

Marta Machado Mendes Carneiro

Produção de biodiesel mediante ecovalorização de óleos alimentares

Otimização de estratégias de produção e de controlo
de qualidade

Dissertação de Mestrado em
Tecnologia Bioquímica em Saúde

Setembro de 2012

ESCOLA SUPERIOR DE TECNOLOGIA DA
SAÚDE DO PORTO
INSTITUTO POLITÉCNICO DO PORTO

Marta Machado Mendes Carneiro

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL
MEDIANTE ECOVALORIZAÇÃO
DE ÓLEOS ALIMENTARES
USADOS**

**OTIMIZAÇÃO DE ESTRATÉGIAS DE PRODUÇÃO
E DE CONTROLO DE QUALIDADE**

Dissertação submetida à Escola Superior de Tecnologia a Saúde do Porto para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Tecnologia Bioquímica em Saúde, realizada sob a orientação científica do Professor Doutor Rúben Fernandes (Escola Superior de Tecnologia da Saúde do Porto do Instituto Politécnico do Porto e Centro de Farmacologia e Biopatologia Química da Faculdade de Medicina da Universidade do Porto) e do Dr. Pedro Machado (Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A.).

Setembro, 2012

Dedicatória

Dedico esta tese à minha mãe, tia e avó.

Aos meus irmãos Cátia e Marcos, ao Luíz e a todos os meus amigos por me terem apoiado.

O meu muito obrigada, por pintarem de cores alegres, vivas e também reais o sucesso deste trabalho.

Agradecimentos

No ano de 2010, durante um turno do part-time que fazia então numa parafarmácia, enquanto pesquisava on-line sobre supostas perspectivas futuras que me poderiam interessar, tive conhecimento da existência da segunda edição do Mestrado em Tecnologia Bioquímica em Saúde na Escola Superior de Tecnologia da Saúde do Porto, escola onde havia anos antes, concluído a minha licenciatura.

Os conteúdos programáticos, o corpo docente (por quem já sentia uma gritante saudade) aliados às excelentes referências que uma amiga da primeira edição me tinha facultado e à minha vontade contínua de aprender e evoluir, levaram-me a mergulhar nesta desafiante aventura.

Hoje, passados 2 anos, alguns cabelos perdidos, alguns nervosismos e sobretudo muitos sorrisos, estando prestes a obter o grau de Mestre, não posso deixar de agradecer a todos aqueles que marcaram esta fase da minha vida:

Gostava de começar por agradecer ao Coordenador do Curso do Mestrado de Tecnologia Bioquímica em Saúde, o Professor Doutor Rúben Fernandes, da Escola Superior de Tecnologia da Saúde do Porto do IPP, que já em tempos havia sido meu professor enquanto calouira, e a quem agora orgulhosamente agradeço pela amizade e boa disposição com que sempre me tratou, pela disponibilidade, pela partilha dos seus conhecimentos e pelo seu incondicional apoio ao longo destes anos, agradeço-lhe em tudo a energia que sempre transmitiu em cada conversa, mesmo nas mais informais e os almoços no terraço do Arrábida onde por diversas vezes quase morri entalada com a massa do Vitamins de tanto com ele me rir. Obrigada...mesmo.

Quero agradecer também, à Coordenadora da área técnico- científica do Mestrado em Tecnologia Bioquímica em Saúde, a Professora Doutora Cristina Prudêncio, por toda a preocupação e carinho com que sempre me recebeu, pela prontidão com que me ajudou a resolver delicadas questões que me possibilitaram fazer este mestrado e pelo incentivo e amabilidade demonstrada em momentos de maior tensão.

O meu mais profundo agradecimento ao Diretor Geral Executivo da empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A., Dr. Pedro Machado, não só por ter aceite o meu estágio, mas também pelo facto de enquanto meu orientador

nunca me ter desamparado, muito obrigada pela orientação desta dissertação, pelo apoio, pela disponibilidade de meios e de conhecimentos, pela dedicação, pela amizade, pela gentileza, pela amabilidade, por todo o incentivo que me deu desde início e sem o qual este trabalho nunca seria possível de realizar, por toda a sua capacidade de trabalho e profissionalismo que inspiram o meu dia-a-dia, por toda a boa disposição que o caracteriza, pela paciência que tem com todo o meu péssimo feitio, e por me atender sempre o telefone, respondendo sempre às minhas questões com carinho...mesmo quando muitas delas, não são mais do que crises existenciais. Obrigada Dr...é com muito orgulho que faço parte da sua equipa.

Um especial agradecimento à Engenheira Gabriela Pereira, responsável pelo Departamento Técnico da empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A. por toda a disponibilidade, amizade e apoio, pela sua objetividade profissional, pelos seus tão valiosos conselhos e pela partilha do seu conhecimento e pelo sorriso que define as manhãs dos meus dias de trabalho.

Ao Dr. Hélder Serqueira e ao Nuno Coelho, Técnicos de Produção da Unidade de Biogás por tantas e inúmeras vezes me terem apoiado, incentivado e partilhado todo o trabalho desenvolvido na Unidade de Produção de Biodiesel da empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A., agradeço a partilha de conhecimentos e toda a amabilidade prestada, as discussões metodológicas, as ironias laborais e sobretudo a amizade.

À Dra. Lurdes Machado e à Dra. Celeste Vilaça da empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A. agradeço toda a amabilidade com que me receberam, toda a disponibilidade, todo o apoio, amizade e atenção com que me presentearam, fazendo-me sentir a cada dia, cada vez mais parte daquela equipa.

Agradeço incomensuravelmente à Engenheira Susana Domingues pelo facto de me ter auxiliado em todos os momentos de trabalho de campo e laboratorial na Unidade de Produção de Biodiesel da Empresa Braval Ecoparque – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A., pelo apoio e disponibilidade apresentada sempre que necessária, pela amizade, pelos conhecimentos partilhados, pelas discussões de ideias e métodos, pelo incentivo e por todo o apoio moral dentro e fora da empresa, pelas alegrias partilhadas e por saber que vibrou tanto quanto eu, quando algum método ou procedimento melhorava o nosso trabalho conjunto. Obrigada amiga.

À empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A. por, ter disponibilizado o laboratório, todos os equipamentos e material utilizados. Quero também agradecer a todos os funcionários da empresa sem exceção por todo o apoio dado ao longo desse período, pela amizade e por todos os que não se inibiram de partilhar os seus conhecimentos.

Agradeço aos meus colegas de mestrado com os quais partilhei estes últimos dois anos de percurso académico, em especial à Mariana, Filipa, Cris, Cláudia e João.

A todos os meus amigos em especial à Juliana e ao Francisco.

Ao Luíz, por todo o carinho, amor e sobretudo paciência que esta etapa exigiu.

Por fim, um grande e muito especial obrigada, a toda a minha família por me terem apoiado, incentivado e proporcionado ter chegado onde cheguei, sem os quais não teria sido possível, em especial à minha Mãe pela dedicação demonstrada ao longo de toda a minha vida, e por ser o meu modelo de pessoa, de beleza, de mulher e de força da natureza.

Resumo

Os biocombustíveis são combustíveis com origem em matérias-primas naturais e renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais entre outros, utilizados como substitutos de combustíveis minerais, como o gasóleo ou gasolina.

Esta alternativa aos combustíveis de origem fóssil, tem-se vindo a revelar cada vez mais atrativa, sobretudo devido aos seus benefícios ambientais, destacando-se entre eles o facto de serem biodegradáveis, não tóxicos e emitirem menos gases aquando da sua combustão, não contribuindo deste modo para o aumento do efeito de estufa na atmosfera.

Na execução do presente trabalho, assume-se como finalidade o desenvolvimento de procedimentos laboratoriais sistemático de modo, com o intuito de elaborar um controlo de qualidade para a produção do biodiesel que permita a implementação de novas medidas processuais melhorando a produção de biodiesel. Este trabalho é resultado do estágio no Ecoparque Braval Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A.

Com a avaliação sistemática e contínua, tanto da matéria-prima usada na produção do biodiesel, como do produto final em si, através de procedimentos laboratoriais específicos para o efeito, visa-se que em distintas fases do processo de produção do biodiesel seja compreendido o que ocorre de forma efetiva, e assim se assumam medidas preventivas e corretivas com o intuito de melhorar a qualidade do produto final.

Na elaboração deste trabalho foram também reunidos esforços no sentido de controlar as especificações do óleo à entrada das instalações e iniciar o controlo de qualidade do produto final através de análises comparativas elaboradas no laboratório da Unidade de Produção de Biodiesel do Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A.

Outra abordagem do trabalho em questão, incide no estudo do efeito da variação das condições operatórias, nomeadamente a razão molar metanol/óleo, quantidade de catalizador na produção de biodiesel, nomeadamente, na quantidade de glicerina obtida como subproduto da reação e na facilidade de separação de fases.

Neste sentido, o trabalho proposto pretende controlar a qualidade da matéria-prima usada, a qualidade do produto final e apresentar os aspetos-chave que devem ser considerados para uma melhor gestão dos recursos de produção do biocombustível.

Palavras-chave: Biodiesel, Óleo, Controlo de Produção, Controlo de Qualidade, Análise.

Abstract

Biofuels are fuels which origin is in raw materials and renewable resources such as vegetable oils, animal fats, waste oils and fats among others, used as substitutes for mineral fuels such as diesel or gasoline.

This alternative to fossil fuels has been increasingly attractive, especially because of its environmental benefits, foremost among the fact that they are biodegradable, non toxic and emit less gas when burning, avoiding to increase the effect of gases into the atmosphere.

The aim of this work is the development of laboratory procedures, in order to enhance a quality control for production of Biodiesel. The present work results from the training at Ecoparque Braval - Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A. (Appreciation and Treatment of Solid Waste).

With the systematic and continuous evaluation, both of the raw material used in the production of biodiesel, as the final product itself, through specific laboratory procedures, it is intended to understand, at different stages of the production of biodiesel, what effectively occurs, and therefore assume preventive and corrective measures in order to improve the quality of the final product.

In this work, efforts were made in order to control the oil specifications at the entrance of the premises and to initiate the quality control of the final product through comparative analyzes prepared in the laboratory of Ecoparque Braval - Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos, S.A.

Another approach of this work concerned the study of the effect of the variation of the operating conditions, namely the molar ratio methanol/oil, the amount of catalyst in the production of biodiesel, in particular in the amount of glycerin and in the ease of separating these stages. So, the present work, aims to control the quality of the used raw material, the quality of the final product and present the key aspects that should be considered for a better management of the production resources of biofuel.

Keywords: Biodiesel, Oil, Production Control, Quality Control, Analysis.

Índice Geral

Capítulo I

1. INTRODUÇÃO GERAL	3
1.1. Utilização de Biodiesel como Combustível	7
1.1.1. Introdução Histórica	7
1.1.2. Impacto Ambiental	8
1.1.3. Biodiesel em Portugal e no Mundo	8
1.1.4. Enquadramento Legislativo	12
1.1.4.1. Enquadramento Legislativo Europeu	12
1.1.4.2. Enquadramento Legislativo Nacional.....	13
1.2. Matérias-Primas	17
1.2.1. Óleos Vegetais e Gorduras Animais.....	17
1.2.2. Pré – Tratamento de matérias- primas com elevado número de ácidos gordos livres.	19
1.2.3. Óleos Alimentares Usados	21
1.3. Glicerina	23
1.3.1. Produção de glicerina como subproduto da produção de biodiesel	23
1.3.2. Utilizações da Glicerina.....	25
1.4. Armazenamento e Transporte de Biodiesel.....	27
OBJETIVOS.....	29

Capítulo II

2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	31
2.1.Considerações Gerais sobre Biodiesel.....	33
2.1.1. Vantagens e Desvantagens decorrentes do uso de Biodiesel	36
2.1.2. Processos de Produção de Biodiesel.....	39
2.1.2.1. Transesterificação por catálise alcalina.	41
2.1.2.2. Transesterificação por catálise ácida.	44
2.1.2.3. Transesterificação em condições supercríticas	46
2.1.2.4. Transesterificação Enzimática.....	46
2.2.Materiais.....	51
2.2.1.1. Matérias – Primas	51
2.2.1.2. Reagentes e Catalisadores de Produção.....	51
2.2.1.3. Equipamentos	52
2.3. Metodologias.....	55
2.3.1. Processo de Produção de Biodiesel na Empresa Ecoparque Braval.....	55
2.4. Medidas implementadas para otimização do processo de produção de biodiesel.	65
2.5. Resultados das medidas processuais implementadas na otimização do processo de produção de biodiesel.	69
2.5.1. Determinação da média da acidez dos óleos alimentares usados.....	73
2.5.2. Influência da quantidade de catalizador utilizado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais obtidos em reação.	74
2.5.2.1. Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtido.....	74
2.5.2.2. Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.	77
2.5.2.3. Influência da quantidade de álcool usado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais da reação obtidos.....	80

2.5.2.4. Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel obtida em produção.....	80
2.5.2.5. Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.	83
2.5.3. Fatores determinantes no processo de decantação.	87
2.5.3.1. Associação entre “timing” de produção e tempo de decantação.....	87
2.5.3.2. Associação entre filtração e polimento contínuo de biodiesel e tempo de decantação.....	89
2.5.3.3. Associação entre a quantidade média de glicerina decantada e o tempo de decantação.....	91
2.6. Discussão e Conclusões	93

Capítulo III

3. OTIMIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMAS DE CONTROLO DE QUALIDADE.....	105
3.1. Controlo de Qualidade	107
3.1.1. Propriedades do Biodiesel.....	107
3.1.1.1. Ponto de Inflamação.	109
3.1.1.2. Viscosidade Cinemática.....	110
3.1.1.3. Glicerina Livre	111
3.1.1.4. Glicerina Total.....	112
3.1.1.5. Densidade.....	113
3.1.1.6. Água e Sedimentos	113
3.1.1.7. Índice de Acidez	115
3.1.1.8. Propriedades da Matéria-Prima.....	117
3.2. Materiais e Métodos	119
3.2.1. Materiais.....	119
3.2.1.1. Matérias – Primas	119
3.2.1.2. Reagentes Laboratoriais.....	120
3.2.1.3. Equipamentos Laboratoriais.....	121
3.2.2. Metodologias de Caracterização de Amostras de Óleos Alimentares Usados e Biodiesel.....	123
3.2.2.1. Determinação da massa volúmica	123
3.2.2.2. Determinação da Viscosidade Cinemática.....	124
3.2.2.3. Determinação do pH.....	125
3.2.2.4. Determinação do teor de água presente na amostra	125
3.2.2.5. Determinação do Índice de Acidez.....	126
3.3. Medidas instauradas para otimização e implementação de sistemas de controlo de qualidade.	129
3.4. Resultados da aplicação das medidas de otimização do sistema de controlo de qualidade implementado.	133

3.4.1. Parâmetros de avaliação das características de biodiesel definidos pela norma EN 14214:2003.....	137
3.4.1.1. Média do teor de água do biodiesel final.	137
3.4.1.2. Média do pH do biodiesel final.	138
3.4.1.3. Média da densidade a 15 °C do biodiesel final.	139
3.4.1.4. Média da acidez do biodiesel final.	141
3.4.1.5. Média da viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel final.	142
3.4.2. Monitorização e Controlo do Teor de Água presente no biodiesel.	145
3.4.2.1. Correlação entre a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.....	145
3.4.2.2. Associação entre o teor de água médio do biodiesel final e o seu “trimming” de produção.	148
3.4.2.3. Correlação entre a temperatura de aquecimento dos OAU’s e o seu teor de água.....	149
3.4.2.4. Associação entre o teor de água presente no biodiesel e o período de filtração.	152
3.4.2.5. Comparação das médias do teor de água do biodiesel armazenado no depósito de armazenamento, no depósito de abastecimento ou no imediato final da sua produção.	153
3.4.3. Monitorização e Controlo do pH presente no biodiesel.	155
3.4.3.1. Associação entre o pH médio do biodiesel final e tipo de filtração experimentalado.	155
3.5. Discussão e Conclusões.....	157

Capítulo IV

<i>4. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....</i>	<i>170</i>
--	-------------------

<i>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</i>	<i>177</i>
--	-------------------

Índice de Figuras

Figura I – Produção mundial de biodiesel entre 1997 e 2007, em mil milhões de litros.	10
Figura II - Principais produtores de biodiesel e bioetanol por países, em biliões de litros, em 2009.	11
Figura III - Representação das moléculas de glicérido em que R1, R2 e R3 representam grupos alquilo constituídos por átomos de carbono e de hidrogénio.	18
Figura IV – Aplicações para o glicerol.....	25
Figura V - Reação de Transesterificação.	33
Figura VI - Molécula de óleo (triglicerídeos) e molécula de biodiesel (metil éster) à direita.....	39
Figura VII - Reação de formação de metóxido de sódio.	43
Figura IX - Mecanismo reacional da transesterificação por catálise ácida.	45
Figura X - Representação esquemática da unidade de processamento de biodiesel a partir de óleos alimentares usados na empresa Ecoparque Braval.	55
Figura XI - Despejo dos óleos alimentares usados no suporte de despejo e sua subsequente filtração.	56
Figura XII - Filtro de copo de 100 microns responsável pela segunda filtração do óleo, e tanques de armazenamento de óleos alimentares usados e bomba de ar comprimido.	57
Figura XIII - Reator de inox de neutralização e evaporação e decantador para despejo de óleos alimentares usados já neutralizados.	58
Figura XIV - Depósito de armazenagem de metanol, reator de preparação de metóxido de sódio à esquerda e tanque pulmão de armazenagem de metóxido de sódio.	59
Figura XV - Reator de transesterificação.....	60
Figura XVI – Biodiesel bruto em período de repouso após ocorrência da reação de transesterificação	61
Figura XVII - Sistema de polimento do biodiesel bruto.	62
Figura XVIII — Torres de Polimento de biodiesel bruto	63

Índice de Gráficos

Gráfico i - Análise estatística dos dados relativos à acidez dos Óleos Alimentares Usados (OAU's).....	69
Gráfico ii - Análise estatística dos dados referentes à quantidade de NaOH	70
Gráfico iii - Análise estatística dos dados referentes à quantidade de metanol	70
Gráfico iv - Análise estatística dos dados relativos à quantidade de glicerina decantada.	71
Gráfico v - Representação gráfica dos resultados obtidos para a acidez dos OAU's analisados.	73
Gráfico vi - Análise estatística dos valores de pH analisados ao biodiesel final.	133
Gráfico vii - Análise estatística dos valores da densidade analisados ao biodiesel final	134
Gráfico viii - Análise estatística dos valores de viscosidade analisados ao biodiesel final	134
Gráfico ix - Análise estatística dos valores de teor de água analisados ao biodiesel final	135
Gráfico x - Análise estatística dos valores de acidez analisados ao biodiesel final.....	135
Gráfico xi - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do teor de água do biodiesel final.....	137
Gráfico xii - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor de pH do biodiesel final.....	138
Gráfico xiii - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da densidade do biodiesel final.	139
Gráfico xiv - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da acidez do biodiesel final.....	141
Gráfico xv - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da viscosidade do biodiesel final	143
Gráfico xvi - Avaliação gráfica das análises elaboradas ao teor de água presente nos OAU's em função da sua temperatura de aquecimento.	151
Gráfico xvii - Representação gráfica dos ensaios pilotos realizados para a determinação da influencia do tipo de polimento e filtração experimentados pelo biodiesel e o o seu teor de água.....	153

Gráfico xviii - Análise gráfica do teor de água do biodiesel, antes e após armazenamento em cubas durante 48h. 154

Índice de Quadros

Quadro i - Testes t para uma amostra da média da acidez dos OAU's.	73
Quadro ii - Coeficiente de Correlação Linear Pearson para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.....	74
Quadro iii - Teste da ANOVA para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.	75
Quadro iv - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.	75
Quadro v - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.	76
Quadro vi - "Outliers" resultantes da análise de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.	Erro!
Marcador não definido.	
Quadro vii - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	77
Quadro viii - Análise estatística dos resíduos resultantes da regressão linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	77
Quadro ix - Teste da ANOVA para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	78
Quadro x - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	78
Quadro xi - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	79
Quadro xii - Análise dos "outliers" resultantes da análise de regressão para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.	Erro! Marcador não definido.
Quadro xiii - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	80
Quadro xiv - Análise estatística dos resíduos da análise de regressão linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	80
Quadro xv - Teste da ANOVA para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	81

Quadro xvi - Análise do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	81
Quadro xvii - Avaliação do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	82
Quadro xviii - Análise dos "outliers" resultantes da análise de regressão linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.	Erro! Marcador não definido.
Quadro xix - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.	83
Quadro xx - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de Regressão Linear para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.	83
Quadro xxi - Teste de ANOVA para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.	84
Quadro xxii - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada. ..	85
Quadro xxiii - Análise dos "outliers", resultantes da análise de Regressão Linear para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.	Erro! Marcador não definido.
Quadro xxiv - Análise de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48H.	87
Quadro xxv - Análise do cruzamento de dados, para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48H.	88
Quadro xxvi - - Determinação das medidas de associação para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48H.	88
Quadro xxvii - - Análise de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "tipo de polimento experimentado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.	89
Quadro xxviii - Análise do Cruzamento de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "tipo de polimento experimentado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.	90
Quadro xxix - Medidas de associação determinadas para "tipo de polimento experimentado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.	90

Quadro xxx - Teste de Mann-Whitney para a média de glicerina decantada e o tempo de decantação.....	91
Quadro xxxi - Determinação das medida de associação para a média de glicerina decantada e o tempo de decantação	91
Quadro xxxii - Teste T para a média do teor de água do biodiesel final	137
Quadro xxxiii – Teste T para a média de valores de pH analisados ao biodiesel final.	138
Quadro xxxiv - Teste T para a média de valores da acidez, analisados ao biodiesel final.	141
Quadro xxxv - Teste T para a média de valores da viscosidade, analisados ao biodiesel final	142
Quadro xxxvi - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.....	145
Quadro xxxvii - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de regressão linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	145
Quadro xxxviii – Teste da ANOVA para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	146
Quadro xxxix - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	146
Quadro xl - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	147
Quadro xli - Análise dos "outliers" resultantes da análise de regressão linear determinada para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	Erro! Marcador não definido.
Quadro xlii - Teste T para amostras independentes para o "timing" e o teor de água presente no biodiesel final.	148
Quadro xliii - Correlação Linear de Pearson para a o teor de água presente no óleo e a sua temperatura d aquecimento.	149
Quadro xliv - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de Regressão Linear determinada para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.....	149
Quadro xlv - Teste da ANOVA para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.....	150

Quadro xlvi - Modelo de Regressão Linear para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.....	150
Quadro xlvii – Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão linear para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.	151
Quadro xlviii - Avaliação dos "outliers" resultantes da análise de regressão linear para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento. Erro! Marcador não definido.	
Quadro xlix - Análise da associação entre o teor de água presente no biodiesel e o tipo de filtração por ele experimentado.....	152

Índice de Tabelas

Tabela I - Parâmetros de conformidade do biodiesel de acordo com a norma EN 14214:2009	35
Tabela II - Principais vantagens e desvantagens da utilização de biodiesel ^[1, 45]	38
Tabela III - Principais equipamentos utilizados na produção de biodiesel e glicerol. ..	52
Tabela IV - Frequencias estatísticas dos reagentes e produtos considerados no processo de produção de biodiesel.	71
Tabela V - Reagentes utilizados na de caracterização química de amostras de óleos alimentares usados e de biodiesel.	120
Tabela VI - Principais equipamentos utilizados para a determinação das propriedades químicas dos óleos alimentares usados e do biodiesel.....	121
Tabela VII - Resumo da análise estatística dos dados obtidos pela análise das caracteristicad do biodiesel final.	136
Tabela VIII - Teste T para a média de valores da densidade, analisados ao biodiesel final.	139

Índice de Abreviaturas

EU – União Europeia

OAU's – Óleos Alimentares Usados

PAH's – Hidrocarbonetos Aromáticos Policíclicos

INO_x – Óxidos de Azoto

OCDE - Organização para Cooperação e Desenvolvimento Económico

EUA – Estados Unidos da América

RJOAU - Regime Jurídico Óleos Alimentares Usados

TLC – Cromatografia Camada Fina

GC – Cromatografia Gasosa

HPLC - Cromatografia Líquida de Alta Pressão

MG – Monoglicérido

DG – Diglicérido

TG - Triglicérido

ETAR's – Estação de Tratamento de Águas Residuais

Capítulo I

Introdução Geral



Capítulo I

<i>1. INTRODUÇÃO GERAL</i>	3
1.1. Utilização de Biodiesel como Combustível	7
1.1.1. Introdução Histórica	7
1.1.2. Impacto Ambiental	8
1.1.3. Biodiesel em Portugal e no Mundo	8
1.1.4. Enquadramento Legislativo	12
1.1.4.1. Enquadramento Legislativo Europeu	12
1.1.4.2. Enquadramento Legislativo Nacional	13
1.2. Matérias-Primas	17
1.2.1. Óleos Vegetais e Gorduras Animais	17
1.2.2. Pré – tratamento de matérias-primas com elevado número de ácidos gordos livres.	19
1.2.3. Óleos Alimentares Usados	21
1.3. Glicerina	23
1.3.1. Produção de glicerina como subproduto da produção de biodiesel	23
1.3.2. Utilizações da Glicerina	25
1.4. Armazenamento e Transporte de Biodiesel	27
Objetivos.....	29

1.Introdução Geral

Como forma de garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade atual e futura, é cada vez mais notória a promoção e utilização de fontes renováveis para a produção de energia^[2]. Ao longo do tempo tem sido evidente uma crescente consciencialização da sociedade em geral para a problemática energética.

Como principais responsáveis do atual panorama do sector energético, podem ser apontados a intensa utilização de fontes de energia não renováveis e o elevado consumo de energia, fenómenos estes que explicam a abrupta dependência política e económica dos países industrializados face aos países produtores de petróleo.

Estes combustíveis sendo extraídos a um ritmo superior ao que se formam, tendem a desaparecer a curto prazo, pelo que os países que deles dependem deverão desde já assumir medidas de cariz preventivo face a esta realidade.

Atualmente, os sistemas de gestão de resíduos já se encontram em mudança em diversos países. Problemáticas ambientais são assumidas como o principal motivo para tais mudanças para além do aumento do consumo que arrasta consigo o aumento de resíduos, fruto de uma mentalidade produtiva direcionada para o consumo imediato, sem preocupações com as consequências para o meio ambiente ou para o futuro dos próprios consumidores.

A redução da quantidade de resíduos gerados, através de iniciativas de prevenção, de melhor uso dos recursos e da promoção de práticas de consumo mais sustentáveis, é prioritária segundo a hierarquia de gestão de resíduos, sugerida pela União Europeia^[3].

No âmbito da aposta europeia e mundial nas energias alternativas, e como alternativa ecológica aos combustíveis fósseis, o biodiesel tem vindo a assumir um papel de destaque na defesa da sustentabilidade e na redução da dependência das importações de energia na comunidade, tendo portanto um indiscutível papel a desempenhar no contexto das energias renováveis^[3].

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável, ambientalmente correto que surge como alternativa ao diesel de origem mineral, é constituído por uma mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, obtidos a partir da reação de

transesterificação ocorrida entre triglicerídeos e um álcool de cadeia curta, podendo este ser metanol ou etanol na presença de um catalizador^[4].

O biodiesel apresenta vantagens em relação combustíveis de origem fóssil, não é tóxico e tem origem em fontes renováveis, para além de uma melhor qualidade das emissões de gases aquando da sua combustão^[5].

Embora o biodiesel forneça uma quantidade de energia 10% menor que o gasóleo, o seu desempenho no motor é muito semelhante no que diz respeito à potência do motor, porém por apresentar uma maior viscosidade, o biodiesel proporciona maior lubricidade que o combustível mineral, o que se traduz numa redução no desgaste das partes móveis do motor^[6].

Associadas às recentes preocupações sobre a sustentabilidade ambiental surge como fator de influência na produção deste combustível o custo da matéria-prima de produção – óleos vegetais alimentares. Os óleos alimentares usados (OAU) surgem deste modo como opção atrativa para a indústria de biodiesel.

Os óleos comestíveis, em especial aqueles usados em frituras, surgem neste contexto como um resíduo gerado diariamente em lares, indústrias e estabelecimentos por todo o mundo. Ainda que, seja cada vez maior o número de ações de sensibilização para um descarte adequado destes resíduos, muitas das vezes estes acabam por ser despejados diretamente nas águas causando danos, encarecimento dos processos das estações de tratamento e poluição do meio aquático^[7].

O consumo de alimentos fritos e pré-fritos tende a aumentar, sendo este facto influenciado por razões sociais, económicas e técnicas, na medida em que cada vez é menor o tempo dispensado pelos indivíduos à preparação dos seus alimentos^[8].

A produção de biodiesel a partir de óleos de fritura usados permite reutilizar e reduzir em 78% o volume destes resíduos, sendo 2% matéria sólida, 20% glicerina e 78% ésteres de valor energético^[1].

A valorização de óleos alimentares usados apresenta, como benefícios ambientais, a redução dos quantitativos de resíduos, a diversificação das matérias-primas a partir das quais se produz um combustível renovável, e como benefícios económicos, a

valorização económica de um resíduo através da sua conversão num combustível renovável e um contributo para a redução da dependência nacional face ao petróleo^[3].

1.1 Utilização de Biodiesel como Combustível

Define-se biodiesel, como um combustível produzido a partir de matérias-primas naturais e renováveis. Este é um termo que pode ser aplicado quer a diesel produzido a partir de óleos vegetais, como a partir de gorduras de origem animal.

De qualquer modo, e com a crescente ênfase dada à utilização de ésteres como substituto do combustível de origem mineral, o termo biodiesel é cada vez mais aplicado para definir os alquilésteres de ácidos gordos, nomeadamente os etilésteres e os metilésteres^[1, 9].

1.1.1 Introdução Histórica

O primeiro motor a diesel a funcionar de uma forma eficiente, data do dia 10 de Agosto de 1893. Foi criado por Rudolph Diesel, em Augsburg, na Alemanha, tendo sido o motor oficialmente apresentado na Feira Mundial de Paris, França em 1898. O combustível então utilizado era de óleo de amendoim^[10-11].

Diesel, entre 1911 e 1912, afirmava: “O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrícola dos países que vierem a utiliza-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo tornar-se-á tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”^[10, 12]

A transesterificação de óleos vegetais é conhecida desde o fim século XVIII, e foi largamente utilizada para produzir glicerina usada na produção de sabões.

Como subprodutos dessa reação, surgem ésteres metílicos e etílicos que compõem o biodiesel. Os produtos desta transesterificação são 80-90% de biodiesel e 10-20% de glicerina, que durante séculos foi o principal motivo da utilização industrial da mesma. Atualmente com o consumo de glicerina relativamente estável, de baixo valor acrescentado e as alterações no panorama mundial energético, houve uma inversão de papéis e o biodiesel passou a ser a força motriz por detrás da utilização deste processo químico, apresentando todas as características necessárias para a sua utilização nos motores atuais fazendo deste biocombustível o mais direto concorrente dos combustíveis de origem fóssil^[13].

A procura mundial tem crescido e deverá crescer a longo prazo, já que estes combustíveis atualmente já são aditivados aos combustíveis de origem mineral e prevê-se que essa quantidade aumente muito mais, de acordo com diretivas europeias e não só.

De acordo Diretiva Europeia 2003/30/CE foi recomendado que o gasóleo incorporasse, pelo menos, 2% de biocombustíveis, valor que atualmente se encontra nos 6%. A Galp que produz aproximadamente 95% do gasóleo vendido em Portugal atualmente já incorpora 7% de biodiesel no gasóleo vendido. O objetivo da GALP, uma empresa de referência na área dos combustíveis em Portugal, é a utilização de 25 % de biodiesel incorporado nos combustíveis até 2030.^[10, 14-15]

1.1.3 Impacto Ambiental

Uma das vantagens associada à utilização de combustíveis renováveis, ou biocombustíveis, está relacionada com a redução nas emissões de gases nocivos para o ambiente.

Sendo o biodiesel uma fonte de energia renovável, o estudo dos impactos ambientais causados por este, deve contemplar, para além da combustão, o processo de produção^[16-17].

Estudos efetuados, revelaram que a utilização de biodiesel ou de misturas deste com o diesel fóssil como combustível maioritário resultavam numa redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂), redução das emissões de dióxido de enxofre (SO₂), reduções aumento nas emissões de óxidos de azoto (NO_x), de monóxido de carbono (CO), e redução nas emissões de aldeídos compensadas pelo aumento da emissão de acroleína e redução da emissão de partículas^[18-23].

1.1.4. Biodiesel em Portugal e no Mundo

Muitas foram as mudanças sentidas na produção dos biocombustíveis desde a sua primeira aplicação. Ainda que os avanços tecnológicos tenham contribuído em muito para a melhoria do funcionamento desta indústria, os principais fatores de influência no

mercado continuam a ser a existência de incentivos à sua produção e consumo, e sobretudo o preço dos combustíveis fósseis.

Tendo em consideração que durante grande parte do século XX o preço do petróleo era relativamente baixo, consegue-se compreender a baixa motivação por parte dos governos em investir na indústria de biocombustíveis.

Porém na década de 70, do século XX, com a crise energética alguns países começaram a apostar nesta indústria e a desenvolver programas nacionais. Entretanto, nessa mesma década, os governos europeus iniciaram também a investigação na área dos biocombustíveis, nomeadamente no estudo de biodiesel^[24].

No entanto, a redução dos preços do petróleo em meados da década de 80, do século passado, uma vez mais fraca introdução deste combustível no mercado. Mesmo depois do início da comercialização de biodiesel a nível mundial em 1990, a sua produção teve um crescimento gradual não muito acentuado.

A mudança na produção de biocombustíveis deu-se apenas em 2003, quando o preço do barril de petróleo começou a ultrapassar os 25 US\$. Os países, sobretudo da Organização para a Cooperação e Desenvolvimento Económico (OCDE) começaram nesse momento a considerar os biocombustíveis como uma verdadeira alternativa aos combustíveis fósseis e criaram diversos programas de incentivo à sua produção, o que resultou num momento alto do seu fabrico que continua a progredir até hoje.

A produção de biodiesel segue uma trajetória de crescimento semelhante à do bioetanol, com a diferença de que este biocombustível é produzido em muito menor quantidade, por ser um substituto do gasóleo que ainda é menos utilizado do que a gasolina na maioria do Mundo, com exceção da União Europeia onde o consumo do gasóleo se sobrepõe em larga escala ao da gasolina^[25].

Neste sentido, entre 1991 e 2001, a produção mundial aumentou de forma relativamente constante em cerca de mil milhões de litros de biodiesel, sendo que a maior parte desta produção teve lugar nos países europeus pertencentes à OCDE, a partir de óleos vegetais virgens^[25].

No final da década de 90 do século XX, começou também a observar-se a criação de pequenas unidades de produção de biodiesel, fabricado com base em óleos alimentares

usados, em outros países da OCDE, no entanto a produção de biodiesel fora da União Europeia só se tornou significativa a partir de 2004.

Um pouco por todo mundo começaram-se a assistir a incentivos governamentais para o desenvolvimento da indústria do biodiesel através da implementação de políticas e de atribuição de subsídios, o que resultou no incremento da produção em 16 vezes, aumentando entre 2001 e 2008, de mil milhões de litros para 16084 milhões^[25-26].

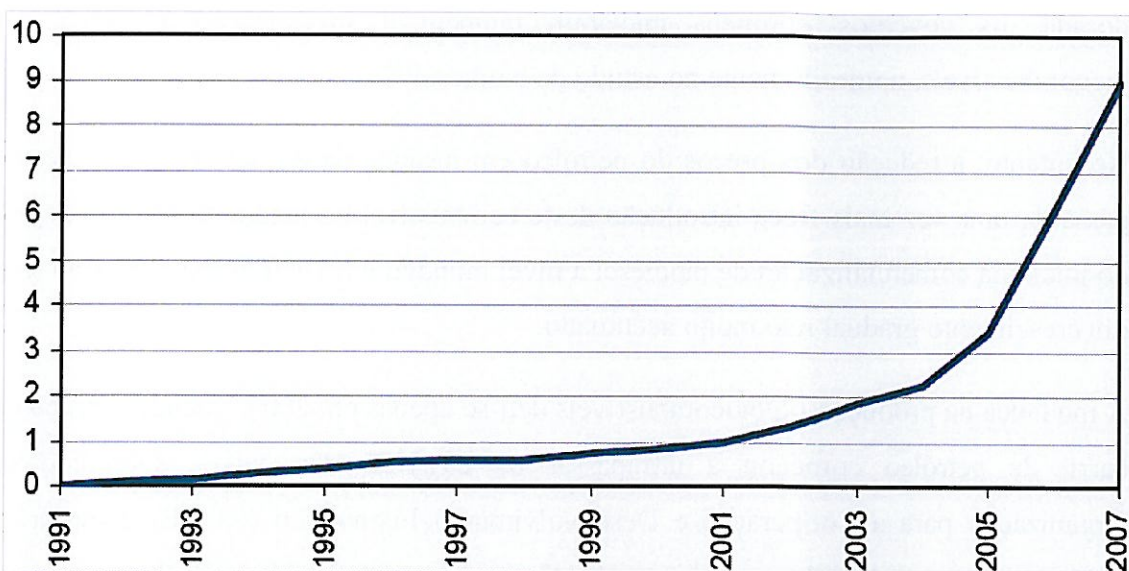


Figura 1 – Produção mundial de biodiesel entre 1997 e 2007, em mil milhões de litros.^[25, 27]

Fonte: STEENBLIK (2007, p11)

De acordo com o que já foi referido anteriormente, a produção de biodiesel tem lugar sobretudo nos países da UE e nos EUA, sendo que o maior produtor deste tipo de biocombustível é atualmente a Alemanha com 20% da produção mundial, seguido pelos EUA com 16%, França (13%), Argentina (7%), Brasil (7%) e Indonésia (4%)^[25-27].

Em relação às matérias-primas utilizadas nos diferentes países produtores deste combustível, caracterizam-se pela utilização principal de óleo de soja na Argentina, Brasil e EUA, de colza na UE, Canadá, Suíça e Rússia e de óleo de palma na Malásia e na Indonésia^[26].

É de referir ainda que a maioria das novas unidades de produção de biodiesel foram planeadas para utilizar óleos vegetais virgens. Contudo, é igualmente significativo o papel das unidades de produção que recorrem somente aos óleos alimentares usados e às gorduras residuais como matéria-prima^[25].

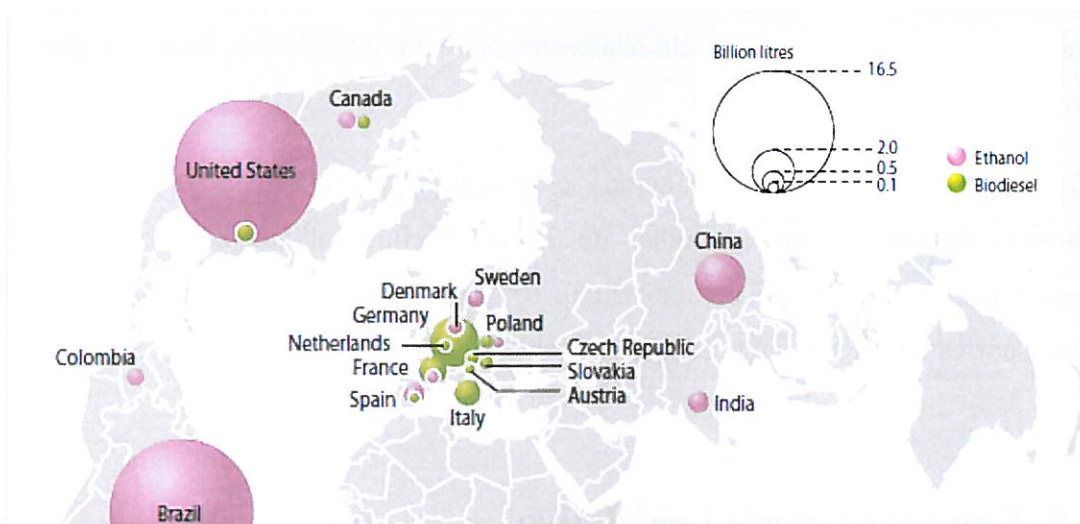


Figura II - Principais produtores de biodiesel e bioetanol por países, em 2009 (em bilhões de litros)^[28].

Fonte: Adaptado de UNEP/ GRID – Arendal (2012)

O panorama em Portugal, no que diz respeito à indústria de produção de biodiesel ainda se encontra atrasado em relação a outros países como Alemanha, França, Espanha, Itália e Reino Unido, sobretudo devido à inercia legislativa que abrange o assunto^[29].

O biodiesel em Portugal é sobretudo produzido à escala piloto ou para consumo próprio. Contudo, a partir de 2003 verificou-se uma maior mobilização para a utilização deste combustível^[1, 30].

Em 2006, o Governo Português declarou a isenção de imposto para unidades de produção que não ultrapassem as 3000 toneladas por ano, ficando as unidades de maior dimensão com uma taxa reduzida. É de salientar que a legislação em vigor em Portugal pressupõe a transposição da diretiva 2003/30/CE que definiu metas indicativas para o

consumo de 2% no final de 2005, 5.75% no final de 2010 e 20% no final de 2020, tendo sido todos os estados obrigados a cumprir a dita diretiva até 2007.

A diretiva 2003/30/CE promove a utilização de biocombustíveis ou combustíveis renováveis em substituição dos combustíveis derivados do petróleo para efeitos de transportes, de forma a contribuir para o cumprimento dos compromissos relativos às alterações climáticas, à segurança do abastecimento e à promoção das fontes de energia renováveis^[1, 29-30].

A Diretiva n.º 2003/30/CE foi alterada e revogada pela Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril revalidando o compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, 10% da energia final consumida no sector dos transportes ter origem em produtos renováveis.

1.1.5. Enquadramento Legislativo

1.1.5.1. Enquadramento Legislativo Europeu

No que é respeitante ao óleo alimentar usado (OAU) e à sua valorização, a nível europeu podem-se referir os seguintes diplomas^[3]:

Livro Verde da Comissão "Para uma estratégia europeia de segurança do aprovisionamento energético"), de 29 de Novembro de 2000: esta estratégia prevê 20% de substituição por combustíveis alternativos no sector do transporte rodoviário até 2020;

Diretiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à promoção de eletricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da eletricidade, ou de óleos de fritura usados, destinada a ser utilizada como combustível nos transportes rodoviários;

Regulamento (CE) n.º 1774/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Outubro, que estabelece as regras sanitárias relativas aos subprodutos animais não destinados a consumo humano, relevante na incorporação ilegal de óleo alimentar usado nas rações para animais;

Diretiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes: esta Diretiva estabelece que cada Estado-Membro da União Europeia deveria assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, os biocombustíveis corresponderem a dois por cento de toda a gasolina e gasóleo vendidos. Essa percentagem deveria atingir os 5,75% em 2010 e os 10% em 2020.

Nesta Diretiva, é também estabelecido que o bioetanol e o biodiesel, quando utilizados para veículos, em estado puro ou em mistura, devem cumprir as normas de qualidade estabelecidas para assegurar um desempenho ótimo dos motores. No caso do biodiesel para os motores diesel, sempre que se optar pelo processo de transesterificação, pode ser aplicada a norma EN 14214 do Comité Europeu de Normalização (CEN), relativa aos ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME);

A Diretiva n.º 2003/30/CE foi alterada e revogada pela Diretiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, a qual se destina a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, de 10% da energia final consumida no sector dos transportes ser proveniente não só de biocombustíveis como de outras fontes renováveis.

1.1.5.2. Enquadramento Legislativo Nacional

1.1.5.2.1. Óleos Alimentares Usados^[3]

Até 1997 não houve nenhuma legislação específica que regulamentasse o descargo de OAU, sendo regulada posteriormente pelo Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro. Assim, a responsabilidade do destino final adequado era dos produtores, que na sua maioria desconheciam essa responsabilidade, acabando o resíduo por ser integrado no efluente doméstico.

No que é respeitante á produção de novo óleo, a Portaria n.º 928/98 de 23 de Outubro, regulamentou o Decreto-Lei n.º 32/94 de 5 de Fevereiro, que incide nas normas técnicas e características a observar na obtenção, tratamento e comercialização das gorduras e

óleos comestíveis, discriminando por tipo, os óleos que são considerados como óleos vegetais destinados à alimentação humana. Esta portaria regula também os contaminantes admissíveis nas gorduras e óleos vegetais e as especificações relativas à origem que devem constar na rotulagem.

A portaria n.º 335/97, de 16 de Maio, veio fixar as regras de transporte de resíduos, englobando os OAU's, sendo as operações de armazenagem, tratamento e valorização de resíduos reguladas pela Portaria n.º 961/98 de 10 de Novembro.

O Regime Jurídico dos Óleos Alimentares Usados (RJOAU), D.L. n.º 267/2009 de 29 de Setembro, vem dar responsabilidades diretas aos municípios pela implementação e coordenação de redes locais para a recolha dos OAU's e seu correto encaminhamento.

Este regime prevê, inclusive, metas específicas a cumprir pelas autarquias para a disponibilização de pontos de recolha acessíveis ao público em geral, o que facilita a obtenção desta matéria-prima para a posterior transformação em biodiesel.

1.1.5.2.2. Biocombustíveis^[3]

O Decreto-Lei n.º 62/2006, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2003/30/CE acima referida, veio estabelecer os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis.

Um importante incentivo à utilização de óleos alimentares usados foi dado com a aprovação do Decreto-Lei n.º 206/2008, de 23 de Outubro, através do qual se abriu a possibilidade de entidades públicas, autarquias incluídas, poderem considerar-se pequenos produtores de biocombustíveis, com as inerentes isenções do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos.

O Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro, transpõe para a ordem jurídica nacional os artigos 17º a 19º e os anexos III e V da Diretiva 2009/28/CE, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, sendo este decreto-lei aplicável aos produtores de biocombustíveis e biolíquidos e aos comercializadores de

combustíveis líquidos ou gasosos utilizados nos transportes terrestres. De entre as matérias-primas consideradas para a produção de biodiesel encontram-se os óleos alimentares usados, que em termos de sustentabilidade apresentam-se muito melhor posicionados do que os óleos vegetais virgens tradicionalmente utilizados para a produção de biodiesel.

1.2. Matérias-Primas

As propriedades do biodiesel dependem das condições de produção e das propriedades da matéria-prima que o origina. Usualmente utilizam-se como matérias-primas os óleos vegetais e os óleos alimentares usados. Os óleos produzidos por microalgas são também uma matéria-prima possível para produção de biodiesel, encontrando-se esta tecnologia em expansão em países como a Holanda, Canadá, Áustria^[3].

Devido à pressão exercida pelo aumento de produção de biodiesel é de momento fundamental descobrir novas fontes de óleos passíveis de serem utilizados no fabrico de biodiesel.^[10]

Existem várias possibilidades nesta área, uma vez que existe uma vasta gama de óleos que não apresentam muita utilidade a nível do mercado alimentar ou cosmético, resultando assim em oportunidades a tentar viabilizar, de forma a obter uma fonte de matéria-prima de custo reduzido.

Uma possível solução será desenvolver projetos de produção de óleos em simultâneo com o desenvolvimento da indústria do biodiesel, permitindo, desta forma, promover o desenvolvimento do país, da agricultura e reduzindo deste modo a dependência da economia do petróleo, favorecendo o crescimento económico^[10].

1.2.1. Óleos Vegetais e Gorduras Animais

Cada tipo de óleo origina um tipo de biodiesel com características próprias e diferentes. O ideal seria utilizar uma combinação de óleos que permitisse obter um biodiesel com as melhores características possíveis.

No entanto, devido a fatores económicos e aos parâmetros específicos de cada óleo, o número de óleos usados na produção de biodiesel reduz-se significativamente. O preço da matéria-prima na produção de biodiesel resulta entre 70% e 80% do custo de produção final, logo, a escolha do óleo está fortemente interligado ao preço do mesmo^[10].

Os óleos e as gorduras são essencialmente constituídos por triglicéridos resultantes da esterificação de vários ácidos gordos pelo glicerol, que é um tri-álcool. Os glicéridos

são o resultado de uma união entre uma molécula de glicerol e uma, duas ou três cadeias de ácidos gordos, sendo no fundo ésteres de glicerol. Caso o éster de glicerol possua apenas um ácido gordo, toma a designação de monoacilglicerol (MAG), no caso de possuir duas cadeias de ácidos gordos é um diacilglicerol (DAG) e se possuir três é um triacilglicerol (TAG)^[3].

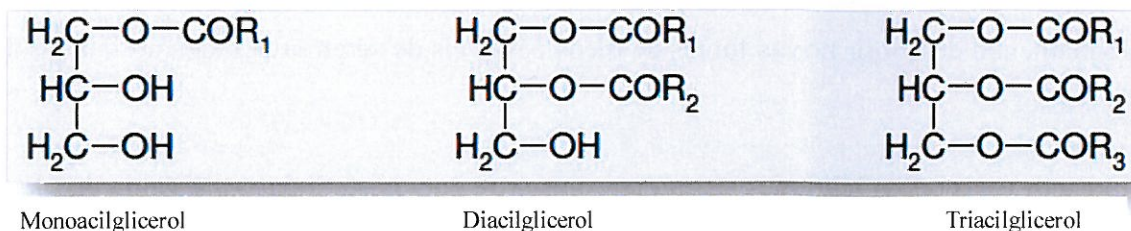


Figura III - Representação das moléculas de glicérido em que R1, R2 e R3 representam grupos alquilo constituídos por átomos de carbono e de hidrogénio.^[1]

Fonte: Adaptado de Felizardo, 2003

Os ácidos gordos que formam os triglicéridos dos óleos e gorduras que ocorrem naturalmente na natureza, são predominantemente de número par, cadeia linear, ácidos monocarboxílicos alifáticos com cadeias que vão desde os 4 até aos 24 átomos de carbono (C4 – C24).

Os ácidos gordos podem ser classificados como saturados e insaturados, os primeiros não têm qualquer ligação dupla enquanto os segundos podem ter uma, duas ou três ligações duplas. Assim, os ácidos gordos insaturados variam no número de ligações duplas, na sua posição e na configuração dos ácidos gordos.^[31]

Para além dos ácidos gordos ligados às moléculas de glicerol, existem ácidos gordos que não se encontram ligados. A estes chamam-se ácidos gordos livres e podem representar entre 0.3 a 2.0% da composição dos óleos, ou mais quando se fala de óleos usados. Os ácidos gordos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras^[1].

1.2.2. Pré-tratamento de matérias-primas com elevado número de ácidos gordos livres.

Tal como foi descrito na secção anterior nos óleos e gorduras, é comum conter pequenas quantidades de ácidos gordos livres (ou ácidos carboxílicos).

Se um óleo ou uma gordura, que contém ácidos gordos livres é usado para produzir biodiesel, o catalisador (caso seja alcalino) para acelerar a reação reagirá com este ácido resultando na formação de sabões que inibem a reação. As seguintes gamas de ácidos gordos são frequentemente encontradas nas matérias-primas do biodiesel: óleos vegetais refinados <0,05 %; óleo vegetal não refinado 0,3 – 0,7%; óleos alimentares usados 2 – 7%; Gordura animal 5 – 30% e óleos residuais 40 – 100%.

A presença de sabões pode a permitir emulsificação causando uma separação menos definida entre a fase da glicerina e a fase dos ésteres. Para além disso, o catalisador que foi convertido em sabão não se encontra agora disponível para acelerar a reação.

Quando os níveis de ácidos gordos livres são superiores a 1%, é possível adicionar catalisador alcalino em excesso. Isto permite que parte do catalisador seja utilizada na neutralização dos ácidos gordos livres formando sabão, enquanto ainda é deixado o suficiente para funcionar como catalisador da reação.

Esta abordagem de neutralização de ácidos gordos livres será algumas vezes eficaz com níveis de ácidos gordos livres tão elevados como 5 – 6%. O limite atual pode depender de quais os tipos de emulsificadores presentes. É especialmente importante assegurar que a matéria-prima não contém água. Se houver vestígios de água o nível limite de ácidos gordos livres é 2-3%.

Para matérias-primas com elevadas quantidades de ácidos gordos livres, a adição de catalisador extra pode criar mais problemas do que solucioná-los. A grande quantidade de sabão formado pode condensar e pode prevenir a separação da glicerina do éster. Para além disso, esta técnica converte os ácidos gordos livres num produto sem qualquer utilização quando poderia ser convertido em biodiesel.

Quando se trabalha com matérias-primas que contém 5-30% de ácidos carboxílicos ou mais, é importante converter os ácidos gordos livres em biodiesel ou o rendimento do processo diminuirá.

As técnicas mais usuais são, a produção de biodiesel por catálise ácida ou produção de biodiesel por catálise ácida seguida de catálise alcalina.

A produção de biodiesel por catálise ácida é uma técnica na qual se usa um ácido forte tal como ácido sulfúrico para catalisar a esterificação dos ácidos carboxílicos e a transesterificação de triglicéridos. A reação não produz sabões já que não estão presentes metais alcalinos, porém a reação torna-se muito mais lenta podendo chegar a demorar 3 a 4 dias.

A abordagem da técnica de produção de biodiesel de biodiesel por catálise ácida seguida de catálise alcalina soluciona o problema da velocidade da reação usando uma técnica para atingir o processo pela forma mais adequada. Uma vez que o catalisador ácido é relativamente rápido a converter os ácidos gordos livres em metil-ésteres, é usado como um pré-tratamento para matérias-primas com elevado número de ácidos carboxílicos. Assim, quando o nível de ácidos gordos livres for reduzido para 0,5% ou menos, é adicionado um catalisador alcalino para converter os triglicéridos em metil-ésteres.

Este processo pode converter matérias-primas com elevado número de ácidos gordos livres de forma rápida e eficaz. Todavia a formação de água continua a ser um problema durante a fase de pré-tratamento. Uma abordagem é simplesmente adicionar uma grande quantidade de metanol durante o pré-tratamento para que a água produzida seja diluída até um nível em que não limite a reação. Para isso são necessários raios molares de álcool para ácidos carboxílicos tão elevados como 40:1. A desvantagem desta abordagem é que é necessária mais energia para recuperar o excesso de metanol.

Outra abordagem seria proceder a uma esterificação catalisada por um ácido até que esta parasse com a formação de água. Em seguida, evapora-se da mistura o álcool e a água. Se o nível de ácidos gordos continuar demasiado alto, adiciona-se metanol e, se necessário, pode-se adicionar um catalisador ácido para continuar a reação. Este processo pode ser continuado em múltiplos estágios e irão potencialmente usar menos metanol que a abordagem anterior. Novamente, a desvantagem é a grande quantidade de energia necessária para o processo de destilação.

1.2.3. Óleos Alimentares Usados

Os óleos vegetais usados, classificados como resíduo não perigoso, são da responsabilidade do produtor, sendo este responsável pelo seu destino final.

Em Portugal, apesar de ser proibido o descarte deste resíduo para o esgoto, ainda não existe um sistema de recolha obrigatório e não existe fiscalização sobre o seu destino final. Assim, e apesar da responsabilidade ser do produtor, este desconhece que seja da sua responsabilidade o destino final a dar aos OAU's, e apesar das cada vez mais frequentes campanhas de sensibilização, muitas vezes os óleos acabam por ir parar ao esgoto^[1, 32].

Por outro lado, não existem meios para efetuar a fiscalização dos despejos, sendo estes apenas detetados pela contaminação dos filtros de gorduras das ETAR's.

O tipo de óleo e a forma como o mesmo é utilizado influenciam o tipo de valorização possível e o grau de pré-tratamento necessário antes de se iniciar o processo de valorização deste resíduo.^[3]

É de ter em consideração que aos óleos e gorduras utilizados na alimentação são adicionadas, frequentemente, substâncias que visam melhorar o seu aroma, paladar, durabilidade e acidez ou alcalinidade. Após a utilização destes óleos na confeção de alimentos, por fritura, surgem, não intencionalmente, uma série de compostos que podem alterar as suas características. Para além da contaminação com restos de partículas dos alimentos, a própria composição química do óleo pode ser alterada, por efeito térmico, dependendo dessa alteração da temperatura atingida, do tempo de fritura e das características do próprio óleo.^[1]

O óleo alimentar usado, resultante da confeção de alimentos por fritura, pode ter três origens principais: doméstica, quando é produzido nas habitações, industrial, quando é produzido no sector industrial de confeção de produtos alimentares, e a partir dos estabelecimentos do sector HORECA que incluem a restauração, hotelaria, cafetaria, *catering*, cantinas e refeitórios^[3].

Estima-se que em Portugal sejam produzidos anualmente cerca de 125 mil toneladas de resíduo de óleos alimentares, sendo que apenas 3 mil toneladas são recolhidas anualmente.^[32]

Como foi anteriormente mencionado, o esgoto continua a ser o principal destino dado aos OAU's, o que se traduz em diversos problemas a nível ambiental. Os OAU's quando descartados na rede de saneamento pública e para os solos provocam poluição das águas e dos solos. O seu lançamento para a rede de esgotos provoca a obstrução dos filtros de gorduras das ETAR's, tal como acima referido, sendo um obstáculo ao seu funcionamento ótimo.^[1, 32-33]

Outro destino para os OAU's é a adição destes mesmos em rações animais, o que pode incorporar na cadeia alimentar diversos compostos tóxicos e cancerígenos, em função da quantidade introduzida. A nível europeu já existem proibições da inclusão destes óleos em rações animais, uma vez que a sua incorporação implica graves riscos para a saúde pública.

Outra prática, apesar de menos frequente, é a colocação de OAU em embalagens de plástico (geralmente garrafas de plástico de litro e meio) e posterior deposição nos contentores para recolha indiferenciada de resíduos instalados na via pública. Atualmente esta prática também é proibida de acordo com o DL nº 267/2009.

A utilização de óleos vegetais em frituras produz uma quantidade significativa de OAU's. Estes óleos possuem produtos de degradação e matérias externas, que alteram as suas características originais, nomeadamente devido ao aquecimento acima dos 180° C, formando-se os compostos polinsaturados, quando o aquecimento é demasiado intenso (nomeadamente acima dos 250° C), o óleo começa a queimar apresentando fumos, fuligem e cinzas em suspensão que lhe conferem uma cor escura. Podendo essas partículas ser também prejudiciais para a saúde humana.^[1]

Sendo assim, o aproveitamento deste resíduo permite minimizar três importantes problemas: o problema da gestão de resíduos associados aos OAU's, o problema energético e outro referente às emissões poluentes, que contribuem, nomeadamente, para as alterações climáticas.^[34]

A utilização deste tipo de matéria-prima para a produção de ésteres metílicos requer a análise prévia da qualidade do óleo para se avaliar o estado de degradação do mesmo e definir as melhores condições a usar no processo de produção do biodiesel.

1.3. Glicerina

O termo glicerol aplica-se geralmente ao composto puro, ou seja ao 1,2,3-propanotriol, enquanto o termo glicerina define os produtos comerciais que contenham 95%, ou mais, de glicerol na sua composição^[1].

Até 1949 toda a glicerina era obtida a partir de glicéridos existentes em gorduras e óleos, mas a descoberta de novas vias para produzir glicerol a partir de propileno e de açúcar aumentou a produção de glicerina sintética, até atingir um máximo (60% da produção) em 1965^[35-36].

A glicerina natural, produzida a partir de óleos e gorduras, pode ser obtida como subproduto na produção de sabão, biocombustíveis, ácidos gordos, álcoois de ácidos gordos, etc. A glicerina assim obtida representava, em 1998, cerca de 93% da produção mundial de glicerina.

A partir de 1995, a crescente oferta de glicerol, produzido como sub-produto do biodiesel, fez baixar o seu preço. Foi assim necessário encontrar novas saídas para a utilização da glicerina^[36-37].

A glicerina pode ser vendida na sua forma bruta (glicerina natural), sem qualquer purificação, ou purificada. São comercializados dois tipos de glicerina natural. O primeiro impõe uma especificação de 80% de glicerol, enquanto o segundo impõe como especificação 88 a 91% de glicerol. Quanto à glicerina purificada é classificada em glicerina técnica (99.5% de glicerol) ou glicerina farmacêutica (86% ou 99.5% de glicerol)^[35-36, 38].

1.3.1. Produção de glicerina como subproduto da produção de biodiesel

A glicerina produzida na reação de transesterificação encontra-se contaminada principalmente por mono e diglicéridos, sabão, metanol, água e catalisador.

Deste modo, a glicerina obtida na transesterificação pode sofrer apenas uma neutralização ácida e ser enviada para armazém, ou caso não exista escoamento para a

glicerina tal qual ela é recuperada do processo de produção de biodiesel, ou se não for economicamente atrativa a sua venda, pode ser necessário proceder à sua purificação^[39].

Este processo de purificação da glicerina envolve a recuperação dos sais presentes na glicerina para posterior utilização como fertilizantes, e a recuperação do álcool e da água por evaporação de forma a produzir uma glicerina com 80 a 88% de glicerol^[39-40].

Em seguida, a glicerina pode ser sujeita a uma refinação. A refinação da glicerina para cumprir as especificações rígidas impostas para a utilização em alimentos, embalagem de alimentos, produtos farmacêuticos ou na cosmética, entre outros, é geralmente alcançada através destilação, seguida por um tratamento em carvão ativado^[1, 36].

No entanto, em alguns casos é possível alcançar o grau de pureza suficiente através da utilização de resinas de permuta iónica (resinas catiónicas e aniónicas). A extensão da purificação da glicerina depende muito da utilização a ser dada e dos requisitos a serem cumpridos, nomeadamente, a quantidade de glicerol que deve incluir^[37-38].

1.3.2. Utilizações da Glicerina

Pelo facto de não ser tóxica, incolor e inodora a glicerina assume propriedades apreciadas pela indústria. Assim, a glicerina revela alguma expressão na indústria farmacêutica, cosmética e alimentar. A glicerina pode ser utilizada também como amaciador uma vez que fornece humidade à pele e a sua alta viscosidade permite a sua utilização em xaropes.^[1]

A seguinte figura apresenta as aplicações mais relevantes da glicerina.

Aplicações	% do consumo global
Cosmética/Detergentes/Farmacêutica	28%
Resinas	6%
Alimentares e Bebidas	8%
Poliglicerois	12%
Tabaco	3%
Filmes de celulose	5%
Ésteres	13%
Papel	1%
Revenda	14%
Outras	10%

Figura IV – Aplicações para o glicerol.^[1]

Fonte: Adaptado de Felizardo, 2003

1.4 Armazenamento e Transporte de Biodiesel

Várias são as propriedades a controlar aquando do transporte e do armazenamento do biodiesel.

Nestas propriedades incluem-se a temperatura de armazenamento, a estabilidade oxidativa, a compatibilidade com o material e a solubilidade do combustível.

A estabilidade oxidativa é a capacidade que o biodiesel possui em ser armazenado por períodos longos sem ocorrer degradação. Com a congelação, os combustíveis a diesel têm uma estabilidade oxidativa superior. Esta reatividade é importante e está relacionada com a presença das ligações duplas, tipo C=C no combustível. Com o aumento das ligações duplas (C=C), a estabilidade oxidativa no combustível diesel diminui. O aumento da estabilidade de uma molécula no combustível diesel é inversamente proporcional ao aumento do número de ligações duplas na molécula. A degradação oxidativa do combustível manifesta-se com o número elevado de ácidos, com o aumento da viscosidade e com a formação de sedimentos^[2].

A compatibilidade com o material está relacionada com a interação do biodiesel com os materiais dos tanques/cubas de armazenamento e/ou transporte. Para que haja compatibilidade, deve ser usado equipamento de aço inox ou de alumínio durante o processo de produção, armazenamento e expedição do biodiesel. A oxidação e os sedimentos no biodiesel são facilmente gerados quando o biodiesel tem contacto com bronze, cobre, zinco^[2, 30].

Todos os combustíveis a diesel, são passíveis de congelamento a temperaturas muito baixas e o biodiesel não é exceção. A temperatura de congelação do biodiesel é normalmente superior à temperatura de congelação do combustível a diesel convencional, e esta depende da composição do biodiesel. Os ésteres metílicos saturados têm uma temperatura de congelação superior aos ésteres utilizados para a sua produção^[30].

O biodiesel possui uma solubilidade superior ao combustível a diesel convencional. Devido a esta propriedade os sedimentos que possam existir nos tanques de armazenamento do combustível ou nos tanques de combustível dos veículos podem ser solubilizadas pelo biodiesel^[30].

Ao armazenar o biodiesel, a temperatura deste, deve ser monitorizada para evitar a formação de cristais. Estes cristais formam-se aquando da sua congelação. Esta formação é indesejável pois entopem os filtros de combustível. Para evitar a formação de cristais, o biodiesel deve ser armazenado a uma temperatura de -9°C . Para o armazenamento do biodiesel puro as temperaturas variam entre os 7.2°C e os 10°C ^[22].

Objetivos

Para o controlo de qualidade do processo de produção de biodiesel é fundamental o controlo das especificações do óleo, o controlo das especificações do biodiesel final e o controlo pontual em diversos pontos da linha de produção^[10].

O desenvolvimento do presente trabalho visa como objetivo geral aferir quais as melhorias a implementar na Unidade de Produção de Biodiesel da empresa Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos S.A a fim de garantir um processo de produção a custo mais reduzido pela economização e pelo aproveitamento de recursos mais eficaz e uma melhor qualidade do produto final.

Deste modo com o trabalho realizado ao longo deste estudo pretende-se mais especificamente em i) desenvolver procedimentos laboratoriais para a elaboração do controlo de qualidade do Biodiesel e da matéria-prima usada na sua produção; ii) caracterizar as propriedades físico-químicas do Biodiesel de acordo com a norma NP EN ISO 14214:2009 – Combustíveis Automóveis – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a diesel; iii) caracterizar físico-quimicamente o óleo vegetal usado na produção de biodiesel; iv) determinar uma relação entre a temperatura ambiente sentida na unidade de produção e o desempenho do processo de produção do biodiesel; v) estabelecer uma correlação entre a variação da razão molar metanol/óleo e a quantidade de glicerina decantada ;vi) estabelecer uma relação entre a quantidade de catalizador usado (NaOH) e o tempo de separação entre as duas fases finais (biodiesel bruto e glicerina); vii) apreender quais as aplicações mais rentáveis da glicerina, enquanto subproduto da produção de biodiesel; viii) Propor novos procedimentos experimentais a fim de refinar e conseguir biodiesel de melhor qualidade; e ix) estabelecer uma correlação entre o tempo de armazenamento e a deterioração da qualidade do biodiesel.

Capítulo II

Otimização do Processo de Produção de Biodiesel

Capítulo II

2. OTIMIZAÇÃO DO PROCESSO DE PRODUÇÃO DE BIODIESEL.....	31
2.1. Considerações Gerais sobre Biodiesel.....	33
2.1.1. Vantagens e Desvantagens decorrentes do uso de Biodiesel	36
2.1.2. Processos de Produção de Biodiesel.....	39
2.1.2.1. Transesterificação por catálise alcalina.	41
2.1.2.2. Transesterificação por catálise ácida.	44
2.1.2.3. Transesterificação em condições supercríticas	46
2.1.2.4. Transesterificação Enzimática.....	46
2.2. Materiais	51
2.2.1.1. Matérias – Primas	51
2.2.1.2. Reagentes e Catalisadores de Produção.....	51
2.2.1.3. Equipamentos	52
2.3. Metodologias.....	55
2.3.1. Processo de Produção de Biodiesel na Empresa Ecoparque Braval.....	55
2.4. Medidas implementadas para otimização do processo de produção de biodiesel.	65
2.5. Resultados das medidas processuais implementadas na otimização do processo de produção de biodiesel.....	69
2.5.1. Determinação da média da acidez dos óleos alimentares usados.	73
2.5.2. Influência da quantidade de catalizador utilizado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais obtidos em reação.	74
2.5.2.1. Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtido.	74
2.5.2.2. Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.....	77
2.5.3. Influência da quantidade de álcool usado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais da reação obtidos.....	80

2.5.3.1. Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel obtida em produção.....	80
2.5.3.2 Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.	83
2.5.4. Fatores determinantes no processo de decantação.	87
2.5.4.1 Associação entre “timming” de produção e tempo de decantação.	87
2.5.4.2. Associação entre filtração e polimento contínuo de biodiesel e tempo de decantação.	89
2.5.2.3. Associação entre a quantidade média de glicerina decantada e o tempo de decantação.	91
2.6 Discussão e Conclusões	93

2.Otimização do Processo de Produção de Biodiesel

2.1 Considerações Gerais sobre Biodiesel

Define-se como biodiesel, um éster metílico derivado de óleo de origem vegetal ou de gordura animal. Em termos simples, o biodiesel assume-se como o produto obtido na reação química entre um glicérido e metanol obtendo-se assim um éster metílico.

A esta reação dá-se o nome de transesterificação, a qual ocorre na presença de um catalisador como por exemplo hidróxido de sódio (NaOH) ou hidróxido de potássio (KOH). Deste processo também se obtém o glicerol (produto secundário), que é separado do biodiesel, no final do processo, através de um sistema de decantação ^[22, 30].

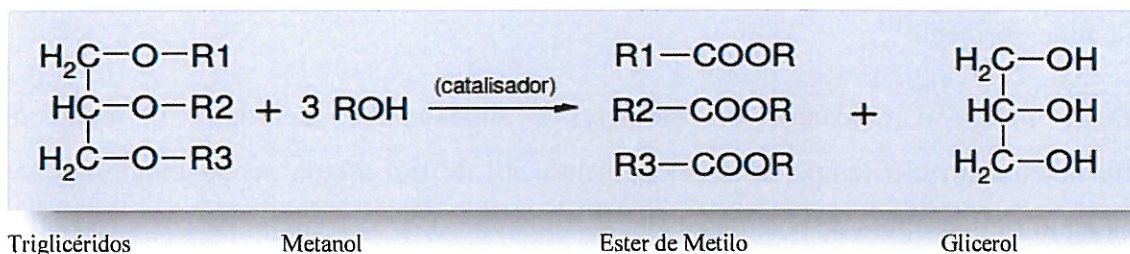


Figura V - Reação de Transesterificação^[1].

Fonte: Adaptado de Felizardo, 2003

Na reação de transesterificação R1, R2, e R3 são cadeias longas de átomos de carbono e de átomos do hidrogénio, designadas por ácidos gordos.

O biodiesel assume-se deste modo como um (bio) combustível e como tal, tem a propriedade de, ao reagir com um outro elemento, o oxidante (o oxigénio), desencadear uma reação exotérmica.

Quimicamente é uma mistura de vários ésteres de ácidos gordos, cuja proporção depende do óleo utilizado como matéria-prima. Apesar de haver algumas diferenças a nível qualitativo e quantitativo na amálgama de ésteres presentes nos vários tipos de biodiesel, que variam em função do tipo de óleo que lhe deu origem, as características

físicas e químicas do biodiesel são, geralmente, bastante similares entre si, independentemente da natureza da matéria-prima e do agente de transesterificação^[34].

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do gasóleo. Esta semelhança permite utilizar o biodiesel como um combustível alternativo nos veículos com motor a diesel, quer puro, quer em mistura com o gasóleo^[3].

Como combustível, o biodiesel destina-se a ser queimado em motores diesel e como tal deverá ter certas características e especificações (que constam na norma EN 14214), pois caso contrário poderá comprometer o bom funcionamento do motor^[34].

A maioria das problemáticas que surgem da utilização intensiva e continuada de biodiesel nestes motores, quando o biodiesel não é de qualidade suficiente, derivam de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, muitas vezes formados pela oxidação que responsáveis pelo ataque de peças do motor, reduzindo o seu tempo de funcionamento^[1].

Deste modo, a qualidade do biodiesel é fundamental, definindo o modo de funcionamento e o tempo de funcionamento útil de um motor, sendo imprescindível assegurar um produto de boa qualidade^[34].

Na Europa a qualidade do biodiesel é regulamentada através da norma europeia EN 14214.

A norma impõe limites para diversos parâmetros físicos e químicos e define quais as normas de ensaio a serem utilizadas para a avaliação destes parâmetros, assim sendo, um biodiesel, para ser aceite e comercializado no espaço da UE, deverá cumprir todas as especificações impostas pela Norma 14214^[3].

Os Estados Unidos regem-se pelas Normas ASTM D-6751 no que toca aos parâmetros de qualidade do biodiesel^[29].

Para além do biodiesel ser um combustível para transporte, usado puro ou em mistura com o diesel mineral, pode igualmente ser usado como combustível para aquecimento^[41].

Verifica-se macroscopicamente que o biodiesel apresenta uma cor e um odor que dependente da matéria-prima escolhida para a sua produção. Em geral, o produto é amarelo podendo ser muito claro ou mesmo alaranjado. O odor é parecido com o odor da matéria-prima usada para a sua produção^[30].

Tabela I - Parâmetros de conformidade do biodiesel de acordo com a norma EN 14214:2009

Propriedade	Unidades	Mínimo	Máximo
Teor em ésteres	% (m/m)	96,5	-
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00
Ponto de inflamação	°C	101	-
Teor em enxofre	mg/kg	-	10,0
Resíduo carbonoso (nos 10% do resíduo de destilação)	% (m/m)	-	0,3
Índice de cetano	-	51,0	-
Teor em cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02
Teor em água	mg/kg	-	500
Contaminação total	mg/kg	-	24
Estabilidade à oxidação, 110°C	horas	6,0	-
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50
Índice de iodo	g I ₂ /100g	-	120
Éster Metílico do ácido linolénico	% (m/m)	-	12
Ésteres metílicos polinsaturados (≥4 duplas ligações)	% (m/m)	-	1
Teor em metanol	% (m/m)	-	0,20
Teor em monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80
Teor em diglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Teor em triglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25
Metais alcalinos	mg/kg	-	5,0
Teor em fósforo	mg/kg	-	4,0

È de ressaltar que o biodiesel, quando adicionado de forma pura, é designado pela sigla B100, pelo que, consoante a percentagem em que é usado e misturado no gasóleo, toma a designação “BX”, em que “X” corresponde à percentagem de biodiesel na mistura.

Comparando as características do biodiesel e do gasóleo, verifica-se que, em geral, parâmetros como a viscosidade, o índice de cetano e o ponto de solidificação do biodiesel apresentam valores mais elevados do que os do gasóleo.

Embora determinadas propriedades de um biodiesel estejam intimamente relacionadas com a matéria-prima que lhe deu origem, pode-se dizer que, de um modo geral, o B100 não aditivado só deverá ser usado em climas em que as temperaturas mínimas expectáveis não sejam inferiores a 0 °C, enquanto o B20 poderá ser usado em climas em que as temperaturas mínimas expectáveis não sejam inferiores a -15 °C [3,29].

2.1.1. Vantagens e Desvantagens decorrentes do uso de Biodiesel

O biodiesel, como qualquer outro produto, apresenta aspetos positivos e negativos. Contudo, considera-se que as vantagens decorrentes do seu uso são significativamente superiores e como tal apresenta-se como um combustível de futuro e “amigo do ambiente”. Trata-se de um combustível renovável e as suas vantagens podem dividir-se, basicamente, em quatro vertentes: a vertente ambiental, a técnica, a social e económico-política.^[34]

Do ponto de vista ambiental, as vantagens da utilização do biodiesel são muito significativas. A sua reduzida toxicidade, o facto de ser renovável e biodegradável, não conter enxofre, e não aumentar a emissão de gases causadores do efeito de estufa, são muito bem acolhidos pela sociedade.^[42]

A nível técnico, o biodiesel tem uma combustão mais completa que o diesel e apresenta uma maior lubricidade, o que favorece o funcionamento do motor. Acresce-se o facto de o biodiesel apresentar um maior ponto de inflamação, o que diminui o risco de explosão associado ao transporte e armazenamento do combustível^[34].

A vantagem da utilização de biodiesel faz-se sentir também, face à utilização de óleos e gorduras, visto que no processo de produção o glicerol é removido, evitando a formação de acroleína, caracteristicamente tóxica. Estas razões, associadas à facilidade e rapidez do processo de transesterificação, são responsáveis pela popularidade crescente do biodiesel^[1, 9, 21, 43]

A nível social, permite a criação de mais emprego nos sectores de investigação, técnico/produção, agrícola e logístico, associados, gerando igualmente mais riqueza e maior dinamização e descentralização de pólos de produção e desenvolvimento^[34]. Por outro lado reduz a emissão de poluentes melhorando a qualidade de vida.^[30]

A nível político, permite uma maior independência energética do exterior, estando igualmente associado às vantagens económicas daí decorrentes, uma vez que permite uma maior manutenção/retenção de receitas, diminuindo ainda encargos ambientais decorrentes da eliminação/tratamento de resíduos e das emissões poluentes^[34], ou seja com produção e utilização de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, é permitido ao país desenvolver uma nova atividade económica auto-suficiente (diminuindo a dependência dos constrangimentos internacionais ligados ao petróleo).^[30]

Por outro lado com a diminuição da poluição (hídrica, atmosférica e dos solos) são também evitados gastos dos governos e dos cidadãos no combate às consequências da poluição nomeadamente no sector da saúde pelo que se verifica uma consequentemente redução do pagamento de taxas de emissão de CO².

Todavia, há aspetos menos favoráveis que são apontados ao biodiesel. Consoante se trate de um metil-éster ou etil-éster, o balanço de emissões é diferente, uma vez que se pode considerar o etil-éster, na sua combustão, como sendo de emissão zero de CO², por recorrer a um álcool biológico, ao contrário do biodiesel que utiliza metanol, um álcool que deriva do petróleo. Mesmo mesmo assim, o biodiesel independentemente da matéria-prima e do agente de transesterificação é menos poluente. Em termos de emissões, o biodiesel apresenta um valor superior, relativamente ao diesel, em relação aos óxidos azotados, cetonas e aldeídos^[1, 34, 44]

Uma outra questão negativa associada á produção de biodiesel é de alguma forma, promover a desmatção, para a criação de novos campos de cultivo de oleaginosas, podendo conduzir a um défice de culturas alimentares ao fazer um desvio de matéria

para o sector energético, conduzindo igualmente a uma subida dos preços no sector alimentar. Nesta vertente, o uso de óleos alimentares residuais, embora com um peso simbólico, pode e deve ser tomado em conta.^[3, 44]

Um outro problema associado ao biodiesel prende-se com a qualidade do mesmo, pois caso não esteja dentro das normas de qualidade poderá, inclusivamente, prejudicar o motor, componentes plásticos e a pintura, devido, nomeadamente, à ação dos ácidos gordos livres.

Acresce-se o facto que devido ao seu ligeiro menor poder calorífico, em relação ao diesel convencional, o consumo é maior, sensivelmente 12% superior, havendo igualmente uma diminuição da potência do motor, na ordem dos 4 %.^[21, 34]

Tabela II - Principais vantagens e desvantagens da utilização de biodiesel^[1, 45]

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> - Pode ser utilizado diretamente em motores diesel de injeção direta, sem necessidade de adaptação do motor; - O desempenho dos motores não regista diferenças significativas na utilização de biodiesel em relação ao diesel fóssil; - O biodiesel é mais seguro do que os combustíveis fósseis como o diesel ou o gás natural; - Contribui para a diminuição das emissões de gases com efeito de estufa; - Os gases provenientes da combustão não contêm SO_x, principais causadores das chuvas ácidas; - Redução na emissão de hidrocarbonetos aromáticos policíclicos (alguns destes compostos são cancerígenos); 	<ul style="list-style-type: none"> - Custos elevados de produção do biodiesel tornam-no pouco competitivo a menos que existam incentivos fiscais; - Abaixo dos 0°C podem existir problemas de passagem do biodiesel do depósito para o motor; - Pode causar a dissolução da pintura sendo necessário utilizar tintas resistentes; - Provoca a corrosão de componentes de borracha; - Pode também dissolver ou plastificar o asfalto; - Aumento nas emissões de aldeídos e de NO_x

2.1.3. Processos de Produção de Biodiesel

No presente trabalho apenas serão descritas algumas das metodologias de produção de biodiesel de 1ª geração. Define-se biodiesel de 1ª geração, como o primeiro tipo de biodiesel a ser produzido, envolvendo reações de transesterificação para a sua síntese. O designado biodiesel de 2ª geração é um biocombustível mais avançado, igualmente promissor, que resulta de reações de hidrogenação de óleos^[34].

A compreensão do processo de produção é fundamental para o controlo da qualidade, uma vez que permite a compreensão da origem de alguns dos contaminantes do produto final. Posteriormente cabe ao técnico de produção implementar medidas preventivas ou corretivas para que o produto final cumpra todas as especificações^[10].

Em termos químicos, o biodiesel é composto por ésteres metílicos ou etílicos, conforme o álcool usado (metanol ou etanol, respetivamente) durante a reação de transesterificação^[34]. Existem vários mecanismos de produção de biodiesel. Estes processos consistem na redução do tamanho das moléculas de óleo (moléculas de triglicerídeos) em moléculas de metil ou etil ésteres.

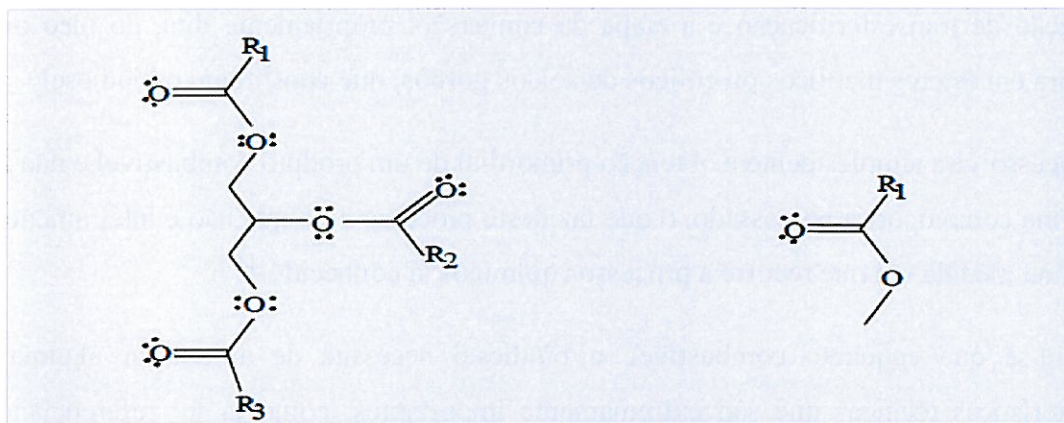


Figura VI - Molécula de óleo (triglicerídeos) à esquerda e molécula de Biodiesel (metil éster) à direita.^[10]

Fonte: Adaptado de Verga Rei, 2007

Para um melhor entendimento do processo de produção de biodiesel é conveniente elucidar sobre os processos de esterificação e a transesterificação.

Aquando da reação de **esterificação** os álcoois reagem com os ácidos orgânicos e inorgânicos formando derivados, designados vulgarmente por ésteres. Esta é uma reação lenta, mas cuja cinética pode ser acelerada pela presença de iões H^+ que exercem uma ação catalítica. Por outro lado, é uma reação reversível e, portanto, limitada pela reação inversa, que se denomina de hidrólise.

A reação de **transesterificação** consiste em fazer reagir os triglicéridos, na presença de um catalisador, com um monoálcool que irá substituir o glicerol, formando-se então três moléculas de éster a partir de cada molécula de triglicérido.

Na verdade as reações de transesterificação são reações de esterificação que consistem na conversão de um éster de ácido gordo noutra éster do mesmo ácido. Salienta-se que em termos estritamente estequiométricos são apenas necessárias 3 moles de álcool por cada mole de óleo para originar 3 moles de ésteres de ácidos gordos e 1 mole de glicerol. No entanto, na prática, utiliza-se um excesso de álcool de forma a deslocar o equilíbrio químico no sentido da síntese dos ésteres^[31, 34]. De um modo geral a razão molar álcool: óleo, em catálise alcalina, a via mais comumente aplicada, é de 6:1.

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

O processo visa simplesmente a obtenção primordial de um produto combustível e não a glicerina como ocorria no passado, o que faz deste processo algo que não é inteiramente novo, na medida em que recorre a processos químicos já conhecidos^[34].

Denote-se que enquanto combustível, o biodiesel necessita de apresentar algumas características técnicas que são extremamente importantes, como já foi referenciado anteriormente: a reação de transesterificação deve ser completa, implicando uma total ausência de ácidos gordos livres remanescentes, e o biocombustível deve ser de elevada pureza, sempre que possível sem traços de glicerina, água, catalisador e álcool. No caso do glicerol, este é um subproduto da reação, enquanto a água é o resultado de uma secagem incompleta, sendo a presença de catalisador e álcool indicativos de um excesso destes elementos e/ou uma reação incompleta^[1, 34, 46].

Os álcoois mais adequados para a transesterificação são os de cadeia curta, tal como o metanol, o etanol, o propanol, o butanol e o álcool amílico. Porém o metanol e o etanol são os mais amplamente utilizados, sendo que o metanol é o mais vulgarmente utilizado por razões económicas e inerentes ao processo.

De facto, o metanol é geralmente mais barato que o etanol e é “isento” de água, possuindo igualmente uma cadeia mais curta e uma maior polaridade. As suas características anídras reduzem a possibilidade de reações de hidrólise, contrárias à transesterificação. As suas reduzidas dimensões favorecem uma mais rápida e melhor reação com os triglicéridos, enquanto a elevada polaridade facilita a posterior separação entre os ésteres e a glicerina ^[1, 33-34].

O metanol obtém-se, de um modo geral, a partir de fontes não renováveis, mais concretamente do petróleo e gás natural, devendo todavia frisar-se que pode ser obtido recorrendo a biomassa, por destilação, não sendo contudo um processo muito usual ^[34, 47].

Existem diversas metodologias de produção de biodiesel, desde as mais comuns usando a via química alcalina e/ou ácida, até às mais recentes, usando biocatalizadores enzimáticos ou condições supercríticas ^[1, 26, 34].

Nas secções seguintes será elaborada uma breve descrição das mesmas.

2.1.3.1 Transesterificação por catálise alcalina.

Este tipo de transesterificação utiliza bases como catalisadores, sendo usual a utilização de hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio bem como carbonatos, como o de sódio e de potássio ^[1, 34, 48-49].

Como alternativa surgem também os alcóxidos como o metóxido e o etóxido de sódio, o propóxido de sódio e o butóxido de sódio, entre outros, sabendo-se que os mesmos resultam da dissolução de bases em soluções alcoólicas, formando-se o referido alcóxido e água ^[50]. Os alcóxidos, nomeadamente o metóxido de sódio, são os catalisadores mais ativos, traduzindo-se em rendimentos bastante elevados num reduzido tempo de reação, pouco mais de 30 minutos.

No entanto, estes catalisadores são desativados pela água, pelo que necessitam que os teores de água no álcool e no óleo sejam muito baixos^[34].

A utilização dos hidróxidos de sódio e potássio como catalisadores, é uma boa alternativa aos alcóxidos, ainda que sejam menos ativos e apresentem o inconveniente de produzirem água na sua reação com o álcool, o que leva à ocorrência da hidrólise de alguns ésteres, com posterior saponificação dos ácidos gordos livres. Todavia, é possível alcançar as mesmas conversões, necessitando-se apenas de aumentar a quantidade de catalisador utilizado, além de ter de se utilizar matéria-prima o mais anidra possível^[1, 34].

A transesterificação alcalina, usando hidróxidos ou alcoóxidos, é aquela que mais usualmente utilizada na produção de biodiesel, uma vez que é, aproximadamente, 4000 vezes mais rápida do que a ácida, usando a mesma quantidade de catalisador^[51].

O valor máximo considerado como aceitável de ácidos gordos livres para uma catálise estritamente básica é de 3% m/m. Com percentagens mais elevadas iriam ocorrer muitas reações de saponificação, diminuindo a eficiência da conversão podendo mesmo comprometer o processo de produção.

De todos estes catalisadores alcalinos, aquele que é mais usualmente utilizado é o hidróxido de sódio, somando-se às suas vantagens técnicas/logísticas o seu reduzido preço enquanto catalisador. Geralmente, as bases utilizadas, sobretudo o hidróxido de sódio, são empregues numa razão compreendida entre os 0,5 a 1% (m/m) em relação à massa de óleo.^[22]

De uma forma mais sucinta e assumindo que são utilizados os catalisadores mais comuns, verifica-se que a transesterificação por catálise básica é o mecanismo mais utilizado para a produção de biodiesel, apresentando taxas de conversão bastante elevadas (98%)^[10].

A transesterificação por catálise básica ocorre em dois passos. Inicialmente dá-se a formação de metóxido de sódio através da reação de um álcool (metanol ou etanol) com uma base forte (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio).

As condições reacionais mais comuns são uma temperatura reacional de 60° C e uma pressão de 1 atm durante cerca de 30 minutos. Uma boa formação de metóxido de sódio é fundamental, na medida em que reduz significativamente a formação de sabão^[10].

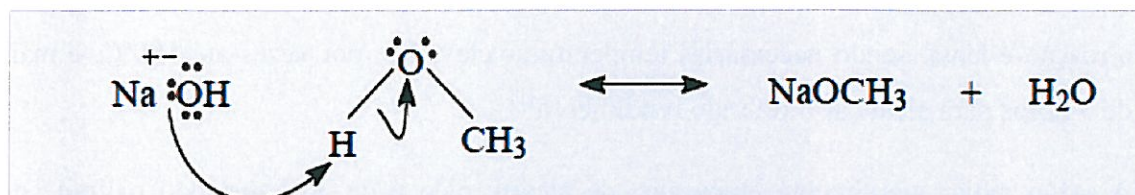


Figura VII - Reação de formação de metóxido de sódio.^[10]

Fonte: Adaptado de Verga Rei, 2007

No segundo passo ocorre a transesterificação propriamente dita, onde o metóxido de sódio reage com os triglicerídeos. As condições mais propícias para esta reação são uma temperatura entre os 80-90°C e uma pressão de 1,5 atm.

Como produtos da reação resultam o biodiesel e a glicerina, que irão formar duas fases distintas. A glicerina mais densa arrasta consigo a maioria das impurezas existentes, tal como os sais, o sabão, assim como o metanol e metóxido de sódio que não reagiu. Na fase de biodiesel ficarão as moléculas de triglicerídeos não convertidas (2% triglicerídeos) ou semi convertidas tais como os monoglicerídeos e diglicerídeos, bem como a água e as impurezas anteriores mas em muito menor quantidade^[10, 52].

Ainda que a transesterificação por catálise básica seja a mais recorrente no processo de produção de biodiesel, esta também apresenta alguns inconvenientes. Os principais inconvenientes centram-se no facto de a reação ser fortemente endoenergética, aliada à grande interferência/sensibilidade com a água e ácidos gordos presentes, que promove reações de saponificação.^[34, 52]

2.1.3.2 Transesterificação por catálise ácida.

A transesterificação ácida, utiliza ácidos como catalisadores da reação. Sendo os mais usados são o ácido sulfúrico, o ácido clorídrico e ácido trifluoroacético^[50, 53]

O rendimento obtido nestes processos é muito elevado (podendo alcançar os 99%), mas a reação é lenta, sendo necessárias temperaturas elevadas, por vezes até 100°C, e mais de 3 horas para alcançar o referido rendimento^[1].

A razão molar, geralmente empregue, de álcool: óleo é de 30:1, estando o limite de temperaturas entre os 55 e os 80 °C. A fração de catalisador na mistura, geralmente, está compreendida entre os 0,5 a 1 % (m/m)^[54].

Outro aspeto relevante é que a catálise ácida pode utilizar como matéria- prima de produção, óleos crus, reagindo diretamente com o álcool acidificado, em vez de óleo refinado, como na catálise básica. Este processo permite que a extração e a transesterificação ocorram no mesmo processo, desempenhando o álcool, dois papéis: o de solvente extrator e de reagente da esterificação^[55].

Em termos práticos, constata-se que na transesterificação por catálise ácida, é adicionado em simultâneo a fonte de triglicéridos, o catalisador ácido e o álcool. As condições mais propícias para a reação ocorrer é à pressão atmosférica e a uma temperatura de 60°C. A adição de ácido ao metanol não é necessária já que o metanol não reage com o ácido, daí ser adicionado tudo em simultâneo^[10, 53].

A principal vantagem da transesterificação em meio ácido é evitar a formação de sabão. Este método apresenta excelentes resultados para óleos que contenham grandes quantidades de ácidos gordos livres, já que os mesmos também são convertidos em biodiesel, no entanto, a sua lentidão em comparação com a transesterificação básica (aproximadamente seis vezes mais lento), torna-o num método muito menos utilizado^[34, 50].

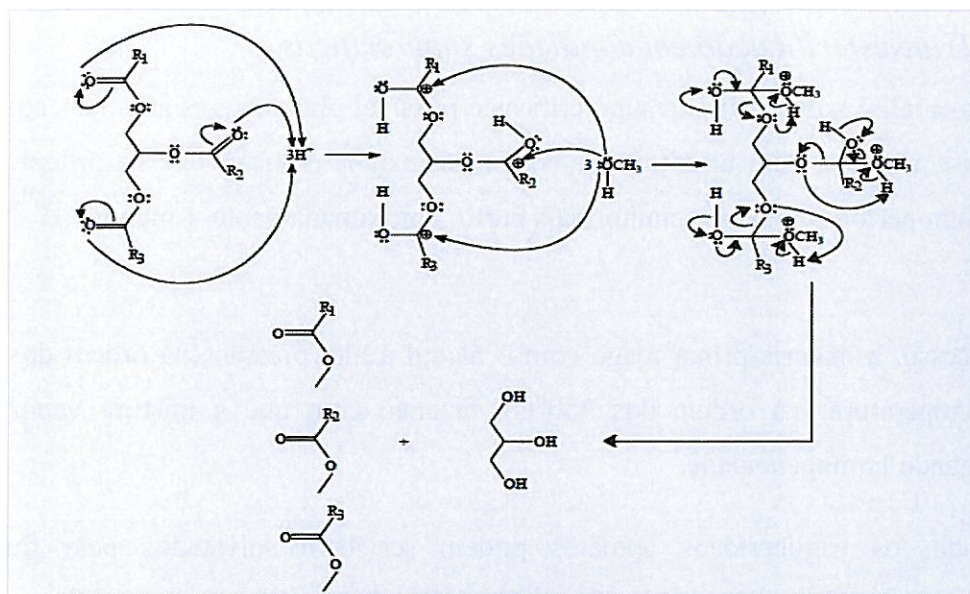


Figura VIII - Mecanismo reacional da transesterificação por catálise ácida^[10].

Fonte: Adaptado de Verga Rei,2007

2.1.3.3. Transesterificação em condições supercríticas

Através da catálise sob condições supercríticas é possível obter ésteres idênticos aos de uma catálise alcalina, com uma taxa de conversão maior, praticamente na ordem dos 100%, e num período de tempo muito mais curto, aproximadamente 4 minutos [34, 52, 54, 56].

Neste processo, a matéria-prima reage com o álcool a alta pressão (na ordem dos 45 MPa) e temperatura (na ordem dos 350°C), fazendo com que a mistura vaporize, proporcionando homogeneidade.

Deste modo, os triglicerídeos apolares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, formando um sistema unifásico álcool/óleo^[57].

A não utilização de catalisadores químicos, torna mais fácil a separação dos produtos em relação à catálise química, além de ser aparentemente indiferente ao teor de água e ácidos gordos presentes.

Porém, apresenta algumas desvantagens devido às altas temperaturas e pressões requeridas, além de grandes quantidades de metanol, rondando uma razão molar álcool:óleo de 42:1. Deste modo, atualmente, ainda é apenas uma tecnologia em estudo, não apresentando competitividade económica [34, 54].

2.1.3.4. Transesterificação enzimática

A transesterificação enzimática utiliza enzimas como catalisadores da reação.

Enzimas, são compostos orgânicos, geralmente de natureza proteica, naturalmente sintetizados por seres vivos, altamente versáteis na catálise de vários tipos de reações, que ocorrem, normalmente, sob condições suaves, à temperatura ambiente e a pH próximo da neutralidade.

Cada enzima catalisa, geralmente, uma única reação química ou um conjunto muito restrito de reações intimamente relacionadas, pelo que a formação de produtos secundários residuais não é muito comum.^[58-59] A especificidade para com o substrato é muita elevada, sendo por vezes absoluta.^[34, 56]

Todavia a atividade enzimática é, geralmente, muito sensível às condições reacionais, podendo conduzir à sua inativação.

Fatores como a temperatura e o pH são extremamente relevantes, havendo deste modo valores ótimos e limites de tolerância, que influenciam a sua atividade. Alterações significativas de temperatura e/ou pH podem conduzir à inativação por alteração da conformação enzimática (desnaturação), que como proteína é sensível a estes fatores.^[34, 60-62]

Tal como ocorre para a maioria das reações químicas, a velocidade das reações com enzimas aumenta, com a temperatura, dentro de um certo limite na qual elas são estáveis e mantêm a sua atividade. A concentração de substrato é de igual forma um fator importante a ter em conta nas reações enzimáticas, pois com um aumento dessa mesma concentração a velocidade reacional aumenta até se atingir um máximo devido à saturação, mantendo-se, a partir de então, estável^[34].

Embora existam várias classes de enzimas (oxirredutases, tranferases, liases, isomerases, ligases e hidrólases), face à natureza deste trabalho, um grupo enzimático dentro das hidrolases merece uma especial atenção, as lipases, que são enzimas hidrolíticas responsáveis pela hidrólise dos grupos ésteres^[34, 63].

Além das hidrólises, as lipases podem também exercer actividade catalítica de interesterificação, esterificação, transesterificação, acidólise e glicerólise^[63]. Estas enzimas apresentam uma elevada especificidade pelo substrato, que supera, inclusivamente, a especificidade de todas as outras enzimas conhecidas^[55, 58].

Face às suas propriedades, as lípases têm sido estudadas com interesse na transesterificação de óleos.

Existe uma vasta panóplia de lipases que podem ser utilizadas. A esmagadora maioria é de origem microbiológica (na sua maioria fungos). Entre as estirpes mais usadas citam-se a *Mucor miehei*, *Candida antarctica*, *Pseudomonas cepacia*, *Thermomyces lanuginosus*, *Geotrichum* sp, *Rhizopus* sp, *Aspergillus* sp, entre outros^[54].

As enzimas podem ser utilizadas quer na forma aquosa (solúvel) ou não aquosa (imobilizada), podendo-se adicionar opcionalmente solventes na reação de

transesterificação. A função dos solventes é emulsionar as gorduras, transformando o sistema de duas fases num de fase única, o que facilita a ação catalítica^[50, 58].

As lipases são ativas numa ampla faixa de valores de pH, apresentando, contudo, os melhores valores de atividade na gama de pH 5 a 9, com um máximo, frequentemente, situado entre os 6 e 8. Em relação às temperaturas, estas também têm uma significativa amplitude, mas a maioria apresenta como melhores valores, temperaturas entre os 30 e os 40°C^[55, 58].

A ação enzimática promove a hidrólise dos triglicéridos em glicéridos parciais e ácidos gordos livres, ocorrendo depois a formação dos ésteres com o álcool e os ácidos gordos livres.^[60]

Deste modo, diferentemente da catálise alcalina, os ácidos gordos livres dos óleos podem ser convertidos em ésteres na catálise enzimática.

Apresenta ainda como vantagens, em relação à transesterificação alcalina, o facto de decorrer a menores temperaturas, na sua maioria entre os 30° e os 40 °C , não produzir produtos saponificados, a água não interferir prejudicialmente no processo e apresentar um rendimento aceitável.

Por outro lado, apresenta como principais aspetos negativos o fato de requerer um elevado tempo de reação, apresentar um rendimento inferior e o custo das enzimas ser elevado, só tornando viável o processo se houver uma recuperação das mesmas, caso contrário todo o processo fica comprometido^[54-55].

Convém mencionar, todavia, que muitas vezes as enzimas apresentam uma elevada instabilidade em solução, o que representa um obstáculo à recuperação do biocatalisador após a sua utilização^[55].

Para permitir uma mais fácil recuperação e estabilidade do catalisador enzimático é necessário imobilizá-lo, porque só deste modo é possível a sua recuperação eficaz e a sua reutilização.

A imobilização de enzimas consiste no confinamento das mesmas num determinado material, existindo vários métodos de imobilização, entre os quais o mais usual é a vertente da imobilização física, na qual a lipase fica retida ou microencapsulada no

interior de um gel insolúvel, de fibras porosas ou materiais adsorventes ^[63]. O suporte físico de imobilização aumenta a estabilidade da enzima e facilita a sua utilização por longos períodos sem renovação do biocatalisador.

Outra técnica consiste na imobilização não da enzima em si (extracelular), mas sim nas células suas produtoras, geralmente usando como suporte partículas porosas, as BSP (Biomass Support Particles).

A escolha do suporte é dependente de diversas características que são importantes nas suas aplicações industriais. Entre esses fatores está a resistência microbológica, estabilidade térmica, durabilidade química e funcional, carácter hidrofóbico/hidrofílico, facilidade de regeneração, capacidade de carga e o baixo custo. Geralmente são usadas como matrizes de imobilização vidros porosos e seus derivados, matrizes de diatomáceas, carvão ativado, celulose, silicatos, polietileno e derivados, agarose, alginato, agar, etc. ^[34, 61-63].

2.2. Materiais e Métodos

2.2.1. Materiais

2.2.1.1. *Matérias-Primas*

As matérias-primas usadas para a síntese de biodiesel na Unidade de Produção de Biodiesel da empresa Ecoparque Braval – Valorização de Resíduos Sólidos S.A. foram óleos vegetais alimentares usados (OAU), provenientes de casas particulares, estabelecimentos de restauração, de cantinas de instituições públicas e/ou privadas e de pontos de recolha comuns de óleos alimentares usados dispersos pelo Município de Braga.

A recolha da matéria- prima é da inteira responsabilidade da empresa Ecoparque Braval – Valorização de Resíduos Sólidos S.A. após marcação prévia através do número verde existente para o efeito da recolha do óleo alimentar usados.

O presente trabalho, reflete a análise de parte da produção diária ocorrida entre Julho de 2011 a Abril de 2012, totalizando 78 amostras de biodiesel.

2.2.1.2. *Reagentes e Catalisadores de Produção*

Considerando a síntese de biodiesel por transesterificação alcalina, foram utilizados na unidade de produção de biodiesel da empresa Ecoparque Braval – Valorização de Tratamento de Resíduos Sólidos S.A, Metanol a 99,9%, Hidróxido de Sódio Sólido a 99,9%, Azoto engarrafado 300/600 L 6:8 bar, Ar Comprimido, Eco2purTM como filtro médio de purificação de biodiesel da *Filtertechnik*, e Dissolvente/ Desengordorante PDE 026, da *Podriquem* para lavagem da unidade de produção e dos seus equipamentos.

2.2.1.3 Equipamentos

Nos múltiplos ensaios desenvolvidos ao longo deste trabalho vários foram os equipamentos necessários para a produção de biodiesel.

Encontram-se apresentados no quadro seguinte os equipamentos mais relevantes para a execução das metodologias descritas na secção seguinte.

Tabela III - Principais equipamentos utilizados na produção de biodiesel e glicerol.

Nome	Função	Características
Tanque de Armazenamento de óleos alimentares usados (OAU)	Armazenagem dos OAU pré-filtrados	Volume útil: 16,5 m ³
Bomba de alimentação de OAU para o reator de neutralização e aquecimento	Direciona e puxa os OAU para o interior do reator de neutralização e aquecimento por processo automatizado.	Fabricante: SAWA
Reator de Neutralização e Aquecimento	Neutralizar ácidos gordos livres por reação alcalina e/ ou aquecimento dos óleos alimentares usados (OAU).	Fabricante: Bioking Volume: 1400L
Depósito de Armazenagem de Metanol	Armazena o metanol para ser utilizado no reator de preparação de metóxido	Tipo: Bacia de retenção em betão com suporte para depósito de cerca de 6 cubas de metanol (1000 L cada).
Bomba de Alimentação de Metanol para o reator de preparação de metóxido	Alimenta o metanol do seu depósito de armazenagem para o interior do reator de preparação de metóxido. Efetua a mistura durante a reação.	Fabricante: Kalteren/ Blagdon Pumps Elementos: ATEX Tipo: Duplo Diafragma
Reator de Preparação de Metóxido	Prepara a mistura catalítica de metóxido de sódio (metanol + hidróxido de sódio).	Fabricante: Bioking Volume: 300L
Tanque pulmão de armazenagem de metóxido de sódio	Armazenar metóxido de sódio para utilizar no reator de transesterificação	Fabricante: Bioking Volume: 1400L
Reator de Transesterificação	Transesterificação dos OAU em biodisel.	Fabricante: Bioking Volume: 1400 L
Sistema de Aquecimento	Eleva e mantém a temperatura dos fluidos dentro do reator de transesterificação	Fabricante: ExHeat England Elementos: ATEX
Bomba de Alimentação de OAU e metóxido ao reator de transesterificação	Alimenta os óleos neutralizados e/ou aquecidos para o reator de transesterificação. Alimenta o metóxido de sódio	Fabricante: AxFlow

	do tanque de armazenamento deste para o reator de transesterificação. Efetua a mistura durante a reação.	
Condensador de Metanol	Condensa os vapores de metanol formados no reator de formação de metóxido.	Tipo: Shell & Tube
Condensador de Metanol	Condensa os vapores de metanol formados no reator de transesterificação.	Tipo: Shell & Tube
Unidade de Lavagem e Polimento de Biodiesel	Unidade de filtração de biodiesel constituída por duas torres de tratamento com Eco2pur que filtram as impurezas e retêm partículas em suspensão. Unidade de Polimento, constituída por 4 filtros WVO que promovem a diminuição do pH do biodiesel e diminuem o seu teor de água.	Fabricante: Filtertechnik Volume (por torre): 15L
Tanque de armazenamento de biodiesel	Armazenagem de biodiesel.	Volume Útil: 16,5 m ³

2.3. Metodologias

2.3.1. Processo de Produção de Biodiesel na Empresa Ecoparque Braval

No Ecoparque Braval a produção de biodiesel procede-se através do comprovado processo de transesterificação de triglicéridos presentes nos óleos alimentares usados num ambiente alcalino.

A tecnologia do processo oferece um elevado rendimento reacional e proporciona ainda proteção ambiental.

As unidades processuais que constituem o sistema de produção são unidades modulares semi- automáticas de alta tecnologia.

As principais etapas do processo de produção encontram-se evidenciadas na figura seguinte.

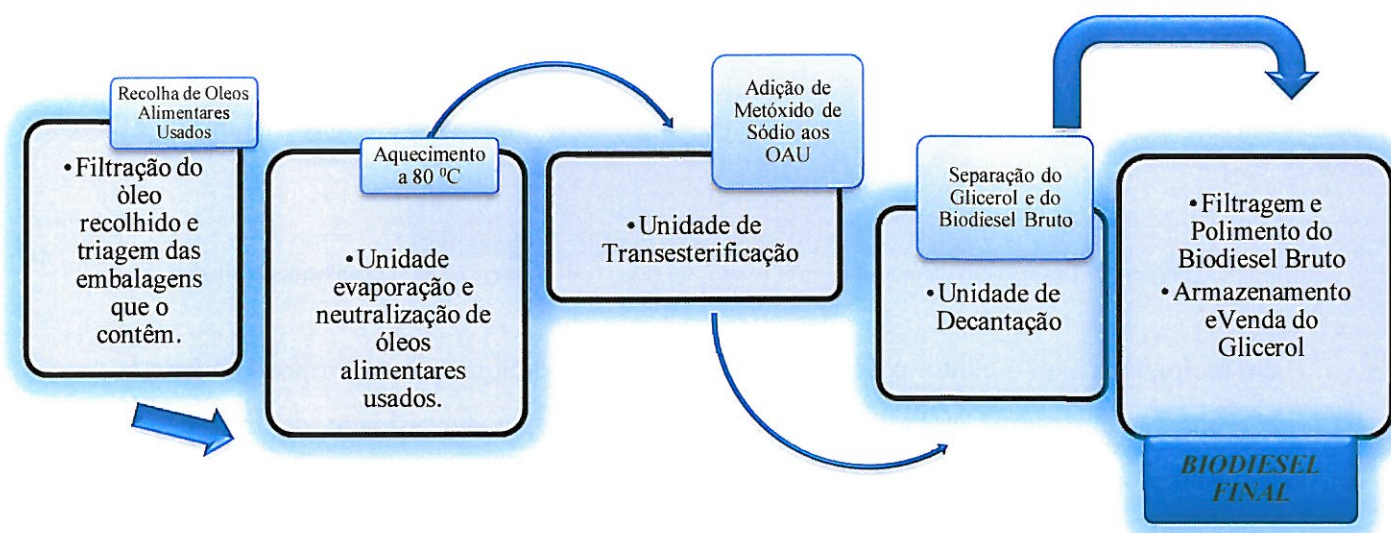


Figura IX - Representação esquemática da unidade de processamento de biodiesel a partir de óleos alimentares usados na empresa Ecoparque Braval.

Antes do processo de produção propriamente dito, tomar início, ocorre a recolha de OAU provenientes de casas particulares, estabelecimentos, pontos de recolha comuns e instituições de alguns conselhos do distrito de Braga.

Após os OAU's darem entrada na unidade de produção de biodiesel, a matéria- prima começa por ser despejada dos oleões (recipientes fornecidos pelo Ecoparque Braval) para o suporte de despejo.

O suporte de despejo, sendo um recipiente com capacidade para cerca de 2000 L de óleo e tendo uma rede metálica de 100 microns que encaixa no seu topo, permite com que o óleo seja pré-filtrado enquanto ocorre o seu despejo. Na rede ficam retidas matérias e partículas de maior dimensão, como banhas e outros resíduos que sejam prejudiciais ao processo de produção.

Parte dos OAU's que chegam ao Ecoparque Braval, vêm devidamente acondicionados



Figura X - Despejo dos óleos alimentares usados no suporte de despejo e sua subsequente filtração.

em recipientes para o efeito, porém outra parte vem acondicionada em garrações de água comuns ou em outras embalagens. Surge, deste modo, a necessidade de triar esse material e sempre que possível, envia-lo para a estação de triagem para se proceder à valorização desses resíduos.

Após o despejo dos óleos e subsequente pré-filtração, os OAU são encaminhados para um dos dois tanques de armazenamento de óleo, através de uma bomba de ar comprimido. No encaminhamento da matéria- prima de produção, ocorre uma segunda filtração dos OAU's através da sua passagem para um filtro de copo com uma malha de filtração de 100 microns.



Figura XI - Filtro de copo de 100 microns responsável pela segunda filtração do óleo (seta vermelha), e tanques de armazenamento de óleos alimentares usados (setas laranja) e bomba de ar comprimido (seta verde).

Do sistema de armazenagem de OAU, os óleos são enviados para processamento através da bomba de alimentação de óleos, seguindo estes para o reator de evaporação e neutralização de OAU's. A unidade de evaporação e neutralização efetua o refinamento dos óleos removendo-lhes, o excesso de água que os óleos possam ter, os fosfolípidos, ácidos gordos livres e impurezas provenientes dos óleos não refinados e usados.

No reator de neutralização e evaporação, ocorre a neutralização dos ácidos gordos livres por reação alcalina com uma solução de hidróxido de sódio a 25% e/ou um aquecimento dos OAU's até à temperatura de 80 °C, promovendo deste modo a evaporação de alguma água que estes possam ter.

A mistura da reação de neutralização é garantida pelo funcionamento da mesma bomba que serviu para o abastecimento de óleo ao reator de neutralização. Esta etapa tem a durabilidade de 60 minutos, tendo em consideração, o tempo de enchimento do tanque, tempo de aquecimento do óleo e a sua neutralização.

Após a neutralização e evaporação estarem concluídas, o reator de e neutralização automaticamente efetua a descarga do óleo no decantador existente para o efeito.



Figura XII - Reator de inox de neutralização e evaporação e decantador para despejo de óleos alimentares usados já neutralizados.

Aquando do tempo de espera da reação de neutralização e evaporação, procede-se à produção de metóxido de sódio. A produção de metóxido de sódio é executada em duas etapas.

Na primeira etapa de produção, o técnico consoante o índice de acidez do óleo determina a quantidade de hidróxido de sódio sólido a 99,9% que deve adicionar ao reator de produção de metóxido. Considerando-se a natureza dos OAU's toda similar, procede-se à adição de 5,700 Kg de NaOH para produção de 1000 L de biodiesel (1 *batch*).

Posteriormente através da ativação da bomba de alimentação de metanol, este é encaminhado do seu local de armazenagem para o reator de preparação de metóxido. A ativação desta bomba permite a mistura do hidróxido de sódio com o metanol produzindo-se deste modo metóxido de sódio. Esta é uma etapa que tem a duração de cerca de 30 minutos, considerando a adição de 230 L de metanol ao reator de preparação de metóxido e a mistura deste com o hidróxido de sódio previamente adicionado. Após a reação de preparação de metóxido de sódio estar completa, a solução de é armazenada no tanque pulmão existente para o efeito.

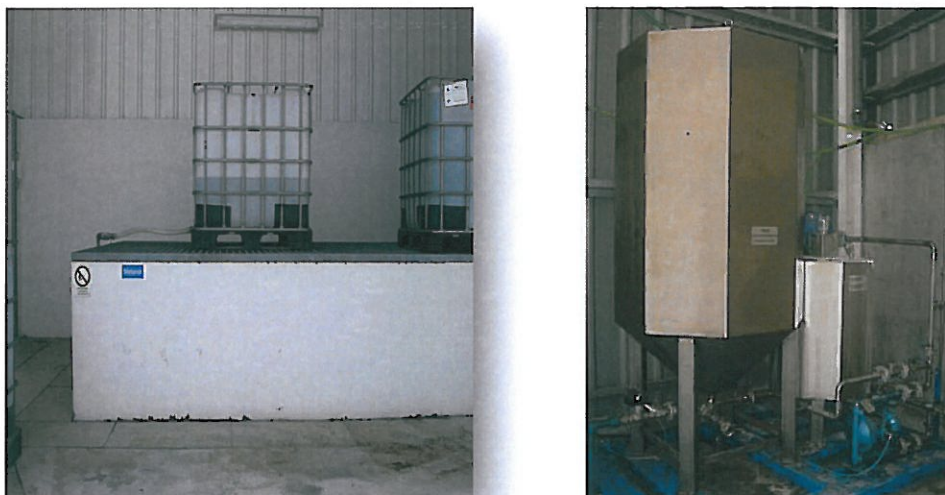


Figura XIII - Depósito de armazenagem de metanol (à esquerda), reator de preparação de metóxido de sódio e tanque pulmão de armazenagem de metóxido de sódio à direita.

Após a neutralização e evaporação da água dos OAU's estar concluída na reator de neutralização e ter culminado o processo de produção de metóxido de sódio estão reunidas todas as condições para se proceder à transesterificação.

Por comando do técnico de produção é ativado o reator de transesterificação. Deste modo, o metóxido de sódio é bombeado para o interior do reator de transesterificação, tal os óleos neutralizados.

A bomba de alimentação de óleos e de metóxido de sódio é também responsável pela mistura de ambas as matérias, óleo e metóxido de sódio.

No reator de transesterificação a reação segue o processo alcalino clássico onde o catalisador é adicionado como uma solução metanólica (metóxido de sódio). O resultado é um metil-ester de um ácido gordo (*fatty acid metil ester* F.A.M.E. ou biodiesel) e o produto secundário glicerina.

Para que a reação ocorra no sentido dos produtos e a fim de garantir o máximo de conversão dos óleos, aplica-se em metanol em excesso, ou seja, os 200 L anteriormente mencionados. Esta é a etapa mais demorada de todo o processo de produção, considerando o enchimento do reator de óleo e metóxido de sódio, e o tempo de reação entre ambos, contabilizam-se cerca de 165 minutos.



Figura XIV - Reator de transesterificação

Após o término da reação de transesterificação e aproveitando o jogo de válvulas existente na unidade o biodiesel bruto (ainda com glicerina e sem filtração e/ou polimento) resultante da reação é descarregado automaticamente num dos decantadores da unidade, permanecendo a decantar um período mínimo de 8 horas.



Figura XV– Biodiesel bruto em período de repouso após ocorrência da reação de transesterificação

Passadas 24 horas é nítida a interface entre as duas fases existentes no decantador, a mais escura e densa correspondente ao glicerol e encontra-se já depositada no fundo do decantador, assim procede-se ao envio desta para o tanque de armazenamento de glicerina e encaminha-se o biodiesel bruto para um sistema de filtração e polimento.

O sistema de filtragem e polimento do biodiesel, tal como foi referenciado anteriormente, é composto por unidade de filtragem de biodiesel, constituída por duas torres de tratamento com Eco2pur que filtram as impurezas e retêm partículas em

suspensão e por uma unidade de polimento constituída por quatro filtros WVO de algodão idênticos, sistema ao qual se encontram acopladas as torres de filtração.

Numa primeira instância o biodiesel bruto é encaminhado do decantador (onde sofreu a separação de fases) para o interior dos filtros de polimento através de um pequeno motor que integra o sistema de filtragem e polimento.

O biodiesel bruto, ao passar pelos quatro filtros de polimento vai sofrer uma remoção de água que possa ter sido introduzida ao logo do processo, vai sofrer remoção de sólidos e contaminantes em suspensão e verifica-se também uma remoção da produção residual de sabões que eventualmente possa ter acontecido. O sistema de polimento tem capacidade de polimento de 1200L/ hora.

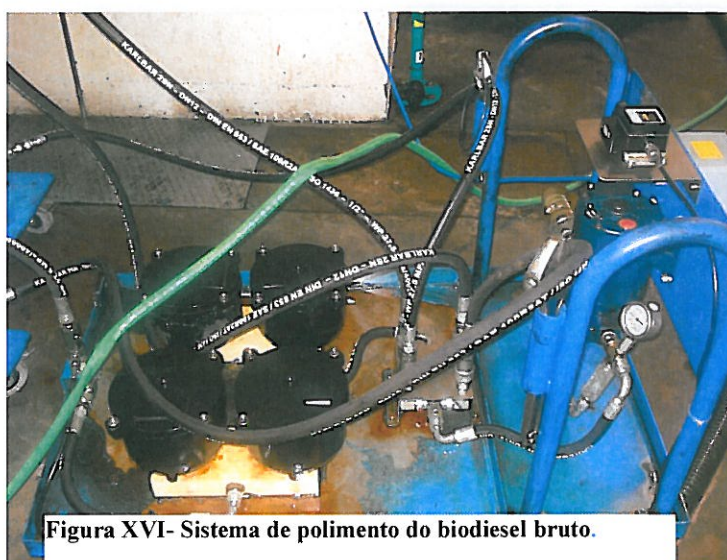


Figura XVI- Sistema de polimento do biodiesel bruto.

Após a passagem do biodiesel pelo sistema de polimento, este entra sequencialmente nas torres de filtração que contêm Eco2Pur.

O Eco2Pur consiste num composto amadeirado com pequenas partículas absorventes e que se caracteriza por reter partículas em suspensão que tenham escapado a todo o processo de polimento.

A passagem do biodiesel bruto pelas torres de filtração permite que sejam retidos restos de glicerina e diminuição do pH do biodiesel.

O biodiesel após sofrer esta filtração e polimento, denomina-se por *biodiesel final* podendo ser encaminhado do decantador final para o tanque de armazenagem de biodiesel.



Figura XVII — Torres de Polimento de biodiesel bruto

2.4 Medidas implementadas para otimização do processo de produção de biodiesel.

Tal como já foi referido na secção anterior, o processo de produção de biodiesel na empresa Braval Ecoparque, procede-se através do processo de transesterificação de triglicéridos presentes nos óleos alimentares usados em meio alcalino.

Ainda que anteriormente já tenha sido descrito todo o processo de produção, é de ressaltar que este trabalho visa a melhoria contínua do mesmo, implicando necessariamente a implementação de novas medidas e/ou ajustamento de medidas processuais já existentes.

A fim de conseguir cada vez melhores resultados, considerando custos mais reduzidos para a empresa Braval Ecoparque e a obtenção do produto final o mais rapidamente possível, não descuidando nunca as qualidades pela norma exigida, foram implementadas e reajustadas algumas medidas ao processo descrito na secção anterior.

A alteração do processo de produção de biodiesel tem início aquando do processo de monitorização dos óleos armazenados para produção. Nesta fase ainda que de acordo com o manual de posto de trabalho devesse ser executado todo conjunto de análises a fim de determinar a qualidade do óleo usado para produção, não se verifica.

Ainda de acordo com o manual do posto de trabalho, seguidamente à monitorização dos OAU supostamente deveria ser executada a neutralização dos ácidos gordos livres presentes nos óleos, porém o processo de neutralização não acontece e conseqüentemente também não se verifica a decantação de sabões e água que seriam formados no decorrer desta reação. Sendo o processo de produção de biodiesel em causa, um processo em cadeia e parcialmente automatizado, o facto de não haver reação de neutralização e conseqüente decantação de sabões e água será implicativo do facto de não ocorrer obviamente a monitorização de amostras do decantador de sabões.

De acordo com o parágrafo anterior, remete-se então para o facto do processo de produção propriamente se iniciar aquando da reação de aquecimento/evaporação dos OAU.

O aquecimento dos óleos alimentares usados, ocorre no interior do reator de neutralização, promovendo a evaporação de parte da água que os OAU possam ter.

O aquecimento do óleo atualmente ocorre, até aos 88 °C, e demora em média 35 minutos.

Após a etapa de evaporação o reator de neutralização (onde só acontece a evaporação pelo aquecimento do óleo) descarrega os OAU's no decantador existente para o efeito.

Aquando do tempo de espera do aquecimento e evaporação da água dos OAU's, implementou-se como medida de monitorização a determinação do índice de acidez do óleo aquecido em laboratório, através de uma titulação que permite extrapolar a quantidade de NaOH necessária para a produção metóxido de sódio para a transesterificação daquele *batch* (tonelada de óleo). Deste modo é adicionada a quantidade exata de NaOH de acordo com a acidez de cada batch de óleo. Esta medida foi implementada a 13 de Setembro de 2011.

Na produção de metóxido de sódio, implementou-se ainda um outro ajuste dos parâmetros, na qual se experimentou a diminuição da quantidade de metanol adicionado.

Inicialmente a quantidade de metanol adicionado era de 200 L por cada 1000 L de OAU's, tendo passado a ser de 230 L. A durabilidade desta etapa manteve-se por 30 minutos.

No que diz respeito à etapa de transesterificação, esta manteve-se idêntica ao processo inicial. Demorando os esperados 165 minutos.

Após a descarga automática de biodiesel bruto no decantador para o efeito, procede-se ao período de decantação. De acordo com o manual de posto de trabalho, o tempo de decantação recomendado assume um período mínimo de 8 horas. Todavia atualmente assume-se como período mínimo de decantação 24 horas, podendo este período ser extensível até 48 horas. A implementação desta medida remonta a Julho de 2011.

Após a separação do biodiesel e da glicerina resultado da decantação do biodiesel bruto, procedeu-se á transferência da glicerina para as suas cubas de armazenamento e posterior expedição da mesma. O depósito de armazenamento de glicerina de foi

inutilizado, na medida em que numa tentativa de rentabilização do processo e de valorização do produto, atualmente procedeu-se à venda da glicerina, posteriormente usada pela empresa cliente para o alcatroamento de estradas. A implementação desta medida remonta a Julho de 2011.

De seguida, ao biodiesel bruto, de acordo com o manual de posto de trabalho, dever-se-ia determinar o pH e posteriormente proceder à correção do mesmo com ácido fosfórico, caso fosse necessário. Porém, atualmente a retificação do pH do biodiesel final ocorre pós- filtração e polimento, pela adição de ácido acético a 80%.

A etapa de polimento e filtração do biodiesel mantem-se fiel ao projeto de produção inicial, tal como foi explicada na secção anterior. Ainda que não seja um procedimento *standard*, a partir do dia 1 de Agosto de 2011 sempre que o ritmo de produção permitiu procedeu-se a uma filtração contínua de alguns *batches* que se consideravam mais sujeitos a enfrentar parâmetros discrepantes da norma que caracterizam este tipo de combustível. A filtração contínua, tem a duração que o técnico de produção determinava de acordo com a disponibilidade do aparelho, regra geral, ocorria durante 1 dia de trabalho, ou seja, durante 8 horas consecutivas.

Depois da etapa de polimento e filtração do biodiesel procedia-se à sua monitorização e transferência para o depósito de armazenamento para posterior expedição do mesmo. Ainda que não fosse definido pelo projeto inicial ou exigido pelo manual do posto de trabalho, foi implementada a monitorização periódica do biodiesel presente no depósito de armazenamento e no depósito de abastecimento.

Para além da otimização do processo de produção propriamente dito e da implementação de medidas processuais de rotina, ao longo destes 10 meses, foram também executadas medidas mensais e pontuais, a fim de resolver algumas das problemáticas que iam surgindo relacionadas com a unidade de produção de biodiesel.

Mensalmente, procedeu-se à mudança dos filtros de toda a aparelhagem de polimento e filtração. Os parâmetros usados na determinação do *timing* para a mudança dos filtros deixaram de ser o número de litros de biodiesel filtrados, atentando-se atualmente às características de qualidade do biodiesel filtrado e polido, à pressão da máquina de polimento e sobretudo à quantidade de partículas em suspensão no biodiesel final.

A partir de Abril de 2012, iniciou-se o envio mensal, das guias de transporte dos óleos recolhidos, aos estabelecimentos e instituições que a recolha de OAU's visita.

Em inícios de Agosto, procedeu-se à limpeza anual dos depósitos de armazenamento e de abastecimento a fim de remover os resíduos depositados que se haviam acumulado ao longo do tempo.

Em Dezembro de 2011, procedeu-se à limpeza e manutenção anual dos reatores de neutralização e de transesterificação. No reator de neutralização, executou-se a lavagem das resistências do reator, substituiu-se o vedante de uma das suas aberturas e purgaram-se os resíduos de óleo que este continha no seu interior. No reator de transesterificação procedeu-se à limpeza de todas as sondas e dos resíduos que estas acumularam e à lavagem do reator com água, tendo-se purgado os resíduos nele contidos, para uma cuba.

Em Março de 2012, foi desenvolvido um projeto paralelo ao projeto de produção de biodiesel.

O projeto "Estrela Verde" iniciou-se com a campanha de sensibilização através da redação de uma carta, acompanhada de um folheto explicativo do processo de recolha de óleos e de produção de biodiesel, para alguns dos estabelecimentos de restauração mais reconhecidos e movimentados do Município de Braga.

2.5. Resultados das medidas implementadas na otimização do processo de produção de biodiesel.

Os parâmetros sobre os quais, mais incidiram as medidas implementadas no processo de produção de biodiesel e que mais variações sofreram ao longo deste estudo foram, a determinação da **acidez dos OAU's** e consequente **gasto de NaOH**, a **quantidade de metanol** introduzida no processo, a quantidade de **biodiesel final** obtido e a quantidade de **glicerina aproveitada** como sub-produto da reação.

A análise estatística dos dados relativos à determinação da acidez dos OAU's para a produção do biodiesel, demonstrou que das 70 amostras de OAU's analisadas, a média para a acidez do produto era de 1,11%, o valor mediano de 1,10% e a moda apresentava um valor de 0,8%. O valor mínimo considerado foi de 0,15% e o valor máximo de 2,30%.

Acidez dos Óleos Alimentares Usados (%)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ máximo ■ Valor mínimo

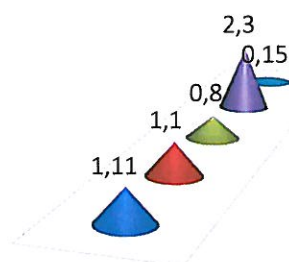


Gráfico i - Análise estatística dos dados relativos à acidez dos OAU's (%).

De acordo com a análise estatística dos dados obtidos, verificou-se que relativamente à quantidade de NaOH usada para a produção de 78 *batches* de biodiesel, foram gastos em média para a produção de cada batch 5,88 Kg, o valor mediano foi de 6,45 Kg e o valor mais comum, assumiu como moda 7,00 Kg. O valor mínimo apresentado para a produção de biodiesel foi de 0 Kg de NaOH e o valor máximo inserido no processo de produção foi de 8,200 Kg.

Quantidade de NaOH (Kg)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ máximo ■ Valor mínimo

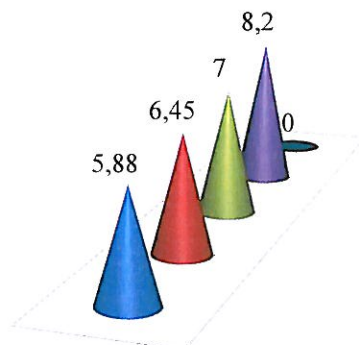


Gráfico ii - Análise estatística dos dados referentes à quantidade de NaOH (Kg).

Da quantidade de metanol usada para a produção de 78 *batches*, foi estatisticamente determinado que em média por *batch* se gastaram 175,51 L, a moda e a mediana apresentam o mesmo valor, revelando que 230 L foi o valor mais recorrentemente aplicado. O valor mínimo de metanol usado para a produção, foi de 0 L e o valor máximo foi de 230 L.

Quantidade de Metanol (L)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ máximo ■ Valor mínimo

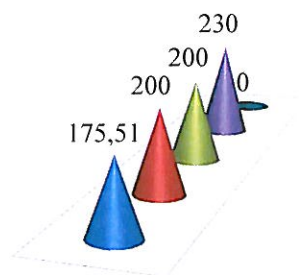


Gráfico iii - Análise estatística dos dados referentes à quantidade de metanol (L).

Relativamente à glicerina decantada no final de cada um dos 78 *batches* produzidos, verificou-se que em média foram recolhidos 173,3 L de glicerina e o valor mediano e da

moda é de 200L. A quantidade de glicerina mínima recolhida foi de 0 L, e o valor máximo foi de 200L.

Quantidade de Glicerina decantada (L)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ máximo ■ Valor mínimo

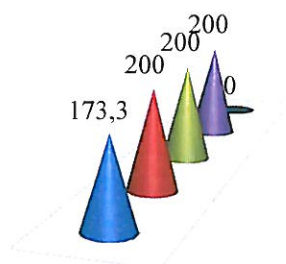


Gráfico iv - Análise estatística dos dados relativos à quantidade de glicerina decantada (L).

Relativamente, á estatística descritiva considerada na avaliação do processo de produção de biodiesel, concluíram-se os seguintes valores.

Tabela IV - Frequências estatísticas dos reagentes e produtos considerados no processo de produção de biodiesel.

	Média	Mediana	Moda	Máximo	Mínimo
Acidez Óleo (%)	1,11	1,10	0,80	2,30	0,15
NaOH (Kg)	5,88	6,45	7,00	8,20	0,00
Biodiesel Final (L)	796,37	800,00	800,00	850,00	0,00
Metanol (L)	175,51	230	230	230	0,00
Glicerina Decantada (L)	173,21	200,00	200,00	200,00	175,00

2.5.1 Determinação da média da acidez dos óleos alimentares usados.

Da análise da acidez a 70 amostras de OAU's recolhidas de batch's independentes para a produção de biodiesel verificou-se, que a média da acidez dos OAU's para a produção de biodiesel era inferior/igual a 1%.

Uma vez que se tem uma grande amostra ($n=70$), pela aplicação do Teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média de acidez dos OAU's é igual ou inferior a 1%.

Quadro i - Testes t para uma amostra da média da acidez dos OAU's.

	Valor Testado = 1					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
Acidez dos OAU's	2,019	69	,047	,22186	,0026	,4411

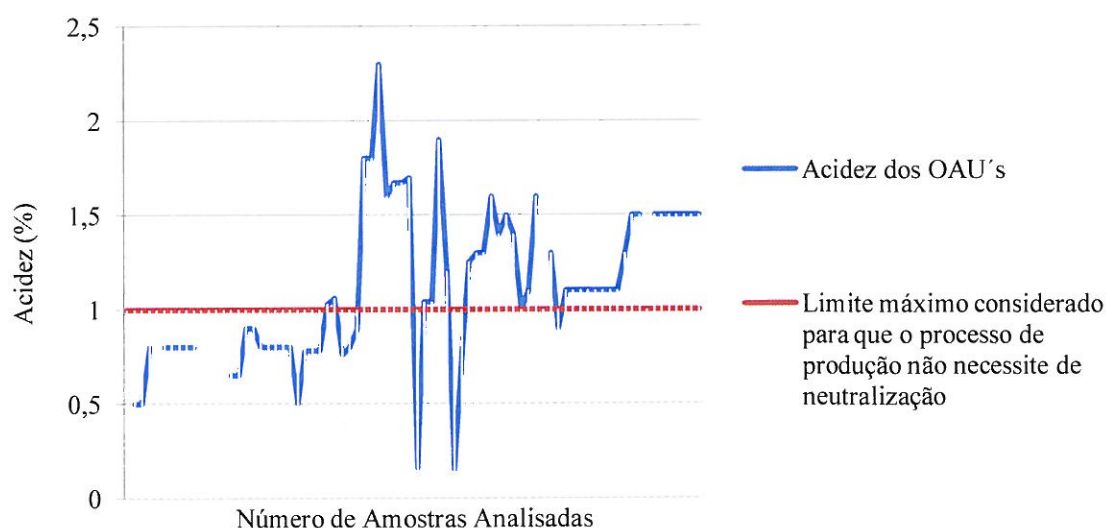


Gráfico v - Representação gráfica dos resultados obtidos para a acidez dos OAU's analisados.

2.5.2. Influência da quantidade de catalizador utilizado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais obtidos em reação.

2.5.2.1 Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtido.

Considerando um total de 73 *batches* de biodiesel produzidos de forma totalmente independente e a quantidade utilizada de NaOH para a produção de cada um deles, determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se a quantidade final de biodiesel como variável dependente e a quantidade de NaOH como variável independente, verificou-se através do Coeficiente de Correlação Linear de Pearson a existência de uma correlação linear positiva entre as duas variáveis. (Pearson = 0,516; p-value = 0,00).

Quadro ii - Coeficiente de Correlação Linear Pearson para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	574,23	864,04	796,37	49,311	73
Valor Residual	-574,235	225,765	,000	81,887	73
Desvio Padrão Valor Preditivo	-4,505	1,372	,000	1,000	73
Desvio Padrão Valor Residual	-6,964	2,738	,000	,993	73

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos.

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do Teste Durbin – Watson, $DW = 1,876$, que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Komogorov–Smirnov para um intervalo de confiança de 95% comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o Modelo de Regressão Linear, sem restrições.

O Teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro iii - Teste da ANOVA para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	175072,208	1	175072,208	25,746	,000
Residual	482790,806	71	6799,871		
Total	657863,014	72			

Sendo que $F = 25,746$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um *valor t* = 12, 808, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta *valor t* = 5,074, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

Quadro iv - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.

Modelo Regressão Linear	Coeficientes da Reta de Regressão			t	Sig.
	B	Desvio Padrão do Erro	Beta		
Constante	574,235	44,830		12,809	,000
NaOH	35,343	6,965	,516	5,074	,000

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade fraca entre a quantidade de NaOH usada e a quantidade de biodiesel conseguida em produção, apresentando uma valor de $R = 0,516$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 26,6% da variação da quantidade de biodiesel produzido é dependente da quantidade de NaOH utilizada, sendo que $R^2 = 0,266$. Consequentemente 73,4% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,256, revelando que apenas 25,6% da variância da quantidade de biodiesel produzido é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro v - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de biodiesel final obtido.

Modelo de Regressão Linear	Coeficiente de Correlação (R)	Coeficiente de Determinação (R^2)	Coeficiente de Determinação Ajustado (R^2 ajustado)
	,516 ^a	,266	,256

2.5.2.2. Correlação entre a quantidade de catalizador usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.

Considerando um total de 78 *batches* de biodiesel decantados de forma totalmente independente e a quantidade utilizada de NaOH para a produção de cada um deles, determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se a quantidade de glicerina decantada como variável dependente e a quantidade de NaOH como variável independente, verificou-se através do coeficiente de correlação linear de Pearson que existe uma correlação linear positiva entre as duas variáveis (Pearson = 0,889; p-value = 0,00).

Quadro vi - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.

		Glicerina_Aproveitada	NaOH
Pearson Correlation	Glicerina_Aproveitada	1,000	,889
	NaOH	,889	1,000
Sig. (1-tailed)	Glicerina_Aproveitada	.	,000
	NaOH	,000	.
N	Glicerina_Aproveitada	78	78
	NaOH	78	78

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos

Quadro vii - Análise estatística dos resíduos resultantes da regressão linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	28,00	230,42	173,21	50,715	78
Valor Residual	-68,453	171,999	,000	26,087	78
Desvio Padrão Valor Preditivo	-2,863	1,128	,000	1,000	78
Desvio Padrão Valor Residual	-2,607	6,550	,000	,993	78

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do teste Durbin – Watson, $DW = 1,534$, que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Komogorov – Smirnov para um intervalo de confiança de

95% comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o modelo de regressão linear, sem restrições.

O teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro viii - Teste da ANOVA para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	198048,045	1	198048,045	287,242	,000
Residual	52400,673	76	689,483		
Total	250448,718	77			

Sendo que $F = 287,242$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um valor $t = 3,088$, $Sig = 0,003$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta valor $t = 16,948$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

Quadro ix - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.

Modelo Regressão Linear	Coeficientes da Reta de Regressão			t	Sig.
	B	Desvio Padrão do Erro	Beta		
Constante	28,001	9,069		3,088	,003
NaOH	24,685	1,456	,889	16,948	,000

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade forte entre a quantidade de NaOH usada e a quantidade de glicerina decantada, apresentando um valor de $R = 0,889$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 79,1% da variação da quantidade de glicerina decantada é dependente da quantidade de NaOH utilizada, sendo que $R^2 = 0,791$. Conseqüentemente 20,9% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,788, revelando que 78,8% da variância da quantidade de glicerina decantada é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro x - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de catalizador usada em produção e para a quantidade de glicerina obtida.

Modelo de Regressão Linear	Coeficiente de Correlação (R)	Coeficiente de Determinação (R^2)	Coeficiente de Determinação Ajustado (R^2 ajustado)
	,889	,791	,788

2.5.3 Influência da quantidade de álcool usado na produção de biodiesel, na quantidade de produtos finais da reação obtidos.

2.5.3.1. Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel obtida em produção.

Considerando um total de 73 *batches* de biodiesel produzidos de forma totalmente independente e a quantidade utilizada de metanol para a produção de cada um deles, determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se a quantidade de biodiesel produzido como variável dependente e a quantidade de metanol gasta em produção, como variável independente, verificou-se através do coeficiente de correlação linear de Pearson que existe uma correlação linear positiva entre as duas variáveis (Pearson = 0,046; p-value = 0,000).

Quadro xi - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.

		Glicerina Aproveitada	Metanol Gasto
Pearson Correlation	Quantidade Biodiesel	1,000	,446
	Metanol Gasto	,446	1,000
Sig. (1-tailed)	Quantidade Biodiesel	.	,000
	Metanol Gasto	,000	.
N	Quantidade Biodiesel	73	73
	Metanol Gasto	73	73

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos.

Quadro xii - Análise estatística dos resíduos da análise de regressão linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	629,21	834,22	796,37	42,586	73
Valor Residual	-629,214	170,786	,000	85,577	73
Desvio Padrão Valor Preditivo	-3,925	,889	,000	1,000	73
Desvio Padrão Valor Residual	-7,301	1,982	,000	,993	73

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do teste Durbin – Watson, $DW = 1,791$ que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Komogorov – Smirnov para um intervalo de confiança de 95% comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o modelo de regressão linear, sem restrições.

O teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro xiii - Teste da ANOVA para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	130577,680	1	130577,680	17,583	,000
Residual	527285,334	71	7426,554		
Total	657863,014	72			

Sendo que $F = 17,583$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um *valor* $t = 15,302$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta *valor* $t = 4,193$ $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

Quadro xiv - Análise do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.

Modelo Regressão Linear	Coeficientes da Reta de Regressão			t	Sig.
	B	Desvio Padrão do Erro	Beta		
Constante	629,214	41,120		15,302	,000
NaOH	,891	,213	,446	4,193	,000

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade fraca entre a

quantidade de metanol usada e a quantidade de glicerina decantada, apresentando um valor de $R = 0,446$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 19,8% da variação da biodiesel final obtido é dependente da quantidade de metanol utilizada, sendo que $R^2 = 0,198$. Consequentemente 80,2% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,187, revelando que 18,7% da variância da quantidade de biodiesel final obtido é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro xv - Avaliação do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel final obtida.

Modelo de Regressão Linear	Coefficiente de Correlação (R)	Coefficiente de Determinação (R^2)	Coefficiente de Determinação Ajustado (R^2 ajustado)
	,446	,198	,187

2.5.3.2 Correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de glicerina obtida em produção.

Considerando um total de 78 batch's de biodiesel decantados de forma totalmente independente e a quantidade utilizada de metanol para a produção de cada um deles, determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se a quantidade de glicerina decantada como variável dependente e a quantidade de metanol gasta em produção, como variável independente, verificou-se através do coeficiente de correlação linear de Pearson que existe uma correlação linear positiva entre as duas variáveis (Pearson = 0,837; p-value = 0,000).

Quadro xvi - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.

		Glicerina Aproveitada	Metanol Gasto
Pearson Correlation	Glicerina Aproveitada	1,000	,837
	Metanol gasto	,837	1,000
Sig. (1-tailed)	Glicerina Aproveitada	.	,000
	Metanol gasto	,000	.
N	Glicerina Aproveitada	78	78
	Metanol gasto	78	78

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos.

Quadro xvii - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de Regressão Linear para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	45,08	212,98	173,21	47,713	78
Valor Residual	-56,481	154,921	,000	31,242	78
Desvio Padrão Valor Preditivo	-2,685	,834	,000	1,000	78
Desvio Padrão Valor Residual	-1,796	4,926	,000	,993	78

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do teste Durbin – Watson, DW =1,630 que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Komogorov – Smirnov para um intervalo de confiança de

95% comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o modelo de regressão linear, sem restrições.

O teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro xviii - Teste de ANOVA para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	175291,297	1	175291,297	177,256	,000
Residual	75157,421	76	988,913		
Total	250448,718	77			

Sendo que $F = 177,256$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um *valor t* = 4,393, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta *valor t* = 13,314 $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade forte entre a quantidade de metanol utilizado e a quantidade de glicerina decantada, apresentando uma valor de $R = 0,837$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 70% da variação da quantidade de glicerina decantada é dependente da quantidade de metanol utilizado, sendo que $R^2 = 0,700$. Consequentemente 30% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,699, revelando que 69,6% da variância da quantidade de glicerina decantada é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro xix - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de metanol utilizada em produção e a quantidade de glicerina decantada.

Modelo de Regressão Linear	Coefficiente de Correlação (R)	Coefficiente de Determinação (R ²)	Coefficiente de Determinação Ajustado (R ² ajustado)
	,837	,700	,696

2.5.4. Fatores determinantes no processo de decantação.

2.5.4.1 Associação entre "timing" de produção e tempo de decantação.

Considerando o timing de produção como o período do dia, no qual foi produzido determinado *batch* de biodiesel (manhã ou tarde), e considerando o tempo de decantação mínimo exigido para a recolha de glicerina resultante da produção, determinou-se estatisticamente a associação entre estas duas variáveis, através do Teste de Independência do Qui-Quadrado.

Com base na análise da tabela de contingência que relaciona estas duas variáveis, observou-se que não existem mais de 20% das células da tabela com frequência esperada inferior a 5 e todas as células têm frequência igual ou superior a 1. Pelo que se verificam os pressupostos para a aplicação deste teste.

Consideraram-se para esta avaliação 98,7% dos *batches* produzidos (n =77).

Quadro xx - Análise de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48h.

	Casos					
	Válidos		Missing		Total	
	N	Percentagem	N	Percentagem	N	Percentagem
Timing * Decantação 48h	77	98,7%	1	1,3%	78	100,0%

De acordo com a tabela de cruzamento de variáveis verificou-se que dos 55 *batch*'s de biodiesel produzidos de manhã, 6 foram decantados 48h. Os restantes 49 *batch*'s de biodiesel produzidos de tarde foram decantados durante as 24 horas habituais.

Relativamente aos 22 *batch*'s de biodiesel produzidos no período da tarde, nenhum deles foi decantado mais do que 24h.

Quadro xxi - - Análise do cruzamento de dados, para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48H.

			Decantação 48h		Total
			Não	Sim	
Timing	Manhã	Efetivos	49	6	55
		Valores Esperados	50,7	4,3	55,0
		% com Decantação 48h	69,0%	100,0%	71,4%
	Tarde	Efetivos	22	0	22
		Valores Esperados	20,3	1,7	22,0
		% com Decantação_48h	31,0%	,0%	28,6%
Total		Efetivo	71	6	77
		Valores Esperados	71,0	6,0	77,0
		% com Decantação_48h	100,0%	100,0%	100,0%

Considerando o valor de $Sig = 0,175$ no Teste de independência do Qui-quadrado para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ existem evidências estatísticas para se afirmar que o *timing* de produção e a decantação a 48h são independentes, logo não se encontram associados.

O Teste à medida de associação V de Cramer, apresentou um valor de $V = 0,184$ e um $Sig = 0,175$ pelo que para um nível de significância $\alpha = 0,005$, não existem evidências estatísticas para se afirmar que o *timing* de produção e a decantação a 48h estão relacionadas.

Quadro xxii - - Determinação das medidas de associação para "timing" de produção e decantação da glicerina em 48H.

		Valor	Sig. Aproximado	Sig.Exato
Nominal / Nominal	Phi	,184	,107	,175
	Cramer's V	,184	,107	,175
N de Casos Válidos		77		

2.5.4.2. Associação entre filtração e polimento contínuo de biodiesel e tempo de decantação.

A possibilidade de associação entre a existência de filtração e polimento contínuo do biodiesel e tempo que este exige na sua decantação foi determinada pelo Teste de Independência do Qui-Quadrado.

Com base na análise da tabela de contingência que relaciona estas duas variáveis, observou-se que não existem mais de 20% das células da tabela com frequência esperada inferior a 5 e todas as células têm frequência igual ou superior a 1. Pelo que se verificam os pressupostos para a aplicação deste teste.

Consideraram-se para esta avaliação 98,7% dos batch's produzidos (n =77).

Quadro xxiii - - Análise de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "tipo de polimento experimentado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.

	Casos					
	Válidos		Missing		Total	
	N	Porcentagem	N	Porcentagem	N	Porcentagem
Decantação48h * Filtração Contínua	77	98,7%	1	1,3%	78	100,0%

De acordo com a tabela de cruzamento de variáveis verificou-se que dos 71 batch's de biodiesel que não decantaram mais de 24 horas, 7 foram filtrados e polidos de modo contínuo. Os restantes 64 batch's de biodiesel foram polidos e filtrados de acordo com o procedimento normal de uma só passagem.

Relativamente aos 6 batch's de que decantaram 48 horas, 2 foram filtrados e polidos continuamente, tendo os outros 4 recebido o tratamento de filtração e polimento habitual.

Quadro xxiv – Análise do Cruzamento de dados para o Teste de Independência para Qui-Quadrado elaborado para "tipo de polimento experimentalado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.

			Filtração Contínua		Total
			Não	Sim	
Decantação_48h	Não	Efetivos	64	7	71
		Valores Esperados	62,7	8,3	71,0
		% com Filtração Contínua	94,1%	77,8%	92,2%
	Sim	Efetivos	4	2	6
		Valores Esperados	5,3	,7	6,0
		% com Filtração Contínua	5,9%	22,2%	7,8%
Total	Efetivos	68	9	77	
	Valores Efetivos	68,0	9,0	77,0	
	% com Filtração Contínua	100,0%	100,0%	100,0%	

Considerando o valor de $Sig = 0,143$ no Teste de independência do Qui-quadrado para um nível de significância de $\alpha = 0,05$ existem evidências estatísticas para se afirmar que a filtração e polimento de biodiesel e a decantação a 48h são independentes, logo não se encontram associados.

O Teste à medida de associação V de Cramer, apresentou um valor de $V = 0,196$ e um $Sig = 0,143$ pelo que para um nível de significância $\alpha = 0,05$, não existem evidências estatísticas para se afirmar que o polimento e filtração e a decantação a 48h estão relacionadas.

Quadro xxv – Medidas de associação determinadas para "tipo de polimento experimentalado pelo biodiesel e o tempo de decantação da glicerina.

		Valor	Sig. Aproximado	Sig.Exato
Nominal / Nominal	Phi	,196	,086	,143
	Cramer's V	,196	,086	,143
N de Casos Válidos			77	

2.5.2.3. Associação entre a quantidade média de glicerina decantada e o tempo de decantação.

Para a verificação da possível associação da quantidade média de glicerina decantada e o tempo de decantação experimentado, utilizou-se o Teste de Mann-Whitney, uma vez que o pressuposto da distribuição normal das amostras para a realização do Teste t para Amostras Independentes, não se cumpria.

Com o Sig = 0,001, para um nível de significância de $\alpha = 0,05$, não existem evidências estatísticas para se afirmar que a média da quantidade da glicerina decantada ao fim de 24h é igual à média da glicerina decantada ao fim de 48h.

Quadro xxvi - Teste de Mann-Whitney para a média de glicerina decantada e o tempo de decantação.

	Glicerina Aproveitada
Mann-Whitney U	55,500
Wilcoxon W	76,500
Z	-3,442
Asymp. Sig. (2-tailed)	,001

A fim de determinar a relação de dependência entre as duas variáveis em questão foi ainda determinado o teste ETA, no qual se obteve um ETA Value = 0,679. Verifica-se que existe uma forte influência do tempo de decantação na quantidade de glicerina decantada.

Quadro xxvii - Determinação das medida de associação para a média de glicerina decantada e o tempo de decantação

	Eta	Eta ²
Decantação 48h * Glicerina Aproveitada	,679	,462

2.6 Discussão e Conclusões

Considerando a implementação das medidas descritas anteriormente e os resultados das mesmas, foram várias as relações obtidas no que diz respeito à melhoria global do processo.

Tal como foi descrito anteriormente, as alterações do processo de produção de biodiesel iniciaram-se pela inversão da ordem do processo de monitorização de OAU's.

De acordo com o manual de posto de trabalho, a monitorização dos OAU's para a produção de biodiesel era assumida logo após a recolha, inspeção, despejo e filtração dos óleos usados, através da recolha de uma amostra de um dos depósitos de OAU's.

Denote-se que desde Julho de 2011, a quantidade de NaOH adicionada era estandardizada. Na verdade como se considerava a natureza dos OAU's similar entre eles, procedia-se sempre à adição de 5,700 Kg de NaOH por *batch*, assumindo-se que a acidez de todos os *batches* de óleo usados para a produção era de 0,5%.

Porém, sendo os depósitos de armazenamento de OAU's, estruturas de grandes dimensões (16,5 m³), a análise dos OAU's armazenados não refletia as características reais dos OAU's na produção independente de cada *batch*.

Ainda que o depósito seja comum e todo o óleo seja filtrado através do mesmo processo, o facto de a origem dos OAU's não ser sempre a mesma e de estes se encontrarem armazenados em depósitos de 16,5m³ durante períodos de tempo por vezes superiores a alguns meses, faz com que a qualidade do óleo de cada *batch* seja diferente.

À medida que o óleo se encontra armazenado no depósito verifica-se uma decantação natural do mesmo, de acordo com as partículas que tem em suspensão e de acordo com a sua densidade.

Assim sendo, foi opção proceder-se à análise da acidez de cada *batch* de OAU's após o descarregamento automático dos 1000 L no reator de neutralização para aquela produção em específico.

A determinação da concreta acidez (ou percentagem de ácidos gordos livres) dos OAU's utilizados para a produção de cada *batch*, veio permitir com que fosse alterada a quantidade *standart* de NaOH, assim sendo, a partir da determinação desta análise da

acidez dos OAU's é extrapolada uma quantidade de NaOH específica para cada índice de acidez determinado.

Compreenda-se que na utilização de gorduras com ácidos gordos livres para a produção de biodiesel com um catalizador alcalino, como é o caso, vai ocorrer a reação do catalizador com os ácidos gordos livres para acelerar a reação o que resultará na inevitável formação de sabões que poderão inibir a reação.

Desta forma ao determinar-se a quantidade de NaOH ideal para a percentagem de ácidos gordos específica de cada *batch* de óleo inibe-se a formação de sabões, causando uma separação mais definida entre a fase de glicerina e dos ésteres. Para além disso como o catalizador, não se encontra em excesso, todo ele fica disponível para a cinética da reação.

Ainda que com esta medida, se tenha verificado um maior gasto NaOH, cerca de 458,82 Kg, do que se se tivesse mantido a quantidade de NaOH *standart* (gasto de 439,92 Kg) para a produção do mesmo número de *batches* de biodiesel, na verdade conseguiu-se um ajuste mais adequado ao índice de acidez o que é implicativo na qualidade do biodiesel.

O gasto médio de NaOH para a produção de 78 *batches* analisados foi de 5,88 Kg, e o valor modal foi de 7,00 Kg de NaOH que é indicativo de uma percentagem de acidez regra geral superior à considerada até á implementação da medida em causa. O valor mínimo gasto para a produção de biodiesel assume o valor de 0,00 Kg traduzindo este valor a produção de alguns *batches* de biodiesel com metóxido residual armazenado no tanque pulmão para o efeito.

O valor máximo de catalizador adicionado foi de 8,200 Kg, indicando pela extrapolação da acidez do óleo, que este apresentava uma considerada percentagem de ácidos gordos livres, pelo que se torna possível de que a matéria-prima para a produção daquele *batch* específico de biodiesel, fosse constituída maioritariamente por gordura animal.

Ressalve-se também que como consequência da determinação da acidez presente nos OAU'S, o processo de neutralização de ácidos gordos livres, conseqüente decantação de sabões e água e monitorização das amostras do decantador de sabões foram eliminados do processo, após ser detetado que em média a acidez de cada *batch* de OAU's usados

para produção, não ultrapassa o 1% de acidez, tal como se comprova na secção 2.4.1, através da aplicação do Teste T para uma amostra.

Quando os níveis de ácidos gordos livres não ultrapassam o 1%, não há necessidade de adicionar catalizador alcalino em excesso evitando a formação de sabões na etapa de neutralização que fica deste modo, dispensada.

De acordo com a análise estatística dos dados relativos à determinação da acidez dos OAU's para a produção de biodiesel verificou-se que em média a acidez do produto era de 1,1%, correspondendo esta gama de acidez à gama típica dos óleos alimentares usados, no entanto é de evidenciar que o valor mais comum (moda) assumia um valor de 0,8%, esta é a gama de acidez típica para óleo vegetal não refinado.

Deste modo, confirma-se que na sua grande maioria, os OAU's utilizados para a produção de biodiesel na empresa Braval Ecoparque, não foram sujeitos a frituras contínuas, uma vez que de acordo com a sua gama de acidez, não se verifica presença de compostos polinsaturados nos óleos provocada pelo aquecimento demasiado intenso.

Para a boa qualidade dos OAU's usados na produção também contribuiu em muito, o período de decantação que estes experimentam nos depósitos de armazenamento, permitindo a deposição de resíduos, fuligens e cinzas.

Ainda de acordo com a análise estatística dos dados relativo à acidez dos OAU's utilizados para a produção de biodiesel, o valor mínimo considerado foi de 0,15% revelando que o *batch* de biodiesel com este óleo produzido, teve como matéria-prima da sua produção maioritariamente óleo vegetal refinado (novo), já que a gama de acidez corresponde à gama associada ao óleo vegetal refinado, possivelmente fruto de algum descarte de garrafas de óleo novo, que por passarem do prazo da validade são enviadas para produção de biodiesel.

O valor máximo considerado para a acidez dos OAU's foi em contrapartida de 2,3%, uma gama considerada demasiado alta para o tipo de processamento desenvolvido sem neutralização. Esta percentagem de acidez é reveladora de uma grande quantidade de banha (gorduras animais) utilizada para a produção deste *batch*. Possivelmente os OAU's utilizados para a produção deste *batch*, foram provenientes do fundo do depósito

de armazenamento e arrastaram no seu despejo para o reator de neutralização, mais resíduos, aumentando assim a sua acidez.

O processo de produção de biodiesel inicia-se, deste modo com a etapa de aquecimento e evaporação dos OAU's demorando em média 35 minutos ao contrário dos 60 minutos que implicaria esta etapa caso se procedesse à neutralização dos óleos. O facto de não haver necessidade de decantação de água e sabões, permitiu também economizar cerca de 4 horas ao processo inicial.

Considerando-se os resultados obtidos, verifica-se através da análise de regressão linear da correlação existente entre a quantidade de catalizador utilizada na produção de biodiesel, que esta não é responsável pela variação da quantidade do biodiesel final obtido.

Na verdade a quantidade de catalizador influenciará na separação de fases entre a glicerina e o biodiesel produzido e não na quantidade de biodiesel obtido, já que este sofre um processamento automatizado nunca variando significativamente na quantidade final obtida.

De acordo com a avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, verifica-se que apenas 26,6% da variação da quantidade de biodiesel produzido é dependente da quantidade de NaOH utilizado.

Será de salientar também que a influência do "outlier" presente na análise não é considerada, na medida em que foi resultado do facto do teste estatístico assumir que no caso 57 houve produção efetiva de biodiesel, quando na verdade o caso corresponde a uma análise executada ao biodiesel presente no depósito de abastecimento, não havendo qualquer referência da quantidade de catalizador gasta na sua produção.

No que é respeitante à quantidade de catalizador utilizada na produção de biodiesel e à correlação existente com a quantidade de glicerina obtida, comprova-se, através da avaliação do Modelo de Regressão Linear uma relação de intensidade forte entre as duas variáveis. Na verdade 79,1% da variação da quantidade de glicerina decantada é dependente da quantidade de NaOH utilizado.

Este fenômeno de interdependência entre as duas variáveis, é facilmente compreendido tendo em consideração que ao determinar-se a quantidade de NaOH ideal para a percentagem de ácidos gordos específica de cada *batch* de óleo, inibe-se a formação de sabões, causando uma separação mais definida entre a fase de glicerina e dos ésteres, tal como já foi referenciado anteriormente.

Na produção de metóxido de sódio, tal como foi referenciado nas medidas implementadas para a otimização do processo de produção de biodiesel, ocorreu um aumento da quantidade de metanol, ajustando este parâmetro. De acordo com Mathiyazhagan e colaboradores^[1] a concentração molar do álcool apresenta um papel vital no comportamento do biodiesel. O excesso de metanol promove a conversão dos ácidos gordos em ésteres num período de tempo mais reduzido, porém de acordo com o mesmo autor a quantidade de biodiesel produzida só aumenta com o aumento da concentração do álcool ate determinado nível de concentração, sendo totalmente desperdiçado a partir daí.

A quantidade de metanol média usada para a produção de 78 *batches* de biodiesel foi de 175, 51 L, porém a moda, o valor mediano e o valor máximo utilizado assumem o valor implementado de 230 L. O valor mínimo utilizado foi de 0 L o que corresponde á produção de biodiesel com metóxido de sódio residual, o que não implica gasto adicional de metanol.

Denote-se que no presente trabalho, não foi possível corroborar a existência de uma correlação entre a quantidade de metanol usada na produção de biodiesel e a quantidade de biodiesel obtida em produção. Na avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear verificou-se que o coeficiente de relação assumia uma intensidade fraca entre as duas variáveis, onde apenas 19,8% da variação da quantidade de biodiesel produzido era dependente da quantidade de metanol utilizada.

Relativamente à influência da quantidade de metanol, na quantidade de glicerina obtida em produção, verifica-se de acordo com a análise da avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear a existência de uma relação forte entre a quantidade de metanol utilizado e a quantidade de glicerina decantada, sendo que 70% da variação da quantidade de glicerina decantada é dependente da quantidade de metanol utilizado.

Estes dados vêm corroborar a literatura consultada, uma vez que de acordo com Leoneti e colaboradores^[39], a glicerina produzida na reação de transesterificação é principalmente contaminada por mono, diglicerídeos, sabões, metanol água e neste caso NaOH, logo quanto maior a quantidade de metanol em excesso, maior será a quantidade de glicerina aproveitada uma vez que mais forte será a contaminação desta por parte do álcool.

Um outro fator analisado aquando das medidas implementadas foi a alteração do tempo de decantação do biodiesel bruto, assumindo-se como período de decantação mínimo, 24 horas, podendo este *timing* ser extensível até 48 horas.

A necessidade de implementação desta medida surgiu do facto de, de acordo com Raman e colaboradores^[60], o aumento da glicerina livre no biodiesel ser resultado direto da lavagem imperfeita do biodiesel ou devido a um tempo de decantação insuficiente.

Dado que no processo de produção de biodiesel da empresa Braval Ecoparque não se procede à lavagem final do biodiesel, uma vez que este é dos processos que mais faz aumentar o teor de água no combustível, tornou-se necessário a implementação de um tempo de decantação mais alargado, já que a presença de glicerina livre, em quantidades elevadas assume-se como uma fonte de carbono no motor, nos tanques de armazenamento e no combustível causando danos nos filtros por entupimento e atraindo substâncias contaminantes como a água que provocam a corrosão do motor diminuindo ao tempo de funcionamento do mesmo^[64-65].

A determinação da associação entre a quantidade média de glicerina decantada e o tempo de decantação analisada através do Teste de Mann-Whitney, veio corroborar os dados descritos no parágrafo anterior, pelo que se confirmou que a média da glicerina decantada ao fim de 24 horas era diferente da média da glicerina decantada ao fim de 48 horas.

Numa tentativa de tentar conseguir perceber quais os outros fatores que influenciavam o período de decantação da glicerina, foram ainda realizados outros testes estatísticos a fim de determinar a relação de dependência entre o tempo de decantação e a necessidade de refiltração e polimento de biodiesel pós decantação.

Encontra-se descrito para o teste de Independência do Qui-Quadrado, no qual se verificou que o período de decantação do biodiesel e a necessidade de refiltração e polimento do biodiesel são independentes.

Todavia, ainda que esta falta de associação tenha sido corroborada pela medida de associação V de Cramer, é de salientar que supostamente, ao haver uma maior decantação, maior será a quantidade de resíduos contaminantes e matérias em suspensão arrastadas pela glicerina, logo por uma questão de lógica inerente, menor seria o esforço da máquina de polimento e filtração a reter as partículas contaminantes, uma vez que após decantação a 48 horas, estas apresentar-se-iam e menor quantidade e seriam de menores dimensões.

O facto de este fenómeno não ter sido corroborado pelos testes estatísticos, poderá ter como explicação, uma possível colmatação das torres de polimento e aparelho de filtração aquando da refiltração do biodiesel, assim sendo caso já houvesse colmatação dos filtros de toda a aparelhagem, o número de partículas retidas não correspondia ao funcionamento efetivo da mesma.

Uma outra análise incidiu na determinação de dependência entre o período de produção de biodiesel (manhã ou tarde) e o tempo que a glicerina exigia para a sua decantação. A necessidade da realização desta análise surgiu do facto de durante os meses de inverno ser notória a dificuldade em que a decantação da glicerina ocorria, devido às baixas temperaturas que se faziam sentir na unidade de produção.

Assim sendo como durante o período da tarde, regra geral ocorre sempre um aumento da temperatura sentida ao longo do dia, determinou-se a relação de dependência entre o timing de produção e o tempo de decantação da glicerina. Porém, para as amostras analisadas não se verificou qualquer dependência ou associação entre o timing de produção e a decantação da glicerina durante 48h.

Este é um fenómeno, facilmente explicado pelo facto de a partir de mês de Fevereiro de 2011, ter sido instalado por toda a unidade de biodiesel um sistema de aquecimento de ar da mesma, o que resultou na manutenção da temperatura da unidade de produção constante ao longo de todo o dia.

Ainda que não existam dados estatísticos a determinar alguns resultados das medidas implementadas é também de evidenciar que em Janeiro de 2012, procedeu-se à instalação de uma bomba ATEX no depósito de armazenamento.

Até então o enchimento das cubas com biodiesel era executado por gravidade o que apresentava grandes limitações, nomeadamente o período de abastecimento era muito longo e a diferença de nível entre o depósito e a altura a que estavam as cisternas de alguns camiões de abastecimento não permitiam que o combustível fluísse por gravidade.

No desenvolvimento do projeto “Estrela Verde” procedeu-se ao envio de um sobrescrito que visava a possibilidade de determinada instituição participar num concurso ecológico, que objetivava a atribuição do dístico de “estrela verde” pela prática de restauração ecológica. Esta foi uma medida implementada cujo objetivo major incidia no estímulo à reciclagem dos OAU’s e conseqüente aumento da matéria-prima para a produção de biodiesel.

No final do ano de 2012, será eleito publicamente o estabelecimento que mais contribuiu para esta campanha.

A título conclusivo, no presente capítulo foi executado o estudo do processo de produção de biodiesel, tendo-se estabelecido como objetivo major quais as melhorias a implementar na Unidade de Produção de Biodiesel da Empresa Braval Ecoparque – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos S.A.


A produção de biodiesel foi efetuada através da catálise básica, utilizando hidróxido de sódio como catalizador. As produções efetuadas e subconseqüente estudos analíticos das mesmas demonstraram que em média a acidez dos OAU’s como matéria-prima é inferior a 1%, dispensando-se assim a necessidade de neutralização dos óleos e conseqüentes análises da matéria neutralizada.

No que diz respeito à influência da quantidade de catalizador utilizado na produção de biodiesel, na quantidade dos produtos finais resultantes da produção do combustível, não se conseguiu determinar a existência de uma relação suficientemente considerável entre a quantidade de hidróxido de sódio gasto em produção e a quantidade de biodiesel final obtido.

Todavia, no que toca á influência da quantidade de hidróxido de sódio usado para a produção de biodiesel na quantidade de glicerina obtida como sub-produto da reação, verificou-se que o ajustamento da quantidade de catalizador favorece a produção de glicerina, existindo uma forte dependência da quantidade de glicerina decantada em relação à quantidade de catalizador introduzido no processo.

Quanto á influência da razão molar de álcool usado no processo de produção do biodiesel, verifica-se que esta não se encontra correlacionada com a quantidade de biodiesel final obtido em produção, mas explica 70% da variação da quantidade de glicerina decantada.

No que é respeitante aos fatores que determinam a quantidade de glicerina decantada, concluiu-se que o tempo de decantação da mesma se encontra intimamente relacionado com a quantidade de glicerina recolhida. Todavia, não foi possível estabelecer uma relação entre o tipo de filtração e polimento experimentado pelo biodiesel e o tempo de decantação que a glicerina exigiu, nem estabelecer uma relação de dependência entre o período do dia em que o biodiesel foi produzido e o tempo de decantação da glicerina em função do mesmo.



Capítulo III
Otimização e Implementação de
Sistemas de Controlo de
Qualidade

Capítulo III

3. OTIMIZAÇÃO E IMPLEMENTAÇÃO DE SISTEMAS DE CONTROLO DE QUALIDADE..... 105

3.1. Controlo de Qualidade	107
3.1.1. Propriedades do diesel	107
3.1.1.1 Ponto de Inflamação.....	109
3.1.1.2. Viscosidade Cinemática	110
3.1.1.3 Glicerina Livre	111
3.1.1.4. Glicerina Total	112
3.1.1.5. Densidade.....	113
3.1.1.6 Água e Sedimentos.....	113
3.1.1.7. Índice de Acidez.....	115
3.1.2. Propriedades da Matéria-Prima	117
3.2 Materiais e Métodos	119
3.2.1 Materiais.....	119
3.2.1.1. Matérias – Primas.....	119
3.2.1.2. Reagentes Laboratoriais	120
3.2.1.3. Equipamentos Laboratoriais	121
3.2.2. Metodologias de Caracterização de Amostras de Óleos Alimentares Usados e Biodiesel.	123
3.2.2.1. Determinação da massa volúmica.....	123
3.2.2.2. Determinação da Viscosidade Cinemática	124
3.2.2.3. Determinação do pH.....	125
3.2.2.4 Determinação do teor de água presente na amostra	125
3.2.2.5 Determinação do Índice de Acidez	126
3.3. Medidas instauradas para otimização e implementação de sistemas de controlo de qualidade.	129
3.4. Resultados da aplicação das medidas de otimização do sistema de controlo de qualidade implementado.....	133

3.4.1. Parâmetros de avaliação das características de biodiesel definidos pela norma EN 14214:2003.	137
3.4.1.1. Média do teor de água do biodiesel final.	137
3.4.1.2. Média do pH do biodiesel final.	138
3.4.1.3 Média da densidade a 15 °C do biodiesel final.	139
3.4.1.4. Média da acidez do biodiesel final.	141
3.4.1.5. Média da viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel final.	142
3.4.2. Monitorização e Controlo do Teor de Água presente no biodiesel.	145
3.4.2.1. Correlação entre a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.	145
3.4.2.2 Associação entre o teor de água médio do biodiesel final e o seu “timing” de produção.	148
3.4.2.3. Correlação entre a temperatura de aquecimento dos OAU’s e o seu teor de água.	149
3.4.2.4. Associação entre o teor de água presente no biodiesel e o período de filtração.	152
3.4.2.5. Comparação das médias do teor de água do biodiesel armazenado no depósito de armazenamento, no depósito de abastecimento ou no imediato final da sua produção.	153
3.4.3. Monitorização e Controlo do pH presente no biodiesel.	155
3.4.3.1. Associação entre o pH médio do biodiesel final e tipo de filtração experimentado.	155
3.5 Discussão e Conclusões.	157

3. Otimização e Implementação de Sistemas de Controlo de Qualidade

3.1. Controlo de Qualidade

O controlo de qualidade é uma ferramenta essencial para garantir a confiança entre os clientes e os fornecedores. A «Qualidade» é o conjunto de atributos e características de uma entidade ou produto que determinam a sua aptidão para satisfazer necessidades e expectativas da sociedade^[66].

A qualidade está associada ao perfeito cumprimento das especificações técnicas desse produto. Para o caso do Biodiesel em Portugal e na Europa, este terá de cumprir a norma EN 14214:2003 – Combustíveis Automóveis - Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a diesel.

Para controlar-se estes parâmetros no biodiesel, ter-se-ão de controlar os parâmetros das matérias-primas e o processo de produção. Tanto o metanol como o metóxido de sódio, são entregues com um elevado grau de pureza e as características dos mesmos não apresentam grandes oscilações ou variações. O mesmo já não acontece com o óleo. A falta de controlo das matérias-primas, não só poderá traduzir-se num produto final fora das especificações, bem como a paragem de toda a linha de produção e consequente limpeza e reparação da mesma.^[10]

3.1.1 . Propriedades do Biodiesel

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura simples, uma vez que contém não mais do que seis ou sete ésteres de ácidos gordos, sua composição química e propriedades, dependem da sua constituição, nomeadamente do comprimento e do grau de saturação dos ácidos gordos e do álcool utilizados na sua produção.

Considerando o uso crescente de biodiesel e a ocorrência de alguns problemas relacionados com o funcionamento dos motores, que o utilizavam como combustível, os fabricantes de motores a diesel foram obrigados a estabelecer limites para algumas propriedades consideradas importantes. A maior preocupação para os fabricantes de

motores diesel com a utilização do biodiesel como combustível é talvez a resistência à oxidação^[1, 33, 67-68]

O envelhecimento do biodiesel de pobre qualidade pode resultar na formação de ácidos orgânicos, água, peróxidos e produtos de polimerização, que são responsáveis pela corrosão das peças do motor, reduzindo o seu tempo de serviço.

Visto que a qualidade do biodiesel produzido é um fator fundamental, que define o modo de funcionamento e o tempo de funcionamento de um motor, é essencial garantir um produto de qualidade^[1].

Os parâmetros da qualidade do biodiesel dividem-se em dois grupos: um grupo contém os parâmetros gerais, como a composição mineral e o outro descreve a composição química do combustível^[44].

As propriedades do biodiesel dependem do tipo de matéria-prima utilizada e do álcool utilizado na reação de transesterificação^[30, 69]. Existem diversas propriedades que podem ser analisadas no biodiesel entre quais o ponto de inflamação, viscosidade cinemática, glicerina livre, glicerina total, densidade a 15°C, água e sedimentos, e o índice de acidez. É importante referir que os valores limites das diferentes propriedades não são homogêneos de país para país, devendo-se esse fenómeno essencialmente a dois fatores, o clima que existe em cada país e as matérias-primas utilizadas^[30].

Os valores limites das diferentes propriedades não são homogêneos de país para país, devido ao clima que existe em cada região e às matérias-primas utilizadas.

Surge assim a necessidade de fixar valores limites para as diferentes propriedades a fim de haver uma certa homogeneidade na produção do biodiesel, em cada país visto que para o biodiesel ser comercializado como combustível, deve cumprir todas as especificações impostas pelas normas em vigor^[1, 30].

3.1.1.1. Ponto de Inflamação.

Define-se como ponto de inflamação a temperatura mais baixa, à qual uma fonte de ignição aplicada fará os vapores do combustível acender. Ou seja, é a facilidade com que um combustível forma uma mistura inflamável com o ar. O valor do ponto de “*flash*” é usado para a classificação de materiais inflamáveis e combustíveis para uma melhor segurança e transporte^[22].

Na U.E. está a vigor a EN ISO 12937 cujo valor mínimo estabelecido para medir o ponto de inflamação em combustíveis a diesel e no biodiesel é de 101°C (Quadro 1). O ponto de inflamação é determinado pelo aquecimento de uma amostra de combustível num recipiente com agitação, e passando uma chama em cima da superfície do líquido. Se a temperatura for igual ou superior à temperatura do ponto de inflamação, o vapor incendeia-se facilmente detetar-se-á uma chama que facilmente observada.

O valor típico dos ésteres de metilo puros é superior a 200°C, classificando-os como não inflamáveis. Durante a produção e purificação do biodiesel o ponto *flash* diminui para 130°C devido ao metanol não ser totalmente removido fazendo com que o combustível seja mais perigoso e inflamável^[22].

Esta propriedade não está relacionada diretamente com o desempenho do motor mas garante a segurança no armazenamento e no manuseamento do biodiesel e por isso é importante garantir o valor mínimo desta propriedade. A utilização de um biodiesel com um baixo ponto de inflamação pode provocar problemas no pré-aquecimento, causando uma pré-ignição devido a existência de uma enorme quantidade de vapores^[64-65].

O ponto de inflamação do biodiesel é maior que o do diesel convencional, de modo a garantir a remoção total do metanol durante a produção tornando o biodiesel mais seguro no seu transporte^[30, 44, 65].

3.1.1.2. Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática mede a resistência que um fluido apresenta ao fluir sob o efeito da força da gravidade.

O procedimento padrão para medir a viscosidade cinemática em combustíveis a diesel ou biodiesel está presente na EN ISO 3104. O intervalo de valores desta propriedade é de 1.9 a 6.0 mm²/s e 3.5-5.0 respectivamente.

O método experimental consiste em medir o tempo necessário para que um volume de líquido flua sob a ação da gravidade através de um copo calibrado e um tubo capilar^[22, 30].

Para a determinação da qualidade do biodiesel a importância deste parâmetro, baseia-se no facto de a viscosidade do combustível poder comprometer o funcionamento dos motores e para além disso, permitir obter informações sobre a facilidade que o combustível apresenta em movimentar-se no motor.

A presença de uma viscosidade mínima em alguns motores é exigida a fim de garantir que estes não perdem a potência devido a eventuais fugas de fluido nos equipamentos.

Não obstante se o combustível for pouco viscoso o seu bombeamento será em grande quantidade, provocando assim uma combustão incompleta, o que implica a emissão de uma quantidade de poluentes para a atmosfera acima da média.

Por sua vez, uma elevada viscosidade provoca uma combustão deficiente fazendo com que ocorram dificuldades no bombeamento do tanque para o motor, uma atomização não suficiente e se formem depósitos nas paredes da câmara de combustão^[11, 30, 64-65].

3.1.1.3. *Glicerina Livre*

A glicerina livre é o resultado da separação incompleta dos produtos dos ésteres presentes no biodiesel e do glicerol após a reação de transesterificação. Uma das causas do aparecimento da glicerina livre no biodiesel pode ser devido à lavagem imperfeita na qual não há uma separação eficaz do glicerol do biodiesel^[22] ou devido a um tempo de espera de decantação insuficiente.

A presença de glicerina livre, em quantidades elevadas, assume-se como uma fonte de depósitos de carbono no motor, nos tanques de armazenamento e no combustível causando danos nos filtros por entupimento e atraindo substâncias contaminantes como a água que provocam a corrosão do motor e diminuem ao tempo de funcionamento útil do mesmo^[22, 64-65].

Para além disso, a glicerina queimada a partir dos 280°C junto ao biodiesel provoca a libertação de um composto designado por acroleína^[30, 65].

O procedimento padrão na U.E. para determinar a glicerina livre encontra-se descrito na EN 14105, nesta norma, é indicado o valor máximo em percentagem mássica de glicerina livre de 0.02%.

Nesta norma, o método para a determinação da glicerina livre baseia-se na cromatografia gasosa.^[67]

3.1.1.4 .Glicerina Total

A glicerina total é a soma da glicerina livre e de mono-, di- e triglicéridos. Os mono- e os diglicéridos são produtos intermediários do processo de produção de biodiesel que não terminaram de reagir e os triglicéridos são produtos que não reagiram^[70].

A relação destes componentes pode variar significativamente dependendo do processo do transesterificação influenciando nas características da combustão.

Existe uma série de métodos analíticos que podem ser aplicados para determinar os glicéridos, mas somente três métodos de cromatografia provaram ser aplicáveis para a análise no biodiesel. São aplicáveis a cromatografia de camada fina (TLC), a cromatografia gasosa (GC) e a cromatografia líquida de alta performance (HPLC)^[71].

O TLC e o HPLC têm a vantagem de ser métodos de análise rápida com a possibilidade de executar análises automáticas. A desvantagem principal destes métodos é terem uma exatidão e precisão reduzida quando comparados com a cromatografia gasosa.

A cromatografia gasosa é um método que permite determinar os índices baixos de mono-, di- e triglicéridos no biodiesel. Porém a sua elevada exatidão, pode ser influenciada por determinados fatores como o envelhecimento das amostras e dos padrões^[9].

Pelos resultados dos vários índices dos glicéridos obtidos na cromatografia gasosa, é possível a determinação da quantidade de glicerina total^[22, 71].

Elevados valores de glicerina total, tal como a glicerina livre, são indicadores de reações incompletas de transesterificação. O procedimento padrão para a glicerina, na U.E. a norma é a EN 14105 e o valor máximo é de 0.25%^[22, 30].

3.1.1.5. *Densidade*

Define-se como densidade, a relação entre a massa da matéria em causa e o volume que esta ocupa. A densidade depende da matéria-prima e influencia o sistema de injeção dos veículos e do bombeamento do combustível [70].

A densidade está relacionada com o sistema de doseamento do combustível do motor e com os padrões de atomização.

O cálculo da densidade pode ser determinado pelo método do hidrómetro, que consiste em colocar a amostra num cilindro, normalmente numa proveta, removendo as bolhas de ar que se encontrarem á superfície da amostra e introduzindo seguidamente o densímetro (também designado por hidrómetro). O procedimento padrão para esta propriedade à temperatura de 15°C na U.E. é a EN ISO 12185.

Nestes procedimentos os valores limites para a densidade variam entre 0.86 e 0.90 g/cm³.

3.1.1. 6. *Água e Sedimentos*

A água e os sedimentos são geralmente mantidos fora do processo de produção de biodiesel. Porém, alguma água é formada durante o processo de produção pela reação do catalizador (hidróxido do sódio ou hidróxido de potássio) com o álcool (metanol) [30], ou mesmo aquando da lavagem da unidade de produção que implica alguma humidade nos decantadores.

Os sedimentos, por sua vez muitas vezes introduzidos aquando dos processos de filtração do biodiesel tendem a ficar retidos nos filtros do combustível e podem contribuir para a formação de depósitos nos injetores de combustível ou provocar outros danos ao nível de motores.

Para o biodiesel B100, ou seja puro, é particularmente importante, que o índice de água presente neste, seja abaixo do limite da norma que o regulamenta, uma vez que caso contrário, a água reage com os ésteres, formando ácidos gordos livres. Assim é também evitado um crescimento microbiano elevado nos tanques de decantação e

armazenamento, uma vez que os microrganismos necessitam de uma certa quantidade de água para a sua proliferação^[22].

A água presente nos combustíveis pode ser removida por diversas técnicas. Uma das técnicas é por evaporação. Esta técnica pode ser efetuada a vácuo ou à pressão atmosférica. A remoção por evaporação possui vantagens a nível energético, devido a efetuar-se a baixas temperaturas, como também a nível químico, uma vez que o biodiesel degrada-se a altas temperaturas aumentando assim a sua viscosidade^[30].

Após a evaporação da água o biodiesel possui uma coloração amarelo palha ou quase incolor.

Outro método muito utilizado é a decantação. Este processo remove a água em suspensão e não consome energia apesar de ser um método demorado. Contudo este pode ser acelerado através do aumento da temperatura da unidade de produção e do aumento da temperatura do reator de aquecimento de óleo (matéria-prima)^[29].

Apesar da existência de vários métodos para a análise da quantidade de água apenas um é recomendado pelas normas europeias, o método de Karl Fisher. Este é um processo de determinação de humidade baseado em reações que ocorrem na presença de água e uma solução de iodo, dióxido de enxofre e piridina em metanol, sendo este o método mais eficaz.

Este método utiliza-se para medir a água mas é particularmente sensível à água livre. Segundo a EN 14214, o valor máximo admissível de água e sedimentos nos combustíveis é 500 mg/Kg^[22].

3.1.1.7. *Índice de Acidez*

O índice de acidez mede a quantidade de substâncias ácidas num combustível.

Este está diretamente relacionado coma presença de ácidos gordos livres na matéria-prima, sendo assim um índice de qualidade^[72]. Quanto maior for o índice de ácidos gordos livres, mais elevado será o índice de acidez.

Os ácidos gordos livres presentes são derivados da hidrólise dos ésteres pelas lipases durante o armazenamento e a extração da matéria gorda. O índice de acidez é a massa de hidróxido de potássio (KOH) em miligramas, que é necessária para neutralizar um grama de amostra, neste caso biodiesel. Este é expresso em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra e determinado por uma titulação.

Os ácidos gordos são responsáveis pela corrosão e são um indicador da presença de água no combustível^[29]. Um elevado valor do índice de acidez indica que a produção do biodiesel não foi efetuada da melhor forma ou então que o produto final oxidou^[65].

Para além disso, o índice de acidez pode aumentar com tempo, devido à degradação do combustível em contacto com ar ou água^[22].

Para o biodiesel, é estabelecido, na EN 14104, um valor máximo para o índice de acidez de 0.50 mg KOH/g de biodiesel.

3.1.1. Propriedades da Matéria-Prima

Tal como foi referenciado anteriormente, a matéria-prima do biodiesel, contém um elevado número de contaminantes que interferem na reação de transesterificação e consequentemente na qualidade do biodiesel, podendo mesmo chegar a influenciar todo o processo de produção do biocombustível.

Todavia existem outros fatores, como é o caso da densidade, que não interferem na reação de transesterificação mas podem ter alguma influência na qualidade do produto final, a determinação da densidade da matéria -prima é em tudo similar à determinação da densidade do biodiesel.^[30]

Uma outra propriedade da matéria-prima para a produção de biodiesel é o índice de acidez, também ele determinado da mesma forma que para a determinação do índice de acidez no biodiesel. A determinação do índice de acidez assume-se como preponderante no processo de produção de biodiesel na medida em que faz dele depender a quantidade de catalizador adicionada.

3.2. Materiais e Métodos

3.2.1. Materiais

3.2.1.1. *Matéria-Primas*

Tendo como objetivo geral um controlo da qualidade da matéria-prima (OAU) e o controlo da qualidade do produto final resultante da produção de biodiesel procedeu-se à análise das propriedades físicas e químicas de dois materiais distintos. Assim sendo, por cada 1000 L de **óleos alimentares usados** oriundos dos concelhos de Braga, Amares, Terras de Bouro, Vila Verde Póvoa de Lanhoso e Vieira do Minho foram recolhidos para análise **25 mL de amostra para análise laboratorial de 70 batches de OAU's**.

Por sua vez, aquando do final de cada 1000 L de **biodiesel** produzidos, foram recolhidos para análise experimental **500 mL de biodiesel final** (após filtração e refinação) de **78 batches** de biodiesel, resultado da produção da Unidade de Produção de Biodiesel do Ecoparque Braval – Valorização e Tratamento de Resíduos Sólidos S.A.

As amostras recolhidas e analisadas datam entre Julho de 2011 a Abril de 2012.

3.2.1.1. Reagentes

Para a caracterização das amostras, recorrendo às metodologias descritas na secção 3.2.2. foram utilizados diversos reagentes apresentados no quadro seguinte.

Tabela V- Reagentes laboratoriais utilizados nas metodologias de caracterização química de amostras de óleos alimentares usados e de biodiesel.

Determinação do pH	Determinação do Índice de Acidez	Determinação do Teor de Água pelo Método Karl Fisher	Determinação da Viscosidade Cinemática a 40°C
Solução de Calibração de pH 7 – Hanna Instruments	Hidróxido de Potássio $\geq 85\%$, KOH Basis, Sigma Aldrich P1767	Reagente Karl Fisher, Aquamicon AX – solução para o ânodo	Álcool Etílico 96% V/V, Farlab
Solução de calibração pH 4.01. Hanna Instruments	Álcool Etílico 96% V/V, Farlab	Reagente Karl Fisher, Aquamicon CXU – solução para o cátodo	Acetona Sigma Aldrich
Solução de Limpeza para óleos e gorduras, Hanna Instruments	Fenolftaleína, Panreac 131325	Álcool Etílico 96% V/V, Farlab	
Solução de armazenamento de electrodos de pH Hanna Instruments	2- Propanol, Carlo Erba	Acetona, Sigma Aldrich	
		Sílica Gel, Elnor	

3.2.1.2. Equipamentos Laboratoriais

Nos múltiplos ensaios desenvolvidos ao longo deste trabalho utilizaram-se vários equipamentos tanto para a caracterização dos vários parâmetros de qualidade dos óleos como do biodiesel.

Encontram-se apresentados no quadro seguinte os equipamento mais relevantes para a execução das metodologias descritas na secção 3.2.2.

Tabela VI - – Principais equipamentos utilizados para a determinação das propriedades químicas dos óleos alimentares usados e do biodiesel

Nome	Função	Características
Banho Viscosimétrico Digital	Aquecimento de água desmineralizada até 40°C e manutenção da sua temperatura para medição da viscosidade cinemática do biodiesel.	Modelo 370 Marca: S.D.M Aparechi Scientifici, S.r.l.
Viscosímetro Ubbelhode, Tam ^o B	Medição da viscosidade cinemática do biodiesel.	Marca: Cannon
Medidor de Humidade (Titulação Coulométrica)	Medição do teor de água, pelo método de Karl Fisher.	Modelo: Moisture Meter Model CA- 200 Marca: Mitsubichi Chemical Corporation
Seringa 1ml de vidro	Para injeção do fluido a analisar pelo método de Karl Fisher.	
Tiras de medição de pH 0-14	Medição de ph imediata.	Marca: Macherey- Nagel
Balança Digital	Medição de quantidades de reagentes e produtos laboratoriais.	Modelo: TP – 303 Marca: Denver
Termómetro Digital	Medição de Temperatura.	Modelo: ASTM Marca: ZEMATRA BV
Medidor de pH pHp@5 Waterproof	Medição decimal do pH.	Modelo HI 98128 Marca: Hanna Instruments

O restante material utilizado em ambiente laboratorial prende-se no comum do material de laboratório de utilização mais corrente, tal como buretas, pipetas, suporte universal, balões volumétricos, Erlenmeyer's, pompets, caixas de Petri, placa de aquecimento, entre outros.

3.2.2. Metodologias de Caracterização de Amostras de Óleos Alimentares Usados e Biodiesel.

3.2.2.1. Determinação da massa volúmica

A massa volúmica, vulgarmente designada por densidade, é um importante parâmetro a avaliar tanto em óleos como em biodiesel^[34]. O biodiesel deverá apresentar, em termos de densidade, em relação à NP EN ISO 14214:2008^[73], valores situados entre os 0,86 e os 0,9 g/cm³, a 15°C. A metodologia seguida será a que se encontra descrita na NP EN ISO 3675:1998^[1, 74].

Nesta metodologia é utilizado um densímetro apropriado em função do material. Normalmente, para amostras de biodiesel, é utilizado um densímetro abaixo do intervalo 0,9-0,95 g/cm³. No caso de amostras de óleos, poderá utilizar-se o densímetro de 0,9-0,95 g/cm³ ^[74].

Em conformidade com a norma, deverá em primeiro lugar encher-se, com a amostra pretendida, uma proveta de 500 ml, inserindo seguidamente o densímetro e registar o valor obtido de acordo com a marcação do menisco. A temperatura da amostra é registada igualmente com recurso a um termómetro e finalmente procede-se ao cálculo da massa volúmica.

$$\rho_{15} = \rho_r + 0,723(T - 15)$$

Onde:

ρ_{15} – Densidade a 15° C, em kg/m³;

ρ_r – Densidade determinada à temperatura T, em kg/m³;

T – Temperatura a que foi efetuada a determinação da densidade, em °C;

3.2.2.2. Determinação da Viscosidade Cinemática

A viscosidade é referida como a resistência de escoamento de um fluido, sob a ação da gravidade[34]. Em relação aos valores que o biodiesel deverá apresentar, em conformidade com a NP EN ISO 14214:2008^[73], a viscosidade deverá estar compreendida entre os 3,5 e os 5 mm²/s, a 40°C e 200mm²/s.

A metodologia seguida foi a que se encontra descrita na NP EN ISO 3104:1999^[75].

Logo de imediato deve ser assegurado que o viscosímetro está perfeitamente limpo, desengordurado e seco, posteriormente verifica-se se a amostra contém partículas sólidas, pelo que se for necessário filtra-se a amostra através de um filtro de 75 µm.

Seguidamente o viscosímetro é colocado na posição vertical e introduz-se cerca de 16 ml de amostra de biodiesel pelo traço do bolbo 0B, posteriormente com o auxílio de uma pompete faz-se subir a amostra pelo lado mais fino do viscosímetro, enquanto se faz vácuo pelo lado de maior diâmetro.

Em seguida, o viscosímetro é colocado num suporte próprio e submerso num banho termoestabilizado a 40°C.

È determinada a contabilização, usando um cronómetro, entre o tempo decorrido do escoamento da amostra entre o risco superior e o inferior através da observação do menisco.

Denote-se que cada viscosímetro apresenta uma constante de calibração própria.

Finalmente procede-se ao cálculo da viscosidade cinemática.

$$\text{Viscosidade cinemática (mm}^2\text{/s)} = c \cdot t$$

Onde:

c – constante de calibração do viscosímetro;

t – tempo, em segundos, que o líquido demora entre o primeiro e o segundo traço do viscosímetro.

3.2.2.3. *Determinação do pH*

A determinação do valor de pH dos óleos e/ou biodiesel é calculada em laboratório através de fitas medidoras de pH “pH-Fix 0-14”, REF 921 10.1 Macherey – Nagel GmbH & Co. LOT 10 D05 Germany. A metodologia consiste em mergulhar a fita medidora de pH na amostra a analisar e posteriormente, proceder à comparação de cores com o catálogo comparativo de que se faz acompanhar o produto.

A determinação do pH do biodiesel final é essencial para determinar o seu poder corrosivo e ainda qua não exista nenhuma norma específica para a sua determinação é do comum acordo entre a literatura vigente sobre o assunto que este deve ter um valor entre os 7 e 8.

3.2.2.4 *Determinação do teor de água presente na amostra*

Foi aplicada a metodologia de Karl-Fisher para determinar a quantidade de água presente nas várias amostras, tal como é recomendada pela norma NP EN ISO 12937:2003^{13, 76}. Em concreto, utilizou-se o “Medidor de Humidade por Titulação Coulométrica” (Moisture Meter Model CA-2000 da Mitsubishi Chemical Corporation, Tokyo, Japan.)

As amostras de óleos e de biodiesel foram todas analisadas neste aparelho, determinando-se a quantidade de água presente em cada amostra, em valores de ppm. Segundo a NP EN ISO 14214:2009⁷³, o biodiesel deverá apresentar como valor máximo aceitável de água 500 ppm.

3.2.2.5. Determinação do Índice de Acidez

O índice de acidez é um dos parâmetros a ter em conta na análise do biodiesel, sendo que a metodologia seguida enquadra-se na regulamentada pela norma portuguesa EN 14104: 2003, para gorduras e óleos alimentares. Aquando da realização deste trabalho foram executados ensaios para determinação do índice de acidez tanto do óleo como no biodiesel dele procedente ^[1, 3].

O método em questão visa a neutralização dos ácidos gordos livres contidos numa amostra e determina-se através da massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos em um grama da amostra, podendo esta ser de óleo ou biodiesel^[73]. Segundo a norma NP EN ISO 14214:2009, o índice de acidez do biodiesel não poderá ultrapassar os 0,5 mg KOH/g.

A acidez, expressa em percentagem de ácido oleico, é calculada segundo a equação:

$$\text{Acidez (\%)} = 2,82 \times V \times C_{\text{real}} / m$$

Esta percentagem determina se um óleo está dentro dos valores de acidez permitidos. Se este valor for inferior a 1%, o óleo cumpre os requisitos legais, para uma boa qualidade.

A determinação do índice de acidez exige uma preparação prévia solução de KOH em álcool etílico. Para tal é necessário colocar um copo de 250 ml na balança e pesar aproximadamente 1,32 g de KOH 85% (m1). Com o auxílio de uma vareta dissolver o KOH 85% com álcool etílico e transfere-se a solução para um balão volumétrico de 200 ml e perfazendo o volume até o menisco.

O valor da concentração real da solução é segundo a fórmula:

$$C_{\text{real}} (\text{N}) = m1 \times 28,245 / (56,11 \times 0,2)$$

Estando a solução de KOH preparada, medir 10 ml de álcool etílico e 10 mL de propanol, com o auxílio de provetas de 10 ml, para um erlenmeyer de 50 mL. Colocam-se 4 a 5 gotas de fenolftaleína, no erlenmeyer e titula-se a solução de álcool etílico e propanol com a solução de KOH 0,1N até aparecer uma coloração rosada persistente por cerca 30 segundos.

Coloca-se o erlenmeyer e toda a solução que ele contém numa balança e com o auxílio de uma pipeta conta-gotas, pesa-se aproximadamente 1,00g de amostra e registrar o valor (m).

A amostra é titulada com a solução de KOH 0,1N até aparecer uma coloração rosada persistente por 30 s e regista-se o volume gasto na titulação (V).

Posteriormente procede-se ao cálculo da percentagem de acidez da amostra.

3.3. Medidas instaurada para otimização e implementação de sistemas de controlo de qualidade.

As medidas implementadas para a otimização e consolidação de um sistema de controlo da qualidade da produção de biodiesel desenvolvidas ao longo deste trabalho assumiram como base a execução dos protocolos experimentais já definidos e devidamente regulamentados pelas normas que os descrevem.

O principal destaque nas medidas instauradas para o controlo da qualidade, incidiu na realização das análises ao produto (OAU's, biodiesel bruto ou biodiesel final) de uma forma contínua e sistemática.

Até Julho de 2011, as análises executadas às características físicas e químicas do produto ocorriam com uma periodicidade semanal, dificultando a extrapolação dos resultados obtidos em laboratório, para o ambiente processual de produção de biodiesel.

A análise sistemática e contínua do produto nas suas mais diversas fases de processamento a cada *batch* produzido, permitiu na sua grande maioria, a implementação das medidas de otimização do processo de produção de biodiesel descritas no capítulo anterior.

Denote-se que a partir de Setembro de 2011 acrescentou-se aos quatro parâmetros de análise e avaliação da qualidade do biodiesel já semanalmente determinados (densidade, viscosidade cinemática, determinação do teor de água e pH) um quinto parâmetro analítico - Índice de Acidez. A determinação da acidez começou então a partir de Setembro de 2011 e incidiu não só sobre a análise do biodiesel final como também sobre os OAU's utilizados para a produção de cada *batch* independente.

Também em Setembro do mesmo ano, procedeu-se a uma análise piloto que visava a diminuição e controlo do teor de água presente no biodiesel.

Através de várias picagens ao reator de neutralização aquando do aquecimento do óleo usado para a produção de um batch independente, conseguiu-se estabelecer a relação entre a temperatura de aquecimento ideal do óleo e o teor de água que este apresentava.

Em simultâneo, realizou-se uma outra análise piloto com o mesmo objetivo, minimizar o teor de água presente no biodiesel final, tendo em consideração o tratamento de filtração e polimento a que este se encontrava sujeito.

Não obstante e ainda com a mesma finalidade, também em Setembro de 2011, executou-se uma terceira análise pontual que visava perceber se o teor de água presente no biodiesel era influenciado pelo tipo de armazenamento que este apresentava pós produção. Considerando-se deste modo, o teor de água presente no biodiesel imediatamente após a sua filtração final e o teor de água presente no biodiesel após 2 dias de armazenamento nas cubas destinadas para o efeito.

Para além das medidas laboratoriais implementadas e descritas anteriormente, foram implementadas algumas iniciativas de cariz mais informativo no âmbito do controlo da qualidade do produto.

A partir de Julho de 2011, procedeu-se à elaboração de um relatório mensal a fim de melhor informar acerca das medidas implementadas na unidade de produção de biodiesel, tornando deste modo mais justificável a apresentação de algumas necessidades da unidade de produção.

O relatório mensal, apresentava uma descrição do trabalho diário da produção, a quantificação de materiais gastos e produtos obtidos, bem como todo o conjunto de análises executadas e problemáticas associadas á produção e análise laboratorial que haviam surgido no mês em questão.

Em Novembro de 2011, por uma questão de salvaguardar o trabalho técnico de produção e de controlo laboratorial e para garantir a qualidade do biodiesel fornecido para abastecimento de viaturas, foi opção desenvolver uma ficha técnica de qualidade preenchida a cada *batch* analisado e expedido para o exterior da empresa que passou a ser entregue a cada entidade consumidora do biodiesel produzido na empresa Braval Ecoparque.

Também durante o mês de Novembro, a fim de conseguir uma análise comparativa mais exaustiva acerca da evolução e funcionamento da Unidade de Produção de Biodiesel, foi acrescentada a cada relatório mensal, uma análise, resumo, que permite a

comparação entre os valores mais considerados da unidade no mês em questão com os do mês anterior.

Em Janeiro de 2012, foi executada a atualização e resumo das fichas de segurança referentes aos reagentes laboratoriais de acordo com a legislação em vigor.

3.4. Resultados da aplicação das medidas de otimização do sistema de controlo de qualidade implementado.

A análise laboratorial contínua e sistemática das características químicas do biodiesel final, incidiu sobre 78 amostras, para as quais se determinou o pH, densidade a 15 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, teor de água e acidez.

A análise estatística dos dados relativamente ao cálculo do pH, revelou que em média o pH do biodiesel final era de 7,63, o valor mediano de 7,44 e o valor modal de 7. O valor mínimo considerado foi de 7 e o valor máximo 10.

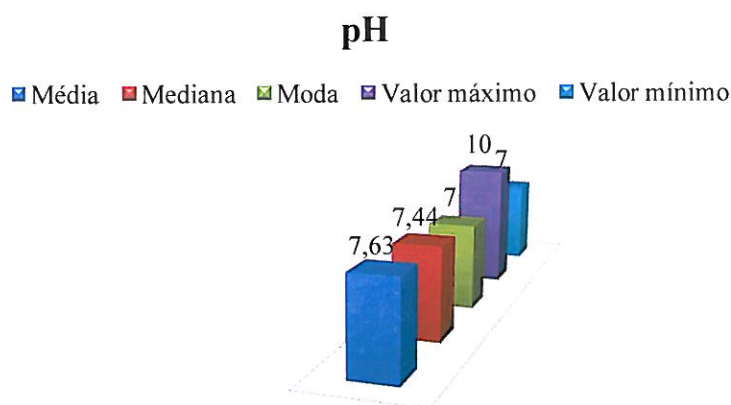


Gráfico vi - Análise estatística dos valores de pH analisados ao biodiesel final.

Relativamente à densidade a 15 °C, determinou-se estatisticamente que a média da densidade a 15 °C do biodiesel final era de 885,36 Kg/m³, o valor mediano era de 885 Kg/m³ e a moda apresentava um valor de 884 Kg/m³. O valor mínimo obtido para a densidade a 15 °C foi de 874 Kg/m³ e o valor máximo foi de 898 Kg/m³.

Densidade do Biodiesel (Kg/m³)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ Valor máximo ■ Valor mínimo

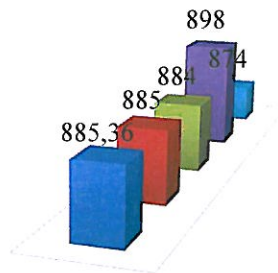


Gráfico vii - Análise estatística dos valores da densidade analisados ao biodiesel final (Kg/m³).

Da viscosidade cinemática a 40 °C calculada em cada um dos 78 *batch*'s de biodiesel analisados, foi estatisticamente determinado que em média o biodiesel final apresentava uma viscosidade cinemática a 40 °C de 4,591 mm/seg., e o valor mediano e a moda eram de 4,5 mm/seg. O valor mínimo para a viscosidade cinemática a 40 °C era de 3,7 mm/seg. e o valor máximo de 5,5 mm/seg.

Viscosidade do Biodiesel (mm/seg)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ Valor máximo ■ Valor mínimo

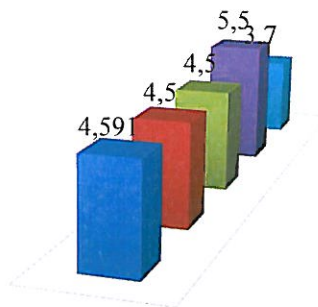


Gráfico viii - Análise estatística dos valores de viscosidade analisados ao biodiesel final (mm/seg).

De acordo com a análise estatística dos dados em relação á determinação do teor de água presente no biodiesel final verifica-se que em média o valor é de 773,223 ppm, o valor mediano é de 638,898 ppm e a moda apresenta um valor de 814 ppm. O valor mínimo de teor de água do biodiesel final é de 366, 244 ppm e o valor máximo é de 2804,850 ppm.

Teor de água do biodiesel (ppm)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ Valor máximo ■ Valor mínimo

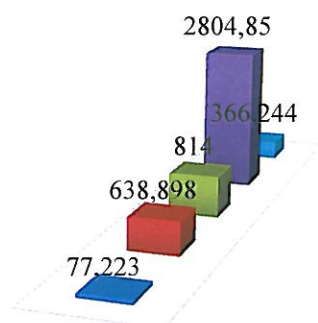


Gráfico ix - Análise estatística dos valores de teor de água analisados ao biodiesel final (ppm).

Relativamente á determinação da acidez do biodiesel final verificou-se estatisticamente que em média a acidez apresentava um valor de 0,76%, e a moda e a mediana assumiam um valor de 0%. O valor mínimo obtido na acidez do biodiesel final foi de 0 % enquanto o valor máximo determinado foi 1,5%

Acidez do biodiesel final (%)

■ Média ■ Mediana ■ Moda ■ Valor máximo ■ Valor mínimo

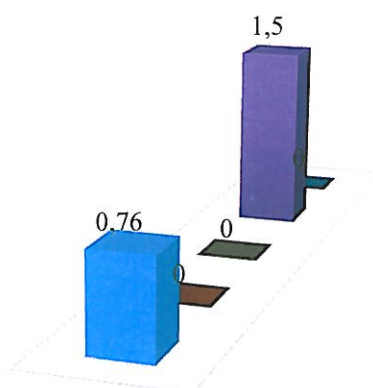


Gráfico x - Análise estatística dos valores de acidez analisados ao biodiesel final (%).

Tabela VII - Resumo da análise estatística dos dados obtidos pela análise das características do biodiesel final.

	Média	Mediana	Moda	Máximo	Mínimo
pH	7,63	7,44	7	10	0
Densidade a 15 °C (Kg/m ³)	885,36	885	884	898	874
Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm/seg.)	4,591	4,5	4,5	5,5	3,7
Teor de Água (ppm)	773,223	638,897	814	2804,850	366,244
Acidez (%)	0,76	0	0	1,5	0

3.4.1. Parâmetros de avaliação das características de biodiesel definidos pela norma EN 14214:2003.

3.4.1.1. Média do teor de água do biodiesel final.

Da análise do teor de água a 78 amostras recolhidas de batch's de biodiesel de produções totalmente independentes verificou-se, que a média do teor de água do biodiesel final não era inferior ou igual a 500 ppm.

Uma vez que se tem uma grande amostra ($n=78$) pela aplicação do teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média do teor de água para o biodiesel final é superior a 500 ppm.

Quadro xxviii - Teste T para a média do teor de água do biodiesel final (ppm).

	Valor Testado = 500					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
Teor de Água do Biodiesel Final	4,822	77	,000	273,223	160,385	386,060

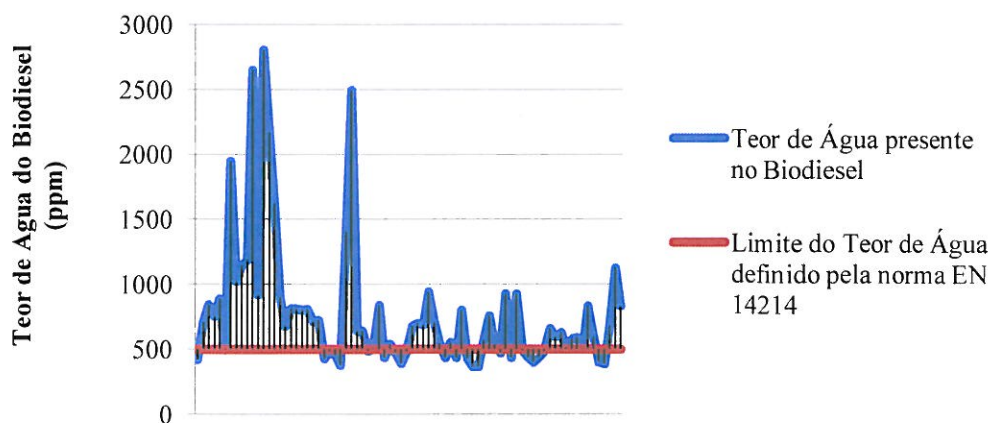


Gráfico xi - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do teor de água do biodiesel final.

3.4.1.2. Média do pH do biodiesel final.

Da análise do pH 78 amostras recolhidas de batch's de biodiesel de produções totalmente independentes verificou-se, que a média do pH do biodiesel final não é inferior ou igual a 7.

Uma vez que se tem uma grande amostra (n=78) pela aplicação do teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média do teor pH para o biodiesel final é superior 7.

Quadro xxix – Teste T para a média de valores de pH analisados ao biodiesel final.

	Valor Testado = 7					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
pH do biodiesel final	4,472	77	,000	,633	,35	,92

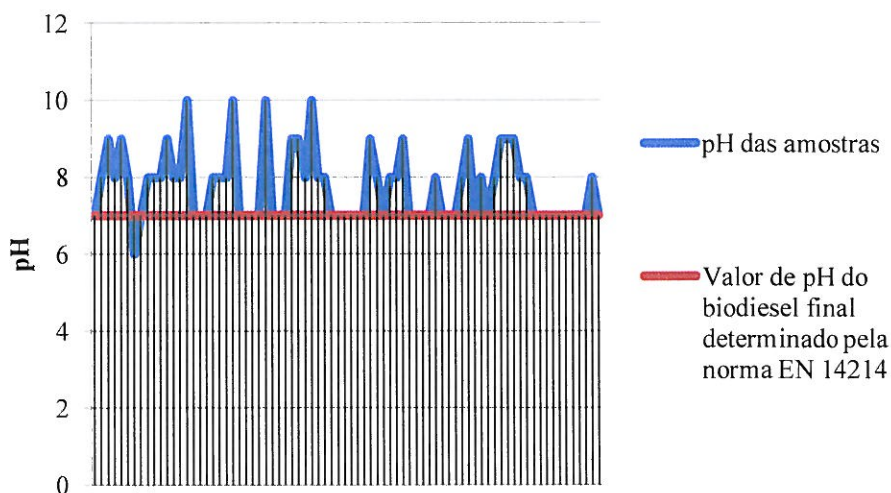


Gráfico xii- Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor de pH do biodiesel final.

3.4.1.3. Média da densidade a 15 °C do biodiesel final.

Da análise da densidade a 15°C de 78 amostras, recolhidas de *batches* de biodiesel de produções totalmente independentes verificou-se, que a média da densidade a 15 °C do biodiesel final era inferior a 900 Kg/m³.

Uma vez que se tem uma grande amostra (n=78) pela aplicação do teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média da densidade a 15 °C para o biodiesel final é inferior a 900 900 Kg/m³.

Tabela VIII - Teste T para a média de valores da densidade, analisados ao biodiesel final.

	Valor Testado = 900					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
Densidade a 15 °C do biodiesel final	-35,377	77	,000	-14,636	-15,46	-13,81

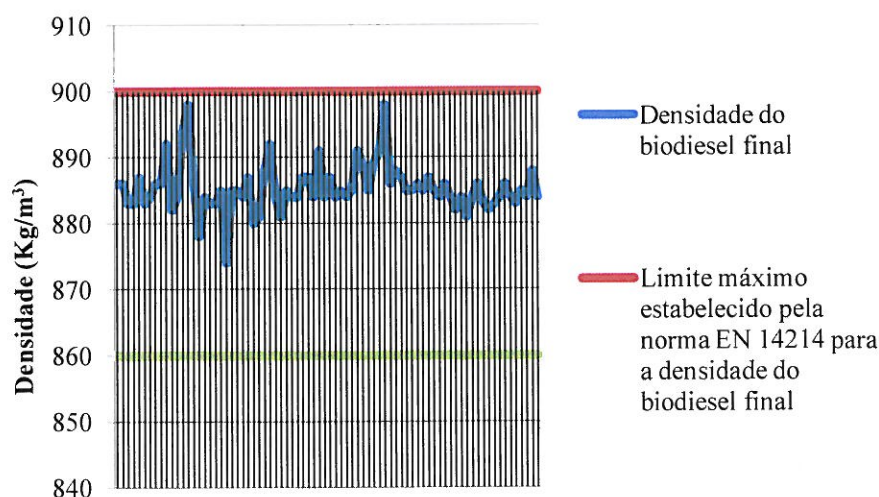


Gráfico xiii- Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da densidade do biodiesel final.

3.4.1.4. Média da acidez do biodiesel final.

Da análise acidez de 78 amostras, recolhidas de batch's de biodiesel de produções totalmente independentes verificou-se, que a média acidez do biodiesel final era inferior a 1%.

Uma vez que se tem uma grande amostra (n=78) pela aplicação do teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média da acidez para o biodiesel final é inferior a 1%.

Quadro xxx - Teste T para a média de valores da acidez, analisados ao biodiesel final.

	Valor Testado = 1					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
Acidez do biodiesel final	-34,549	77	,000	-,92395	-,9772	-,8707

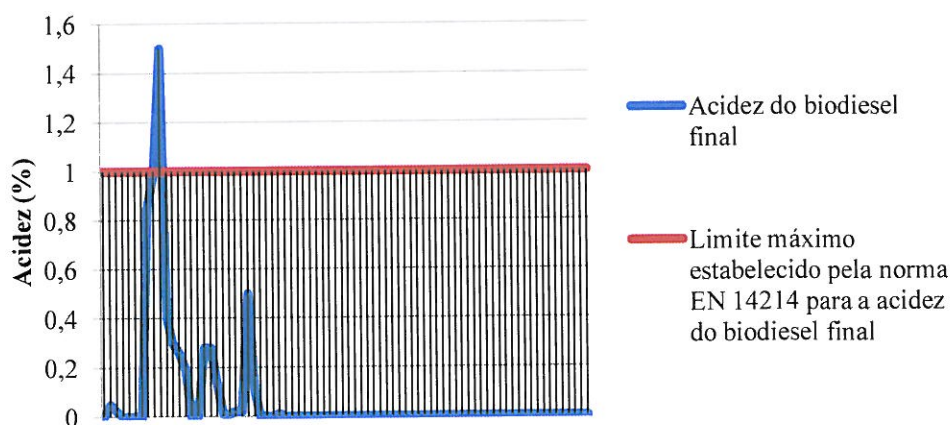


Gráfico xiv - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da acidez do biodiesel final.

3.4.1.5. Média da viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel final.

Da análise da viscosidade cinemática a 40 °C de 78 amostras, recolhidas de *batches* de biodiesel de produções totalmente independentes verificou-se, que a média da viscosidade cinemática a 40 °C é inferior ou igual a 5 mm/seg.

Uma vez que se tem uma grande amostra (n=78) pela aplicação do teorema do Limite Central (TLC) pode assumir-se que a distribuição da média amostral é aproximadamente normal (ou considerar-se que a violação deste pressuposto à realização do Teste T para 1 amostra, não o põe em causa).

Deste modo, de acordo com o Teste T para 1 amostra, existem evidências estatísticas que nos permitem inferir com um intervalo de confiança de 95%, que a média da viscosidade cinemática a 40 °C é inferior a 5 mm/seg.

Quadro xxxi - Teste T para a média de valores da viscosidade, analisados ao biodiesel final.

	Valor Testado = 5					
	t	df	Sig. (2-tailed)	Diferença da Média	Intervalo de Confiança a 95%	
					Mínimo	Máximo
Viscosidade cinemática a 40 °C do biodiesel final	-14,773	77	,000	-,4091	-,464	-,354

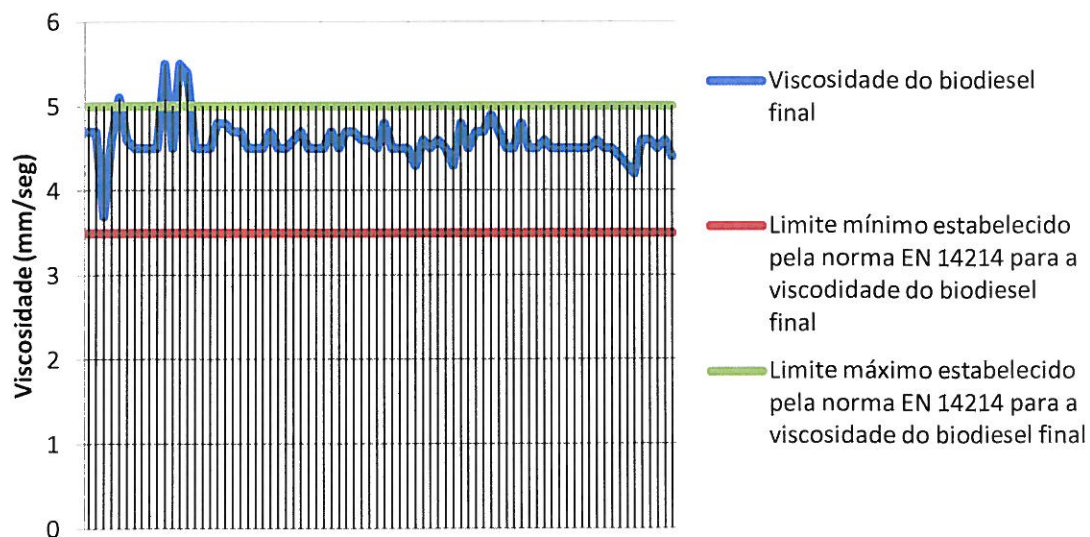


Gráfico xv - Análise gráfica dos resultados obtidos para a determinação do valor da viscosidade do biodiesel final.

3.4.2. Monitorização e Controlo do Teor de Água presente no biodiesel.

3.4.2.1. Correlação entre a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final

Considerando um total de 78 batch's de biodiesel decantados de forma totalmente independente e o teor de água presente em cada um deles no final do seu processamento, determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se a quantidade de glicerina decantada como variável dependente e o teor de água presente no biodiesel, como variável independente, verificou-se através do coeficiente de correlação linear de Pearson que existe uma correlação linear negativa entre as duas variáveis (Pearson = - 0,522; p-value = 0,000) .

Quadro xxxii - Correlação Linear de Pearson para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.

		Glicerina Aproveitada	Teor de Água
Pearson Correlation	Glicerina Aproveitada	1,000	-,522
	Teor Água	-,522	1,000
Sig. (1-tailed)	Glicerina Aproveitada	.	,000
	Teor Água	,000	.
N	Glicerina Aproveitada	78	78
	Teor Água	78	78

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos.

Quadro xxxiii - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de regressão linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	52,36	197,41	173,21	29,768	78
Valor Residual	-194,118	129,101	,000	48,646	78
Desvio Padrão Valor Preditivo	-4,059	,813	,000	1,000	78
Desvio Padrão Valor Residual	-3,964	2,637	,000	,993	78

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do teste Durbin – Watson, $DW = 1,475$ que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Komogorov – Smirnov para um intervalo de confiança de 95% comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o modelo de regressão linear, sem restrições.

O teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro xxxiv – Teste da ANOVA para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	68233,931	1	68233,931	28,460	,000
Residual	182214,787	76	2397,563		
Total	250448,718	77			

Sendo que $F = 28,460$, $Sig = 0,000$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um valor $t = 21,385$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta valor $t = -5,335$ $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

Quadro xxxv - Modelo de Regressão Linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.

Modelo Regressão Linear	Coeficientes da Reta de Regressão			t	Sig.
	B	Desvio Padrão do Erro	Beta		
Constante	219,198	10,250		21,385	,000
NaoH	-,059	,011	-,522	-5,335	,000

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade fraca entre a o

teor de água presente no biodiesel final e a quantidade de glicerina decantada, apresentando um valor de $R = 0,52$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 27,2% da variação da quantidade de glicerina decantada é dependente da do teor de água presente no biodiesel final, sendo que $R^2 = 0,272$. Conseqüentemente 72,8% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,263, revelando que 26,3% da variância da quantidade de glicerina decantada é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro xxxvi - Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear para a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel final.

Modelo de Regressão Linear	Coeficiente de Correlação (R)	Coeficiente de Determinação (R^2)	Coeficiente de Determinação Ajustado (R^2 ajustado)
	,522	,272	,263

3.4.2.2. Associação entre o teor de água médio do biodiesel final e o seu "timing" de produção.

Para a verificação da possível associação entre o teor de água médio do biodiesel final e o período do dia a que este foi produzido (manhã ou tarde) aplicou-se o Teste T para amostras independentes, uma vez que o pressuposto da distribuição normal das amostras se comprovava.

Através da aplicação do Teste T para amostras independentes, verificou-se que de acordo com o Teste de Levene para a igualdade das variâncias, as variâncias se assumiam como iguais, apresentando um valor de Levene = 0,34 e Sig. =0,853.

Sendo deste modo assumida a igualdade entre as variâncias, assume-se como Sig.=0,805 para o Teste T para amostras independentes. Assim sendo, não existem evidências estatísticas para se afirmar que a média do teor de água do biodiesel produzido no período da manhã é diferente da média do teor de água do biodiesel produzido durante a tarde.

Quadro xxxvii - Teste T para amostras independentes para o "timing" e o teor de água presente no biodiesel final.

		Teste de Levene para Igualdade das Variâncias				
		F	Sig.	t	df	Sig. (2-tailed)
Teor Água	Igualdade das Variâncias assumida	,034	,853	,247	76	,805
	Igualdade das Variâncias não assumida			,237	35,269	,814

3.4.2.3. Correlação entre a temperatura de aquecimento dos OAU's e o seu teor de água.

Considerando um total de 13 picagens efetuadas ao reator de neutralização e evaporação aquando do aquecimento de OAU's, recolheram-se sucessivas amostras de óleo determinando a sua temperatura e correspondente teor de água presente, posteriormente determinou-se a relação linear entre estas duas variáveis.

Assumindo-se o teor de água presente nos OAU's como variável dependente e a temperatura, como variável independente, verificou-se através do coeficiente de correlação linear de Pearson que existe uma correlação linear negativa entre as duas variáveis (Pearson = - 0,842; p-value = 0,000) .

Quadro xxxviii - Correlação Linear de Pearson para a o teor de água presente no óleo e a sua temperatura d aquecimento.

		Teor de água	Temperatura óleo
Pearson Correlation	Teor de água	1,000	-,842
	Temperatura óleo	-,842	1,000
Sig. (1-tailed)	Teor de água	.	,000
	Temperatura óleo	,000	.
N	Teor de água	13	13
	Temperatura óleo	13	13

O pressuposto dos erros apresentarem uma média nula, verificou-se através da análise estatística dos resíduos.

Quadro xxxix - Análise estatística dos resíduos, resultantes da análise de Regressão Linear determinada para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.

	Mínimo	Máximo	Média	Desvio Padrão	N
Valor Preditivo	1331,11	1470,46	1393,16	38,23	13
Valor Residual	-55,487	1485,61	0,000	24,460	13
Desvio Padrão Valor Preditivo	-1,623	2,022	0,000	1,000	13
Desvio Padrão Valor Residual	-2,175	1,263	0,000	0,957	13

Verificou-se de igual modo, que de acordo com o valor obtido através do teste Durbin – Watson, $DW = 2,2$ que os erros não são independentes. De acordo com o teste estatístico não paramétrico Shapiro -Wilk para um intervalo de confiança de 95%

comprova-se a distribuição normal dos mesmos. Pela comprovação destes pressupostos, aplicou-se o modelo de regressão linear, sem restrições.

O teste F (ANOVA) à significância global das variáveis em questão, permitiu verificar se o modelo de regressão poderia ser aplicado para o cálculo de inferências estatísticas.

Quadro xl - Teste da ANOVA para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.

Modelo	Soma dos Quadrados	Desvio Padrão	Média dos Quadrados	F	Sig.
Regressão	17539,986	1	17539,986	26,872	0,00
Residual	7180,051	11	652,732		
Total	24720,037	12			

Sendo que $F = 26,872$ $Sig = 0,000$ e $\alpha = 0,05$ comprovou-se que o modelo linear é estatisticamente significativo.

Os testes t permitiram avaliar a significância dos parâmetros do modelo, logo considerando que a constante da reta apresenta um *valor* $t = 57,555$, $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ inferiu-se que a constante é estatisticamente significativa. Por sua vez o declive da reta apresenta *valor* $t = -5,184$ $Sig = 0,00$ e $\alpha = 0,05$ pelo que se revela também estatisticamente significativo.

Quadro xli - Modelo de Regressão Linear para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.

Modelo Regressão Linear	Coeficientes da Reta de Regressão			t	Sig.
	B	Desvio Padrão do Erro	Beta		
Constante	1525,561	26,506		57,555	,000
NaOH	-3,555	,686	-,842	-5,184	,000

No que diz respeito à avaliação da qualidade do Modelo de Regressão Linear, comprovou-se que o coeficiente de relação (R) revela uma intensidade forte entre a o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura, apresentando uma valor de $R = 0,842$.

O coeficiente de determinação (R^2) revela que 71% da variação do teor de água é dependente da temperatura de aquecimento do óleo, sendo que $R^2 = 0,710$. Consequentemente 29% dessa variação é explicada por outros fatores, ou por erros de medição.

O coeficiente de determinação ajustado (R^2 ajustado) apresenta um valor de R^2 ajustado = 0,683 revelando que 68,3% da variância do teor de água dos óleos é efetivamente explicada pelo modelo.

Quadro xlii – Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão linear para o teor de água presente nos OAU's e a sua temperatura de aquecimento.

Modelo de Regressão Linear	Coefficiente de Correlação (R)	Coefficiente de Determinação (R^2)	Coefficiente de Determinação Ajustado (R^2 ajustado)
	0,842	0,710	0,683

A variação do teor de água presente nos óleos alimentares usados em função do aumento da temperatura do reator de aquecimento encontra-se esquematizada no gráfico abaixo.

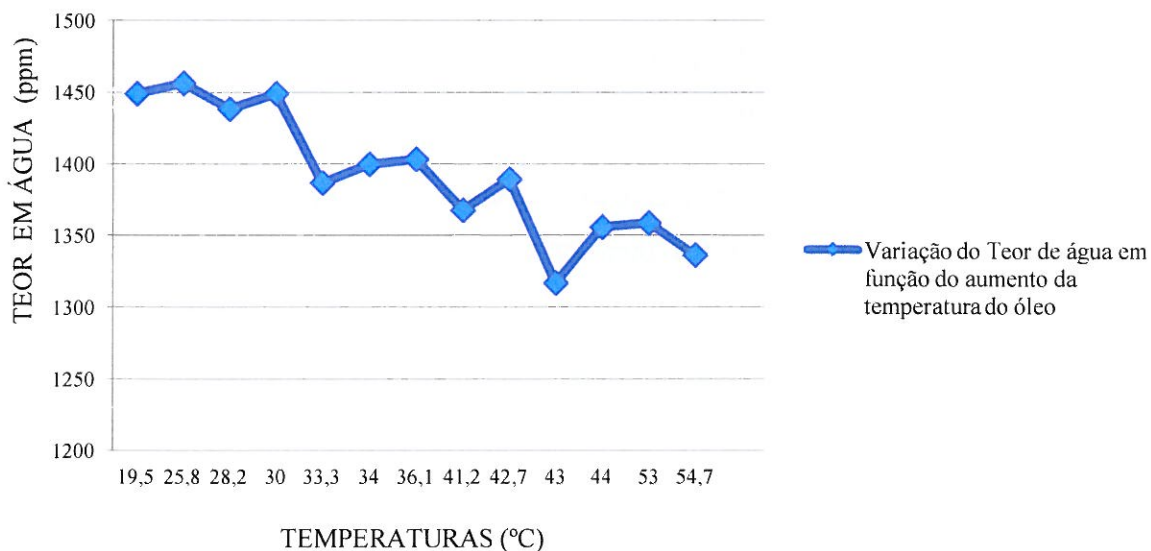


Gráfico xvi - Avaliação gráfica das análises elaboradas ao teor de água presente nos OAU's em função da sua temperatura de aquecimento.

2.4.2.4. Associação entre o teor de água presente no biodiesel e o período de filtração.

A fim de determinar a possível relação de associação presente entre o teor de água presente no biodiesel e a filtração contínua do mesmo, procedeu – se ao cálculo da medida de associação ETA, no qual se obteve um ETA Value = 0,141 Verificou-se uma fraca influência do período de filtração no teor de água presente no biodiesel.

Quadro xliii - Análise da associação entre o teor de água presente no biodiesel e o tipo de filtração por ele experimentado.

	Eta	Eta ²
Teor de Água * Filtração Contínua	0,141	0,20

Na análise piloto, foram realizados dois ensaios distintos e independentes a cada um dos *batches* de biodiesel produzido. A cada um dos *batches* de biodiesel analisou-se o teor de água do biodiesel bruto, posteriormente do mesmo biodiesel já filtrado e polido de acordo com o procedimento *standard* e posteriormente depois de uma segunda filtração.

Os resultados obtidos revelam que o no ensaio 1 o biodiesel bruto apresentava um teor de água de 1621,28 ppm, o biodiesel filtrado apresentava 1212, 75 ppm e o biodiesel refiltrado apresentava 897, 73ppm.

No ensaio piloto 2 o biodiesel bruto apresentava um teor d água de 408,225 ppm, o biodiesel filtrado apresentava 1445,8 ppm de teor de água e o biodiesel refiltrado apresentava 970,652 ppm.

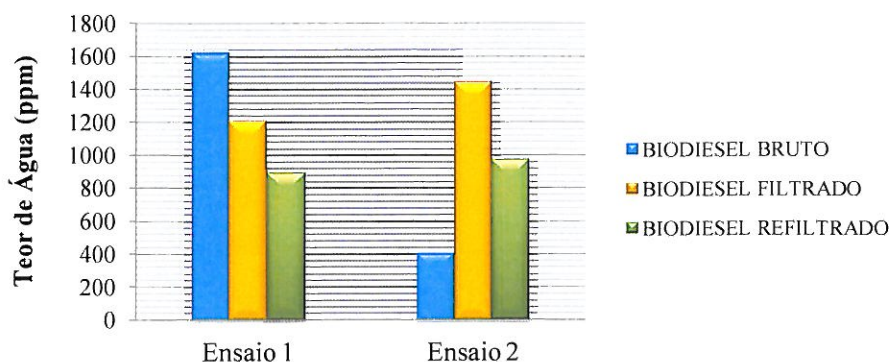


Gráfico xvii - Representação gráfica dos ensaios pilotos realizados para a determinação da influência do tipo de polimento e filtração experimentados pelo biodiesel e o seu teor de água.

3.4.2.5. *Comparação das médias do teor de água do biodiesel armazenado no depósito de armazenamento, no depósito de abastecimento ou no imediato final da sua produção.*

Tendo em consideração análise descritiva dos dados estatisticamente tratados verifica-se que, 69 das 78 análises realizadas para a determinação do teor de água do biodiesel, correspondem a biodiesel acabado de produzir.

As análises ao biodiesel armazenado perfazem um total de 9, sendo que 4 delas foram análises ao teor de água do biodiesel armazenado no depósito de armazenamento, e 5 delas são análises ao teor do biodiesel armazenado no depósito de abastecimento.

A média das análises ao teor de água do biodiesel acabado de produzir apresenta um valor de 697,243 ppm. O teor de água do biodiesel armazenado do depósito de armazenamento apresenta em média 808,825 ppm. O biodiesel armazenado no depósito de abastecimento apresenta uma média para o teor de água de 1793,268 ppm.

Considerando –se a distribuição normal das amostras, comprovada pelo Teste de Shapiro– Wilk para o ajustamento à normal, e a não ocorrência de diferença significativa entre as médias através da realização dos Post Hoc Tests, realizou-se o Teste da ANOVA a fim de determinar se os grupos de armazenamento de biodiesel, definidos pela produção e depósitos, apresentam a mesma média do teor de água do biodiesel.

Como resultado da aplicação do teste, Sig = 0,00, e $\alpha=0,05$ então existem evidências estatísticas para se afirmar que para um intervalo de confiança de 95%, a média do teor

de água do biodiesel é significativamente diferente de acordo com as 3 possíveis hipóteses de armazenamento.

A realização do ensaio piloto que visava explicitar a diferença entre o teor de água do após produção e o teor de água do mesmo batch de biodiesel armazenado em cubas para o efeito durante dois dias, revelou que o biodiesel após produção apresentava um teor de água de 872,9 ppm e o biodiesel após dois dias de armazenamento em cubas apresentava um teor de água de 918,735 ppm.

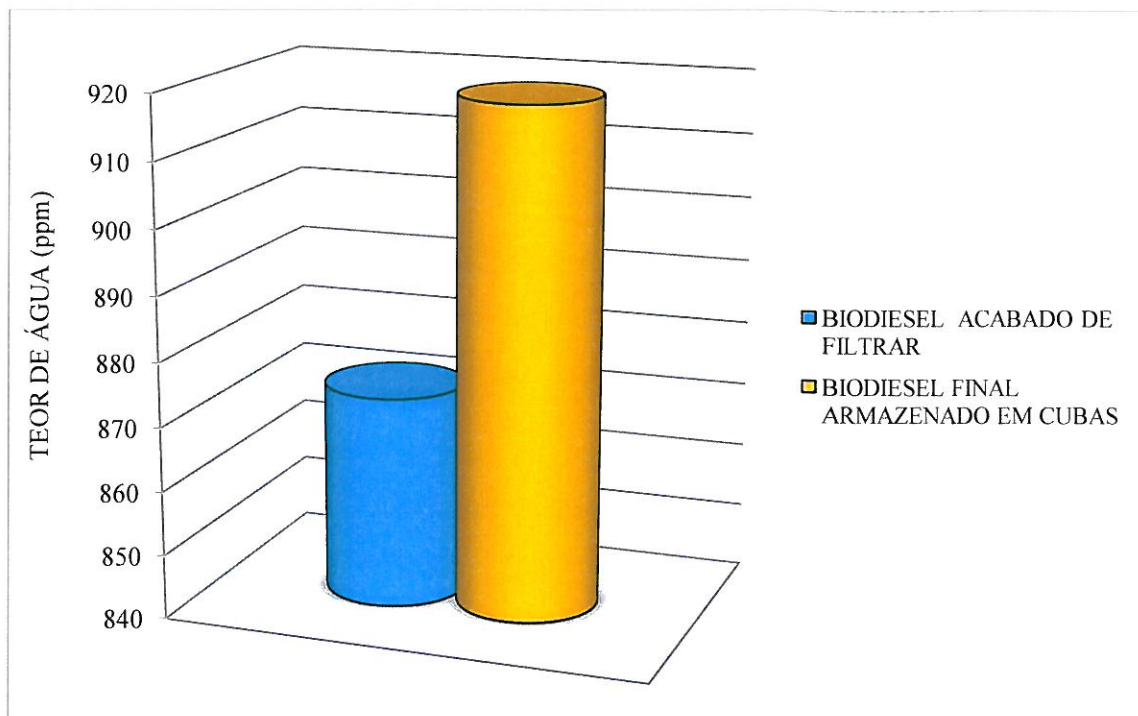


Gráfico xviii - Análise gráfica do teor de água do biodiesel, antes e após armazenamento em cubas durante 48h.

3.4.3. Monitorização e Controlo do pH presente no biodiesel.

3.4.3.1. Associação entre o pH médio do biodiesel final e tipo de filtração experimentado.

Para a verificação da possível associação entre o pH médio do biodiesel final e o tipo de filtração e polimento a que este foi sujeito (filtração standart ou refiltração) aplicou-se o Teste T para amostras independentes, uma vez que o pressuposto da distribuição normal das amostras se comprovava.

Através da aplicação do Teste T para amostras independentes, verificou-se que de acordo com o Teste de Levene para a igualdade das variâncias, as variâncias se assumiam como iguais, apresentando um valor de Levene = 0,716 e Sig. =0,400.

Sendo deste modo assumida a igualdade entre as variâncias, assume-se como Sig.=0,9716 para o Teste T para amostras independentes. Assim sendo, não existem evidências estatísticas para se afirmar que a média do pH do biodiesel filtrado com o procedimento standard é diferente da média do pH do biodiesel refiltrado.

A fim de corroborar a relação de associação presente entre o pH médio no biodiesel e a filtração contínua do mesmo, procedeu –se ao cálculo da medida de associação ETA, no qual se obteve um ETA Value = 0,012. Verificou-se uma ausência de influência do tipo de filtração no pH do biodiesel.

3.5. Discussão e Conclusões

Considerando a implementação das medidas de otimização do sistema de controlo de qualidade aplicadas, foram várias as relações obtidas no que diz respeito à melhoria global do processo.

De acordo com a análise estatística dos dados obtidos através da execução sistemática das análises laboratoriais para o controlo de qualidade do processo de produção de biodiesel, verificou-se que da análise realizada ao valor de pH efetuada a 78 *batches* de biodiesel produzidos de modo totalmente independente, o valor médio de pH do biodiesel final é de 7,63, o valor mediano de 7,44 e o valor modal de 7.

Sendo o pH 7, o valor mais frequente no cálculo do pH do biodiesel final, e devido ao facto de não se verificarem grandes variações estatísticas entre o valor da moda, média e mediana para o valor do pH, foi opção dispensar a adição de ácido acético a 80% ao biodiesel final, como parte integrante do processo de produção de biodiesel.

Dado que o biodiesel final, já assume como valor de pH 7, não se justifica a adição de ácido acético para o retificar, promovendo-se deste modo uma política de gestão de reagentes mais conscienciosa.

Como valor mínimo de pH, considerado na análise das 78 amostras de biodiesel final, surgiu o valor 7, enquanto o valor máximo de pH revelou ser de 10.

O pH básico assumido pelo valor máximo de pH registado, foi resultado da análise de um batch de biodiesel produzido a 11 Janeiro de 2012, no qual se verificou a existência de um grande depósito de metóxido de sódio no tanque pulmão de armazenamento do mesmo. Assim com o excesso de catalizador existente no depósito a ser acidentalmente introduzido na reação de transesterificação, ocorreu a inflação do pH, tornando o biodiesel inevitavelmente mais básico.

Relativamente à densidade a 15 °C verifica-se que qualquer uma das medidas de estatística descritiva calculadas, se encontram dentro dos valores considerados aceitáveis pela norma EN ISO 12185, pelo que se pode concluir que tanto o doseamento do combustível, como os padrões de atomização do motor são garantidos aquando da utilização do combustível produzido.

Relativamente à viscosidade cinemática a 40 °C, também se comprova que qualquer uma das medidas determinadas pela análise estatística, se encontra dentro do valor exigido pela norma EN ISO 3104.

A conformidade destes valores no que diz respeito à viscosidade cinemática, garante a manutenção da potência do motor, promove a minimização de eventuais fugas do fluido nos equipamentos e garante a completa combustão do biodiesel pelo bombeamento da quantidade adequada de combustível que inevitavelmente se traduz na emissão de gases poluentes para atmosfera aceitáveis pela média^[30].

Em contrapartida, a análise estatística dos dados relativos à determinação do teor de água presente no biodiesel final, revela que nenhuma das medidas estatísticas descritivas, se encontra dentro dos valores exigidos pela norma EN 14214.

O teor de água médio resultado da análise das 78 amostras de biodiesel final analisado, assume um valor de 773,223 ppm, porém é de salientar que para este valor médio de 273,22 ppm acima do estipulado pela norma, em muito contribuiu a deslocação da lavagem de oleões para o interior da unidade de biodiesel a partir de Abril de 2012 o que inevitavelmente introduziu mais humidade no pavilhão de produção, o que se refletiu no biodiesel.

Denote-se também que a média do teor de água presente no biodiesel final, sofre também um aumento pela análise do teor de água do biodiesel armazenado no depósito de abastecimento e de armazenamento. Este biodiesel apresenta um teor de biodiesel inevitavelmente maior, uma vez que ao longo do tempo de armazenamento está sujeito a processos degradativos, esta é uma tendência confirmada pela apresentação do valor máximo de teor de água das amostras, que apresentou um valor de 2804,850 ppm correspondente a uma amostra recolhida do depósito de abastecimento.

A resolução da problemática do elevado teor de água presente no biodiesel revela uma importância vital para a garantia do bom funcionamento dos motores uma vez que a água presente no biodiesel reage com os ésteres, promovendo a formação de ácidos gordos livres e promovendo a proliferação de microorganismos no interior dos tanques de decantação e armazenamento.

Em relação à determinação da acidez do biodiesel final, verificou-se estatisticamente que a média apresentava um valor dentro das conformidades estabelecidas pela norma EN 14314, tal como a moda, a mediana e o valor mínimo.

Denote-se porém que o valor máximo obtido para a acidez do biodiesel, 1,5% apresentou-se acima dos 1% considerados como máximo pela norma, tal facto poderá dever-se à produção do batch de biodiesel com matéria-prima rica em gordura animal, o que implicaria a necessidade de neutralização de ácidos gordos livres. Etapa do processo essa, que foi dispensada, tal como foi explicado anteriormente no capítulo II.

Na análise estatística dos parâmetros de avaliação das características do biodiesel definidos pela norma EN 14214, verificou-se, que os únicos parâmetros cuja média das amostras não cumpre a norma que os define, são o teor de água e o pH.

Todavia a densidade, viscosidade e a acidez do biodiesel apresentam médias dentro da conformidade da norma EN 14214.

Numa tentativa de tentar perceber quais os parâmetros a considerar como determinantes para os valores de teor de água observados, procedeu-se à monitorização e controlo dos mesmo, tentando estabelecer correlações com outras variantes do processo.

Na análise da correlação entre a quantidade de glicerina decantada e o teor de água presente no biodiesel verificou-se através da análise da Avaliação da Qualidade do Modelo de Regressão Linear que apenas 27,2% da variação do teor de água apresentado no biodiesel é explicado pela quantidade de glicerina decantada. A fraca relação existente entre o teor de água do biodiesel e a quantidade de glicerina decantada não veio corroborar os dados recolhidos pela bibliografia consultada.

De acordo com Leoneti *et al.* a glicerina decantada também apresenta na sua contaminação, grande parte da água produzida ao longo do processo, assim sendo, uma maior quantidade de glicerina, seria implicativa de uma maior quantidade de água decantada e conseqüentemente um menor teor de água presente no biodiesel.

Porém é de ressaltar que de acordo com as conclusões obtidas no capítulo anterior, verificou-se que a quantidade de glicerina decantada dependia cerca de 71% da quantidade de catalizador utilizado

Todavia de acordo com Nunes *et al.* o catalizador utilizado (NaOH), é aquele que comparativamente ao KOH, mais humidade introduz no processo de produção de biodiesel.

O NaOH é um reagente que facilmente absorve a humidade, o que poderá explicar o facto da água presente no biodiesel não ser totalmente decantada na glicerina, pois apesar da introdução de mais catalizador no processo ser implicativa de mais glicerina decantada, a adição de mais catalizador também se traduz na introdução de mais água no processo.

A possível associação entre o teor de água do biodiesel final e o período do dia a que este foi produzido também não foi confirmada. Ainda que de uma forma óbvia, se compreenda que a humidade presente no ar varia ao longo do dia, sendo regra geral menor da parte da tarde, não existem evidências estatísticas que confirmem a presença de um média de teor de água mais alto no biodiesel produzido da parte da manhã. Este facto pode ser explicado mais uma vez pela instalação do sistema de aquecimento e instalado na unidade de biodiesel, e pelo facto da análise comparativa estatística incidir sobre médias.

Aquando da análise estatística dos dados recolhidos através da realização da experiência piloto para a determinação da correlação da temperatura de aquecimento dos OAU's e o teor d água presente na matéria-prima de produção, concluiu-se que 71% da variação do teor d água dos óleos usados em produção é dependente da temperatura de aquecimento que este sofre.

Na fase inicial de produção verifica-se que os OAU's apresentavam um teor de água na ordem dos 1400 ppm, porém á medida que a temperatura do reator de aquecimento e evaporação aumentava verificava-se um aumento do teor de água nesta fase inicial de aquecimento, resultado dos vapores produzidos pelo aquecimento. Todavia a partir dos 30 °C de aquecimento ocorre um decréscimo do teor de água nos OAU's que se mantém ao longo de todo o processo de aquecimento dos mesmos.

De acordo com tal constatação foi opção permitir o aquecimento do óleo até aos 88 °C, mantendo-o a esta temperatura durante 30 minutos, assim à medida que os OAU's eram encaminhados para o decantador a temperatura mantinha-se acima dos 50 °C durante

um período de tempo prolongado, permitindo a diminuição do teor de água, logo desde início da reação.

Na determinação da possível associação entre o teor de água e o tipo de filtração experimentado pelo biodiesel concluiu-se que a relação entre as duas variáveis era muito fraca aquando da análise das 78 amostras de biodiesel independentemente produzido.

No entanto, para além de tal conclusão, colocar em questão o objetivo da aparelhagem de filtração e polimento, uma vez que uma das funcionalidades da máquina é também a retenção de moléculas de água através da passagem do biodiesel pelo Eco2pur. A análise piloto realizada verificou-se que no primeiro ensaio ocorreu um abaixamento efetivo do teor de água após refiltração.

No segundo ensaio verificou-se o aumento flagrante do teor de água do biodiesel após a sua primeira filtração e polimento, tal fenómeno veio a ser explicado por uma fuga existente nas mangueiras de encaminhamento do biodiesel final, procedendo-se deste modo à sua substituição. Para além de disso, o segundo ensaio ocorreu logo após a lavagem mensal das torres de Eco2pur e troca do mesmo, pelo que a lavagem das torres com água também influenciou o aumento do teor de água presente no biodiesel. Constatado tal facto, a mudança das torres passou a ser feita sem lavagem das torres com água, sendo os resíduos de Eco2pur removidos com um pano seco.

Ainda no âmbito da monitorização e controlo do teor de água do biodiesel procedeu-se à comparação das médias do teor de água no biodiesel acabado de filtrar ou presente nos depósitos de abastecimento e ou armazenamento.

Concluiu-se que efetivamente as médias do teor de água eram diferentes entre si, sendo que a média mais alta era sentida no depósito de abastecimento, este fenómeno é explicado pela localização do mesmo, numa zona húmida e pelo comum acumulo de água na sua bacia de retenção quando chove, ainda que o material constituinte do depósito seja o recomendado pela bibliografia consultada[2, 30], ou seja aço inox verifica-se um grande aumento do teor de água aquando do armazenamento do combustível neste depósito.

Ainda que também seja considerado alto o teor de água do biodiesel no depósito de armazenamento, a média do teor de água deste é ligeiramente mais baixa, assumindo valores de 808,824 ppm, o que se explica pelo facto de este depósito se encontrar mais resguardado do que o de abastecimento, pela presença de um telhado e pelo facto de todo ele ser revestido a uma espuma isoladora que não deixa sentir o efeito da humidade de uma forma tão violenta.

Ainda num ensaio piloto, comprovou-se que o armazenamento de biodiesel nas cubas também não é a opção ideal, na medida em que o mesmo biodiesel cujo valor de teor do teor de água era de 872,9 ppm pós filtração (ou seja acabado de produzir) depois de armazenado dois dias em cubas de 1000 L, apresentou um teor de água na ordem dos 918,735 ppm.

Ainda que tenham sido testadas todas as formas de armazenamento possível para o biodiesel, constatou-se que a média do teor de água mais baixa foi aquela que correspondia ao biodiesel acabado de produzir, apresentando um valor de 697,243 ppm, assim sendo foi opção, não continuar com a produção contínua e posterior armazenamento, passando a produção de biodiesel a ser requisitada consoante necessidade e como tal abastecida imediatamente pós produção.

Na monitorização e controlo da variação do pH, estabeleceu-se a associação entre o pH do biodiesel final e o processo de filtração por ele experimentado, dado que uma outra funcionalidade da máquina de polimento e filtração é o abaixamento do pH do combustível, todavia tal fenómeno não se viu corroborado pela análise, podendo este ser explicado pela colmatação das torres ou pelo facto do biodiesel em questão não necessitar de modo geral de um abaixamento do índice de pH.

A título conclusivo neste capítulo, verifica-se que na sua maioria os parâmetros analisados se encontram dentro dos valores estabelecidos pela norma que os define com exceção do teor de água e do pH que assumem médias acima desses valores.

Na monitorização do teor de água do biodiesel final descrita na secção 3.4.2 verificou-se que, o teor de água do biodiesel varia consoante a temperatura de aquecimento do óleo usado para a sua produção, consoante o armazenamento a que está sujeito e consoante o processo de filtração que experimenta, se bem que a associação deste

último parâmetro com o teor de água do biodiesel não ficou totalmente esclarecida, apresentando-se os testes estatísticos algo contraditórios.

Por outro lado verificou-se a existência de uma fraca relação entre o teor de água do biodiesel e a glicerina decantada, bem como entre o teor de água do biodiesel e o período do dia em que foi produzido.

No que diz respeito à monitorização do pH, ao contrário do que era esperado, estatisticamente verificou-se que não havia influência da máquina de polimento e filtração no seu abaixamento

The background of the page features a faint, light blue image of a magnifying glass. The lens of the magnifying glass is positioned over a document that contains a line graph. The graph has a white background with horizontal grid lines and a dark blue line that fluctuates across the grid. The overall image is semi-transparent and serves as a decorative backdrop for the chapter title.

Capítulo IV
Conclusões Finais e Sugestões de
Trabalhos Futuros

Capítulo IV

4. CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS..... 170

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS 177

4. Conclusões Finais e Sugestões de Trabalhos Futuros

No presente trabalho foi efetuado o estudo do processo de produção de biodiesel, tendo-se estabelecido como objetivos a compreensão da reação de transesterificação e a identificação das condições operatórias que garantam uma produção eficiente deste combustível.

Numa primeira fase procedeu-se á implementação de algumas medidas processuais a fim de melhorar as condições de produção de biodiesel, minimizar os custos de produção, economizar reagentes e tempo de produção e melhorar as características do produto final.

Numa segunda fase procedeu-se a um levantamento de todas as propriedades da matéria-prima e do biodiesel, a fim de se estudar mais aprofundadamente as suas características de modo a garantir a qualidade do biodiesel como combustível. Apenas algumas das propriedades do biodiesel foram analisadas em laboratório, devido a limitações de ordem técnica.

Para o efeito, tornou-se necessário efetuar a implementação dos métodos de controlo de qualidade e de caracterização do biodiesel, de forma a identificar problemas no processo de produção e verificar o cumprimento dos parâmetros de caracterização do biodiesel definidos pela norma EN 14214, que impõe as especificações para este combustível.

A produção de biodiesel foi efetuada através de catálise básica, utilizando o hidróxido de sódio como catalisador. Na análise de resultados obtidos na otimização do processo de produção de biodiesel e na implementação do sistema de controlo da qualidade do mesmo inferiu-se que a média dos OAU's como matéria-prima dispensou a necessidade de neutralização dos óleos e consequentes análises da matéria neutralizada.

Verificou-se de igual modo que, a quantidade de catalizador utilizado na produção de biodiesel sendo ajustada ao índice de acidez específico dos OAU's utilizados para a produção, o aumento da razão molar de metanol para a produção de metóxido de sódio e o tempo de decantação experienciado pelo biodiesel favoreceram o aumento da quantidade de glicerina decantada por batch produzido, porém o aumento da quantidade

deste sub-produto não traduz uma diminuição do teor de água presente no biocombustível.

Por sua vez ao contrário do que seria de esperar o polimento e filtração, experimentado pelo biodiesel, e o período do dia no qual foi produzido não se encontravam relacionados com a quantidade de glicerina decantada.

Ainda que não seja totalmente certa a existência de uma influência do processo de polimento e filtração do biodiesel na diminuição do seu teor de água, pode –se afirmar com certeza estatística que o período do dia em que foi produzido o biodiesel em nada influencia o teor de água do mesmo.

Em contra partida, o teor de água do biodiesel final, encontra-se totalmente dependente do seu local de armazenamento e da temperatura de aquecimento da matéria-prima de produção.

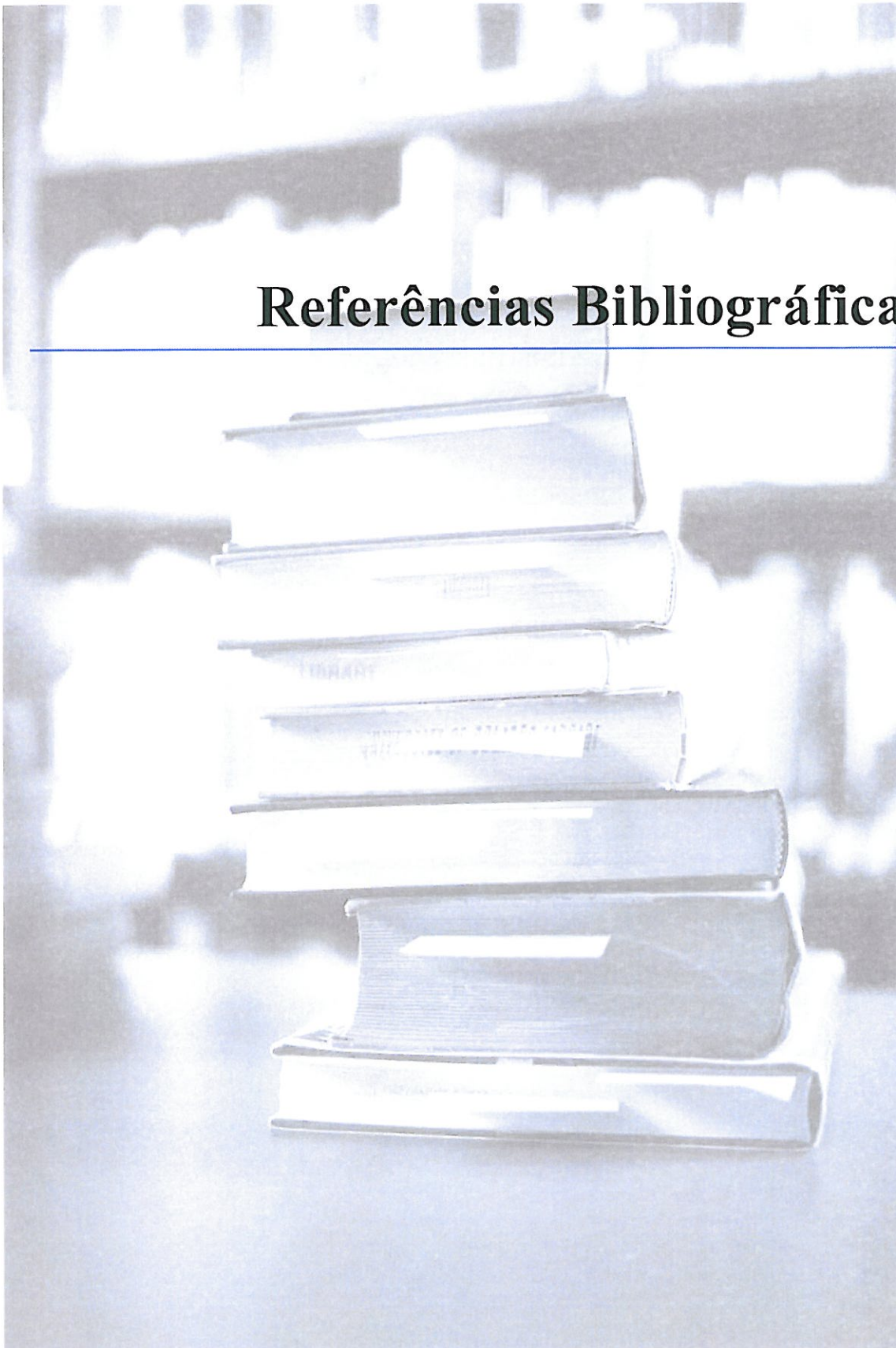
Aquando do desenho deste trabalho também foi possível inferir que a quantidade de catalizador ajustada, e o aumento da razão molar do metanol não influenciaram na quantidade de biodiesel final obtida pelo processo, e que a maquinaria de polimento e filtração cujas funcionalidades principais seriam, a retenção de partículas, abaixamento do pH e a minimização do teor de água do biodiesel, na verdade só assumiu resultados significativos no que diz respeito à retenção de partículas.

Ressalve-se que a caracterização sistemática e controlo das características do biodiesel em ambiente laboratorial para além de permitir a implementação de uma série de medidas processuais na unidade, permitiu a conclusão de que de uma forma geral, os parâmetros analisados se encontram dentro dos limites estipulados pela norma EN 14214.

Apesar de não ter sido experienciado neste trabalho, é possível a utilização de hidróxido de potássio como catalizador. Seria interessante conhecer as diferenças evidenciadas entre o catalizador utilizado e sobretudo qual a influência do hidróxido de potássio na diminuição do teor de água do biodiesel final, uma vez que este continua a ser o parâmetro mais difícil de controlar na Unidade de Produção de Biodiesel na Empresa Braval Ecoparque.

Com o intuito de um melhor aproveitamento de matérias-primas de produção, seria interessante também proceder a um futuro estudo do rendimento de produção de metilésteres de acordo com as características das gorduras para produção utilizadas, nomeadamente teor de água e acidez.

Referências Bibliográficas



Referências Bibliográficas

1. Felizardo, P.M.G., *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*, in *Engenharia Química*. 2003, Instituto Superior Técnico: Lisboa. p. 178.
2. Demirbas, A., *Importance of biodiesel as transportation fuel*. *Energy Policy*, 2007. **35**(9): p. 4661-4670.
3. Carrapato, R.M.G., *Produção de Biodiesel a partir de óleos alimentares usados via alcalina: o caso de estudo da FCT - UNL*, in *Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera*. 2010, Universidade Nova de Lisboa: Lisboa. p. 106.
4. Dantas, M.B.C., M.M.; Santos, I.G, Sousa A.G., *Avaliação da estabilidade térmica e reológica do biodiesel etílico e metílico obtido através da transesterificação do óleo de milho*. Congresso 2006.
5. Ferreira, I.P.L.e.S.L.C., *BIODIESEL: PARÂMETROS DE QUALIDADE E MÉTODOS ANALÍTICOS*. *Química Nova*, 2009. **Vol. 32**: p. 13.
6. A.Ganapathi, M.M.a., *Factors Affecting Biodiesel Production*. *Plant Biology*, 2011: p. 5.
7. Rosenhaim, R., *Avaliação das Propriedades Fluido-Dinâmicas e Estudo Cinético por Calorimetria Exploratória Diferencial Pressurizada de Biodiesel Etílico Derivado de Óleo de Fritura Usado*, in *Departamento de Química*. 2009, Universidade Federal de Paraíba: Paraíba. p. 127.
8. ELLEN PORTO PINTO , C.D.B., ANDRÉA MIRANDA TEIXEIRA RUI CARLOS ZAMBAZI *CARACTERÍSTICAS DA BATATA FRITA EM ÓLEOS COM DIFERENTES GRAUS DE INSATURAÇÃO*. B. Ceppa, 2003. **21**: p. 10.
9. Knothe, G., Dunn, R. O., Bagby, M. O., *Biodiesel: The use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*, U.S.D.o. Agriculture, Editor, National Center for Agricultural Utilization Research.
10. Rei, P.A.G.V., *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel*, in *Engenharia Química*. 2007, Instituto Superior Técnico da Universidade Técnica de Lisboa: Lisboa. p. 142.
11. Biofuels., Y. *A History of Diesel Engine*. 2012 [cited 2012 7 August 2012].
12. Huang, D., H. Zhou, and L. Lin, *Biodiesel: an Alternative to Conventional Fuel*. *Energy Procedia*, 2012. **16, Part C**(0): p. 1874-1885.
13. Sharma, Y.C. and B. Singh, *Development of biodiesel: Current scenario*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2009. **13**(6-7): p. 1646-1651.
14. *Duas fábricas de biodiesel nacionais produziram 67.822 toneladas só no primeiro semestre*. [cited 2012 2 August 2012].
15. Perdiguero, J. and J.L. Jiménez, *Sell or not sell biodiesel: Local competition and government measures*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2011. **15**(3): p. 1525-1532.
16. Tomei, J. and P. Upham, *Argentinean soy-based biodiesel: An introduction to production and impacts*. *Energy Policy*, 2009. **37**(10): p. 3890-3898.
17. Leme, D.M., et al., *An overview of biodiesel soil pollution: Data based on cytotoxicity and genotoxicity assessments*. *Journal of Hazardous Materials*, 2012. **199-200**(0): p. 343-349.
18. Graboski, M.S., McCormick, R.L., Alleman, T.L., Herring, A.M., *The Effect of Biodiesel Composition on Engine Emissions from a DDC Series 60 Diesel Engine*. Colorado Institute for Fuels and Engine Research, 2003: p. 12.
19. al., S.e., *An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles*. National Renewable Energy Laboratory, 1998.
20. Scharmer, K., *Biodiesel – Energy and Environmental Evaluation of Rapeseed- Oil-Methyl-Ester; Union for Promoting Oilseeds and Proteinplants*. 2001.
21. Oliveira, L.B., Costa, *Biodiesel – Uma Experiência de Desenvolvimento Sustentável*. 1999, Universidade Federal do Rio de Janeiro: Rio de Janeiro.
22. J.Van gerpen, B.S., R. Prusko, D. Clements, G. Knoth, *Biodiesel Analytical Methods*. 2004, National Renewable Energy Laboratory: Colorado. p. 95.
23. Bücker, F., et al., *Impact of biodiesel on biodeterioration of stored Brazilian diesel oil*. *International Biodeterioration & Biodegradation*, 2011. **65**(1): p. 172-178.
24. Serrano, L.M.V., et al., *Performance study about biodiesel impact on buses engines using dynamometer tests and fleet consumption data*. *Energy Conversion and Management*, 2012. **60**(0): p. 2-9.

25. Caseiro, C., *A produção e o Consumo de Biocombustíveis no Mundo Atual: Questões Chave para Analisar a sua Sustentabilidade*, in *Campo Território revista de geografia agrária*. 2011, Centro de estudos de Geografia e Planeamento Regional: Lisboa. p. 7,8.
26. Platform, B. *Production of biofuels in the world*. 2012 [cited 2012 8 August].
27. STEENBLIK, R.B., *at what cost?*, in *The Global Subsidies Initiative, Geneva: International Institute for Sustainable Development*, G.s.f.e.a.i.s.O. countries, Editor. 2007: Geneva. p. 72.
28. Arendal, U.G. *Biofuel production map*. [cited 2012 8th August]; <http://maps.grida.no/go/graphic/biofuel-productionmap>].
29. Gomes, R., *Manual de Biodiesel - Uma alternativa, uma solução energética*, ed. L. Editora. 2006, Lisboa- Porto.
30. M^a Fátima Nunes Martins, S.C.F.P., *Métodos para determinação das propriedades do Biodiesel e das suas matérias-primas*, in *Engenharia do Ambiente*. 2007, Instituto Politécnico de Viseu Escola Superior de Tecnologia de Viseu: Viseu. p. 94.
31. in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1992. p. 173 - 244.
32. *Resíduos de Óleos Alimentares - Comprar fritar...e depois?*, in *Proteste*. 2011. p. 44-45.
33. Atadashi, I.M., et al., *Production of biodiesel using high free fatty acid feedstocks*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012. **16**(5): p. 3275-3285.
34. Simas, A.d.S.L., *Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática*, in *Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera (GDEH)*. 2008, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa: Lisboa. p. 146.
35. *Glycerol*, in *Ullmanns Encyclopedia of Industrial Chemistry*. 1992. p. 477 -489.
36. Othmer, K.-. in *Encyclopedia of Chemical Technology* p. 619 - 631.
37. Abad, S. and X. Turon, *Valorization of biodiesel derived glycerol as a carbon source to obtain added-value metabolites: Focus on polyunsaturated fatty acids*. *Biotechnology Advances*, 2012. **30**(3): p. 733-741.
38. De Torres, M., et al., *Glycerol ketals: Synthesis and profits in biodiesel blends*. *Fuel*, 2012. **94**(0): p. 614-616.
39. Leoneti, A.B., V. Aragão-Leoneti, and S.V.W.B. de Oliveira, *Glycerol as a by-product of biodiesel production in Brazil: Alternatives for the use of unrefined glycerol*. *Renewable Energy*, 2012. **45**(0): p. 138-145.
40. [cited 2012 10 Agosto]; www.biodiesel.org].
41. Zang Y; Dub M.A; Maclean D.D; Kates, M., *Biodiesel Production from waste cooking oil: Process design and techonological assessment*. Bioresource Technology, 2003.
42. www.novaol.it. [cited 2012 10 Agosto].
43. Knothe, G., *Analyzing Biodiesel: Standards and Other Methods*. National Center for Agricultural Utilization Research, ARS, USDA, Peoria, Illinois 61604, 2006. **83**: p. 11.
44. Meher, L.C., Sagar, D. Vidya, Naik, SN., *Technical aspects of biodiesel production by transesterifications - a review*. 2011.
45. lénergie, A.d.l.E.e.l.M.d., *The Non Technical Barriers Network*. 2011: Paris - France.
46. Jincheng Ding 1, Benqiao He 2 and Jianxin Li 2, *Biodiesel Production from Acidified Oils via Supercritical Methanol*. *Energies*, 2011. **4**: p. 12.
47. Parente, E.J.d.S., *BIODIESEL: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado*. 2003, Fortaleza.
48. Diya`uddeen, B.H., et al., *Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review*. *Process Safety and Environmental Protection*, 2012. **90**(3): p. 164-179.
49. <http://engineering.eng.rowan.edu/~hesketh/journal%20articles/Biodiesel%20%5Bsubscriber%20access%5D.html>,. 2012 [cited 2012 8 de Agosto 2012].
50. Oliveira, B.L.J.P., *Estudo da viabilidade da utilização de resíduos de origem animal para a produção de biodiesel;*, in *Relatório de estágio FCLU/INETI*. 2011: Lisboa.
51. Fukuda, H.K., Akihiko; Noda, Hideo;, *Biodiesel fuel production by transesterification of oils*. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, 2001. **92**: p. 405-416;.
52. Sawangkeaw, R., K. Bunyakiat, and S. Ngamprasertsith, *A review of laboratory-scale research on lipid conversion to biodiesel with supercritical methanol (2001–2009)*. *The Journal of Supercritical Fluids*, 2010. **55**(1): p. 1-13.
53. Hobuss, C.B.R., Pauline, "Cultivation of algae in photobioreator and obtention of biodiesel". *Revista Brasileira de Farmacognosia Brazilian Journal of Pharmacognosy*, 2011. **21**(2): p. 361-364.

54. Branco, A.N., Daniel Schiochet; Colpani, Gustavo Lopes, *Biodiesel*. 2007, Trabalho de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina.
55. Duarte, F.H., Davi; Tobouti, Patrícia Lie, *Produção Enzimática de Biodiesel*. 2006, Trabalho de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina.
56. Helwani, Z., et al., *Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review*. Fuel Processing Technology, 2009. **90**(12): p. 1502-1514.
57. Oh, P.P., et al., *A review on conventional technologies and emerging process intensification (PI) methods for biodiesel production*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2012. **16**(7): p. 5131-5145.
58. Watanabe, Y., et al., *Conversion of acid oil by-produced in vegetable oil refining to biodiesel fuel by immobilized Candida antarctica lipase*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2007. **44**(3-4): p. 99-105.
59. Adachi, D., et al., *Production of biodiesel from plant oil hydrolysates using an Aspergillus oryzae whole-cell biocatalyst highly expressing Candida antarctica lipase B*. Bioresource Technology, (0).
60. Kenthorai Raman, J., V. Foo Wang Ting, and R. Pogaku, *Life cycle assessment of biodiesel production using alkali, soluble and immobilized enzyme catalyst processes*. Biomass and Bioenergy, 2011. **35**(10): p. 4221-4229.
61. Hernández-Martín, E. and C. Otero, *Different enzyme requirements for the synthesis of biodiesel: Novozym® 435 and Lipozyme® TL IM*. Bioresource Technology, 2008. **99**(2): p. 277-286.
62. Yan, J., et al., *Efficient production of biodiesel from waste grease: one-pot esterification and transesterification with tandem lipases*. Bioresource Technology, (0).
63. Neto, P.R.d.C., *Obtenção de ésteres alquílicos (biodiesel) por via enzimática a partir do óleo de soja*, in *Química*. 2002, Universidade Federal de Santa Catarina: Santa Catarina.
64. Angelo C. Pintoa, L.L.N.G., Michelle J. C. Rezendea, Núbia M. Ribeiroa, Ednildo A. and W.A.L. Torresb, Pedro A. de P. Pereirac and Jailson B. de Andrade, *Biodiesel: An Overview*. J. Braz. Chem. Soc., 2005. **Vol. 16, No. 6B**: p. 18.
65. Torres, F.C.d.C., *Estudo da Utilização do Biodiesel para a Geração de Energia Elétrica no Brasil*, in *Engenharia Mecânica*. 2006, PUC -Rio: Rio de Janeiro.
66. in *Decreto- Lei nº 140/2004*. 2004: Diário da República.
67. Santacesaria, E., et al., *Main technologies in biodiesel production: State of the art and future challenges*. Catalysis Today, (0).
68. Fazal, M.A., A.S.M.A. Haseeb, and H.H. Masjuki, *Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; performance; emission and engine durability*. Renewable and Sustainable Energy Reviews, 2011. **15**(2): p. 1314-1324.
69. Canakı, M., *The potencial of restaurant waste lipids as biodiesel feedstockes*, in *Department of Mechanical Education*. 2012, Kocaeli University: Kocaeli - Turkey.
70. Araújo, R.M.d., *Regulação do Biodiesel - Especificação e controlo de qualidade*. Painel Sectorial do Biodiesel, 2012.
71. Mittelbach, M., *Diesel Fuel Derivated From Vegetable Oils, VI: Specifications and Quality Control of Biodiesel*, in *Institute of Organic Chemistv*. 1996, Karl - Franzens Liniversity Graz: Austria.
72. Fernando, S., Karraa, Prashanth, Hernandez, Rafael, Jhaa, Saroj Kumar, *Effect of incompletely converted soybean oil on biodiesel quality*. 2005.
73. Normalização, C.E.d., *Combustíveis para automóveis, ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores a gásóleo, Especificações e métodos de ensaio*. 2008.
74. Qualidade, I.P.d., *Petróleo bruto e petrolíferos líquidos, Determinação laboratorial da massa volumica, método do densímetro*. 1998.
75. Qualidade, I.P.d., *Produtos Petrolíferos, Líquidos transparentes e opacos. Determinação da Viscosidade Cinemática e cálculo da viscosidade dinâmica*. 1996.
76. Qualidade, I.P.d., *Produtos petrolíferos, determinação de água - Método de titulação de Karl Fisher por coulometria*. 2000. p. 17.

