



## **Produção de Biodiesel em reator de ultrassons**

**IVO MANUEL NEVES CARNEIRO**

Outubro de 2014

**INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO**

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



# Produção de Biodiesel em reator de ultrassons

Ivo Manuel Neves Carneiro

Outubro de 2014

Orientação: Eng<sup>a</sup> Elisa Ramalho



## **Agradecimentos**

À engenheira Elisa Ramalho por todo o apoio prestado ao longo de todo o trabalho e por todo o conhecimento que me transmitiu, motivando-me nos momentos mais difíceis.

À IncBio por ter cedido as sondas de ultrassons utilizadas para a realização deste trabalho.

A todos os colaboradores do CIETI, em particular, à Joana, Vânia, Maria João e Ana por toda a disponibilidade e pela simpatia demonstrada ao longo de todos estes meses em que decorreu o trabalho experimental.

A toda a minha família e amigos, em especial à minha namorada Daniela por todo o apoio e incentivo que me deram.



## Resumo

A contínua subida dos preços dos combustíveis fósseis tradicionais aliada à crescente pressão por parte de várias instituições mundiais para uma política “verde” no que diz respeito aos combustíveis, levam a um aumento da procura dos biocombustíveis e é neste contexto que surge o biodiesel como um dos principais intervenientes.

O biodiesel pode ser definido como um derivado éster monoalquílico de ácidos gordos de cadeia longa proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais e que apresenta características semelhantes ao diesel de petróleo, podendo ser utilizado sem qualquer problema em motores de ignição por compressão.

Este trabalho apresenta como principal objetivo o estudo da aplicação da tecnologia de ultrassons na produção de biodiesel.

Foi utilizado neste trabalho como matéria-prima um óleo doméstico usado. Este óleo foi previamente filtrado sendo depois analisado o seu índice de acidez para avaliar o seu teor em ácidos gordos livres. O valor obtido para o índice de acidez do óleo foi de 1,91 mg KOH/g, um valor relativamente baixo permitindo a sua utilização sem ser necessário um tratamento inicial via esterificação para diminuir a acidez do mesmo.

Foram realizados três ensaios de reação independentes, o primeiro recorrendo ao método tradicional de produção de biodiesel através de transesterificação e recorrendo a agitação mecânica e aquecimento, o segundo utilizando uma sonda de ultrassons com a potência de 500 W e um terceiro ensaio de reação utilizando uma sonda de ultrassons de 2000 W. Em todas as reações foi utilizada uma proporção de 1:5 de óleo usado e metanol e 0,5 % (em relação á massa de óleo utilizada) de catalisador metilato de sódio. Todas as alíquotas recolhidas durante os ensaios foram analisadas através de cromatografia gasosa de modo a determinar o conteúdo em ésteres presente em cada uma delas.

A reação convencional teve uma duração total de 150 minutos e decorreu a uma temperatura de 65°C e a agitação constante de 500 rpm. Ao longo da reação foram retiradas alíquotas de cerca de 25 ml, que foram tratadas de imediato e posteriormente analisadas de modo a estudar-se o comportamento da reação ao longo do tempo. A percentagem de ésteres metílicos no biodiesel obtida ao fim de 90 minutos foi de 81,3%.

Em seguida realizou-se uma reação utilizando uma sonda de ultrassons de 500 W de potência mergulhada num recipiente reacional devidamente isolado com uma rolha de cortiça de modo a minimizar as perdas de metanol por evaporação. O tempo total de reação foi de 90 minutos e foram-se retirando alíquotas de cerca de 25 ml para acompanhar o desenrolar da reação, tendo-se obtido uma percentagem de ésteres metílicos de 85,9% ao fim dos 90 minutos.

Foi realizada por fim um terceiro ensaio de reação utilizando uma sonda de 2000 W com uma duração total de 90 minutos, tendo-se obtido resultados pouco satisfatórios (77,7%), provavelmente devido a algum problema operacional relacionado com a sonda de ultrassons utilizada ou devido a uma geometria do reator pouco eficiente.

Os produtos resultantes da reação convencional e da reação utilizando a sonda de ultrassons de 500 W, assim como o óleo utilizado como matéria-prima foram caracterizados em termos de índice de acidez, densidade a 15°C e viscosidade a 40°C.

**Palavras-chave:** Biodiesel, Ultrassons, transesterificação, índice de acidez, cromatografia gasosa, ésteres metílicos.

## **Abstract**

The continuous rise in prices of traditional fossil fuels coupled with growing pressure from several global institutions for a "green" policy, lead to an increased demand for biofuels and that is in this context that the biodiesel emerge like one of the most important players.

Biodiesel is defined as monoalkyl ester derivative of long chain fatty acids from renewable sources such as vegetable oils or animal fats and has similar characteristics to petroleum diesel oils, can be used without any problem in compression ignition engines .

This work has as main objective the study of the application of ultrasound technology in the production of biodiesel .

In this study was used as feedstock a domestic used oil . In this oil, previously filtered, was analyzed their acid value to evaluate their content of free fatty acids. The value obtained for the acid value of the oil was 1,91 mg KOH/g, a relatively low value, allowing its use without a treatment by an initial esterification to reduce the acidity.

Were performed three independent reaction assays, the first using the traditional method of production of biodiesel by transesterification with mechanical agitation and heating, the second using a ultrasonic probe with 500W of power and a third reaction assay using a ultrasonic probe of 2000 W. In all reactions a proportion of 1:5 of used oil and methanol and 0.5 % (relative to the mass of oil used) of sodium methylate catalyst was used. All aliquots taken during the tests were analyzed by gas chromatography to determine the esters content present in each one.

The conventional reaction had a total duration of 150 minutes and took place at a temperature of 65°C and constant agitation of 500 rpm. Throughout the reaction, portions of approximately 25 ml, were treated and immediately analyzed in order to study the behavior of the reaction over time were taken. The percentage of methyl esters in the biodiesel obtained after 90 minutes was 81.3%.

Then a reaction was carried out using a ultrasound probe of 500 W of power immersed in a reactor vessel properly insulated with a cork to minimize the loss of methanol by evaporation. The total reaction time was 90 minutes and were taked and analyzed aliquots of 25 ml to follow the progress of the reaction. The percentage of methyl esters yielding at 90 minutes was 85.9%.

Were performed a third reaction assay using a probe of 2000W, with a total duration of 90 minutes having been obtained unsatisfactory results (77.7%), probably due to some operating problem related with the ultrasound probe or due the inefficient geometry of the reactor.

The products resulting from the conventional reaction, the reaction using the ultrasound probe 500 W and the used oil utilized as feedstock was characterized in terms of acid number, viscosity at 40°C and density at 15°C.

**Keywords:** Biodiesel, ultrasounds, transesterification, acid value, gas chromatography, methyl esters.

## Índice

1. Introdução .....	1
1.1. Biodiesel .....	3
1.2. Matérias-primas .....	9
1.3. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel .....	13
1.4. Esterificação .....	15
1.5 Processos de separação e purificação do biodiesel .....	18
1.6. Ultrassons na produção de biodiesel .....	19
1.7 Tipos de reatores de ultrassons .....	21
2. Levantamento de dados relativos a reações de produção de biodiesel recorrendo a reatores de ultrassons .....	25
3. Procedimento experimental .....	33
3.1. Determinação do Índice de Acidez .....	33
3.2. Síntese de Biodiesel – Processo convencional .....	34
3.3. Síntese de Biodiesel – Ultrassons .....	35
3.4. Conteúdo em Ésteres (Pureza) .....	36
3.5. Determinação da Densidade a 15°C .....	38
3.6 Determinação da Viscosidade a 40°C .....	39
4. Resultados e Discussão .....	41
4.1. Caracterização do óleo usado como matéria-prima .....	41
4.2. Produção de biodiesel pelo processo convencional .....	42
4.3. Produção de biodiesel num reator de ultrassons utilizando uma sonda de 500W. ....	44
4.4. Produção de biodiesel num reator de ultrassons utilizando uma sonda de 2000W. ...	47
4.5. Reação convencional versus reação via ultrassons .....	50
4.6 Caracterização dos produtos obtidos .....	51
5. Conclusões .....	53
6. Trabalho futuro .....	57
Anexos .....	63
Especificações oficiais do FAME .....	63

Apêndices .....	65
A. Determinação do Índice de Acidez .....	65
B. Determinação da densidade .....	65
C. Determinação da viscosidade .....	66
D. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação convencional .....	67
E. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação ultrassons (500 W) .....	73
F. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação ultrassons (2000 W).....	80

## Índice de figuras

Figura 1: Produção de biodiesel na União Europeia.....	2
Figura 2. Formação do FAME. ....	4
Figura 3: Principais produtores de Biodiesel em Portugal.....	6
Figura 4: Obtenção de biodiesel de primeira geração.....	7
Figura 5: Obtenção de biodiesel de segunda geração.....	7
Figura 6: Obtenção de biodiesel de terceira geração .....	8
Figura 7: Ciclo do carbono fechado do biodiesel face ao ciclo do carbono aberto do diesel. 14	
Figura 8: Reação de esterificação de Fischer.....	15
Figura 9: Reação de esterificação .....	16
Figura 10: Mecanismo de uma reação de transesterificação de óleos vegetais recorrendo a uma catálise ácida.....	16
Figura 11: Mecanismo de uma reação de transesterificação de óleos vegetais recorrendo a uma catálise alcalina. ....	17
Figura 12: Representação esquemática do efeito de cavitação provocado pelos ultrassons. ....	20
Figura 13: Sonda de ultrassons.....	21
Figura 14: Sistema <i>in line</i> usando sondas de ultrassons da <i>MPI-Ultrasonics</i> .....	22
Figura 15: Constituição de uma sonda de ultrassons .....	23
Figura 16: Incubadora com agitação para síntese de biodiesel. ....	34
Figura 17: Reator de ultrassons. ....	35
Figura 18: Cromatógrafo GC .....	37
Figura 19: Densidade pelo método do picnómetro. ....	38
Figura 20: Determinação da viscosidade cinemática.....	39
Figura 21: Percentagem mássica de ésteres no biodiesel ao longo do tempo – processo convencional .....	42
Figura 22: Percentagem mássica de ésteres no biodiesel ao longo do tempo - Sonda 500W .....	45
Figura 23. Sonda de ultrassons de 2000 W de potência.....	47
Figura 24. Reator de ultrassons .....	49

Figura 25: Comparação de resultados entre reação convencional e reação por ultrassons. 50

## Índice de tabelas

Tabela 1: Vendas de combustíveis em Portugal.....	5
Tabela 2: Perfil do Biodiesel obtido a partir das diversas matérias-primas vegetais alternativas.....	11
Tabela 3 – Dados experimentais obtidos por Le Tu Thanh et al. (2014).....	25
Tabela 4 – Dados experimentais obtidos por Weilin Guo et al.....	26
Tabela 5 – Dados experimentais obtidos por Le Tu Thanh et al. (2010).....	27
Tabela 6 – Dados experimentais obtidos por Vishwanath et al.....	27
Tabela 7 – Dados experimentais obtidos por Ali Sabri Badday et al.....	28
Tabela 8 – Dados experimentais obtidos por Hoang Duc Hanh et al.....	29
Tabela 9 – Dados experimentais obtidos por Hanif Ahmed Choudhury et al.....	30
Tabela 10 – Compilação dos melhores resultados obtidos pelos autores em estudo.....	31
Tabela 11: Condições de operação do cromatógrafo para determinação de ésteres.....	36
Tabela 12: Características da matéria-prima utilizada.....	41
Tabela 13: Conversão do biodiesel ao longo do tempo.....	42
Tabela 14: Conversão do biodiesel ao longo do tempo.....	44
Tabela 15. Conteúdo em ésteres numa reação auxiliada por uma sonda de ultrassons de 2000W.....	48
Tabela 16: Caracterização da matéria-prima e produtos obtidos.....	51
Tabela 17: Norma Europeia referente aos limites de especificação do FAME (EN 14214:2012).....	63
Tabela 18: Determinação do Índice de Acidez.....	65
Tabela 19: Determinação da densidade.....	65
Tabela 20: Determinação da viscosidade a 40°C.....	66
Tabela 21 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 20 minutos.....	67
Tabela 22 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 40 minutos.....	68
Tabela 23 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 60 minutos.....	69

Tabela 24 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 90 minutos.....	70
Tabela 25 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 120 minutos.....	71
Tabela 26 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 150 minutos.....	72
Tabela 27 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 10 minutos .....	73
Tabela 28 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 20 minutos .....	74
Tabela 29 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 30 minutos .....	75
Tabela 30 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 40 minutos .....	76
Tabela 31 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 50 minutos .....	77
Tabela 32 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 60 minutos .....	78
Tabela 33 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos .....	79
Tabela 34 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos num passo. ....	80
Tabela 35 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos em dois passos. ....	81
Tabela 36 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos. ....	82

## **Lista de abreviaturas**

EU – União Europeia

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos.

FID – Detetor de ionização por chama.

GC – Cromatografia Gasosa.

PAC – Política Agrícola Comum.

RC – Reação Convencional.

RME – Ésteres metílicos de colza.

TG – Triglicerídeo.

US – Reação por Ultrassons.



## 1. Introdução

A história do biodiesel teve início nos finais do séc. XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis num motor de combustão interna, no entanto, devido à sua elevada viscosidade e baixa volatilidade, os óleos vegetais provocavam inúmeros problemas nos componentes do motor a médio prazo. [1]

Em 1890, na exposição mundial de Paris, Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim, no entanto, razões de natureza económica levaram ao completo abandono dos óleos vegetais como combustíveis na época, uma vez que o petróleo era visto como fonte de energia barata. Entretanto, na década de 70 do século XX, o mercado de petróleo foi marcado por dois súbitos desequilíbrios entre oferta e procura mundiais. Em resposta a estas crises associadas às oscilações do preço do petróleo, o mercado sentiu a necessidade de diminuir a sua dependência, levando ao investimento no desenvolvimento de tecnologia de produção e uso de fontes alternativas de energia.

No contexto das energias renováveis, nomeadamente no aproveitamento do potencial da biomassa, uma das opções é o biodiesel, um combustível de fonte renovável que pode ser obtido a partir de óleos vegetais ou de gordura animal. O biodiesel é um combustível capaz de substituir o diesel, além de auxiliar na diminuição de agentes poluentes nefastos para o meio ambiente.

As primeiras provas técnicas com biodiesel ocorreram em 1982 na Áustria e na Alemanha. Porém, somente em 1985, na Áustria (Silberberg), foi construída a primeira unidade piloto produtora de Éster metílico de colza (RME).

A produção de biodiesel na União Europeia (UE) iniciou-se por volta de 1992 e foi fomentada pelos subsídios atribuídos pela Política Agrícola Comum (PAC) à produção de produtos não alimentares.

Atualmente países como a Alemanha, a Espanha, a França e a Itália encontram-se no topo da lista dos maiores produtores de biodiesel a nível da UE, como pode constatar-se na figura 1. Verifica-se ainda que nos últimos anos a produção de biodiesel na UE tem tido um crescimento exponencial, o que vem demonstrar a aposta neste biocombustível como alternativa concreta aos combustíveis convencionais. [2]

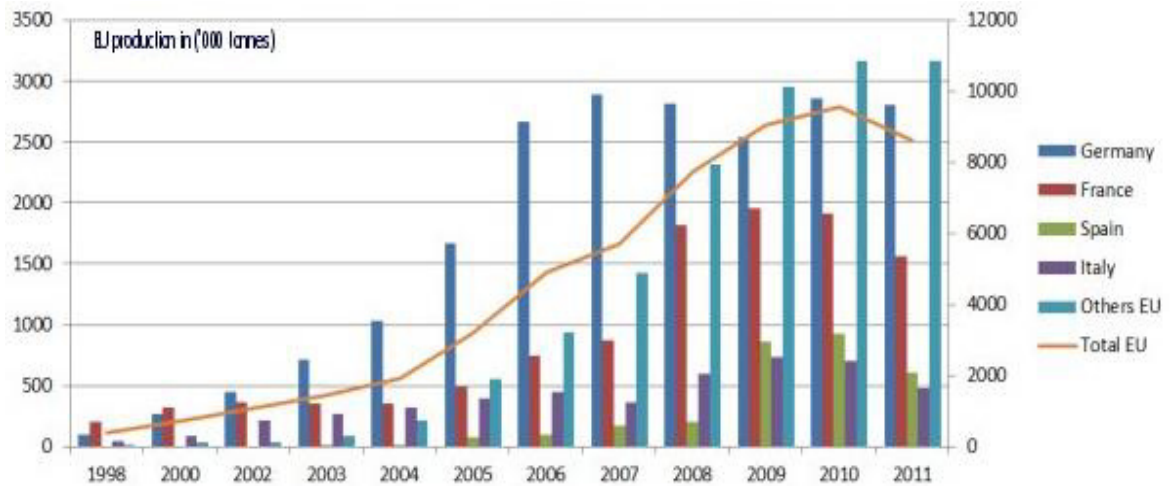


Figura 1: Produção de biodiesel na União Europeia [2]

Na Europa, o biodiesel é produzido principalmente a partir do óleo de colza e metanol, denominado comercialmente de RME. É utilizado em motores a biodiesel puro ou misturado com diesel, em proporções que vão de 5% até 20%.

## 1.1. Biodiesel

O biodiesel foi definido pela “*National Biodiesel Board*”, dos Estados Unidos, como o derivado éster monoalquílico de ácidos gordos de cadeia longa, proveniente de fontes renováveis como óleos vegetais ou gordura animal, cuja utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.

Apresenta características bastante semelhantes ao gasóleo tradicional derivado do petróleo, como por exemplo o número de cetano, viscosidade e o poder calorífico, podendo assim ser facilmente misturado com o gasóleo. [3]

A diferença de propriedades entre o diesel tradicional e o biodiesel, com origem em óleos vegetais, deve-se principalmente à diferença entre esses dois grupos de substâncias em termos moleculares. O diesel é constituído por hidrocarbonetos com um número médio de catorze carbonos enquanto que o biodiesel é constituído por ésteres provenientes de triglicerídeos com cadeias de carbono com valor médio entre catorze e dezoito consoante a proveniência dos triglicerídeos.

O biodiesel deve ser usado em motores a diesel e pode substituir parcialmente ou totalmente o gasóleo derivado do petróleo.

A nível industrial o processo mais utilizado para a produção de biodiesel é a transesterificação usando uma base como catalisador, uma vez que a reação ocorre a uma maior velocidade, observando-se um maior rendimento e seletividade. Os catalisadores básicos mais usados são o KOH e o NaOH. Os catalisadores ácidos praticamente não são usados dada a lentidão da reação e também pela corrosão que provocam nos equipamentos. No entanto se a matéria-prima apresentar um elevado teor de ácidos gordos livres, os catalisadores ácidos são mais apropriados pois evitam a formação de sabão.

No entanto, ambos os tipos de catalisadores apresentam a desvantagem de serem fortemente corrosivos e de não serem renováveis podendo causar em muitos casos poluição ambiental.

Para combater este problema surgem como possível alternativa os líquidos iónicos que são referidos por alguns autores como catalisadores amigos do ambiente, no entanto, estes ainda se encontram numa fase muito inicial de estudo, uma vez que os resultados obtidos até ao momento ainda não são completamente satisfatórios e o processo de recuperação do catalisador é um processo caro. Estes compostos apresentam excelente atividade catalítica, ótima estabilidade térmica, notável solubilidade e enorme variedade. Para além de todas as vantagens já mencionadas, estes compostos podem ser facilmente recuperados terminada a reação recorrendo por exemplo a uma destilação, podendo assim ser reutilizáveis. [4]

De uma forma genérica pode dizer-se que o biodiesel é obtido através da reação de triglicerídeos (TG) com um álcool, geralmente metanol ou etanol, na presença de um catalisador obtendo-se como produtos de reação ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) e glicerol, reação ilustrada na figura 2.



Figura 2. Formação do FAME.  
[13]

Nesta reação, e de acordo com as relações estequiométricas, são necessários três moles de álcool por cada mole de triglicerídeo. No entanto, em termos práticos, é sempre utilizado um excesso de álcool de modo a aumentar a conversão em ésteres.

Um dos fatores mais importantes na taxa de conversão de FAME é a proporção óleo/álcool usada. Quanto maior a proporção de álcool em relação ao óleo, maior será a taxa de conversão dos TG em FAME e menor vai ser o tempo de reação necessário para se obter a taxa de conversão máxima, no entanto se a razão for demasiado elevada pode trazer problemas na separação das fases.

Em relação ao tipo de álcool usado verifica-se que álcoois primários como o metanol e etanol levam a rendimentos mais elevados em relação aos álcoois secundários como o 2-propanol ou o 1-butanol. Esta diferença deve-se ao maior pKa dos álcoois primários em relação aos secundários. Para além desse facto, do ponto de vista económico o metanol e etanol são muito mais baratos que os restantes álcoois.

Um outro fator com influência direta no rendimento da reação é a quantidade de catalisador usado: maiores quantidades de catalisador levam a maiores taxas de conversão, no entanto, no caso de catalisadores alcalinos excesso de catalisador pode levar à formação de sabões durante a reação.

Um fator decisivo para a obtenção de taxas de conversão elevadas é a capacidade de mistura dos reagentes. Neste campo têm sido levadas a cabo várias pesquisas, tais como o uso de reatores de ultrassons, misturadores estáticos e misturadores oscilatórios, reatores/separadores, centrífugas, entre outros. No entanto a nível industrial o processo largamente mais usado para a produção de biodiesel ainda continua a ser a agitação mecânica.

A separação de fases é uma etapa importante da produção de biodiesel. O processo de purificação dos produtos decorrentes da sua produção pode ser tecnicamente difícil e pode elevar substancialmente os custos de produção. A pureza do biodiesel deve ser alta e de acordo com a especificação da UE, o teor de ácidos gordos livres, álcool, glicerina e água devem ser mínimos de modo que a pureza do biodiesel seja maior que 96,5%.

A UE estabeleceu metas rigorosas a cumprir até 2020 com vista à redução de gases com efeitos de estufa provenientes principalmente de veículos automóveis. Essa redução deve ser atingida recorrendo a uma série de medidas propostas sendo a principal delas o aumento da quota de biocombustíveis a incorporar nas gasolinas e nos gasóleos refinados.

As diretivas da UE foram transpostas para a legislação portuguesa através do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro e do Decreto-Lei n.º 142/2010, de 31 de dezembro onde são definidos as metas obrigatórias a atingir assim como os critérios de sustentabilidade aplicados.

E é no seguimento destas diretrizes europeias que cada vez mais os biocombustíveis assumem um papel de grande relevo na indústria de combustíveis.

De acordo com dados publicados pela Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas em Fevereiro de 2014, transcritos na tabela 1, apesar da quebra generalizada na venda de combustíveis o gasóleo continua ainda a ser de longe muito mais vendido o que significa que para ir ao encontro das metas estabelecidas, o biodiesel, terá cada vez mais um papel de destaque, havendo aqui uma possível janela para o aumento dos limites estabelecidos para a incorporação de FAME no Gasóleo comercializado.

Tabela 1: Vendas de combustíveis em Portugal

Milhares ton	2011	2012	2013
Gasolinas	1247	1130	1093
Gasóleo	4596	4183	4087
GPL Auto	26	28	30
GPL total	699	587	850
Lubrificantes	60	48	47

É com vista nestes fatores que os produtores de biodiesel em Portugal estão a posicionar-se tendo em vista um possível aumento de produção para fazer face às necessidades do mercado, de acordo com a figura 3.

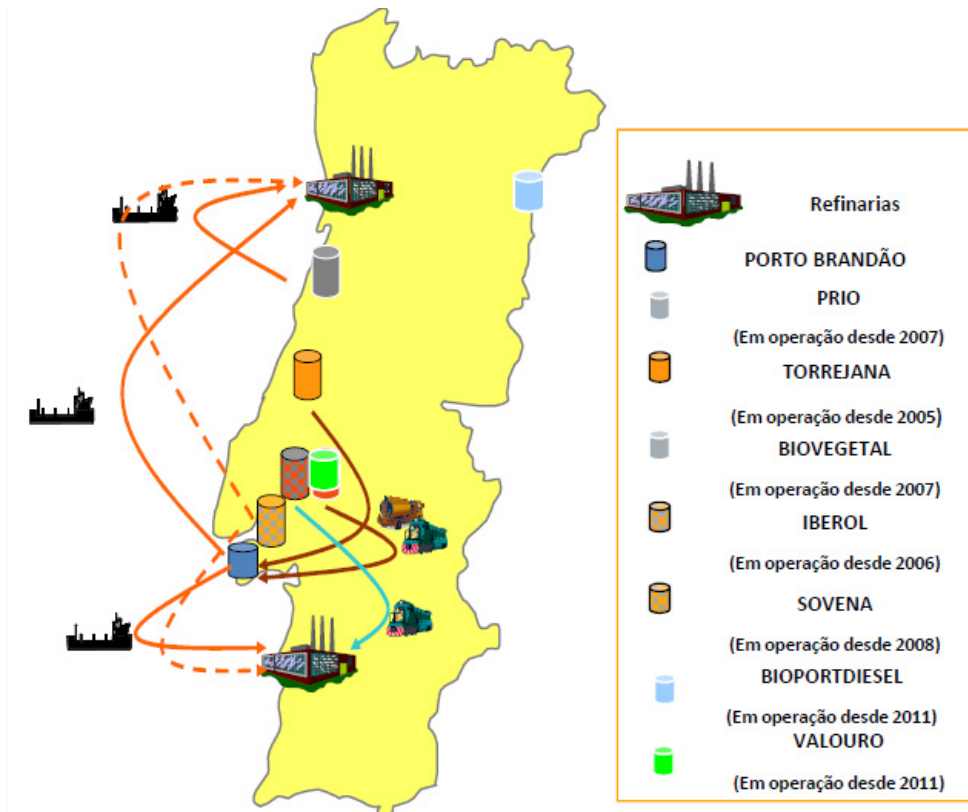


Figura 3: Principais produtores de Biodiesel em Portugal [5]

Neste momento em Portugal existem sete grandes produtores de biodiesel que garantem a produção adequada face às necessidades do país. Estas sete empresas produzem em função de um sistema de quotas de mercado, no entanto, atualmente todas elas produzem abaixo das suas capacidades máximas. [5]

No entanto, devido aos limites estipulados para a incorporação de biodiesel de primeira geração, os produtores estão a começar a apostar na produção de biodiesel de segunda geração e no desenvolvimento/investigação de biodiesel de terceira geração.

O Biodiesel de primeira geração é mais produzido em escala industrial e é obtido através de uma simples reação de transesterificação de um óleo vegetal com álcool em excesso na presença de um catalisador obtendo-se FAME e glicerina como produtos finais, como mostra a figura 4. Neste processo podem ser usadas como matérias-primas diversos tipos de óleos como colza, soja, girassol, palma entre outros. Apesar do processo industrial ser simples o produto final apresenta algumas limitações a nível de características de frio e conteúdo energético. Uma outra desvantagem é a obtenção de glicerina como produto secundário da reação que atualmente tem pouco valor comercial na Europa. No entanto o maior ponto fraco deste tipo de biodiesel talvez seja a limitação de incorporação no diesel, que de acordo com a EN 590:2009 deverá ser de um máximo de 7% (v/v).

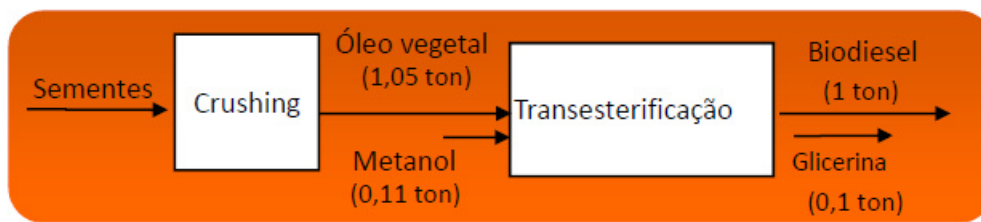


Figura 4: Obtenção de biodiesel de primeira geração.

O biodiesel de segunda geração é obtido através das mesmas matérias-primas do biodiesel de primeira geração, no entanto, o seu processo de obtenção é bastante diferente, de acordo com a figura 5. No lugar da tradicional esterificação, neste processo os óleos vegetais são submetidos a uma reação de hidrogenação seguida de uma isomerização, resultando como produtos da reação maioritários o biodiesel de segunda geração e água. Desta reação podem ainda resultar outros produtos secundários com elevado valor comercial, como por exemplo, o propano e a nafta de origem vegetal. O produto final apresenta melhores características de frio, um número de cetano elevado e uma densidade mais baixa.

No entanto a principal vantagem do biodiesel de segunda geração, que tem impulsionado um forte investimento no desenvolvimento e implementação deste processo é o facto de não haver limitação de incorporação deste biocombustível no diesel. [6]

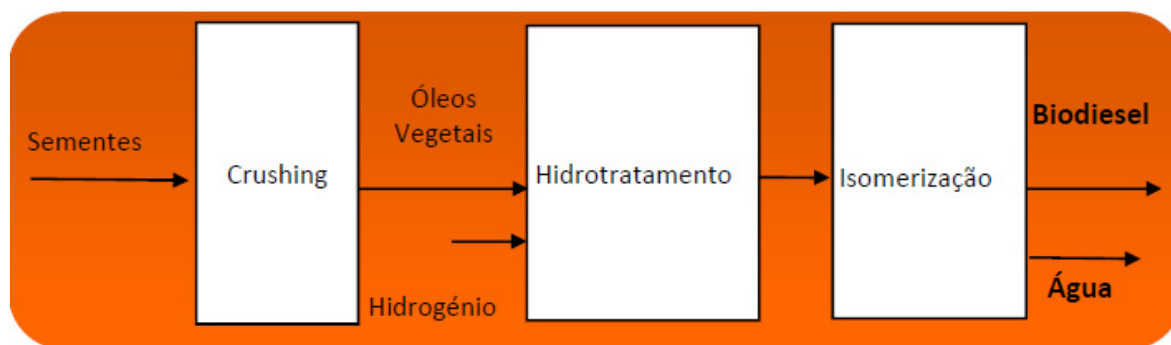


Figura 5: Obtenção de biodiesel de segunda geração

Numa fase mais experimental, ainda alvo de muito estudo por parte das grandes empresas desta área de negócio está o processo para obtenção de biocombustíveis de terceira geração.

Este processo, ilustrado na figura 6, utiliza como matéria-prima a biomassa e recorre a uma série de reações de gaseificação e síntese.

O produto obtido apresenta também ótimas características de frio e um número de cetano elevado. Não apresenta limites de incorporação no diesel e em termos de sustentabilidade é uma mais valia pois permite a conversão total da biomassa em biocombustível. [7]

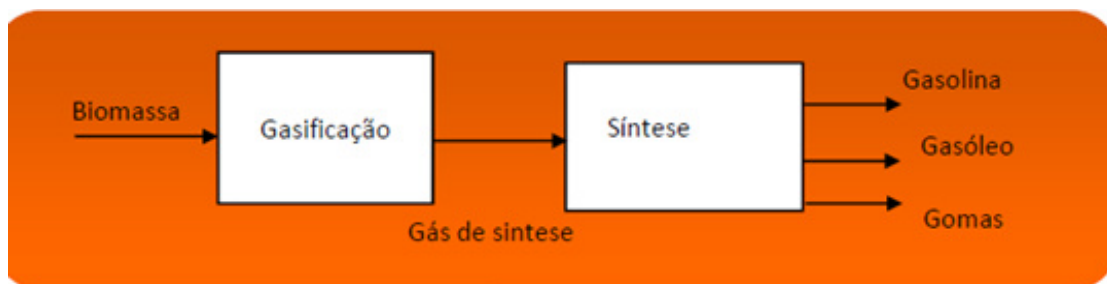


Figura 6: Obtenção de biodiesel de terceira geração

## 1.2. Matérias-primas

Do ponto de vista das biorrefinarias, as matérias-primas utilizadas podem ser classificadas em três grandes grupos: primeira geração, que utiliza diversas culturas como matéria-prima, segunda geração, onde são utilizados resíduos domésticos, resíduos agroindustriais e culturas não comestíveis e finalmente matérias-primas de terceira geração, onde são usadas algas específicas e biomassa [8]

No entanto, um pouco por toda a Europa ainda prevalecem as biorrefinarias de primeira geração, sendo que em primeiro plano estão aquelas que usam como matérias-primas óleos como os de palma, de colza e de girassol.

Os óleos vegetais podem classificar-se em vários grupos, consoante os ácidos gordos que os constituam. A análise da composição de ácidos gordos constitui o primeiro passo para a avaliação da qualidade do óleo bruto e seus produtos de transformação. Para a determinação da composição, em termos de ácidos gordos, podem ser utilizados métodos cromatográficos (cromatografia líquida e gasosa) e a ressonância magnética nuclear de hidrogénio.

Os grupos mais importantes são os seguintes:

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

Estas diferenças estruturais entre os diferentes tipos de óleos refletem-se nas características do biocombustível obtido. No caso de cadeias saturadas, quando maior a cadeia carbónica da molécula, maior o número de cetano e lubrificidade do combustível. No entanto, também é maior o ponto de turvação e a temperatura limite de filtrabilidade o que torna o combustível obtido difícil de utilizar em regiões com temperaturas mais baixas.

Quanto às insaturações, quanto menor o número maior será o número de cetano do combustível logo uma maior qualidade de combustão do mesmo.

De uma forma geral, um biodiesel com predominância de ácidos gordos combinados monoinsaturados (oleico, ricinoleico) são os que apresentam os melhores resultados.

No entanto, a maioria dos óleos vegetais utilizados na produção de biocombustíveis apresentam um enorme problema que é a competição existente com a indústria alimentar e

num ponto de vista social a utilização desta matéria-prima para a obtenção de combustível ficará sempre num segundo plano nesta “competição”. Por outro lado o aumento da procura de óleos vegetais um pouco por todo o mundo pode fazer com que o preço destes aumente significativamente. Este aumento do preço dos óleos vegetais leva a um aumento do custo de produção de biodiesel tornando-o cerca de 1,5 vezes mais caro do que a transformação de diesel tradicional.

Existem uma série de óleos vegetais não comestíveis, devido a possuírem substâncias tóxicas para o ser humano, que podem ser uma das soluções para este problema. A *Jatropha* é de entre todas aquela que apresenta maior potencial para a produção de Biodiesel, sendo uma cultura multianual, ou seja, pode ser produzida durante todo o ano, o que apresenta outra enorme vantagem em comparação com outras culturas de óleos que são sazonais. No entanto o óleo de *Jatropha* no seu estado bruto apresenta bastante água e um alto teor de ácidos gordos livres o que impede o uso de alguns catalisadores tradicionais na produção de biodiesel. [9]

Tabela 2: Perfil do Biodiesel obtido a partir das diversas matérias-primas vegetais alternativas

[10]

Matéria-prima	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:0	20:1	22:0	22:1	Outras
<i>Jatropha curcas</i>	1,4	11,3		17,0	12,8	47,3		4,7				5,5
<i>Pongamia Pinnata</i>		10,6		6,8	49,4	19,0		4,1	2,4	5,3		2,4
<i>Mandhuca indica</i>	1,0	17,8		14,	46,3	17,9		3,0				
<i>Melia Azedarach</i>		10,1		3,5	21,8	64,1	0,4	0,2	0,3			
<i>Moringa oleifera</i>		6,5		6,0	72,2	1,0		4,0	2,0	7,1		
<i>Nicotiana tabacum</i>	0.1	11,0		3,3	14,5	69,5	0,7					0,9
<i>Balanites aegyptiaca</i>		13,7		11,0	43,7	31,5						
<i>Terminalia catappa</i>		35,0		5,0	32,0	28,0						
<i>Hevea brasiliensis</i>		10,2		8,7	24,6	39,6	16,3					
<i>Asclepias syiaca</i>		5,9	6,8	2,3	34,8	48,7	1,2	0,2				
<i>Zanthoxylum bungeanum</i>		10,6	5,2	1,4	32,1	25,6	24,1					1,0
<i>Rice bran</i>		18,8		2,4	43,1	33,2	0,6	0,7				
<i>Raphanus sativus</i>		5,7		2,2	34,5	17,8	12,5	1,0	10,0		16,4	
<i>Calophyllum inophyllum</i>		12,0		13,0	34,1	38,3	0,3					
<i>Cynara cardunculus</i>		14,0		3,0	25,0	56,0						2,0
<i>Camelina sativa</i>		5,4		2,6	14,3	14,3	38,4	0,3	16,8	1,4	2,9	
<i>Carthamus tinctorius</i>		6,9		2,0	14,2	76,0						
<i>Sesamum indicum</i>		11,0		7,0	43,0	35,0						4,0
<i>Vernicia fordii</i>		3,0		2,2	8,6	11,5			0,8	8,4		58,3
<i>Sclerocarya birrea</i>		14,2	0,2	8,8	67,3	5,9						0,1
<i>Cucurbita pepo</i>	0,1	12,5	0,2	5,4	37,1	43,7	0,2	0,4	0,1	0,1		0,2

Entre as gorduras animais destacam-se o sebo bovino, a banha de porco, óleos derivados de peixes. Porém, as gorduras animais ainda são pouco utilizadas em comparação com os óleos vegetais e são ainda uma fonte que permanece bastante inexplorada.

Os óleos provenientes de resíduos caseiros são uma outra fonte de matéria-prima para obtenção de FAME, trazendo vantagens ambientais uma vez que se trata de um reaproveitamento de um resíduo doméstico que muitas vezes acaba por ser despejado na rede de esgotos sem qualquer tipo de tratamento. Contudo, esta matéria-prima acarreta ainda bastantes custos na indústria da produção de biodiesel, uma vez que estes óleos geralmente necessitam de um pré-tratamento para remoção de partículas sólidas indesejadas e muitas vezes necessitam de ser tratados via esterificação ácida de modo a diminuir a sua acidez para que possam posteriormente ser utilizados na produção de biodiesel. Estes inconvenientes fazem com que muitas vezes a indústria prefira óleos vegetais limpos prontos a serem trabalhados nos seus reatores.

### 1.3. Vantagens e Desvantagens do Biodiesel

A utilização de biodiesel traz uma série de vantagens ambientais, económicas e sociais.

#### ➤ Vantagens

- O biodiesel é produzido a partir de matérias renováveis, recuperando resíduos (óleos vegetais, banhas, gorduras);
- Como provém de matérias vegetais ou matérias animais o seu contributo para o balanço das emissões de CO<sub>2</sub> para a atmosfera é muito inferior ao diesel de petróleo.
- Produz menor resíduo quando queimado.
- Não apresenta emissões de enxofre.
- O biodiesel não contém benzóis ou outros componentes poliaromáticos carcinogénicos;
- O biodiesel decompõe-se biologicamente com facilidade e, no caso de um acidente, não existe perigo para o solo ou para as águas subterrâneas;
- O biodiesel não é considerado um combustível perigoso (ponto de autoinflamação acima de 110°C);
- Não é necessária nenhuma modificação nos atuais motores do tipo ciclo a diesel para misturas de biodiesel com diesel até 20%.
- Diminui a dependência face aos combustíveis fósseis;
- A produção e utilização de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, permitirá ao país desenvolver uma nova atividade económica autossuficiente;
- Criação de novos postos de trabalho (recolha de óleo alimentar usado, transformação através de unidades de produção de biodiesel e trabalho laboratorial);

#### ➤ Desvantagens

- Incerteza de como o mercado irá assimilar a grande quantidade de glicerina obtida como subproduto da produção do biodiesel (entre 5% e 10% do produto bruto). A queima parcial da glicerina gera acroleína, produto suspeito de ser cancerígeno;
- A produção massiva de matéria-prima de origem vegetal pode provocar um esgotamento dos solos, podendo causar modificações a nível da fauna e flora;
- A subida nos preços dos alimentos, ocasionada pelo aumento da demanda de matéria-prima para a produção de biodiesel, como já se verifica em Portugal;

Os benefícios ambientais do biodiesel podem, ainda, gerar vantagens económicas, uma vez que é possível enquadrar o biodiesel nos acordos estabelecidos no Protocolo de Quioto e nas diretrizes dos mecanismos de desenvolvimento limpo e sustentável, pois existe a possibilidade de venda de cotas de carbono através do Fundo Protótipo de Carbono, devido à redução das emissões de gases poluentes e também créditos de "sequestro de carbono", através do Fundo Bio de Carbono, administrados pelo Banco Mundial. [11]

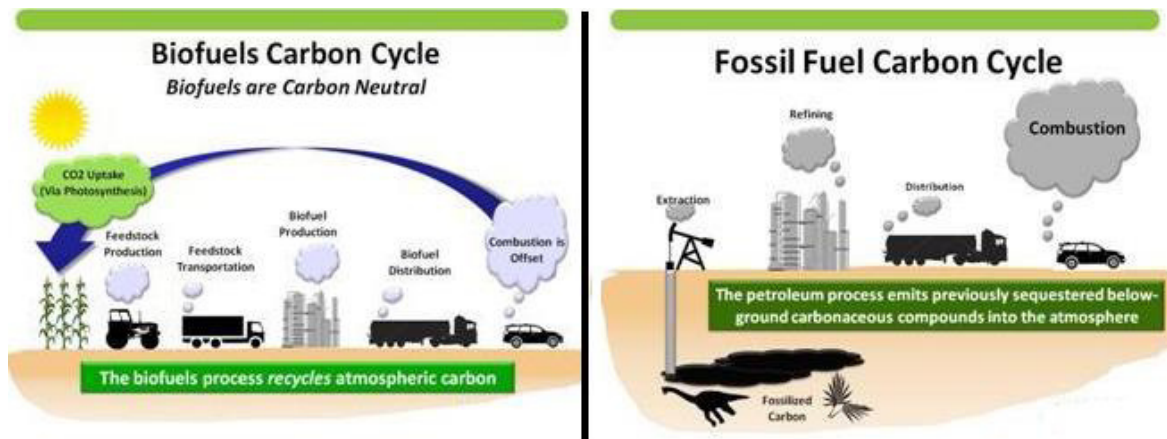


Figura 7: Ciclo do carbono fechado do biodiesel face ao ciclo do carbono aberto do diesel. [12]

#### 1.4. Esterificação

Entre os compostos encontrados na natureza, os ésteres estão entre os mais comuns, como por exemplo, as gorduras e os óleos vegetais.

Os ésteres resultam de uma reação de condensação de um ácido carboxílico e um álcool. Esta reação é habitualmente denominada por esterificação, e está presente na figura 8.

A reação de esterificação é um processo reversível, obtendo-se como produto principal um éster específico. Entre os diversos métodos que podem ser utilizados para sintetizar os ésteres, um bom exemplo é a reação de esterificação de Fischer (1895), na qual, sob aquecimento, um ácido carboxílico reage com um álcool (produzindo éster e água). Esta reação, quando ocorre á temperatura ambiente é lenta, mas pode ser acelerada com o uso de aquecimento e/ou um catalisador.

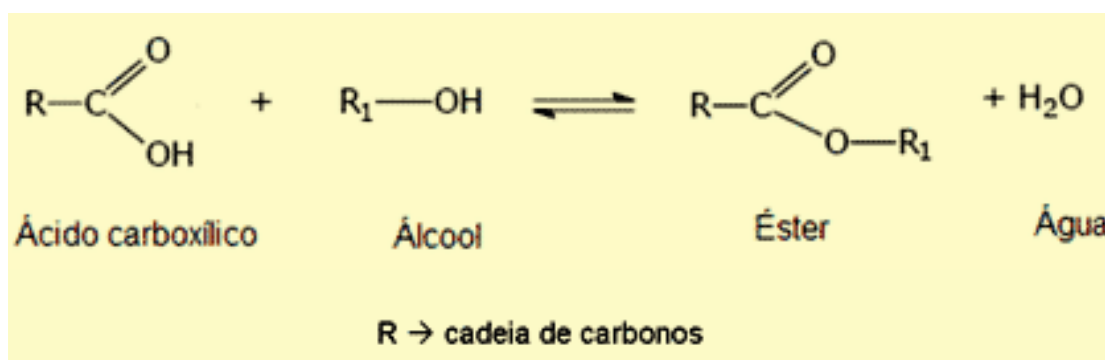


Figura 8: Reação de esterificação de Fischer.  
[13]

Os ésteres têm um grande interesse comercial devido às suas variadas aplicações como por exemplo na produção de: sabões, medicamentos, perfumes e cosméticos, e de biocombustíveis.

Transesterificação é o termo geral para descrever um grupo de reações orgânicas bastante importante onde um éster é transformado em outro através da transferência do radical alcoxi.

Quando a transesterificação envolve uma reação inicial entre um éster e um álcool é geralmente denominada como alcoólise. No entanto a reação também pode ocorrer com um ácido carboxílico ou com outro éster denominando-se por acidólise e interesterificação respectivamente.

A transesterificação é uma reação de equilíbrio e basicamente ocorre apenas pela mistura dos reagentes. No entanto o uso de um catalisador que pode ser ácido como básico acelera consideravelmente a reação.

### Transesterificação para a obtenção de biodiesel.

Uma das principais utilizações da reação de transesterificação é na obtenção de biodiesel.

Na transesterificação de óleos vegetais, um triglicerídeo reage com um álcool na presença de uma base ou um ácido forte originando uma mistura de ésteres e glicerol. O processo global pode ser descrito como uma sequência de três reações reversíveis consecutivas (Figura 9 a 11) onde são formados diglicerídeos monoglicerídeos como intermediários.

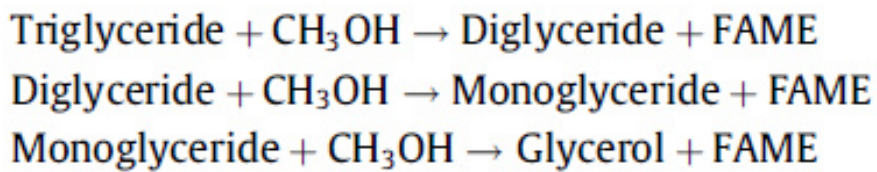


Figura 9: Reação de esterificação  
[13]

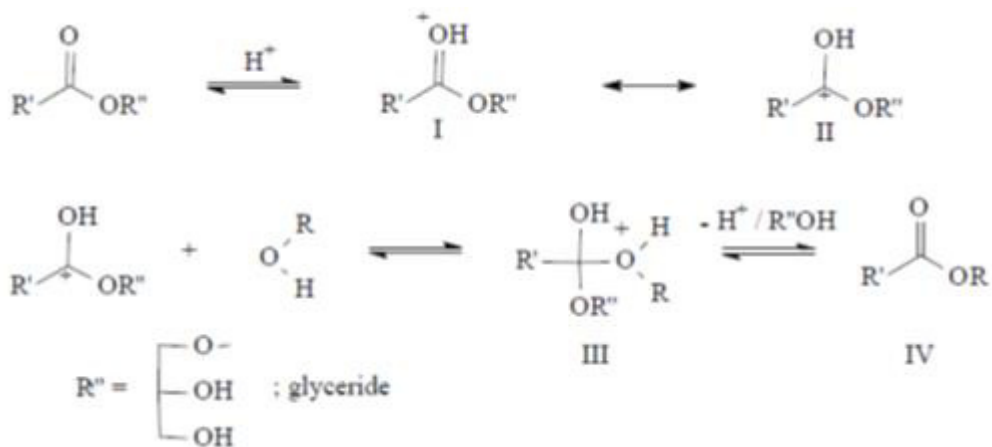


Figura 10: Mecanismo de uma reação de transesterificação de óleos vegetais recorrendo a uma catálise ácida.

[13]

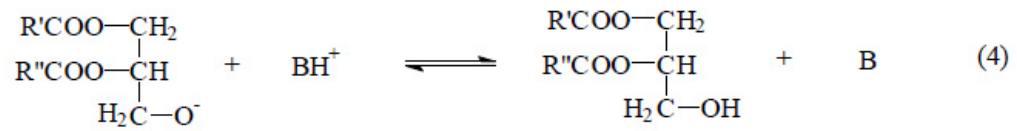
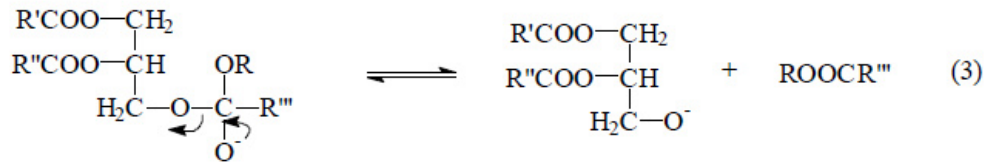
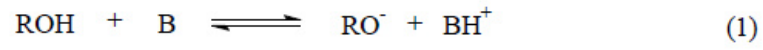


Figura 11: Mecanismo de uma reação de transesterificação de óleos vegetais recorrendo a uma catálise alcalina.

[13]

## **1.5 Processos de separação e purificação do biodiesel.**

Vários investigadores têm trabalhado na pesquisa de novos meios de separação e purificação do biodiesel após a reação de transesterificação.

Para um processo de produção de biodiesel economicamente viável o segredo pode estar nas técnicas apropriadas a serem empregues nas etapas de separação e purificação do produto obtido e não na reação de transesterificação em si.

A primeira preocupação a ter-se geralmente passa pela separação do biodiesel e do glicerol obtidos na reação, esta separação, é feita na maior parte dos casos por processos tradicionais de decantação ou centrifugação dada a elevada diferença de densidade entre o biodiesel (aproximadamente 880 kg/m<sup>3</sup>) e o glicerol (cerca de 1050 kg/m<sup>3</sup>). Após a separação do biodiesel e do glicerol é necessário remover impurezas tais como: glicerol livre, sabões, excesso de álcool e vestígios de catalisador. Assim, recorre-se geralmente à lavagem do biodiesel com água acidificada e a temperaturas de cerca de 60 a 80°C. No entanto, existe a possibilidade de por vezes haver a formação de sabões durante a reação dificultando assim o processo de separação e purificação do biodiesel levando a um elevado custo de produção.

Com o intuito de resolver esta questão, têm sido desenvolvidos diversos estudos acerca de técnicas alternativas que visem diminuir o impacto deste problema.

Uma das alternativas existentes e já bastante aplicada em alguns processos é a separação do álcool por evaporação seguindo a purificação do biodiesel através de percolação em resinas específicas.

Catalisadores heterogéneos têm sido aplicados no processo de produção de biodiesel com melhor performance no que diz respeito á produção de sabões facilitando assim a purificação do biodiesel e levando assim a menores custos de produção.

Têm surgido ainda alguns estudos acerca da aplicação de membranas no processo de separação e purificação do biodiesel com resultados bastante promissores.

## 1.6. Ultrassons na produção de biodiesel

Dado que o álcool e o óleo são imiscíveis, a eficiência da mistura é um dos fatores mais importantes a ter em conta quando o objetivo é melhorar o rendimento da transesterificação. Como referido em 1.3, a agitação mecânica é a técnica mais utilizada para misturar os reagentes, no entanto, outras técnicas têm vindo a ser estudadas para aumentar a tal eficiência da mistura.

A irradiação ultrassónica é conhecida por ser uma ferramenta poderosa para o reforço da mistura da solução o que leva a uma maior transferência de massa de líquido-líquido em sistemas heterogêneos. [14]

Ultrassom é um som a uma frequência superior àquela que o ouvido do Ser Humano pode perceber, aproximadamente 20.000 Hz.

As ondas sonoras são ondas longitudinais com a capacidade de viajar através de materiais a uma velocidade que varia de acordo com as propriedades desse mesmo material. Estas ondas viajam no ar provocando a vibração dos seus elementos fazendo com que haja variação quer a nível de densidade quer a nível de pressão no sentido e direção das ondas.

O uso de ultrassons em síntese orgânica começou em 1930 quando Richards e Loomis usaram esta técnica para verificar qual o efeito da mesma sobre a solubilidade em gases.

Os desenvolvimentos desta técnica foram muito lentos, até que em 1980, Luche e Damiano relataram a ativação de metais utilizando sondas ultrassónicas. Desde então têm sido desenvolvidos sistemas que utilizam ultrassons para acelerar reações químicas.

Quando se aplica este processo na reação começam por formar-se pequenas bolhas que após sucessivos ciclos aumentam de volume, sendo que no final do seu estágio a velocidade atingida no interface das bolhas é quase a mesma ou por vezes até superior à velocidade do som propagada num líquido, isto faz com que se liberte uma energia tamanha, capaz de fornecer à reação a energia mecânica necessária para a mistura dos reagentes e ainda a energia de ativação necessária para se dar início à reação de transesterificação. [15]

Têm sido realizadas várias pesquisas com o intuito de resolver o problema da transferência de massa óleo/álcool na produção de biodiesel, e existem atualmente muitos investigadores que estão a recorrer à cavitação ultrassónica e cavitação hidrodinâmica para resolver este problema. Já existem estudos que mostram que a cavitação é eficaz na aceleração da reação de transesterificação que ocorre durante o processo de síntese de biodiesel. [16]

O biodiesel produzido a partir de métodos tradicionais, recorrendo a agitação mecânica, apresenta características em tudo semelhantes ao biodiesel produzido em reator de ultrassons, no entanto o tempo de reação é bastante inferior quando dão utilizados reatores ultrassónicos. [17]

Uma vantagem no uso da tecnologia ultrassônica na produção de FAME é o facto de a reação poder ocorrer a temperaturas mais baixas, comparativamente com as dos métodos convencionais, com rendimentos bastante elevados. Estudos mostram que a taxa de conversão do óleo inicial em FAME é praticamente independente da temperatura da reação quando esta ocorre em reator de ultrassons, ou seja, a reação pode dar-se a temperaturas perto da temperatura ambiente, por exemplo a 25°C com rendimentos finais muito bons. Este fator leva a uma poupança efetiva de energia no processo uma vez que não é necessária uma fonte de calor para elevar a temperatura de reação. [18]

O uso desta tecnologia faz ainda diminuir a quantidade de catalisador necessário até cerca de 50% devido ao aumento da atividade química, na presença de cavitação. Pode ainda reduzir-se a quantidade de metanol/etanol necessária à reação, obtendo-se mesmo assim rendimentos bem aceitáveis e aumentando a da pureza de glicerina resultante da reação de transesterificação devido a uma mais fácil separação de produtos da reação.

Os ultrassons provocam o efeito de cavitação (figura 12) com conseqüente formação de bolhas no interface das duas fases (óleo e álcool). Esta agitação vai aumentar, nessa mesma zona, o contacto entre as moléculas provocando, por si só, um aumento de temperatura. [19]

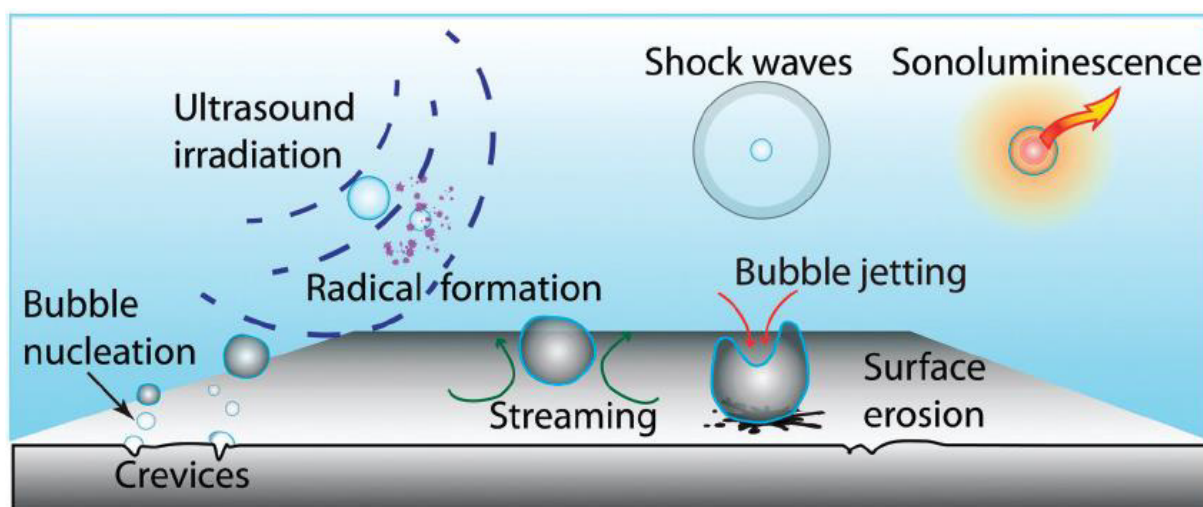


Figura 12: Representação esquemática do efeito de cavitação provocado pelos ultrassons. [20]

No entanto, esta área carece ainda de uma maior investigação de maneira a chegar-se a valores ótimos de frequência e potência a utilizar neste tipo de aplicação.

Usar valores de frequência e potência elevados, nem sempre significa melhores resultados.

## 1.7 Tipos de reatores de ultrassons

Os ultrassons propagam-se através de ondas que são refletidas por superfícies como por exemplos paredes. Isto leva a uma distribuição bastante específica da energia dos ultrassons dentro do espaço do reator, o que faz com que a sua geometria tenha uma enorme influência no efeito ultrassónico.

O melhor padrão de distribuição é aquele que permite uma distribuição mais uniforme por todo o espaço do reator e não apenas numa determinada zona ou num determinado sentido. [21]

Um outro dado que pode indicar uma maior ou menor otimização é a pressão atingida em determinada geometria. Para determinado tipo de reações a pressão é fator determinante para atingir os resultados pretendidos. [21]

Uma vez que as ondas de ultrassons são mais fortes a cerca de um centímetro da superfície da sonda, a maior parte dos reatores são sob a forma tubular e preferencialmente deverá haver uma recirculação lenta e contínua de modo a que os reagentes passem junto da superfície da sonda várias vezes para que o efeito dos ultrassons seja eficaz.

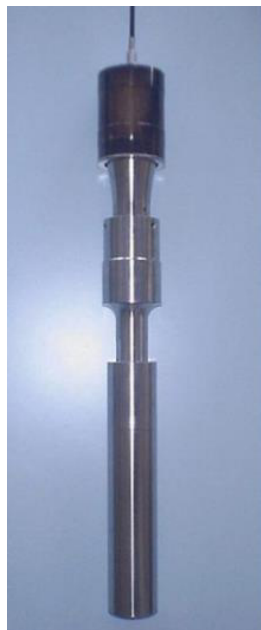


Figura 13: Sonda de ultrassons

Existe atualmente uma oferta variada no que se refere a sonda ultrassónicas para reações de produção de biodiesel.

Por exemplo um fabricante especializado em sondas de ultrassom oferece uma gama variada de sonda para produção em pequena e média escala (desde 0,25 a 9,0 toneladas por hora). Este mesmo fabricante oferece ainda soluções para processos mais industriais, ou seja, em larga escala, com uma gama de sonda de ultrassons que podem ser instaladas

*in line* promovendo a rápida mistura de duas correntes de alimentação, óleo e álcool, reduzindo assim custos associados com tanques de armazenamento.

Uma outra empresa americana especializada no ramo oferece também uma série de alternativas no que diz respeito a sondas de ultrassons para uso em processos de produção de biodiesel sondas estas que variam entre os 500 W e os 3000 W de potência e uma frequência aproximada de 20 kHz.

No que diz respeito a reatores para funcionamento em batch, usados essencialmente em laboratórios de investigação existem vários tipos, reatores que funcionam em circuito aberto, reatores de funcionamento em circuito fechado, reatores com recirculação e sem recirculação.

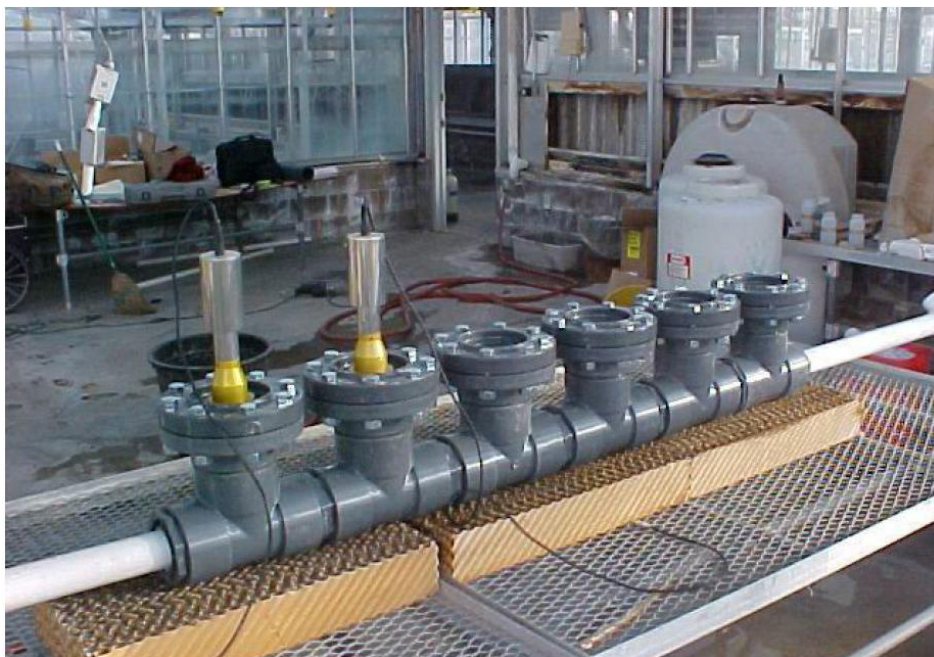


Figura 14: Sistema *in line* usando sondas de ultrassons da *MPI-Ultrasonics*

As sondas de ultrassons de frequência única podem ter uma série de aplicações a nível industrial tais como:

- ✓ Misturar e homogeneizar líquidos;
- ✓ Limpeza de superfícies de difícil acesso;
- ✓ Processos de desgaseificação;
- ✓ Sonoquímica;
- ✓ Processos de tratamento de águas residuais;
- ✓ Extrações;
- ✓ Atomização de líquidos;
- ✓ ...

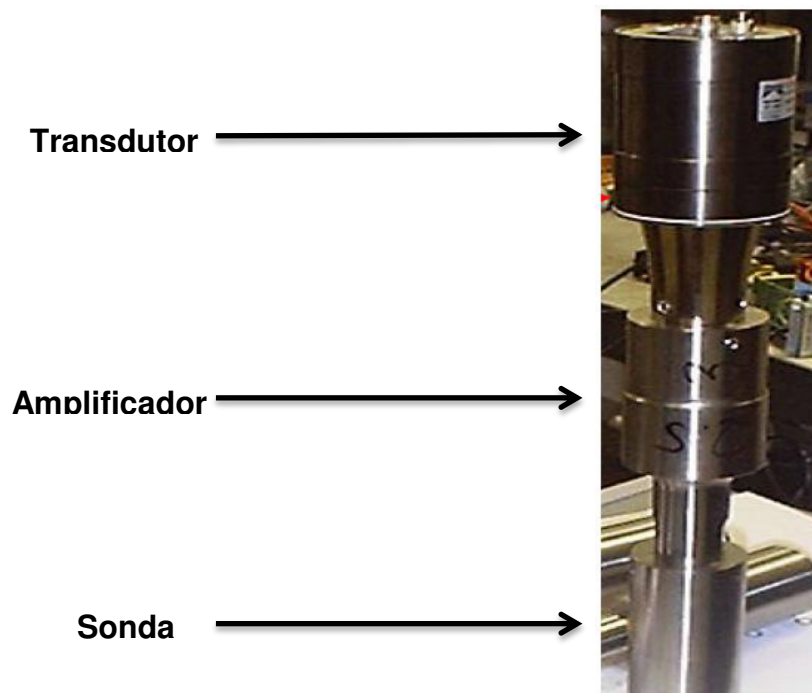


Figura 15: Constituição de uma sonda de ultrassons

As sondas de ultrassons de frequência única geralmente utilizadas na produção de biodiesel são constituídas essencialmente por três partes distintas. Na parte superior temos um transdutor que está ligado a um gerador e que converte a energia elétrica recebida do gerador em vibrações a uma determinada frequência, em seguida tem-se um amplificador que serve para aumentar a amplitude do sinal recebido pelo transdutor e finalmente na extremidade a sonda que transmite a energia ultrassônica gerada para a amostra.



## 2. Levantamento de dados relativos a reações de produção de biodiesel recorrendo a reatores de ultrassons

A introdução da técnica de ultrassons na produção de biodiesel tem sido amplamente estudada por diversos autores havendo assim uma enorme diversidade de informação acerca desta matéria. Vão surgindo cada vez mais matérias-primas com potencial para a obtenção de biodiesel, no entanto, todas elas com diferentes composições, o que implica o uso de condições reacionais diferentes. Com o objetivo de aumentar rendimentos, aumentar eficiência energética assim como de diminuir o impacto ambiental vão sendo desenvolvidos também a cada dia que passa novos catalisadores. Todos estes fatores fazem com que haja uma infinidade de relatos acerca desta matéria dificultando por vezes a escolha dos fatores ideais a aplicar na reação.

Com base nessa dificuldade foi realizado um levantamento de condições reacionais utilizadas por diversos autores, com o intuito de construir uma base de dados que nos possa fornecer informação relevante acerca das melhores opções disponíveis.

Tabela 3 – Dados experimentais obtidos por Le Tu Thanh et al. (2014)

[22]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Metanol	-	1:6	KOH	0,5	60	35±2	1200	~ 85
Metanol	-	1:6	KOH	1	60	35±2	1200	~ 98
Metanol	-	1:6	KOH	1,5	60	35±2	1200	~ 98
Metanol	-	1:3	KOH	1	60	35±2	1200	~ 85
Metanol	-	1:4,5	KOH	1	60	35±2	1200	~ 90
Metanol	-	1:9	KOH	1	60	35±2	1200	~ 98

Le Tu Thanh et al. (2014) estudaram, essencialmente, a importância das variáveis rácio óleo/álcool e quantidade de catalisador na reação, fixando todas as outras variáveis. Analisando os resultados pode verificar-se que quanto maior a proporção de álcool em relação ao óleo e quanto maior a quantidade de catalisador utilizado, maior a percentagem de ésteres no biodiesel.

As melhores condições encontradas por Le Tu Thanh et al (2014) foram um rácio de 1:6 usando como álcool o metanol e 1% de catalisador KOH a uma temperatura de 35±2 °C e recorrendo a uma sonda de ultrassons com 1200 W de potência, obtendo uma conversão de cerca de 98% logo nos primeiros 25 minutos de reação.

Tabela 4 – Dados experimentais obtidos por Weilin Guo et al.

[4]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Metanol	Soja	1:9	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1	60	60	200	90,1±3,1
Metanol	Soja	1:9	KOH	1	60	60	200	99,0±1,0
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	60	200	93,2±5,1
Metanol	Soja	1:3	Ácido de Bronsted	1	60	60	200	68,9±4,8
Metanol	Soja	1:6	Ácido de Bronsted	1	60	60	200	84,5±6,0
Metanol	Soja	1:12	Ácido de Bronsted	1	60	60	200	95,6±3,2
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	20	200	72,2±2,0
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	40	200	86,7±4,5
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	0,25	60	60	200	78,4±3,1
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	0,5	60	60	200	82,3±2,9
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1,5	60	60	200	94,8±4,5
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	60	100	80,2±4,2
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	60	150	88,2±5,5
Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	60	250	94,5±3,8

Weilin Guo et al centraram o estudo no desempenho de líquidos iônicos como catalisadores da reação de transesterificação auxiliada por uma sonda de ultrassons.

Inicialmente foi feita uma comparação de desempenho entre o catalisador em estudo, um Ácido de Bronsted e outros dois catalisadores convencionais, um ácido e um básico tendo-se obtido um bom desempenho, cerca de 93,2±5,1 de percentagem de ésteres, não batendo no entanto o desempenho do catalisador KOH com uma taxa de percentagem de ésteres de 99,0±1,0.

Feita esta primeira abordagem, Weilin Guo et al focaram o seu estudo no catalisador Ácido de Bronsted testando as variáveis: temperatura, quantidade de catalisador, rácio óleo/álcool e potência da sonda de ultrassons, utilizando um óleo de soja e metanol como reagentes, numa reação com a duração de 60 minutos.

Neste estudo fica patente que estas variáveis estão diretamente relacionadas com a taxa de conversão obtida, ou seja, quanto maiores forem maior é a taxa de conversão.

As condições ideais encontradas por Weilin Guo et al em termos de desempenho/custo foram um rácio de 1:9 de óleo de soja e metanol usando 1% de catalisador numa reação a 60°C com a duração de 60 minutos e auxiliada por uma sonda de ultrassons com a potência de 200 W.

Tabela 5 – Dados experimentais obtidos por Le Tu Thanh et al. (2010)

[14]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Metanol	Colza	1:3	KOH	1	30	35	1000	~89
Metanol	Colza	1:4	KOH	1	30	35	1000	~93
Metanol	Colza	1:5	KOH	1	30	35	1000	~99
Metanol	Colza	1:5	KOH	0,3	50	35	1000	~85
Metanol	Colza	1:5	KOH	0,5	50	35	1000	~90
Metanol	Colza	1:5	KOH	0,7	50	35	1000	~99

Le tu Thanh et al estudaram, em 2010, o efeito da variação da quantidade de catalisador e do rácio óleo /álcool numa reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel usando óleo de colza como matéria-prima.

Mais uma vez ficou demonstrado que o efeito do aumento do rácio e da quantidade de catalisador está diretamente relacionado com o aumento da taxa de conversão de biodiesel. As condições ideais em termos de desempenho/custo foram um rácio de 1:5 de óleo de colza e metanol com 0,7% de KOH numa reação de 50 minutos a 35°C perante o efeito de uma sonda de ultrassons com a potência de 1000 W.

Tabela 6 – Dados experimentais obtidos por Vishwanath et al.

[23]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potências do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	120	65	750	~95
Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	0,6	120	65	750	~85
Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	240	55	750	~95
Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	160	60	750	~95
Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	120	65	750	~95
Metanol	Soja	1:6	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	120	65	750	~90

No estudo levado a cabo por Vishwanath et al partiu-se de um óleo de soja como matéria-prima e estudou-se o efeito da variação da temperatura, rácio óleo/álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação.

Foi escolhido para este estudo um catalisador básico, o metóxido de cálcio, e o metanol como álcool a utilizar na reação. Mais uma vez foi encontrada uma relação diretamente proporcional entre as variáveis em estudo e pureza do biodiesel obtido.

Vishwanath et al concluíram no seu estudo que as condições ideais para esta reação são um rácio de 1:12 de óleo de soja e metanol com 1% de metóxido de cálcio numa reação a 65°C com a duração total de 120 minutos e sob o efeito de uma sonda de ultrassons com a potência de 750W.

Tabela 7 – Dados experimentais obtidos por Ali Sabri Badday et al  
[24]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Etanol	Jatropha	1:5	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	2,5	50	65	400 (30%)	12,3
Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	2,5	50	65	400 (30%)	82,6
Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,5	50	65	400 (30%)	93,9
Etanol	Jatropha	1:5	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,5	50	65	400 (90%)	12,5
Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,5	10	65	400 (90%)	78,2
Etanol	Jatropha	1:5	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,5	10	65	400 (30%)	10,7
Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,5	50	65	400 (90%)	85,6
Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,23	40	65	400 (60%)	91

Ali Sabri Badday et al dedicaram-se ao estudo do efeito das variáveis rácio óleo/álcool, tempo de reação, potência da sonda de ultrassons e quantidade de catalisador numa reação de transesterificação para a obtenção de biodiesel a partir de um óleo de Jatropha, um óleo, não comestível e de elevado potencial para a obtenção de biodiesel.

Foram realizados uma série de ensaios neste estudo e construído um modelo capaz de prever as condições ideais para a obtenção do rendimento pretendido.

Segundo o modelo criado, um teor de ésteres de cerca de 91%, bastante aceitável, pode ser obtido em apenas 40 minutos a uma temperatura de 65°C, com uma sonda de ultrassons com a potência de 240 W, usando um rácio de 1:25 de óleo de jatropha e etanol e 4,23 % de catalisador (H<sub>3</sub>PWO<sub>40</sub>). Foram estas as condições consideradas ideais para a reação em questão.

Tabela 8 – Dados experimentais obtidos por Hoang Duc Hanh et al

[25]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
1 - Propanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	300	60	700	~90
2 - Propanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	300	60	700	~70
1 - Butanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	300	60	700	~85
2- Butanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	300	60	700	~35
Etanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	120	60	700	~93

Para além das variáveis temperatura, rácio óleo/álcool, quantidade de catalisador e tempo de reação, Hoang Duc Hanh et al estudaram também a influência do tipo de álcool escolhido na conversão de biodiesel. Ficou demonstrado que álcoois primários apresentam melhor rendimento comparativamente com álcoois secundários. Pode concluir-se também que, o tamanho da cadeia também tem influência no desempenho, sendo que, quanto menor a cadeia maior será a taxa de conversão obtida.

Hoang Duc Hanh et al obtiveram o melhor rendimento usando um rácio de 1:3 de ácido oleico e etanol com 5% de catalisador ácido H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> numa reação a 60°C, com a duração total de 60 minutos e com o auxílio de uma sonda de ultrassons com 700 W de potência, tendo obtido uma percentagem de ésteres de aproximadamente 93%.

Tabela 9 – Dados experimentais obtidos por Hanif Ahmed Choudhury et al  
[26]

Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Metanol	Jatropha	1:4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60	55	35	22,04
Metanol	Jatropha	1:7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	60	85	35	32,97
Metanol	Jatropha	1:10	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	3	60	70	35	36,4
Metanol	Jatropha	1:4	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	9	60	70	35	28,33
Metanol	Jatropha	1:7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60	70	35	79,95

Hanif Ahmed Choudhury et al centraram o seu estudo na produção de biodiesel usando como matéria-prima a Jatropha, que necessitou de um pré-tratamento (esterificação) para reduzir a sua acidez de 21 mg KOH/g para 2,85 mg KOH/g, para evitar a formação de sabões durante a reação.

Neste estudo foi usado um catalisador ácido convencional, o H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e verificado o impacto das variáveis rácio, quantidade de catalisador e temperatura de ensaio. Verificou-se que nesta reação todas estas variáveis têm influência direta na taxa de conversão de biodiesel, tendo-se concluído que para esta reação as condições ideais são um rácio de 1:7 de óleo de Jatropha e metanol, com 6% de catalisador, numa reação a 70°C com uma duração de 60 minutos e com uma sonda de ultrassons de potência 35 W.

Pode concluir-se, também, que catalisadores ácidos convencionais, usando estas condições de trabalho, podem não ser os mais apropriados para este tipo de óleo, uma vez que apenas se obteve uma conversão inferior a 80% nas condições consideradas ideais pelo autor.

Com a finalidade de tirar algumas conclusões acerca das melhores alternativas em termos de condições de reação a aplicar em trabalhos futuros foi feita uma compilação dos melhores resultados obtidos pelos autores estudados e que são apresentados na tabela 10.

Tabela 10 – Compilação dos melhores resultados obtidos pelos autores em estudo

Autor	Álcool utilizado	Óleo Usado	Rácio (óleo: álcool)	Catalisador	% catalisador (m/m)	Tempo de reação (min)	Temperatura (°C)	Potência do ultrassons (W)	Conversão (% FAME)
Le Tu Thanh et al. (2014)	Metanol	-	1:6	KOH	1	60	35±2	1200	~ 98
Weilin Guo et al.	Metanol	Soja	1:9	KOH	1	60	60	200	99,0±1,0
Weilin Guo et al.	Metanol	Soja	1:9	Ácido de Bronsted	1	60	60	200	93,2±5,1
Le Tu Thanh et al. (2010)	Metanol	Colza	1:5	KOH	0,7	50	35	1000	~99
Vishwanath et al.	Metanol	Soja	1:12	Ca(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1	120	65	750	~95
Ali Sabri Badday et al	Etanol	Jatropha	1:25	H <sub>3</sub> PWO <sub>40</sub>	4,23	40	65	400 (60%)	91
Hoang Duc Hanh et al	Etanol	Ácido oleico	1:3	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	5	120	60	700	~93
Hanif Ahmed Choudhury et al	Metanol	Jatropha	1:7	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	6	60	70	35	79,95

Existe uma variedade enorme de matérias-primas passíveis de serem usadas em reações de transesterificação para obtenção de biodiesel e cada uma delas com composições diferentes, que levam a que os procedimentos a adotar também eles sejam diferentes.

Relativamente ao álcool a utilizar existem estudos que demonstram que álcoois primários de cadeia curta são os mais eficientes neste tipo de reações e é por isso que quase todos os autores usam nos seus estudos o metanol e com taxas de conversão bastante elevadas.

Como já foi referido quanto maior o rácio óleo/álcool maior será a taxa de conversão obtida, no entanto, verifica-se que com rácios de 1:5 ou 1:6 já se conseguem obter resultados excelentes, em muitos casos perto dos 100% de conversão, no entanto um excesso demasiado elevado de álcool pode trazer problemas na separação de fases.

Em relação ao tipo de catalisador a escolher, os tradicionais catalisadores básicos como o hidróxido de potássio continuam a ter um ótimo desempenho quando se trabalha com óleos vegetais de colza, girassol ou soja, no entanto, quando se usam óleos não de alto índice de acidez, como a jatropha, que tem tendência a formar sabões com facilidade, o uso deste tipo de catalisadores torna-se menos adequado, sendo necessário recorrer a outro tipo de

alternativas. Em termos de quantidades, 1% de catalisador é suficiente na maior parte dos casos para atingir rendimentos elevados.

A maior parte dos investigadores estudados, trabalha com temperaturas de reação à volta de 60°C, no entanto, existem alguns relatos, já referenciados, que comprovam que quando se utiliza a tecnologia de ultrassons neste tipo de reações conseguem-se resultados bastante elevados mesmo trabalhando a temperaturas mais baixas, muitas vezes próximas até da temperatura ambiente.

Existe uma variedade de sondas de ultrassons para utilizar neste tipo de reações, onde a potência parece estar diretamente associada ao rendimento da reação, embora, pelos estudos efetuados se demonstre que com sondas de apenas 200 W de potência se possam atingir taxas de conversão elevadas. A escolha da potência das sondas de ultrassons está ligada à massa total envolvida na reação e à geometria do reator, quantidades reacionais mais elevadas necessitam de sondas de potência superior para obter-se resultados aceitáveis. 60 minutos parece ser o tempo mais que suficiente para uma conversão praticamente completa quando se recorre ao auxílio desta tecnologia nas reações de transesterificação.

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1. Determinação do Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez é realizada com base na norma EN 14104:2003, específica para determinação da acidez em FAME.

De uma forma genérica o índice de acidez é a massa de KOH necessária para neutralizar os ácidos gordos presentes num grama de FAME.

O resultado obtido é expresso em mg KOH/g.

Inicialmente prepara-se uma solução de KOH com a concentração aproximada de 0,1 mol/L, esta solução deve ser idealmente preparada com cinco dias de antecedência.

Para a determinação do índice de acidez pesar cerca de 20 g de amostra e dissolvê-la em 100 ml de solvente que poderá ser o 2-propanol ou em alternativa um solvente misto composto por tolueno e etanol 95% ou éter dietílico e etanol 95% ou ainda tolueno e 2 propanol, sempre na proporção de 1:1.

Após dissolver bem a amostra no solvente adicionar cerca de 6 gotas de indicador fenolftaleína.

Em seguida, agitando suavemente, titular com solução de KOH até ao ponto em que uma única gota origina a mudança de cor persistente durante pelo menos 15 s. Atingindo esse ponto, registar o volume de KOH gasto e determinar o índice de acidez usando a seguinte equação:

$$\text{Índice de acidez} = \frac{56,1 \times V_{\text{KOH}} \times C_{\text{KOH}}}{m_{\text{amostra}}}$$

$V_{\text{KOH}}$  – Volume de KOH gasto na titulação (ml)

$C_{\text{KOH}}$  – Concentração exata da solução padrão de KOH (mol/L)

$m_{\text{amostra}}$  – Massa de amostra pesada (g)

Equação 1: determinação do índice de acidez.

### 3.2. Síntese de Biodiesel – Processo convencional

No processo de síntese de biodiesel começa-se por pesar o óleo para um frasco e aquecer a amostra ligeiramente a cerca de 65°C e agitar ligeiramente.

Em seguida, adicionar as quantidades de álcool e catalisador estabelecidas, fechar o frasco e agitar vigorosamente, de modo a auxiliar o início da reação, e colocar o frasco a 65°C com uma agitação de 500 rpm, durante o tempo de reação estabelecido.

Terminada a reação colocar o conteúdo do frasco numa ampola de decantação, aguardar cerca de 15 minutos até à separação de fases. No caso de alíquotas de pequenas quantidades esta separação é quase instantânea devido à temperatura baixar rapidamente parando a reação quase de imediato.

Retirar e descartar a fase inferior, composta maioritariamente por glicerina, produto secundário da reação de transesterificação.

Adicionar ao biodiesel resultante pequenas porções de cerca de 30 cm<sup>3</sup> de água quente acidificada com duas ou três gotas de ácido sulfúrico, agitar ligeiramente, esperar que as fases se separem e descartar a fase inferior novamente.

Repetir este procedimento de lavagem com água até a obtenção de uma água límpida e com pH neutro.

Retirar o biodiesel depois de lavado para um copo e adicionar cerca de 1 g de óxido de magnésio por cada 100 g de produto obtido. Este composto vai ajudar a retirar a água existente no biodiesel depois de lavado. Misturar bem o biodiesel com o óxido de magnésio durante cerca de 20 minutos.

Por fim filtrar a amostra de modo a remover todo o óxido de magnésio e água existente com o auxílio de um sistema de filtração por vácuo.



Figura 16: Incubadora com agitação para síntese de biodiesel.

### 3.3. Síntese de Biodiesel – Ultrassons

No processo de síntese de biodiesel por reação de ultrassons começa-se por pesar o óleo para um recipiente e agitar ligeiramente.

Em seguida, adicionar as quantidades de álcool e catalisador estabelecidas, colocando a mistura num copo onde se mergulha uma sonda de ultrassons. O recipiente reacional é isolado recorrendo a uma tampa de cortiça de modo a minimizar as perdas de álcool por evaporação.

Define-se a potência e tempo de reação desejados e dá-se início à reação.

Após terminada a reação procede-se ao processo de separação/lavagem dos produtos obtidos através do mesmo processo descrito na síntese de biodiesel pelo processo convencional com o objetivo de retirar todas as impurezas contidas no produto final da reação.

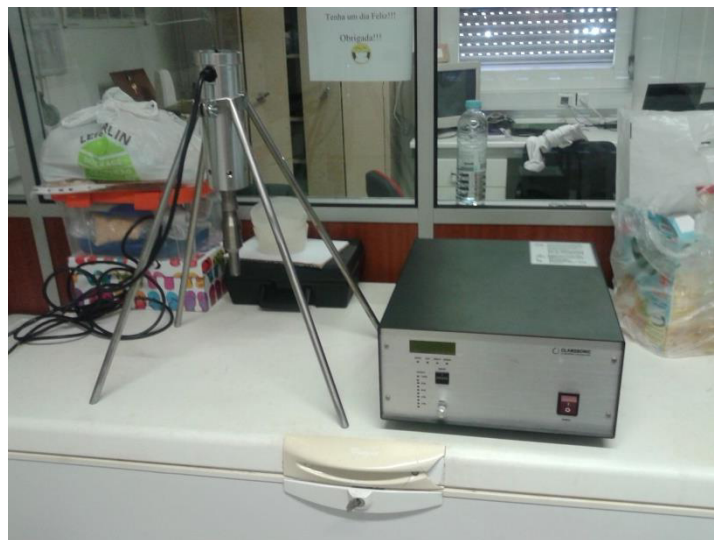


Figura 17: Reator de ultrassons.

### 3.4. Conteúdo em Ésteres (Pureza)

Para analisar concentração em ésteres metílicos no biodiesel procede-se à análise cromatográfica das amostras de FAME de acordo com a norma EN 14103:2003.

O primeiro passo é a preparação de um padrão interno, usando uma solução de metil heptadecanoato com a concentração aproximada de 10 mg/ml. Pesar para um balão volumétrico de 50 ml cerca de 500 g de metil heptadecanoato a 99%, registando no final a sua massa exata e perfazer o volume com n-heptano. Calcular a concentração exata do padrão interno preparado.

Em seguida, pesar cerca de 100 mg da amostra de FAME a analisar e dissolvê-la em 2 ml de padrão interno. Após bem homogeneizada a amostra, transferir o conteúdo para um vial e colocar na unidade de injeção automática do cromatógrafo.

O equipamento utilizado para a análise das amostras é um cromatógrafo gasoso da marca Dani GC 1000 DPC, equipado com um injetor automático e uma coluna capilar TRB-WAX de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de enchimento, a operar nas características descritas na tabela 2.

Tabela 11: Condições de operação do cromatógrafo para determinação de ésteres.

<b>Injetor Split</b>	250 °C
<b>Detetor FID</b>	250 °C
<b>Forno (Temperatura inicial)</b>	195 °C
<b>Gás de arraste</b>	Hélio com caudal de 1 ml/min

O forno funciona com um aquecimento inicial de 195°C durante 8 minutos, seguida de uma rampa de aquecimento de 4°C/minuto até 250°C, terminando com um patamar de estabilização a 250°C durante 5 minutos.

O teor de ésteres é determinado através da seguinte equação:

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

$A_{\text{picos}}$  – Somatório da área dos picos correspondentes a ésteres

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

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

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

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

Equação 2: Determinação do conteúdo em ésteres



Figura 18: Cromatógrafo GC

### 3.5. Determinação da Densidade a 15°C

O método utilizado para a determinação da massa volúmica das amostras analisadas é o método do picnómetro, apropriado quando as quantidades de amostra são muito pequenas.

O resultado final é expresso em g/dm<sup>3</sup>.

Pesar numa balança analítica um picnómetro vazio, registando a sua massa exata. Em seguida encher o picnómetro com água desionizada a 15°C e pesar o conjunto.

Após secar muito bem o picnómetro, encher com a amostra a caracterizar, a 15°C e pesar o conjunto registando mais uma vez a sua massa exata.

Com os valores das massas pesados e recorrendo às seguintes correlações chega-se ao valor da densidade da amostra.

$$\rho = \frac{m_{\text{picnómetro+amostra}} - m_{\text{picnómetro vazio}}}{V_{\text{água}}}$$

$m_{\text{picnómetro+amostra}}$  – massa do conjunto picnómetro e amostra (g)

$m_{\text{picnómetro vazio}}$  – massa do picnómetro vazio (g)

$V_{\text{água}}$  – volume de água (ml)

Equação 3: Determinação da densidade.

$$V_{\text{água}} = \frac{m_{\text{picnómetro+água}} - m_{\text{picnómetro vazio}}}{\rho_{\text{água(a 15°C)}}}$$

$m_{\text{picnómetro+água}}$  – massa do conjunto picnómetro e água (g)

$m_{\text{picnómetro vazio}}$  – massa do picnómetro vazio (g)

$\rho_{\text{água}}$  – densidade da água á temperatura ambiente (g/ml)

Equação 4: Determinação do  $V_{\text{água}}$



Figura 19: Densidade pelo método do picnómetro.

### 3.6 Determinação da Viscosidade a 40°C.

A determinação da viscosidade em amostras de FAME é feita a 40°C em conformidade com a norma EN ISO 3104:1996.

Começa-se por verificar se o viscosímetro está limpo e seco, sem qualquer tipo de partícula que possa vir a obstruir a passagem da amostra pelo capilar. Em seguida introduzir no viscosímetro cerca de 10 ml de amostra e colocar num banho termostaticado com controlo de temperatura. Aguardar, cerca de 15 minutos pela estabilização da amostra à temperatura de ensaio e em seguida cronometrar o tempo que o líquido demora a escoar entre dois traços de referência existentes no viscosímetro somente pela ação da gravidade e registar o tempo exato de escoamento.

Por fim a viscosidade cinemática da amostra pode ser determinada recorrendo à seguinte correlação:

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

$v$  – viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

$K$  – Constante de calibração do viscosímetro ( $\text{mm}^2/\text{s}$ )

$t$  – tempo experimental que o fluido demora a percorrer o percurso entre os traços de referência (s)

$\vartheta$  – fator de correção (s)

Equação 5: Determinação da viscosidade cinemática.

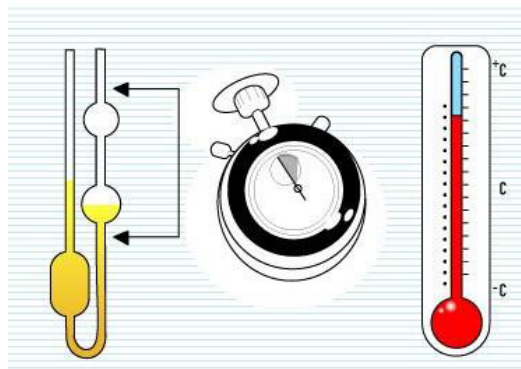


Figura 20: Determinação da viscosidade cinemática.



## 4. Resultados e Discussão

### 4.1. Caracterização do óleo usado como matéria-prima

Neste trabalho foi utilizado como matéria um óleo alimentar usado em frituras. Este óleo foi previamente filtrado de modo a remover partículas sólidas em suspensão. Inicialmente foi necessário proceder-se ao levantamento de algumas características da matéria-prima utilizada de modo a avaliar se a sua utilização seria viável na produção de FAME.

Tabela 12: Características da matéria-prima utilizada.

Propriedade	Resultado	Unidades
Densidade	0,9126	g/cm <sup>3</sup>
Índice de Acidez	1,91	mg KOH/g
Viscosidade	36,64	mm <sup>2</sup> /s

O óleo usado apresenta um valor de índice de acidez de 1,91 mgKOH/g, podendo assim ser utilizado sem necessidade de uma primeira esterificação de modo a diminuir a sua acidez. Em óleos com índices de acidez acima de 3 mgKOH/g, é aconselhável um pré-tratamento via reação de esterificação em meio ácido de modo a diminuir a acidez do mesmo. Óleos com elevado teor de acidez têm maior tendência para formar sabões o que leva a um menor rendimento da reação.

Foram também determinadas a densidade e viscosidade do óleo usado, obtendo-se os valores de 0,9126 g/cm<sup>3</sup> e 36,64 mm<sup>2</sup>/s respetivamente.

Perante os resultados obtidos para estas características considerou-se aceitável o uso deste óleo para produção de biodiesel sem necessidade de recorrer a qualquer tipo de pré-tratamento.

## 4.2. Produção de biodiesel pelo processo convencional

Realizou-se uma reação de síntese de biodiesel pelo método tradicional, usando uma mistura de 1:5 (molar) de óleo e metanol na presença de um catalisador, o metilato de sódio (0,5 %).

A reação teve uma duração total de duas horas e trinta minutos a uma temperatura constante de 65°C e a agitação constante de 500 rpm. Ao longo da reação foram retiradas alíquotas de cerca de 25 ml, que foram tratadas de imediato e posteriormente analisadas de modo a estudar-se o comportamento da reação ao longo do tempo.

Tabela 13: Conversão do biodiesel ao longo do tempo.

Tempo (min)	% Biodiesel
20	70,2
40	76,3
60	78,6
90	81,3
120	85,2
150	95,7

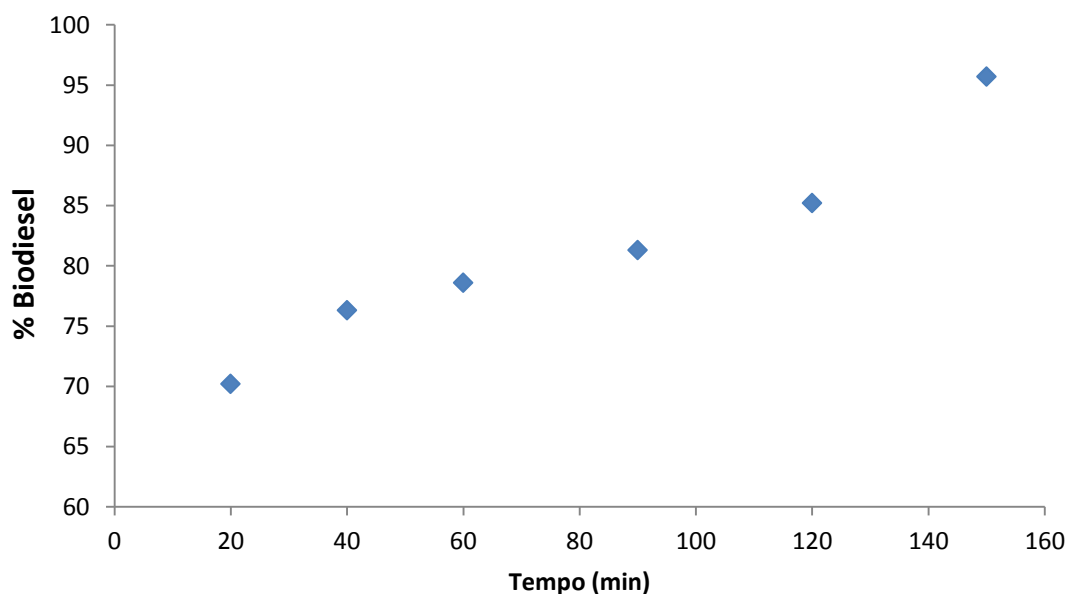


Figura 21: Percentagem mássica de ésteres no biodiesel ao longo do tempo – processo convencional

Analisando os resultados obtidos verifica-se que o tempo de reação e a percentagem de ésteres do biodiesel estão diretamente ligados, ou seja, quanto maior o tempo de reação maior a conversão obtida.

Ao fim de 2h30, a percentagem de ésteres metílicos no biodiesel foi de 95,7%, valor abaixo, do mínimo de pureza exigido pela norma EN14214:2012.

#### 4.3. Produção de biodiesel num reator de ultrassons utilizando uma sonda de 500W.

Realizou-se a reação de síntese de biodiesel num reator de ultrassons, usando uma mistura de 1:5 de óleo e 0,5% de catalisador metilato de sódio relativamente á massa de óleo.

A mistura, com uma massa total de cerca de 250 g, foi colocada num copo onde foi mergulhada uma sonda de ultrassons com a potência de 500 W. O recipiente reacional foi isolado recorrendo a uma tampa de cortiça de modo a minimizar as perdas de metanol por evaporação.

O tempo total de reação foi de 90 minutos e foram-se retirando alíquotas de cerca de 25 ml para acompanhar o desenrolar da reação. A temperatura foi monitorizada ao longo da reação tendo-se obtido o valor máximo de 40°C, o qual se manteve estável a partir dos 20 minutos e até ao final da reação.

Após tratadas, todas as alíquotas recolhidas foram analisadas através de cromatografia gasosa. Esta análise teve como objetivo verificar qual o comportamento, em termos de percentagem de ésteres no biodiesel, ao longo do tempo tendo-se obtido os resultados descritos na tabela 13.

Tabela 14: Conversão do biodiesel ao longo do tempo

Tempo (min)	% Biodiesel
10	58,2
20	72,8
30	77,1
40	78,4
50	81,0
60	84,9
90	85,9

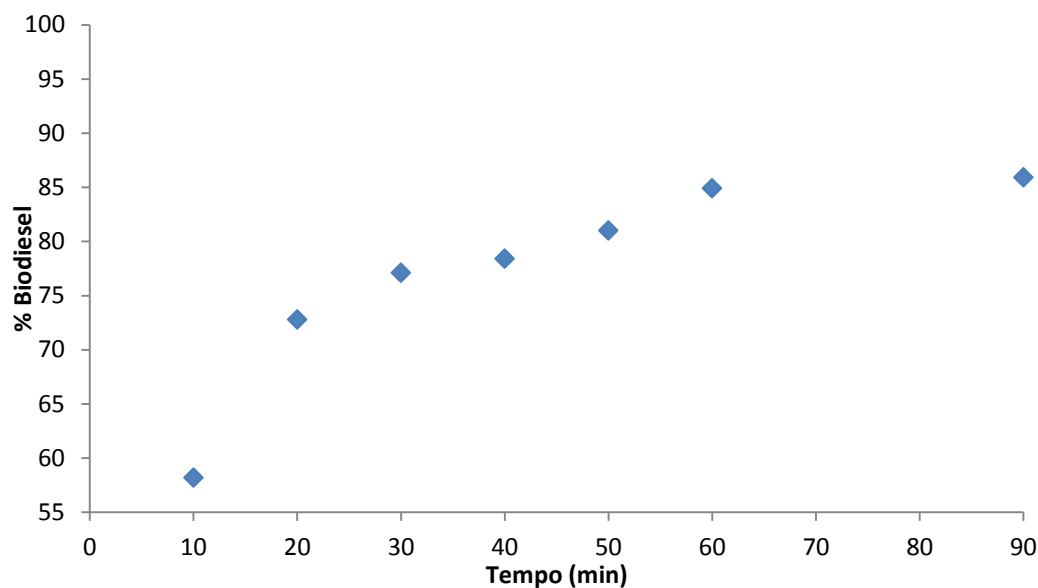


Figura 22: Percentagem mássica de ésteres no biodiesel ao longo do tempo - Sonda 500W

Analisando os dados obtidos pode verificar-se que, numa fase inicial, a reação decorre a uma velocidade considerável, fruto da elevada energia fornecida por via da cavitação provocada pela sonda de ultrassons. A sonda de ultrassons provoca uma agitação intensa da mistura fazendo com que as moléculas presentes “choquem” entre si levando a um aumento da pressão e da temperatura que, conseqüentemente, leva aumento da velocidade da reação. Note-se que, ao fim de 20 minutos de reação, já se obtém uma conversão próxima de 75%. No entanto, a conversão do biodiesel começa a abrandar a partir dos 20 minutos, estagnando aparentemente nos 86%. Este facto pode ser explicado pela menor disponibilidade de metanol para reagir a partir dos 20 minutos.

Apesar do cuidado no isolamento do recipiente reacional, o sistema montado não permitia um isolamento perfeito, acabando por haver pequenos pontos por onde o metanol tende a escapar. O aumento de temperatura e pressão faz com que o metanol tenha tendência a volatilizar, escapando assim do reator e limitando a quantidade disponível para a reação. Um outro fator que pode explicar a limitação na taxa de conversão de biodiesel é a temperatura, uma vez que através do controlo da sua evolução verificou-se que o máximo atingido era de 40°C, podendo não ser suficiente para a reação dar-se no seu máximo potencial. Ficou ainda por explorar a variável tempo, podendo esta também ter influência nos resultados obtidos. A reação foi interrompida ao fim de 90 minutos, tempo mais do que suficiente segundo muita bibliografia consultada para reações completas quando se recorre à tecnologia de ultrassons.

Ao comparar os resultados obtidos com os resultados de Le Tu Thanh et al. (2014) [22], mencionados na tabela 2, verifica-se que em condições semelhantes às utilizadas nesta reação a percentagem de ésteres obtida é semelhante, pode ainda concluir-se que se

houvesse um aumento da quantidade de catalisador para 1% mantendo as restantes variáveis, provavelmente ter-se-ia obtido uma maior percentagem de ésteres, já próxima dos valores estabelecidos pela norma EN 14214.

Todos estes fatores poderiam ter sido explorados, no entanto, devido a uma avaria da sonda de ultrassons que tinha sido emprestada ao ISEP para a realização deste trabalho não foi possível, ficando no entanto em aberto todas estas possibilidades para a realização de trabalhos futuros.

#### 4.4. Produção de biodiesel num reator de ultrassons utilizando uma sonda de 2000W.

Realizou-se uma reação de síntese de biodiesel num reator de ultrassons, usando uma mistura de 1:5 de óleo e 0,5% de catalisador metilato de sódio relativamente á massa de óleo.

A mistura, com uma massa total de cerca de 1000 g, foi colocada num reator onde foi mergulhada uma sonda de ultrassons com a potência de 2000 W.

Foram realizados vários ensaios de reação uma com a duração de de 90 minutos. A primeira reação foi realizada num só passo utilizando as proporções já referidas. A segunda reação ocorreu em dois passos, simulando o processo industrial, um primeiro passo utilizando apenas 70% da quantidade total de metanol e metilato de sódio parando a reação ao fim de 60 minutos para remover o glicerol obtido, acrescentando em seguida os restantes 30% de metanol e metilato de sódio num segundo passo com a duração de 30 minutos. Foi ainda realizada uma reação num só passo com as mesmas proporções já referidas mas com uma massa total de cerca de 600 g.

Todos os produtos de reação obtidos foram tratados e analisador através de cromatografia gasosa.



Figura 23. Sonda de ultrassons de 2000 W de potência.

Tabela 15. Conteúdo em ésteres numa reação auxiliada por uma sonda de ultrassons de 2000W

Tempo (min)	% Biodiesel
1 passo (1000g)	77,7
2 passos (1000g)	75,2
1 passo (600g)	75,8

Os resultados obtidos usando uma sonda de ultrassons de maior potência, 2000 W ficam bastante aquém do que era esperado, tendo em conta a bibliografia, onde por exemplo Le Tu Thanh et al. (2014) [22] em condições semelhantes obteve um conteúdo em ésteres bem mais elevado.

Por outro lado, comparando estes ensaios com os realizados com a sonda de 500 W, pode verificar-se que se usou nesta reação uma sonda com uma potência quatro vezes superior numa reação com uma massa total de 1000g, praticamente quatro vezes superior à massa usada nos ensaios com a sonda de 500W, ou seja, em termos de proporções, potência da sonda de ultrassons/ massa total de reação, parece estar tudo correto, logo, seria de esperar no mínimo um valor de percentagem de ésteres próximo do obtido na reação anterior (85,9%).

O facto de a reação ser realizada num só passo ou em dois passos distintos não parece ter influência no resultado, o que não seria de esperar, dado que ao remover o glicerol dever-se-ia estar a deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos ésteres.

Realizou-se ainda mais um ensaio de reação usando um volume menor usando a mesma potência de ultrassons, no entanto o resultado obtido não diferiu muito do obtido com um volume maior.

Pela experiência que obtive neste conjunto de experiências ficou evidente que um fator bastante importante em reações deste género é a geometria do conjunto sonda de ultrassons e “recipiente” reacional e também a forma como se dá o contacto entre a sonda e os reagentes. Segundo várias descrições de fabricantes deste tipo de sondas o efeito de ultrassons é sentido essencialmente na extremidade (parte inferior) da sonda. Como pode verificar-se pela figura 20 tanto a sonda de 2000 W como o reator apresentam um comprimento bastante elevado e diâmetro reduzido. Colocando o volume total de reagentes a utilizar dentro do reator e em seguida mergulhar a sonda de ultrassons, verifica-se facilmente que apenas cerca de 20 % do conteúdo total fica em contacto com a extremidade da sonda, zona onde ocorre o principal efeito ultrassónico. Na prática facilmente se constata este facto, uma vez que ao iniciar a reação, ao fim de alguns minutos, pode verificar-se que

apenas a zona inferior do reator aquece, fruto do efeito de cavitação causado pela sonda de ultrassons permanecendo a zona superior do reator a baixa temperatura durante todo o tempo de reação. Por estes motivos mencionados conclui-se que possa ter sido a geometria o principal fator para não se ter atingido percentagens de ésteres mais elevadas ou então a sonda estar avariada não estando a funcionar na sua plenitude.



Figura 24. Reator de ultrassons.

#### 4.5. Reação convencional versus reação via ultrassons

Em seguida pode analisar-se graficamente os valores obtidos para a reação pelo método convencional em comparação com os valores obtidos para a reação via ultrassons.

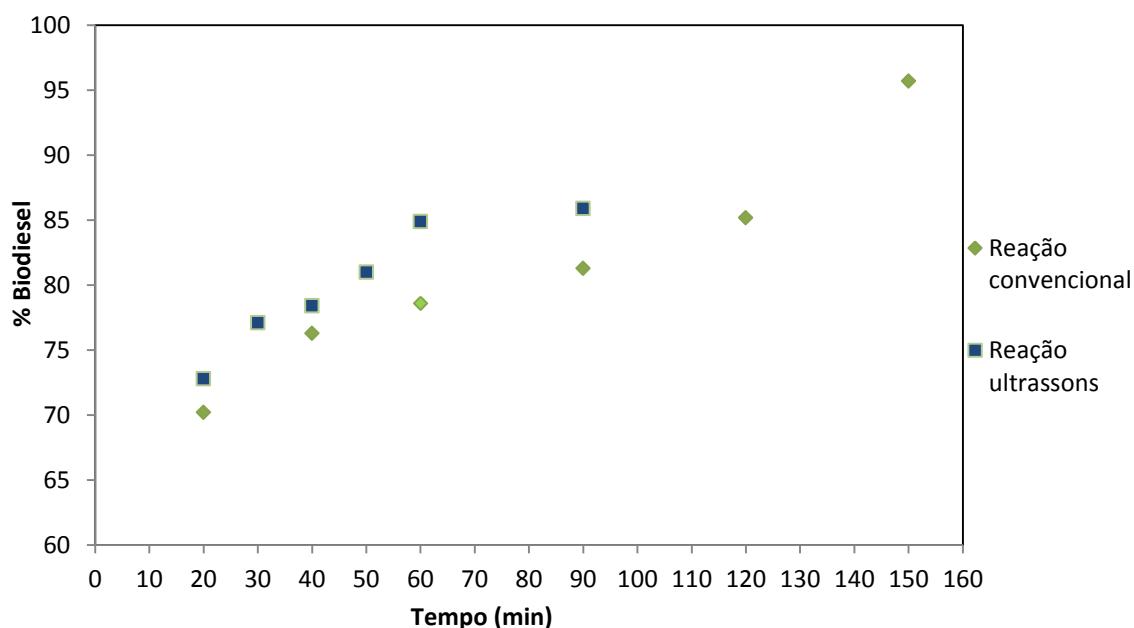


Figura 25: Comparação de resultados entre reação convencional e reação por ultrassons.

Analisando em conjunto os resultados obtidos, via reação convencional e através de uma reação auxiliada por ultrassons, ambas apresentam uma tendência crescente em termos de formação de ésteres ao longo do tempo nos primeiros 60 minutos, sendo maior a taxa de conversão nesse momento para a reação auxiliada por ultrassons comparativamente com a reação convencional, comprovando modelos teóricos, já referidos, que afirmam que o efeito de cavitação provocado pelos ultrassons acelera significativamente a reação de transesterificação.

A partir do instante  $t$  igual a 60 minutos verifica-se que a reação de ultrassons parece apresentar uma tendência a estagnar enquanto que na reação convencional a conversão em biodiesel continua a seguir uma tendência crescente ao longo do tempo. Este comportamento diferente pode derivar da estanquicidade do recipiente na reação por ultrassons não ser completa, permitindo fugas de metanol devido à sua alta volatilidade, o que não ocorre na reação convencional onde o frasco utilizado é completamente fechado evitando perdas para o exterior.

#### 4.6 Caracterização dos produtos obtidos

Foram determinadas algumas características pertinentes para verificar se a qualidade do produto obtido corresponde aos padrões definidos para o biodiesel pela norma EN 14214:2012.

Para além da comparação entre o biodiesel obtido pelo método convencional e o biodiesel obtido através de um reator de ultrassons, é ainda realizada uma comparação com a matéria-prima de modo a verificar, de um modo global, o efeito prático da reação de transesterificação. As características analisadas são o conteúdo em ésteres, a densidade, a viscosidade e o número ácido, cujos resultados estão descritos na tabela 15.

Tabela 16: Caracterização da matéria-prima e produtos obtidos.

Propriedade	Óleo	Biodiesel US (90 min)	Biodiesel RC (90 min)	Biodiesel RC (150 min)
Conteúdo em ésteres	-	85,9	81,3	95,3
Densidade	0,9126	0,8790	-	0,8729
Viscosidade	36,64	5,690	-	4,557
Número ácido	1,91	0,23	-	0,19

Analisando o conteúdo em ésteres, característica que define a pureza do biodiesel, verifica-se que, tal como já foi descrito anteriormente, obteve-se uma maior conversão na reação convencional do que na reação por ultrassons, uma vez que a duração da RC foi maior que a US em cerca de uma hora, no entanto, comparando durações de reação similares, verifica-se que ao fim de 90 minutos a reação US apresenta uma maior percentagem de ésteres em relação à RC. Em ambos os casos este valor fica abaixo do mínimo exigido pela EN14214:2012 que é de 96,5%.

A densidade do óleo é bastante mais elevada comparativamente com o biodiesel, devido à sua composição, essencialmente de triglicéridos. A densidade nos óleos depende do tamanho das cadeias de triglicéridos e também do seu grau de insaturações. Quanto maior o tamanho da cadeia, maior a densidade, no entanto, quanto maior o número de insaturações menor será o seu valor. Em relação ao biodiesel, verifica-se uma maior densidade do produto obtido pela reação auxiliada por ultrassons comparativamente com o do método convencional devido às diferenças na taxa de conversão, ou seja, o biodiesel US

apresenta um menor conteúdo em ésteres o que indica uma presença ainda significativa de triglicerídeos por reagir na sua composição o que origina uma maior densidade do que a do biodiesel RC. Ambos os produtos obtidos cumprem a especificação oficial em termos de densidade (860 a 900 kg/m<sup>3</sup>).

O comportamento da viscosidade é bastante semelhante ao da densidade. O óleo usado apresenta uma elevada viscosidade devido às longas cadeias de ácidos gordos associados à molécula de glicerina que compõem os triglicerídeos presentes no mesmo. Após a reação de transesterificação, a molécula de glicerina é dissociada dos ácidos gordos fazendo com que a viscosidade baixe drasticamente. Comparando o biodiesel US com o biodiesel RC verifica-se, uma vez mais, que o biodiesel RC apresenta um valor de viscosidade mais baixo devido à sua maior pureza. Em termos de especificações oficiais apenas o biodiesel RC cumpre os limites oficiais (3,50 a 5,00 mm<sup>2</sup>/s) determinados pela EN 14214:2008.

Relativamente ao número ácido, tanto o biodiesel RC como o biodiesel US, cumprem os limites impostos pela EN 14214:2008 (máximo de 0,50 mg KOH/g). Verifica-se ainda uma redução drástica de acidez comparando a matéria-prima com os produtos obtidos devido à redução de ácidos gordos livres presentes.

O número ácido, ou índice de acidez, está muitas vezes diretamente relacionado com o grau de degradação do óleo. Quanto maior a quantidade de ácidos gordos livres no óleo, maior será o índice de acidez do mesmo. A acidez pode ser reduzida através de reações de esterificação, fazendo reagir os ácidos gordos livres com um álcool em presença de catalisador ácido, havendo a formação de ésteres.

## 5. Conclusões

Existe uma tendência crescente na procura de combustíveis a nível mundial que tende a agravar muito mais nos próximos anos muito por culpa dos chamados países emergentes que estão a industrializar-se a um ritmo insustentável. A elevada procura aliada a facto de uma tendência da diminuição da oferta visto que os combustíveis fósseis são uma fonte não renovável, faz com que o preço dos combustíveis tenda a aumentar nos próximos anos.

Nos países desenvolvidos têm sido assinados uma série de protocolos que visam a diminuição de gases poluentes, nomeadamente o CO<sub>2</sub>.

Tendo em conta estes fatores é evidente que é necessário encontrar alternativas sustentáveis e “amigas do ambiente” para o futuro. Os biocombustíveis surgem assim como a principal alternativa para contornar estes problemas e a aposta na investigação e desenvolvimento nesta área tem sido cada vez mais forte.

O biodiesel surge assim como uma das principais figuras, apresentando inúmeras vantagens, desde o facto de ser um combustível que provem de fontes renováveis tais como óleos vegetais, gorduras animais ou mesmo resíduos domésticos, apresenta características semelhantes ao diesel do petróleo podendo ser utilizado sem qualquer problema em motores a diesel e apresenta um balanço de emissões de CO<sub>2</sub> bastante inferior ao do diesel derivado do petróleo. No entanto, o processo de produção do biodiesel, nomeadamente, as fases de separação e purificação são dispendiosas tornando o custo de produção do biodiesel mais elevado do que o do diesel de petróleo.

A implementação da tecnologia de ultrassons no processo de produção de biodiesel tem sido uma das vias mais estudadas de forma a tentar reduzir o custo de produção do biodiesel.

Os ultrassons reforçam a capacidade de mistura álcool e óleo, aumentando a sua eficiência e fornecendo a energia necessária para que a reação ocorra mesmo a temperaturas mais baixas, levando assim a uma poupança de energia, uma vez que, deixa de ser necessário a utilização de uma fonte de calor.

O uso desta tecnologia permite ainda diminuir a quantidade de álcool e catalisador necessárias, fruto de uma aumento da atividade química na presença do efeito de cavitação provocado pelos ultrassons e conseqüentemente aumentar a pureza da glicerina (produto secundário da reação de transesterificação) devido a uma melhor separação dos produtos de reação.

Neste trabalho estudou-se o efeito dos ultrassons na produção do biodiesel em comparação com uma reação convencional onde a mistura dos reagentes é feita através de agitação mecânica e aquecimento permanente.

Foram realizadas três séries de ensaios de reação, uma delas, a convencional sem o uso da tecnologia de ultrassons, uma segunda usando uma sonda de ultrassons de 500 W de potência e finalmente uma última com uma sonda de 2000 W.

Foi selecionado para este estudo um óleo vegetal usado, um catalisador alcalino, o metilato de sódio e o álcool utilizado foi o metanol. Para a reação de transesterificação utilizou-se uma relação de 1:5 de óleo e álcool e uma quantidade de 0,5% de catalisador em relação à massa de óleo utilizada.

A reação convencional teve a duração de 150 minutos enquanto as reações auxiliadas por uma sonda de ultrassons tiveram a duração de 90 minutos, tempo este mais do que suficiente segundo alguma da bibliografia consultada para a obtenção de percentagens elevadas de ésteres metílicos.

Analisando em conjunto os resultados obtidos, via reação convencional e através de uma reação auxiliada por ultrassons (500 W), ambas apresentam uma tendência crescente em termos de formação de ésteres ao longo do tempo nos primeiros 60 minutos, sendo maior a taxa de conversão nesse momento para a reação auxiliada por ultrassons (84,9%) comparativamente com a reação convencional (78,6%), comprovando modelos teóricos, já referidos, que afirmam que o efeito de cavitação provocado pelos ultrassons acelera significativamente a reação de transesterificação.

A partir do instante  $t$  igual a 60 minutos verifica-se que a reação de ultrassons parece apresentar uma tendência a estagnar (85,9%) enquanto que na reação convencional a conversão em biodiesel continua a seguir uma tendência crescente ao longo do tempo tendo-se atingido ao fim dos 150 minutos 95,3% de ésteres metílicos no biodiesel. Esta estagnação na reação com a sonda de ultrassons pode estar associada a algum problema ocorrido durante o ensaio, no entanto, com a avaria de sonda de ultrassons, problema que não se conseguiu contornar, não foi possível obter mais valores para confirmar os resultados obtidos neste ensaio. Um outro fator que poderia ainda ser explorado era um aumento ligeiro da quantidade de catalisador, tal como *Le Tu Thanh et al. (2014) [22]* sugere no seu artigo. No entanto a referida avaria na sonda de ultrassons que tinha sido cedida ao ISEP para a realização deste trabalho, impediu a exploração destas variáveis.

Os resultados obtidos usando uma sonda de ultrassons de maior potência 2000 W (77,7%) ficam bastante aquém do que era esperado, tendo em conta a bibliografia, onde por exemplo *Le Tu Thanh et al. (2014) [22]* em condições semelhantes obteve um conteúdo em ésteres bem mais elevado, cerca de 85%, ou mesmo até comparando com os resultados obtidos com a sonda de 500 W que são mais elevados. O que seria de esperar era que com a sonda de 2000 W se obtivesse pelo menos uma percentagem de ésteres da mesma ordem do obtido com a sonda de 500W, ou seja cerca de 85,9 % dado que se usou a mesma relação potência da sonda/massa de reagente.

Pela experiência que se obteve neste conjunto de ensaios ficou evidente que um fator bastante importante em reatores de ultrassons é a geometria do conjunto sonda de ultrassons e “recipiente” reacional e também a forma como se dá o contacto entre a sonda e os reagentes. Segundo várias descrições de fabricantes deste tipo de sondas o efeito de ultrassons é sentido essencialmente na extremidade (parte inferior) da sonda. Colocando o volume total de reagentes a utilizar dentro do reator e mergulhando a sonda de ultrassons, verifica-se facilmente que apenas cerca de 20 % do conteúdo total fica em contacto com a extremidade da sonda, zona onde ocorre o principal efeito ultrassónico. Na prática facilmente se constata este facto, uma vez que ao fim de alguns minutos após iniciar a reação pode verificar-se que apenas a zona inferior do reator aquece, fruto do efeito de cavitação causado pela sonda de ultrassons permanecendo a zona superior do reator a baixa temperatura durante todo o tempo em que decorreu a reação. O fator geometria do reator ou a possibilidade de existir alguma avaria com a sonda de 2000 W impossibilitaram a obtenção de melhores resultados.

Finalmente foram caracterizados os produtos de reação obtidos assim como o óleo utilizado como matéria-prima tendo-se concluído que em relação ao índice de acidez quanto maior a conversão do óleo em éster metílicos menor será a acidez devido à diminuição de ácidos gordos livres existentes. Em relação á viscosidade a 40°C e densidade a 15°C quanto maior a percentagem de ésteres metílicos no biodiesel formado menor será a quantidade de triglicérideos por reagir fazendo assim com que a densidade e a viscosidade diminuam.

Apesar de todos os obstáculos encontrados ao longo deste estudo fica patente que a tecnologia de ultrassons é uma ferramenta com elevado potencial para aplicação em reações de produção de biodiesel podendo levar a uma diminuição bastante significativa de custos de produção.



## 6. Trabalho futuro

Para trabalho futuro, nas condições utilizadas neste estudo, seria importante estudar o aumento do tempo da reação em reator de ultrassons com uma sonda de 500W, de modo a conseguir fazer a comparação com o processo convencional para tempos superiores.

Deveria ser testado também um aumento da quantidade de catalisador a utilizar para 1%, em relação à massa de óleo, mantendo todas as outras variáveis inalteradas, de modo a avaliar o impacto na velocidade de reação e na percentagem de ésteres obtidos no biodiesel.

Seria interessante analisar o impacto da geometria do reator utilizando se possível reatores com configurações diferentes e avaliar também a influência de “mergulhar” a sonda a uma maior ou menor profundidade no reator.

Teria bastante interesse analisar a capacidade dos ultrassons em ensaios de reação utilizando como matérias-primas gorduras animais de difícil tratamento.



## Referências Bibliográficas

- [1] Colucci, J.A., Borrero, E.E. and Alape, F., 2005. Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. *JAOCS*, 82, no. 7.
- [2] European Biodiesel Board, <http://www.ebb-eu.org/stats.php> (acedido em 30/05/2014).
- [3] Thanh, L.T.; Okitsu, K.; Sadanaga, Y.; Takenaka, N.; Maeda, Y.; Bandow, H., 2009. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oil in a small scale circulation process. *Bioresource Technology*. 101 (2010); 639–645.
- [4] Weilin Guo, Helian Li, Guanglei Ji, Guangyou Zhang, 2012. Ultrasound-assisted production of biodiesel from soybean oil using Brønsted acidic ionic liquid as catalyst. *Bioresource Technology* 125 (2012) 332–334.
- [5] Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis, <http://www.appb.pt/> (acedido em 20/06/2014).
- [6] Hannu Aatola, Martti Larmi, Teemu Sarjovaara, 2008. Hydrotreated Vegetable Oil (HVO) as a Renewable Diesel Fuel: Trade-off between NO<sub>x</sub>, Particulate Emission, and Fuel Consumption of a Heavy Duty Engine. *SAE Technical Paper* 2008-01-2500.
- [7] Jin Hu, Fei Yu and Yongwu Lu, 2012. Application of Fischer–Tropsch Synthesis in Biomass to Liquid Conversion. *Catalysts* 2012, 2, 303-326.
- [8] Jonathan Moncada, Johnny A. Tamayo, Carlos A. Cardona, 2014. Integrating first, second, and third generation biorefineries: Incorporating microalgae into the sugarcane biorefinery. *Chemical Engineering Science* 118 (2014) 126–140.
- [9] Ali Sabri Badday, Ahmad Zuhairi Abdullah, Keat-Teong Lee, 2013. Ultrasound-assisted transesterification of crude *Jatropha* oil using cesium doped heteropolyacid catalyst: Interactions between process variables. *Energy* 60 (2013) 283 - 291.
- [10] Bryan R. Moser, 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cellular & Developmental Biology – Plant*. Volume 45, Issue 3, pp 229-266

[11] Sales, J., Sombra, A., Filho, A., Almeida, J., 2006, "A importância do Biodiesel para o Meio Ambiente", I Congresso de Pesquisa e Inovação da Rede Norte Nordeste de Educação Tecnológica, Natal, Brasil.

[12] Renewable Fuels Association, <http://www.ethanolrfa.org/news/entry/rfa-carbon-accounting-should-be-equitable-based-on-science/> (acedido a 21/05/2014).

[13] Ulf Schuchardt, Ricardo Serchelia, Rogério Matheus Vargas, 1998. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, J. Braz. Chem. Soc., Vol. 9, No. 1, 199-210, 1998.

[14] Thanh, L.T., Okitsu, K., Sadanaga, Y., Takenaka, N., Maeda, Y., Bandow, H., 2010. Ultrasound-assisted production of biodiesel fuel from vegetable oils in a small scale circulation process. Bioresource Technology 101 (2010) 639–645

[15] Priyanka A. Parkara, Hanif A. Choudhary, Vijayanand S. Moholkara, 2012. Mechanistic and kinetic investigations in ultrasound assisted acid catalyzed biodiesel synthesis. Chemical Engineering Journal , Volume 187, 1 April 2012, Pages 248–260.

[16] Mazo, P., Restrepo, G. and Rios, L., 2011. Alternative Methods for Fatty Acid Alkyl-Esters Production: Microwaves, Radio-Frequency and Ultrasound, Biodiesel - Feedstocks and Processing Technologies. Dr. Margarita Stoytcheva (Ed.), ISBN: 978-953-307-713-0, InTech, 2011.

[17] Teixeira, L.S.G., Assis, J.C.R., Mendonça, D.R., Santos, I.T.V., Guimarães, P.R.B., Pontes L.A.M., Teixeira J.S.R, 2009. Comparison between conventional and ultrasonic preparation of beef tallow biodiesel. Fuel Processing Technology. 90 (2009); 1164–1166

[18] Colucci, J.A., Borrero, E.E. and Alape, F., 2005. Biodiesel from an Alkaline Transesterification Reaction of Soybean Oil Using Ultrasonic Mixing. JAOCS, 82, no. 7(2005).

[19] Santos, F.F.P., Malveira, J.Q., Cruz, M.G.A., Fernandes, F.A.N., 2010. Production of biodiesel by ultrasound assisted esterification of *Oreochromis niloticus* oil. Fuel 89; (2010) 275–279.

[20] David Fernandez Rivas, Pedro Cintasb and Han J. G. E. Gardeniersa, 2012. Merging microfluidics and sonochemistry: towards greener and more efficient micro-sono-reactors. *Chem. Commun.*, 2012,48, 10935-10947.

[21] Vinay Raman, Ali Abbas, Sunil Chandrakant Joshi, 2006. Mapping Local Cavitation Events in High Intensity Ultrasound Fields. Excerpt from the Proceedings of the COMSOL Users Conference 2006 Bangalore.

[22] Le Tu Thanh, Kenji Okitsu, Yasuaki Maeda, Hiroshi Bandow, 2014. Ultrasound assisted production of fatty acid methyl esters from transesterification of triglycerides with methanol in the presence of KOH catalyst: Optimization, mechanism and kinetics. *Ultrasonics Sonochemistry* 21 (2014) 467–471.

[23] Vishwanath Ganpat Deshmane, Yusuf Gbadebo Adewuyi, 2013. Synthesis and kinetics of biodiesel formation via calcium methoxide base catalyzed transesterification reaction in the absence and presence of ultrasound. *Fuel* 107 (2013) 474–482.

[24] Ali Sabri Badday , Ahmad Zuhairi Abdullah, Keat-Teong Lee, 2013. Optimization of biodiesel production process from *Jatropha* oil using supported heteropolyacid catalyst and assisted by ultrasonic energy. *Renewable Energy* 50 (2013) 427 - 432.

[25] Hoang Duc Hanh, Nguyen The Dong, Kenji Okitsu, Rokuro Nishimura, Yasuaki Maeda, 2009. Biodiesel production by esterification of oleic acid with short-chain alcohols under ultrasonic irradiation condition. *Renewable Energy* 34 (2009) 780–783.

[26] Hanif Ahmed Choudhury, Ritesh S. Malani, Vijayanand S. Moholkar, 2013. Acid catalyzed biodiesel synthesis from *Jatropha* oil: Mechanistic aspects of ultrasonic intensification. *Chemical Engineering Journal* 231 (2013) 262–272.



## Anexos

### Especificações oficiais do FAME

Tal como todos os outros combustíveis convencionais, também o FAME é regulado através de uma norma europeia, a EN 14214, que estabelece as especificações oficiais estabelecidas a nível de qualidade que devem ser cumpridas assim como os métodos de ensaio associados.

Tabela 17: Norma Europeia referente aos limites de especificação do FAME (EN 14214:2012)

Propriedade	Unidades	Mínimo	Máximo	Método
Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Número de Cetano	-	51,00	-	EN ISO 5165
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto de Inflamação	°C	101	-	EN ISO 2719
Resíduo Carbonoso (em 10% de resíduo destilado)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Estabilidade à oxidação a 110 °C	horas	8	-	EN 14112
Corrosão ao cobre (3h a 50 °C)	-	Class 1	Class 1	EN ISO 2160
Conteúdo em esteres	% (m/m)	96,50	-	EN 14103
Água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Cinzas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Enxofre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846, EN ISO 20884, EN ISO 13032
Número Ácido	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Valor de Iodo	-	-	120	EN 14111
Esteres polinsaturados	% (m/m)	-	1,00	EN 15779
Metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Monoglicerídeos	% (m/m)	-	0,70	EN 14105
Diglicerídeos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Triglicerídeos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metais alcalinos (Na, K)	mg/kg	-	5	EN 14108, EN 14109
Metais (Ca + Mg)	mg/kg	-	5	EN 14538
Fósforo	mg/kg	-	4	pr EN 14107
Ácido linoleico	% (m/m)	-	12,00	EN 14103
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662



## Apêndices

### A. Determinação do Índice de Acidez

Tabela 18: Determinação do Índice de Acidez

	Óleo		Biodiesel US		Biodiesel RC	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
V (KOH)	2,2	1,7	0,4	0,4	0,4	0,3
C (KOH)	0,102	0,102	0,087	0,087	0,087	0,087
m (amostra)	6,64	5,04	8,01	8,65	9,8	8,54
Índice de acidez	1,90	1,93	0,24	0,23	0,20	0,17
<b>Média</b>	<b>1,91</b>		<b>0,23</b>		<b>0,19</b>	

### B. Determinação da densidade

Tabela 19: Determinação da densidade.

	Picnómetro	Picnómetro + água	Temperatura	Volume de água	Picnómetro + amostra	Densidade	Média
Óleo	13,461	40,2501	22,9	26,85	37,9702	0,9127	0,9126
Óleo	13,461	40,2501	22,9	26,85	37,9677	0,9126	
RC	13,461	40,2501	22,9	26,85	36,9018	0,8729	0,8729
RC	13,461	40,2501	22,9	26,85	36,9001	0,8728	
US	13,461	40,2501	22,9	26,85	37,0676	0,8791	0,8790
US	13,461	40,2501	22,9	26,85	37,0639	0,8789	

### C. Determinação da viscosidade

Tabela 20: Determinação da viscosidade a 40°C.

	Óleo		Biodiesel US		Biodiesel RC	
	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 1	Ensaio 2
<b>Constante do viscosímetro</b>	0,09741	0,09741	0,01505	0,01505	0,01376	0,01376
<b>Tempo (s)</b>	376,118	376,126	378,055	378,111	331,16	331,175
<b>Viscosidade</b>	36,64	36,64	5,690	5,691	4,557	4,557
<b>Média</b>	36,64		5,690		4,557	

#### D. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação convencional

Condições do ensaio de reação

Massa óleo (g)	200,14
Massa metanol (g)	40,79
Massa metilato (g)	3,88
Temperatura de ensaio (°C)	60

Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

Massa de Biodiesel (mg)	94,0
Concentração do padrão (mg/ml)	10,014
Volume padrão (ml)	2

Tabela 21 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 20 minutos

Injeção 1		Injeção 2	
Tempo	Área	Tempo	Área
3,28	808,448	3,28	1301,485
4,207	3090,13	4,2	5044,104
5,473	428,984	5,467	705,574
5,8	3579,282	5,787	5936,745
6,367	26,299	6,353	37,802
6,587	5069,156	6,573	8327,387
7,213	40,697	7,827	65,529
7,84	30,793	9,54	46,51
9,553	20,569	13,613	68,872
9,967	21,351	14,027	111,137
14,04	93,027	18,087	27,689
18,113	81,598		
<b>Somatório</b>	13290,334		21672,834
<b>% Ésteres</b>	<b>70,3</b>		<b>70,2</b>
<b>Média</b>	<b>70,2</b>		

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	200,14
<b>Massa metanol (g)</b>	40,79
<b>Massa metilato (g)</b>	3,88
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	60

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	115,9
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,014
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 22 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 40 minutos

Injeção 1		Injeção 2	
Tempo	Área	Tempo	Área
3,287	1621,429	3,3	1706,956
4,213	4650,563	4,22	4918,036
5,473	856,627	5,493	863,857
5,807	7195,185	5,827	7663,939
6,6	10257,73	6,62	10963,72
7,847	66,299	7,24	63,604
9,567	55,813	7,86	76,536
13,64	114,935	9,573	59,219
14,047	180,059	9,98	47,242
14,633	95,474	13,64	54,352
18,107	59,948	14,047	144,524
		14,633	57,186
		18,113	60,94
<b>Somatório</b>	25154,065		26680,115
<b>% Ésteres</b>	<b>76,2</b>		<b>76,5</b>
<b>Média</b>	<b>76,3</b>		

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	200,14
<b>Massa metanol (g)</b>	40,79
<b>Massa metilato (g)</b>	3,88
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	60

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	103
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,118
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 23 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 60 minutos

Injeção 1		Injeção 2	
Tempo	Área	Tempo	Área
2,547	313,199	2,333	619,345
2,833	184,986	2,547	180,746
3,260	44,832	2,840	21,767
3,560	13 082,561	3,560	13 075,634
3,780	760,782	3,780	766,190
4,633	45 763,683	4,640	45 890,241
6,027	7 369,555	6,027	7 432,273
6,447	62 675,224	6,460	63 038,869
7,360	91 647,793	7,373	92 133,791
7,840	1 151,608	7,853	1 262,030
8,473	726,015	8,487	860,198
10,193	539,532	8,813	49,157
10,400	68,140	9,160	15,038
10,593	410,648	10,207	535,797
14,160	365,459	10,613	434,719
14,653	1 594,479	13,773	19,798
15,053	243,229	14,173	282,434
15,187	553,660	14,660	1 570,294
17,920	93,160	15,060	238,920
18,100	116,341	15,193	539,223
18,500	81,119	18,113	104,302
18,680	542,619	18,693	611,891
<b>Somatório</b>	229 383 321,21		229 682,66
<b>% Ésteres</b>	<b>78,7</b>		<b>80,7</b>
<b>Média</b>	<b>78,6</b>		

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	200,14
<b>Massa metanol (g)</b>	40,79
<b>Massa metilato (g)</b>	3,88
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	60

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	114,2
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,014
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 24 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 90 minutos

Injeção 1		Injeção 2	
Tempo	Área	Tempo	Área
2,393	887,512	3,320	16705,01
2,393	16982,1	4,307	49646,8
4,313	49534,25	5,587	9179,831
5,600	9038,694	6,013	79250,29
6,020	78301,74	6,887	115297,5
6,893	113726,5	7,293	1788,513
7,307	1285,894	7,893	1004,726
7,907	875,696	9,580	633,018
9,593	633,92	9,993	408,369
10,000	405,979	13,627	300,041
14,067	1996,75	14,067	2039,684
14,507	338,282	14,507	358,898
14,640	685,215	14,640	729,749
18,120	595,617	18,113	602,432
<b>Somatório</b>	275288,138		278103,113
<b>% Ésteres</b>	<b>80,9</b>		<b>81,7</b>
<b>Média</b>	<b>81,3</b>		

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	200,14
<b>Massa metanol (g)</b>	40,79
<b>Massa metilato (g)</b>	3,88
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	60

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	97,4
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,014
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 25 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 120 minutos

Injeção 1		Injeção 2	
Tempo	Área	Tempo	Área
3,287	493,660	3,287	1302,872
4,213	1644,440	4,207	4432,701
5,480	292,797	5,480	899,347
5,813	2356,466	5,807	6470,436
6,607	3402,016	6,600	8947,256
7,220	28,145	7,220	95,147
7,847	59,855	7,847	67,440
9,553	24,153	9,560	97,363
9,967	15,593	9,967	27,670
13,613	53,343	13,627	30,854
14,027	62,797	14,040	160,614
14,480	10,521	14,493	21,009
14,613	22,140	14,627	46,898
18,093	46,427	18,100	43,739
<b>Somatório</b>	8512,353		22643,346
<b>% Ésteres</b>	<b>85,9</b>		<b>84,5</b>
<b>Média</b>	<b>85,2</b>		

Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	200,14
<b>Massa metanol (g)</b>	40,79
<b>Massa metilato (g)</b>	3,88
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	60

Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	123,59
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,118
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 26 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação convencional ao fim de 150 minutos

	Injeção 1		Injeção 2	
	Tempo	Área	Tempo	Área
	2,213	43,674	2,207	53,505
	2,413	30,602	2,413	43,232
	3,347	3402,028	3,347	3548,286
	3,573	210,573	3,567	228,193
	4,293	7874,702	4,293	8209,900
	5,607	1818,742	5,607	1913,107
	5,953	16020,943	5,953	16773,792
	6,527	104,241	6,527	104,206
	6,780	23083,210	6,780	24205,027
	7,373	213,701	7,373	229,963
	8,000	166,269	8,000	190,080
	9,747	130,281	9,747	122,559
	10,147	71,564	10,140	82,789
	14,220	354,132	14,213	350,199
	14,627	51,395	14,760	128,922
	14,760	136,293	18,280	110,498
	18,287	93,275		
	18,653	13,039		
<b>Somatório</b>		53818,664		56294,258
<b>% Ésteres</b>	<b>95,5</b>		<b>95,9</b>	
<b>Média</b>	<b>95,7</b>			

## E. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação ultrassons (500 W)

### Condições do ensaio de reação

Massa óleo (g)	202,12
Massa metanol (g)	40,92
Massa metilato (g)	3,71
Temperatura de ensaio (°C)	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

Massa de Biodiesel (mg)	98,6
Concentração do padrão (mg/ml)	10,102
Volume padrão (ml)	2

Tabela 27 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 10 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,373	962,83	3,373	960,194	3,373	922,792
					3,6	17,906
	4,32	4426,834	4,313	4310,482	4,32	4208,668
	5,627	529,157	5,627	512,321	5,627	508,936
	5,953	4444,485	5,947	4346,167	5,953	4267,485
	6,753	6276,665	6,753	5918,682	6,753	5979,456
	7,42	78,663	7,413	69,544	7,413	77,78
	8,053	37,18	8,047	41,538	8,053	38,12
	9,78	32,527	9,78	33,066	9,773	30,003
	10,187	21,6	10,18	29,078	10,187	18,595
	13,82	32,328	14,247	72,489	14,253	86,377
	14,253	84,913	14,82	25,784	14,833	36,737
	14,693	14,227	18,3	39,008	18,3	41,206
	14,827	34,431			18,82	93,27
	18,307	37,952				
<b>Somatório</b>		17013,792		16358,353		16327,331
<b>% Ésteres</b>	<b>58,3</b>		<b>57,3</b>		<b>59,0</b>	
<b>Média</b>	<b>58,2</b>					

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	202,12
<b>Massa metanol (g)</b>	40,92
<b>Massa metilato (g)</b>	3,71
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	112,1
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,102
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 28 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 20 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,347	601,726	3,367	780,651	2,44	215,481
			3,593	17,954	3,373	1300,762
	4,287	907,703	4,307	2774,754	4,32	4092,699
	5,587	156,839	5,613	470,77	3,6	20,612
	5,913	1227,087	5,94	3950,748	5,627	754,004
	6,707	1412,069	6,747	5820,573	5,96	5597,876
	7,367	13,352	7,4	63,954	6,76	7916,127
	9,727	17,157	8,033	38,303	7,42	92,971
	13,753	66,127	9,76	29,48	8,053	91,398
	14,193	32,591	10,167	17,838	9,78	35,098
	17,507	33,14	13,787	141,391	10,187	25,919
	18,26	39,839	14,233	80,048	13,813	67,037
			14,807	40,079	14,253	94,283
			17,54	30,14	14,827	20,399
			18,287	100,834	18,307	67,686
<b>Somatório</b>		4507,63		14357,517		20392,352
<b>% Ésteres</b>	<b>71,5</b>		<b>75,2</b>		<b>71,8</b>	
<b>Média</b>	<b>72,8</b>					

Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	202,12
<b>Massa metanol (g)</b>	40,92
<b>Massa metilato (g)</b>	3,71
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	109,2
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,102
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 29 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 30 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	2,453	139,203	3,393	1257,048	3,387	1120,298
	3,387	1303,675	3,627	101,143	3,62	26,191
	4,34	3698,631	4,34	3868,354	4,333	3507,776
	3,627	133,247	5,66	693,174	5,653	614,435
	5,653	682,784	5,993	5619,719	5,987	5100,657
	5,987	5352,34	6,8	7887,082	6,573	39,625
	6,793	7202,083	7,453	84,629	6,793	7310,083
	7,453	77,471	8,093	68,638	7,453	73,651
	8,093	68,729	9,82	40,623	8,093	51,357
	9,813	37,319	10,227	29,106	9,813	36,88
	10,22	20,826	13,86	47,924	10,227	23,865
	13,84	69,623	14,293	145,249	13,853	17,407
	14,273	84,23	14,867	56,492	14,287	87,216
	17,573	52,906	18,347	100,349	14,86	29,058
	18,32	178,933			18,333	63,634
<b>Somatório</b>		19102,0		19999,53		18102,133
<b>% Ésteres</b>	77,1		77,2		77,0	
<b>Média</b>	77,1					

Condições do ensaio de reação

Massa óleo (g)	202,12
Massa metanol (g)	40,92
Massa metilato (g)	3,71
Temperatura de ensaio (°C)	40

Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

Massa de Biodiesel (mg)	98,6
Concentração do padrão (mg/ml)	10,102
Volume padrão (ml)	2

Tabela 30 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 40 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,327	763,38	3,327	1001,71	3,32	1000,098
	4,253	2621,525	4,26	3475,837	4,253	3430,957
	5,547	407,965	5,553	542,955	5,54	518,726
	5,873	3487,134	5,88	4619,663	5,867	4402,662
	6,667	5070,091	6,68	6794,036	6,66	6918,226
	7,313	43,828	7,313	61,18	7,293	34,903
	7,94	32,89	7,933	42,579	7,92	66,589
	9,673	25,324	9,667	37,706	10,067	25,218
	10,08	20,07	10,067	28,589	14,14	84,187
	13,72	25,777	14,133	86,986	14,713	25,051
	14,147	70,831	14,707	27,699	18,193	42,939
	14,72	13,933	18,187	33,123	18,787	21,889
	18,213	57,482	18,54	30,284		
<b>Somatório</b>		12640,23		16782,347		16571,445
<b>% Ésteres</b>	<b>78,3</b>		<b>78,4</b>		<b>78,5</b>	
<b>Média</b>	<b>78,4</b>					

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	202,12
<b>Massa metanol (g)</b>	40,92
<b>Massa metilato (g)</b>	3,71
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	108
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,102
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 31 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 50 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,327	907,818	3,327	868,606	3,327	894,667
	14,713	25,57				
	4,253	2821,625	4,26	2663,879	4,267	2753,55
	5,547	487,394	5,56	461,051	5,56	482,695
	5,873	4115,831	5,88	3915,56	5,887	4101,298
	6,447	29,734	6,453	26,295	6,46	26,85
	6,673	6083,804	6,68	5835,756	6,68	6114,439
	7,307	53,286	7,313	77,508	7,32	71,026
	7,933	39,041	7,94	57,928	7,947	56,133
	9,667	32,018	9,673	29,785	9,673	43,014
	10,073	34,08	13,707	42,173	10,08	32,714
	13,693	50,003	14,147	79,894	13,713	19,331
	14,14	80,378	14,72	10,485	14,147	71,58
	18,2	97,09	18,207	87,076	14,713	21,663
	18,74	149,145			18,2	38,118
					18,56	19,485
<b>Somatório</b>		15006,82		14156,0		14746,56
<b>% Ésteres</b>	<b>80,8</b>		<b>80,7</b>		<b>81,5</b>	
<b>Média</b>	<b>81,0</b>					

### Condições do ensaio de reação

Massa óleo (g)	202,12
Massa metanol (g)	40,92
Massa metilato (g)	3,71
Temperatura de ensaio (°C)	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

Massa de Biodiesel (mg)	98,0
Concentração do padrão (mg/ml)	10,102
Volume padrão (ml)	2

Tabela 32 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 60 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,32	1056,305	2,407	197,624	3,553	27,374
	4,26	3378,819	3,327	1152,351	3,327	836,823
	5,547	588,241	4,267	3836,226	4,26	2752,304
	5,88	4953,092	5,553	623,175	5,553	448,94
	6,44	40,955	5,88	5260,264	5,88	3802,803
	6,673	7253,99	6,453	29,65	6,673	5555,918
	7,307	92,991	6,68	7820,589	7,313	42,618
	7,927	95,361	7,313	58,609	7,94	43,951
	9,66	49,597	7,94	46,69	9,673	35,217
	10,06	37,006	9,667	41,403	10,073	58,466
	14,133	78,081	10,073	22,484	14,14	75,245
	18,187	30,425	14,147	93,753	14,713	20,267
	18,733	15,699	14,72	32,32	18,2	137,075
			17,66	58,053	18,553	149,608
			18,213	31,191		
<b>Somatório</b>		17699,78		19304,38		13986,61
<b>% Ésteres</b>	87,4		83,1		84,2	
<b>Média</b>	84,9					

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	202,12
<b>Massa metanol (g)</b>	40,92
<b>Massa metilato (g)</b>	3,71
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	94,1
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,018
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 33 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos

	Injeção 1		Injeção 2		Injeção 3	
	Tempo	Área	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,98	7674,418	4,407	245,566	4,333	8698,114
	4,24	192,204	4,14	7601,521	2,833	129,366
	5,16	24907,6	5,38	25170,41	5,633	27952,36
	6,707	4010,083	6,993	4231,153	7,32	4653,04
	7,187	34459,82	7,5	35594,68	7,853	39269,66
	8,207	51056,45	8,56	51834,84	8,913	57248,72
	8,773	463,293	9,14	493,175	9,467	522,623
	9,427	431,337	9,807	379,81	10,12	416,905
	11,153	286,638	11,56	294,744	11,84	321,712
	11,58	204,517	11,993	193,435	12,267	212,482
	15,767	814,092	16,22	772,821	16,427	837,112
	16,26	144,922	16,727	122,073	16,92	139,852
	18,393	284,125	18,86	269,516	18,06	310,474
<b>Somatório</b>		125029,8		127203,7		140712,4
<b>% Ésteres</b>	<b>85,6</b>		<b>86,3</b>		<b>85,9</b>	
<b>Média</b>	<b>85,9</b>					

## F. Determinação do Conteúdo em Ésteres – Reação ultrassons (2000 W)

### Condições do ensaio de reação

Massa óleo (g)	802,12
Massa metanol (g)	160,92
Massa metilato (g)	13,61
Temperatura de ensaio (°C)	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

Massa de Biodiesel (mg)	94,1
Concentração do padrão (mg/ml)	10,018
Volume padrão (ml)	2

Tabela 34 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos num passo.

	Injeção 1		Injeção 2	
	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,567	1183,151	3,573	1377,419
	4,58	3732,824	4,6	4478,168
	5,98	551,167	6	641,214
	6,34	4499,868	6,36	5518,171
	7,2	6711,721	6,98	60,688
	7,893	90,898	7,233	8226,435
	8,56	61,944	7,913	116,108
	10,273	30,878	8,58	81,372
	14,727	75,422	14,76	99,296
	15,833	40,253	10,293	47,466
	16,907	96,998	10,713	41,386
	18,747	246,251	18,307	51,649
			18,833	140,03
<b>Somatório</b>		17321,38		20879,4
<b>% Ésteres</b>	<b>77,5</b>		<b>78,0</b>	
<b>Média</b>	<b>77,7</b>			

### Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	802,12
<b>Massa metanol (g)</b>	160,92
<b>Massa metilato (g)</b>	13,61
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

### Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	94,5
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,018
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 35 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos em dois passos.

	Injeção 1		Injeção 2	
	Tempo	Área	Tempo	Área
	2,373	217,575	2,34	1044,055
	3,62	11586,81	3,587	10719,37
	4,707	43093,04	4,673	39195,1
	3,847	511,47	3,82	717,65
	6,093	6127,51	6,067	5457,603
	6,54	52149,31	6,507	46726,23
	7,48	77261,85	7,44	69116,38
	7,993	1025,465	7,967	845,578
	8,633	595,539	8,613	579,966
	10,347	419,868	10,333	359,893
	10,753	271,535	14,807	1122,24
	14,8	1302,589	15,38	384,719
	15,247	381,64	18,14	321,016
	15,593	1274,133	18,74	236,893
	18,38	662,169		
<b>Somatório</b>		196880,507		177242,57
<b>% Ésteres</b>	<b>75,7</b>		<b>74,7</b>	
<b>Média</b>	<b>75,2</b>			

Condições do ensaio de reação

<b>Massa óleo (g)</b>	498,12
<b>Massa metanol (g)</b>	100,92
<b>Massa metilato (g)</b>	7,81
<b>Temperatura de ensaio (°C)</b>	40

Condições da preparação da amostra para determinação de ésteres

<b>Massa de Biodiesel (mg)</b>	109,4
<b>Concentração do padrão (mg/ml)</b>	10,451
<b>Volume padrão (ml)</b>	2

Tabela 36 – Conteúdo em ésteres no produto resultante da reação ultrassons ao fim de 90 minutos.

	Injeção 1		Injeção 2	
	Tempo	Área	Tempo	Área
	3,593	16926,12	3,412	16324,12
	3,813	396,446	3,613	344,446
	4,687	55843,21	4,677	55643,21
	6,087	8760,853	6,087	8760,853
	6,093	75013,46	6,54	75013,46
	6,54	111374,9	7,487	114374,9
	7,48	117,947	7,947	927,1
	7,993	996,857	8,58	916,857
	8,633	916,857	8,982	716,4
	10,68	501,025	10,68	401,766
	14,36	1133,15	14,36	1333,15
	14,733	1789,56	14,733	1632,56
	15,3	604,753	15,3	604,753
	16,467	888,842	16,467	488,842
	18,747	660,258	18,747	560,606
<b>Somatório</b>		275924,209		278042,994
<b>% Ésteres</b>	<b>75,3</b>		<b>76,4</b>	
<b>Média</b>	<b>75,8</b>			