources, Conservation and Recycling* 2007; 50: 442-458

- [11]. Glisic Sandra, Skala Dejan. “The problems in design and detailed analysis of energy consumption for biodiesel synthesis at supercritical conditions”. *Journal of supercritical fluids* 2009; 49: 293-301.
- [12]. Ming-Chien Hsiao , Chin-Chiuan Lin, , Yung-Hung Chang. “Microwave irradiation assisted transesterification of soybean oil to biodiesel catalyzed by nanopowder calcium oxide”. *Fuel* 90: 2011; 1963-1967.
- [13]. Masato Kouzu , Michito Tsunomori , Shinya Yamanaka , Jusuke Hidaka. “Solid base catalysis of calcium oxide for a reaction to convert vegetable oil into biodiesel”, *Advanced Powder Technology* (2010), doi: 10.1016/j.appt.2010.04.007
- [14]. M.L. Granados, M.D.Z. Poves, D.M. Alonso, R. Mariscal, F.C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J.L.G. Fierro, Biodiesel from sunflower oil by using activated calcium oxide, *Appl. Catal. B: Environ.* 73 (2007) 317–326.
- [15]. M. Kouzu, T. Kasuno, M. Tajika, Y. Sugimoto, S. Yamanaka, J. Hidaka, “Calcium oxide as a solid base catalyst for transesterification of soybean oil and its application to biodiesel production”, *Fuel* 87 (2008) 2798–2806.
- [16]. M. Kouzu, S.-Y. Yamanaka, J.-S. Hidaka, M. Tsunomori, “Heterogeneous catalysis of calcium oxide used for transesterification of soybean oil with refluxing methanol”, *Appl. Catal. A: Gen.* 355 (2009) 94–99.
- [17]. Ayato Kawashima , Koh Matsubara, Katsuhisa Honda. “Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production”, *Bioresource Technology* 100 (2009) 696–700.
- [18]. X. Liu, X. Piao, Y. Wang, S. Zhu, H. He, “Calcium methoxide as a solid base catalyst for the transesterification of soybean oil to biodiesel with methanol”, *Fuel* 87 (2008); 1076–1082.
- [19]. X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, X. Piao, “Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst”, *Fuel* 87 (2008) 216–221.
- [20]. B.P. Lim, G.P. Maniam, S.A. Hamid, “Biodiesel from adsorbed waste oil on spent bleaching clay using CaO as a heterogeneous catalyst”, *Eur. J. Sci. Res.* 33 (2009) 347–357.
- [21]. M. Lopez Granados a,* , D. Martín Alonso a, I. Sadaba a, R. Mariscal a, P. Ocón. “Leaching and homogeneous contribution in liquid phase reaction catalysed by solids: The case of triglycerides methanolysis using CaO”, *Elsevier Applied Catalysis B: Environmental* 89 (2009) 265–272.

- [22]. ZHU Huaping, WU Zongbin, CHEN Yuanxiong, ZHANG Ping, DUAN Shijie, LIU Xiaohua, MAO Zongqiang. "Preparation of Biodiesel Catalyzed by Solid Super Base of Calcium Oxide and Its Refining Process", *Chin J Catal*, 2006, 27(5): 391–396.
- [23]. R.S. Watkins, F.L. Adam, K.Wilson, "Li-CaO catalysed tri-glyceride transesterification for biodiesel applications", *Green Chem.* 6 (2004) 335–340.
- [24]. D.M. Alonso, R. Mariscal, M.L. Granados, P. Maireles-Torres, "Biodiesel preparation using Li/CaO catalysts: activation process and homogeneous contribution", *Catal. Today* 143 (2009) 167–171.
- [25]. C.S. MacLeod, A.P. Harvey, A.F. Lee, K. Wilson, "Evaluation of the activity and stability of alkali-doped metal oxide catalysts for application to an intensified method of biodiesel production", *Chem. Eng. J.* 135 (2008) 63–70.
- [26]. C. Ngamcharussrivichai, P. Totarat, K. Bunyakiat, "Ca and Zn mixed oxide as a heterogeneous base catalyst for transesterification of palm kernel oil", *Appl. Catal. A: Gen.* 341 (2008) 77–85.
- [27]. M.C.G. Albuquerque, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, P. Maireles-Torres, "Transesterification of ethyl butyrate with methanol using MgO/CaO catalysts", *J. Mol. Catal. A: Chem.* 300 (2009) 19–24.
- [28]. E.S. Umdu, M. Tuncer, E. Seker, "Transesterification of *Nannochloropsis oculata* microalga's lipid to biodiesel on Al₂O₃ supported CaO and MgO catalysts", *Bioresour. Technol.* 100 (2009) 2828–2831.
- [29]. M.C.G. Albuquerque, I. Jiménez-Urbistondo, J. Santamaría-González, J.M. Mérida-Robles, R. Moreno-Tost, E. Rodríguez-Castellón, A. Jiménez-López, D.C.S. Azevedo, C.L. Cavalcante Jr., P. Maireles-Torres, "CaO supported on mesoporous silicas as basic catalysts for transesterification reactions", *Appl. Catal. A: Gen.* 334 (2008) 35–43.
- [30]. Montgomery, Douglas C. "Design and Analysis of Experiments (7th edition)", John Wiley & Sons, 2009.
- [31]. Li Chun-Hu, Xie Hong-Wei, Guo Hong-Sheng, Tan Shi-shao, Guo Han-Xian. "Base Strength Distribution of Alkalized Alumina for Carbonyl Sulfide Hydrolysis Reaction", *Jornal of Natural Gas Chemistry*, vol.5, n°2, 1996.

[32]. Rodica Zařvoianu , Ruxandra Biřjega , Octavian Dumitru Pavel , Anca Cruceanu, Mihai Alifanti. “Hydrotalcite like compounds with low Mo-loading active catalysts for selective oxidation of cyclohexene with hydrogen peroxide”, Applied Catalysis A: General 286 (2005) 211–220

[33]. Shuli Yan, Manhoe Kim, Steven O. Salley, K.Y. Simon Ng, “Oil transesterification over calcium oxides modified with lanthanum”, Applied Catalysis A: General 360 (2009) 163-170.

[34]. Ramos María Jesús, Fernández Carmen María, Casas Abraham, Rodríguez Lourdes, Pérez Ángel, “Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties”, Bioresource Technology 100 (2009) 261–268.

[35]. Dj. Vujicic, D. Comic, A. Zarubica, R. Micic, G. Boskovic, “Kinetics of biodiesel synthesis from sunflower oil over CaO heterogeneous catalyst”, Fuel 89 (2010) 2054–2061.

Anexo A – Metodologia e Equipamento Utilizados na Obtenção das Propriedades Avaliadas

As propriedades dos produtos obtidos foram comparadas com os valores de referência previsto na EN 14214:2008 que define os valores admissíveis para o biodiesel, pelo que a metodologia seguida foi a lá recomendada. Será importante referir que as normas não podem ser aqui integralmente reproduzidas uma vez que tal é proibido. A tabela A.1 apresenta as metodologias utilizadas.

Tabela A.1 – Metodologias seguidas nas determinações das propriedades dos produtos

Propriedade	Limites		Norma de referência
	Mínimo	Máximo	
FAME's (% m/m)	96,5	---	EN 14103
Densidade (kg/m ³)	860	900	---
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação (°C)	101	---	EN ISO 2719
CFPP (°C)	---		EN 116
Corrosão do cobre	Classe 1		EN ISO 2160
Acidez (mg KOH/g)	---	0,50	EN 14104
Nº de iodo (g I ₂ /100g)	---	120	EN 14111
Sódio (mg/kg)	---	5 (Na+K)	a
Potássio (mg/kg)			a
Cálcio (mg/kg)	---	5 (Ca+Mg)	a
Magnésio (mg/kg)			a

^a A determinação do sódio, potássio e magnésio foi realizada por espectrofotometria de absorção atómica com camara de grafite, após digestão da amostra em microondas com ácido nítrico. O cálcio foi determinado com o mesmo pré-tratamento mas por espectrofotometria de absorção atómica por chama de protóxido de azoto – acetileno.

Para a determinação de FAME's, de acordo com a EN 14103, utilizou-se um cromatógrafo de fase gasosa da marca e modelo "Dani GC 1000", equipado com coluna capilar "Teknokorma TRB-WAX" de 30 m de percurso, diâmetro interno de 0,32 mm com filme de poli-etilenoglicol de 0,25 µm de espessura. Como padrão utilizou-se o metil-heptadecanoato. As condições operatórias foram as seguintes: temperatura do injector 250 °C e razão de split aproximadamente 1:80. Hélio como gás de arrasto a um caudal de 1 ml/min. Forno a 195 °C até aos 10 minutos e posterior rampa de aquecimento a 5 °C/min. Detector com temperatura de 250 °C.

Ponto de inflamação determinado com um equipamento “Petrotest series 3”

Para o CFPP utilizou-se equipamento “Julabo NTL 450” com sistema de refrigeração “Julabo FP51”.

Anexo B – Exemplo de Tratamento de um Cromatograma

Um número muito elevado de quantificação de FAME’s foi realizado no presente trabalho, pelo que se apresenta um exemplo do seu tratamento.

22-07-2013 16:49 Optimo_AR_cp1 Page 1 of 2

CSW32 - Chromatography Station			
DataApex Ltd ©2001			
www.dataapex.com			
Created : 22-07-2013 16:48:23	By : ciea		
Project : WORK1	Style : Chromatogram		
Sample ID : 2012_10_22_Test1	Sample : Blank		
Calibration :	Chromatogram : C:\CSW32\WORK1\DATA\Optimo_AR_cp1		
Method : DEFAULT1	By : DataApex Ltd.		
Description : Default method for Channel 1			
Created : 25-10-1994 10:11	Modified : 19-03-2013 18:52		
Column :			
Mobile Phase :			
Flow Rate :	Pressure :		
Detection :			
Temperature :			
Note :			
Range : Bipolar, 10000 mV, 10 Samp. per Sec.	Autostop : None		
Detector : My GC	External Start : Down		
Peak Width : 0,200 min	Threshold : 1,000 mV	Detect Negative : Disabled	
Integration Start : 0,00 min			
Base : Area	Calibration File : (None)	Calculation : ESTD	
Scale Factor : 1,00	Units After Scaling : ul	Uncal. Response : 0,00	
Dead Time : 1,00 min	Column Length : 30000,00 mm		

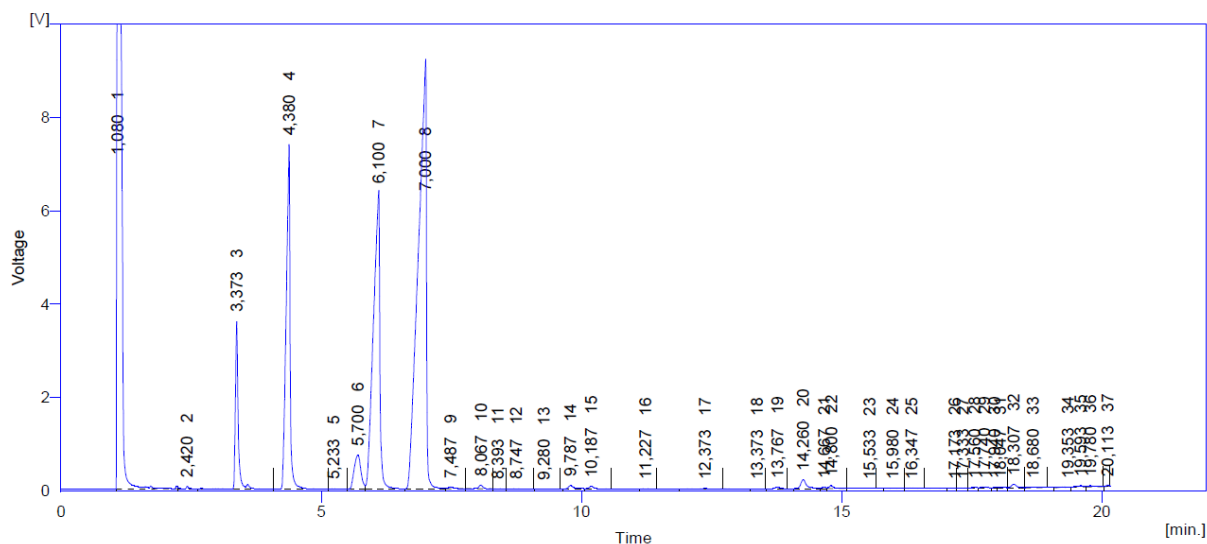


Figura B.1 – Exemplo de um cromatograma obtido na quantificação do teor de FAME’s dos produtos (Primeira injeção da amostra das condições óptimas determinadas para o catalisador CaO-Ar)

Com base no perfil de ésteres obtido (ver ponto 3.4) realizou-se a quantificação dos FAME's considerando os picos indicados na tabela B.1.

Tabela B.1 – Picos considerados na quantificação de FAME's

Tempo de Retenção (minutos)	Área do pico (mV.s)
2,420	369,759
3,373	13397,3
4,380	38102,1
5,700	6455,03
6,100	55051,7
7,000	99918,3
7,487	276,05
8,067	462,534
9,787	536,113
10,187	372,434
14,260	1471,3
18,307	515,369
Somatório das Áreas	216928

Na tabela B.1, o pico correspondente ao tempo de retenção de 4,380 minutos, corresponde ao padrão.

O teor de FAME's é calculado de acordo com a equação:

$$C(\% m / m) = \frac{\sum A - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

Onde:

$\sum A$ – Área total dos picos entre o C₁₄ e o C₂₄

A_{EI} – Área do pico do padrão de metil-heptadecanoato

C_{EI} – Concentração do padrão de metil-heptadecanoato em mg/ml

V_{EI} – Volume, em ml, utilizado de solução padrão de metil-heptadecanoato

m – Massa de amostra utilizada em mg

Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
1,080	72555,236	9961,278	24,9	26,2	0,12
2,420	369,759	58,833	0,1	0,2	0,05
3,373	13397,260	3595,570	4,6	9,5	0,05
4,380	38102,080	7384,418	13,1	19,4	0,08
5,233	19,887	3,607	0,0	0,0	0,09
5,700	6455,034	726,469	2,2	1,9	0,15
6,100	55051,733	6355,460	18,9	16,7	0,14
7,000	99918,294	9074,971	34,3	23,9	0,19
7,487	276,050	38,442	0,1	0,1	0,10
8,067	462,534	79,699	0,2	0,2	0,08
8,393	19,062	3,683	0,0	0,0	0,09
8,747	42,543	3,606	0,0	0,0	0,17
9,280	21,139	2,246	0,0	0,0	0,15
9,787	536,113	70,650	0,2	0,2	0,11
10,187	372,434	48,435	0,1	0,1	0,11
11,227	17,435	2,976	0,0	0,0	0,10
12,373	78,168	10,685	0,0	0,0	0,09
13,373	15,778	1,826	0,0	0,0	0,20

Figura B.2 – Imagem da tabela original do cromatograma apresentado

Result Table - Calculation Method ESTD

Reten. Time	Area [mV.s]	Height [mV]	Area % [%]	Height % [%]	W05 [min]
13,767	181,158	31,603	0,1	0,1	0,09
14,260	1471,302	190,532	0,5	0,5	0,11
14,667	136,992	25,681	0,0	0,1	0,10
14,800	339,262	58,447	0,1	0,2	0,09
15,533	41,617	3,057	0,0	0,0	0,15
15,980	43,249	3,897	0,0	0,0	0,19
16,347	57,657	8,085	0,0	0,0	0,11
17,173	3,109	0,647	0,0	0,0	0,07
17,333	27,442	5,198	0,0	0,0	0,09
17,560	120,287	22,581	0,0	0,1	0,09
17,740	181,801	24,577	0,1	0,1	0,12
17,940	25,234	5,869	0,0	0,0	0,08
18,047	67,647	9,221	0,0	0,0	0,15
18,307	515,369	76,962	0,2	0,2	0,11
18,680	78,564	6,877	0,0	0,0	0,21
19,353	102,035	10,228	0,0	0,0	0,18
19,593	234,205	28,583	0,1	0,1	0,11
19,780	211,742	24,427	0,1	0,1	0,15
20,113	89,382	25,520	0,0	0,1	0,07
Total	291638,594	37984,843	100,0	100,0	

Figura B.3 - Imagem da tabela original do cromatograma apresentado - continuação

Anexo C – Tabelas e Tratamentos Completos do 2º e 3º Plano Factorial de Optimização para os Catalisadores CaO-N₂ e CaO-Ar.

Como não se realizou um plano completo a partir da 1ª série, todos os seus resultados relevantes já foram expostos. De seguida, apresentam-se as tabelas completas do 2º e 3º plano para cada catalisador e o respectivo tratamento de dados.

Tabela C.1 – 2º plano factorial realizado com o catalisador CaO-N₂

Ensaio	t	T	mcat	t.T	t.mcat	T.mcat	t.T.mcat	Teor FAME's (%)
2S1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	8,2
2S2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	31,1
2S3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	38,8
2S4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	94,8
2S5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	24,8
2S6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	41,5
2S7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	88,6
2S8	1	1	1	1	1	1	1	95,1
2S9-1	0	0	0	---	---	---	---	95,4
2S9-2	0	0	0	---	---	---	---	96,2
2S9-3	0	0	0	---	---	---	---	94,7
Efeitos	102,1	211,7	77,1	22,9	-55,7	23,1	-43,3	
Coeficientes	12,7625	26,4625	9,6375	2,8625	-6,9625	2,8875	-5,4125	
Variância	1303,051	5602,111	743,0513	65,55125	387,8113	66,70125	234,3613	
F_i	2313,109	9944,576	1319,026	116,36317	688,4223	118,4046	416,0259	
F_{significância}	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	

Seguidamente explica-se o cálculo dos valores obtidos na tabela C.1

Efeitos – São o somatório do produto entre os níveis da variável correspondente e as respostas medidas. Os ensaios ao centro (0,0,0) não contribuem, obviamente, para este resultado.

Coefficientes – São o resultado da divisão dos efeitos pelo numero de ensaios que lhes deram origem, descontando os ensaios ao centro. Neste caso, efeitos/8.

Variância – Calculada através do quadrado dos efeitos a dividir pelo numero de ensaios que lhe deram origem.

F_i – Valores individuais de F de significância para avaliação estatística. Calculam-se através da divisão da variância de cada factor pela variância dos ensaios ao centro.

$F_{\text{significância}}$ – É o valor abaixo do qual a variável em questão não tem influência significativa na resposta. É uma constante determinada com as seguintes condições: confiança a 95 %, 1 grau de liberdade referente aos ensaios nos vértices, 2 graus de liberdade (N-1 ensaios) para os ensaios ao centro.

Da tabela C.1, concluiu-se que todos os factores testados e suas interacções afectam a resposta medida, logo esta pode ser descrita pelo seguinte polinómio:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 12,8.t + 24,5.T + 9,64.mcat + 2,86.t.T - 6,96.t.mcat + 2,89.T.mcat - 5,41.t.T.mcat + 64,5$$

Onde as variáveis t, T e mcat estão codificadas. O termo constante corresponde à média aritmética de todas as respostas obtidas.

A tabela C.2, apresenta o mesmo para o catalisador CaO-Ar.

Tabela C.2 – 2º plano factorial realizado com o catalisador CaO-Ar

Ensaio	t	T	mcat	t.T	t.mcat	T.mcat	t.T.mcat	Teor FAME's (%)
2S1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	9,5
2S2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	28,5
2S3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	36,9
2S4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	95,2
2S5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	22,3
2S6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	40,8
2S7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	91,0
2S8	1	1	1	1	1	1	1	94,8
2S9-1	0	0	0	---	---	---	---	94,9
2S9-2	0	0	0	---	---	---	---	95,6
2S9-3	0	0	0	---	---	---	---	95,1
Efeitos	99,6	216,8	78,8	24,6	-55	28,6	-54	
Coeficientes	12,45	27,1	9,85	3,075	-6,875	3,575	-6,75	
Variância	1240,02	5875,28	776,18	75,645	378,125	102,245	364,5	
F_i	9538,615	45194,46	5970,615	581,88462	2908,654	786,5	2803,846	
F_{significância}	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	

O polinómio obtido que descreve o fenómeno, será o seguinte:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 12,4.t + 27,1.T + 9,85.mcat + 3,08.t.T - 6,88.t.mcat + 3,58.T.mcat - 6,75.t.T.mcat + 64,1$$

As tabelas C.3 e C.4 apresentam o mesmo para o mesmo para o 3º plano factorial realizado com os dois catalisadores.

Tabela C.3 – 3º plano factorial realizado com o catalisador CaO-N₂

Ensaio	t	T	mcat	t.T	t.mcat	T.mcat	t.T.mcat	Teor FAME's (%)
3S1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	65,5
3S2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	72,8
3S3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	89,7
3S4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	92,2
3S5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	88,9
3S6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	89,4
3S7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	93,2
3S8	1	1	1	1	1	1	1	95,8
3S9-1	0	0	0	---	---	---	---	94,7
3S9-2	0	0	0	---	---	---	---	94,8
3S9-3	0	0	0	---	---	---	---	93,7
Efeitos	12,9	54,3	47,1	-2,7	-6,7	-32,9	6,9	
Coeficientes	1,6125	6,7875	5,8875	-0,3375	-0,8375	-4,1125	0,8625	
Variância	20,8013	368,561	277,301	0,91125	5,61125	135,301	5,95125	
F_i	56,2196	996,111	749,463	2,462838	15,1655	365,679	16,0845	
F_{significância}	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	

Polinómio obtido:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 1,61.t + 6,79.T + 5,89.mcat - 4,11.t.mcat + 88,2$$

Tabela C.4 – 3º plano factorial realizado com o catalisador CaO-Ar

Ensaio	t	T	mcat	t.T	t.mcat	T.mcat	t.T.mcat	Teor FAME's (%)
3S1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	64,5
3S2	1	-1	-1	-1	-1	1	1	68,0
3S3	-1	1	-1	-1	1	-1	1	90,1
3S4	1	1	-1	1	-1	-1	-1	91,5
3S5	-1	-1	1	1	-1	-1	1	86,6
3S6	1	-1	1	-1	1	-1	-1	89,7
3S7	-1	1	1	-1	-1	1	-1	92,9
3S8	1	1	1	1	1	1	1	95,1
3S9-1	0	0	0	---	---	---	---	94,4
3S9-2	0	0	0	---	---	---	---	94,1
3S9-3	0	0	0	---	---	---	---	95,3
Efeitos	10,2	60,8	50,2	-3	0,4	-37,4	1,2	
Coeficientes	1,275	7,600	6,275	-0,375	0,05	-4,675	0,15	
Variância	13,005	462,08	315,005	1,125	0,02	174,845	0,18	
F_i	33,3462	1184,82	807,705	2,884615	0,05128	448,321	0,46154	
F_{significância}	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	18,51282	

Obtendo-se o polinómio:

$$\text{Teor de FAME's (\% m/m)} = 1,28.t + 7,60.T + 6,2750.mcat - 4,68.t.mcat + 87,5$$