



Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

EMANUEL ANTÓNIO BEÇA COUTO

Novembro de 2016

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO

MESTRADO EM ENGENHARIA QUÍMICA

RAMO OPTIMIZAÇÃO ENERGÉTICA NA INDÚSTRIA QUÍMICA



Orientação:



Agradecimentos

Gostaria de deixar algumas considerações e agradecimentos relativamente às pessoas que me ajudaram sob as mais variadas formas a concluir esta etapa da minha vida académica.

À Dra. Elisa Ramalho, minha orientadora do ISEP, por todo o apoio prestado na realização desta dissertação, nomeadamente, através dos seus conselhos e correções.

Ao Engenheiro Mário Coelho, meu orientador na Bioportdiesel, pela sua experiência, pelos ensinamentos e ideias que me transmitiu.

A toda a equipa de trabalhadores da Bioportdiesel, por me terem recebido e acolhido muito bem durante o estágio e por toda a ajuda que me forneceram na realização dos ensaios.

Aos meus amigos por estarem sempre presentes, em especial, à Ana Guedes, por toda a ajuda e apoio.

Aos meus pais e familiares que contribuíram de diversas formas para que isto fosse possível.

Resumo

Esta dissertação teve como objetivo o estudo dos processos de tratamento da matéria-prima para a produção de biodiesel com elevado teor de AGL e de compostos contendo enxofre, nomeadamente, a esterificação ácida e a dessulfuração oxidativa. Nestes processos foram avaliadas formas de melhorá-los e otimizá-los, uma vez que era do interesse da unidade fabril que isso acontecesse.

Para cumprir os objetivos propostos foram realizados ensaios em cada um dos tratamentos:

- Na reação de esterificação ácida foi avaliada a influência de diversos parâmetros, como a temperatura, o rácio molar do metanol/AGL e a concentração do catalisador, com um processo em duas etapas de reação, utilizado 2/3 dos reagentes na primeira etapa e os restantes na segunda etapa. Foi também avaliada a hipótese de realizar apenas uma etapa de reação, e por fim foram realizados ensaios em condições de temperatura e pressão mais elevadas, nomeadamente 150°C e 13 bar, que permitissem efetuar as etapas de esterificação e transesterificação em simultâneo.

- Na dessulfuração oxidativa, fizeram-se diversos ensaios em reator de cavitação. Fez-se variar a concentração do agente oxidante (peróxido de hidrogénio), bem como a pressão de trabalho do reator. Por fim, foi observada a influência da esterificação ácida na dessulfuração oxidativa, alterando-se a ordem de aplicação de cada tratamento.

No estudo da reação de esterificação ácida concluiu-se que o aumento da temperatura favorece a diminuição do teor de AGL, bem como o aumento do rácio molar metanol/AGL e o aumento da concentração do catalisador (MSA). Posteriormente, utilizando 90°C, um rácio molar metanol/AGL de 3,67:1 e 1,67% de MSA foi realizada a reação de esterificação em apenas uma etapa, conseguindo-se atingir um índice de acidez de 10 mg_{KOH}/g_{amostra}, valor limite máximo definido pela empresa.

Nos ensaios a 150°C e 13 bar, foram efetuadas as reações de esterificação e transesterificação ácida em simultâneo. Após análise do teor em ésteres e do índice de acidez em cada ensaio, verificou-se que a reação de transesterificação se realizou de forma muito mais extensa que a reação de esterificação.

Por fim, o tratamento da dessulfuração oxidativa em reator de cavitação revelou-se promissor na oxidação e remoção dos compostos com enxofre. Também se concluiu pela análise qualitativa dos espetros na fluorescência de raio x que o aumento da concentração do peróxido de hidrogénio acima de 0,025 g/L e da pressão acima de 2

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

bar no reator têm muito pouca ou nenhuma influência no resultado final. Em relação à influência da esterificação ácida no tratamento de dessulfuração oxidativa, conclui-se que é benéfico em matérias-primas com elevado teor de AGL e de enxofre, realizar inicialmente a esterificação ácida e só posteriormente a dessulfuração.

Palavras-Chave: esterificação ácida, dessulfuração oxidativa, AGL, enxofre, MSA, metanol, reator e cavitação.

Abstract

The goal of this dissertation was the study of feedstock treatment process for biodiesel production with high value of free fatty acids (FFA) and sulfur compounds, namely acid esterification and oxidative desulfurization. These processes were evaluated because it was of the factory's interest that it happened.

To follow the proposed goals tests were performed, in each one of the treatments:

- In acid esterification reaction it was evaluated the influence of many parameters, such as, temperature, molar rate of methanol/FFA and catalyst concentration using a two stage reaction process, using 2/3 of the reagents in the first stage and the remaining in the last stage. A single step reaction process was also evaluated.

In order to perform the esterification reaction of free fatty acids and the transesterification reaction of triglycerides simultaneously some experiments were made using higher temperatures and pressures, namely, 150°C and 13 bar.

- In oxidative desulfurization several tests in a cavitations reactor were made. The Oxidant agent concentration was varied (hydrogen peroxide) as well as a reactor work pressure. In the end, the acid esterification influence in oxidative desulfurization was observed, by changing the order of each treatment application.

In the study of acid esterification reaction, it has been concluded that the rise of temperature, improved the diminution of FFA contents, as well as a methanol/FFA molar ratio increase and a catalyst concentration (MSA) increase. Then, using 90°C, a methanol/FFA molar rate of 3,67:1 and 1,67% from MSA, a esterification reaction in just one stage was performed, achieving an acidity level of 10 mg_{KOH}/g_{sample}, maximum limit value, defined by the company.

In 150°C and 13 bar tests an esterification reaction and an acid transesterification was made at the same time. After ésteres content and acidity level analysis it was found that the transesterification reaction has been performed in a more extended way than the esterification reaction.

In the end the oxidative desulfurization treatment in a cavitations reactor has revealed promising developments in the oxidation and removal of sulfur compounds. It was also concluded by the qualitative analyses of the x ray fluorescence spectrums, that the increase of the hydrogen peroxide concentration above 0,025 g/L and 2 bar pressure in reactor, has very little influence in the final results. Concerning the acid esterification influence in oxidation desulfurization treatment, we conclude that it brings benefits to

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

feedstock with high level of FFA and sulfur compounds, to perform in a first stage the acid esterification and only then the desulfurization.

Keywords: acid esterification, oxidative desulfurization, FFA, sulfur, MSA, methanol, reactor, cavitation.

Índice

Agradecimentos	iii
Resumo.....	v
Abstract	vii
Índice.....	ix
Índice de Figuras	xi
Índice de Tabelas.....	xiii
Lista de Abreviaturas.....	xv
1. Introdução.....	1
1.1. O Projeto	1
1.2. Enquadramento.....	2
1.3. Organização.....	3
2. Processos de Produção e Características do Biodiesel	5
2.1. Processos de produção	6
2.2. Características do biodiesel.....	11
3. As Matérias-Primas	15
3.1. Tratamento de matérias-primas com elevado teor de AGL.....	17
3.2. Tratamento de Matérias-Primas com elevado teor de enxofre	20
4. A Empresa	23
4.1. Aspetos Gerais.....	23
4.2. Descrição das unidades de recuperação e de pré-tratamento de matérias-primas ..	23
4.2.1. Unidade de Esterificação Ácida.....	23
4.2.2. Unidade de Tratamento da Glicerina	25
5. Metodologias	29
5.1. Ensaios de esterificação	29
5.1.1. Equipamento utilizado	29
5.1.2. Metodologia dos ensaios de esterificação	30
5.2. Ensaios de Dessulfuração	31
5.2.1. Equipamento utilizado	31
5.2.2. Metodologia dos ensaios de dessulfuração	33
6. Resultados e Discussão	35
6.1. Estudo da esterificação ácida de oleínas com alto teor de AGL	35
6.1.1. Caracterização das oleínas usadas nos ensaios de esterificação ácida.....	35
6.1.2. Estudo do efeito da temperatura na esterificação ácida	36

6.1.3.	Estudo do efeito da variação da concentração de metanol na esterificação ácida	39
6.1.4.	Estudo do efeito da variação da concentração de catalisador (MSA) na esterificação ácida.....	42
6.1.5.	Ensaio de esterificação ácida numa única etapa de reação	44
6.1.6.	Ensaio de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo	46
6.2.	Estudo da dessulfuração de matéria-prima com elevado teor de enxofre	49
6.2.1.	Ensaio com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	49
6.2.2.	Ensaio a diferentes pressões de trabalho.....	53
6.2.3.	Influência da esterificação ácida na dessulfuração.....	55
7.	Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	59
	Referências Bibliográficas	63
	Anexos.....	65
	Anexo A	65
	Anexo B	69
	Anexo B.1	69
	Anexo B.2	72
	Anexo B.3	73
	Anexo B.4	79
	Anexo C	82
	Anexo C.1	82
	Anexo C.2	82
	Anexo D	84

Índice de Figuras

Figura 2.1- Consumo e produção de biodiesel na União Europeia nos últimos anos.....	6
Figura 2.2- Reação global da formação do biodiesel.	7
Figura 2.3- Reação de hidrólise dos ésteres alquílicos.....	8
Figura 2.4 Reação de saponificação.....	9
Figura 2.5- Reação de neutralização dos sabões formados na transesterificação.	9
Figura 3.1- Reação de Esterificação.	17
Figura 3.2- Mecanismo de formação da reação de esterificação.....	18
Figura 4.1- Esquema representativo da unidade de esterificação da produção.	24
Figura 4.2- Esquema representativo da unidade de glicerina da produção.	26
Figura 5.1- Reator fechado utilizado nos ensaios de esterificação.....	29
Figura 5.2- Instalação utilizada nos ensaios de dessulfuração.....	32
Figura 6.1- Influência da temperatura no índice de acidez com um rácio molar Metanol/AGL de 2,72:1 e 1,52% mMSA/mAGL.	37
Figura 6.2- Influência do rácio molar Metanol/AGL no Índice de Acidez a 90°C e com 1,52% mMSA/mAGL.....	41
Figura 6.3- Influência da quantidade de catalisador no índice de acidez a 90°C e com rácio molar de metanol/AGL de 2,72:1.	43
Figura 6.4- Fase orgânica e fase aquosa provenientes da dessulfuração.	43
Figura 6.5- Representação do espectro da análise por fluorescência de raios x, de amostras com diferentes concentrações de H ₂ O ₂	43
Figura 6.6- Representação do espectro de fluorescência de raios x das amostras contendo enxofre a diferentes pressões de trabalho.....	50
Figura 6.7 - Etapa de decantação, após a reação a 3 bar no reator de cavitação.	52
Figura 6.8- Representação do espectro de fluorescência de raios x das amostras contendo enxofre com esterificação ácida antes e depois da dessulfuração.....	54

Índice de Tabelas

Tabela 2.1- Parâmetros relativos ao biodiesel, segundo a norma NP EN 14214.	12
Tabela 6.1- Características da matéria-prima utilizada nos ensaios de esterificação ácida.	35
Tabela 6.2- Perfil dos principais ácidos gordos constituintes das oleínas utilizadas.....	35
Tabela 6.3- Ensaios de esterificação com variação da temperatura de trabalho.	36
Tabela 6.4- Ensaios de esterificação com variação da quantidade de metanol.	40
Tabela 6.5- Ensaios de esterificação com variação da quantidade de catalisador.	42
Tabela 6.6- Ensaios de esterificação numa única etapa reacional.	45
Tabela 6.7- Ensaios de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo com variação da concentração de metanol.	48
Tabela 6.8- Ensaios de dessulfuração variando a concentração do peróxido de hidrogénio.	50
Tabela 6.9- Valores finais do IA após a reação de esterificação em cada ensaio.....	56
Tabela B. 1 – Massa molar respetiva de cada ácido gordo constituinte da matéria-prima utilizada.	69
Tabela B. 2 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 70°C.	73
Tabela B. 3 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 80°C.	73
Tabela B. 4 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 90°C.	74
Tabela B. 5 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 100°C.....	74
Tabela B. 6 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 3,26:1.....	75
Tabela B. 7 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 3,67:1.....	75
Tabela B. 8 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 4,08:1.....	76
Tabela B. 9 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,67% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.	76
Tabela B. 10 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,82% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.	77
Tabela B. 11 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,98% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.	77
Tabela B. 12 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida em apenas uma etapa com 1,67% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.	78
Tabela B. 13 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida em apenas uma etapa com 1,98% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.	78
Tabela C. 1 - Resultados e condições do ensaio de esterificação ácida no tratamento de Esterificação/Dessulfuração.	83
Tabela C. 2 - Resultados e condições do ensaio de esterificação ácida no tratamento de Dessulfuração/Esterificação.	83

Lista de Abreviaturas

[AGL] Ácidos Gordos Livres

[CFPP] Ponto de Entupimento a Frio

[FTIR] Espectrometria de Infravermelho com Transformada de Fourier

[GB] Glicerina Bruta

[IA] Índice de Acidez

[MSA] Ácido Metanossulfónico

[UCO] Óleos Alimentares Usados

1. Introdução

1.1. O Projeto

A Bioportdiesel S.A., dedica-se à produção de biodiesel, um biocombustível renovável, obtido a partir de uma reação de transesterificação. Nesta reação, óleos virgens e outras matérias-primas residuais, nomeadamente gorduras, óleos usados e derivados, reagem com um álcool na presença de um catalisador, originando ésteres e um subproduto, a glicerina.

O uso destas matérias-primas residuais alternativas está limitado à própria qualidade do produto final, uma vez que apresentam, por vezes, elevadas quantidades de contaminantes, como o enxofre, e um índice de acidez (IA) elevado, parâmetro que mede a quantidade de ácidos gordos livres (AGL) presentes (não esterificados). Deste modo, é necessária a realização de tratamentos anteriores à etapa da reação de transesterificação, nestas matérias-primas.

A presente dissertação pretendeu forçar-se no estudo dos tratamentos das matérias-primas com elevado teor de enxofre e de índice de acidez.

Na remoção do enxofre é utilizado um tratamento denominado dessulfuração oxidativa, no qual se utiliza peróxido de hidrogénio para oxidar os compostos de enxofre presentes na matéria-prima. As condições de trabalho abordadas foram a concentração do agente oxidante, bem como as pressões de trabalho aplicadas, num reator de cavitação.

Nas matérias-primas com elevada acidez, é realizada uma reação anterior à transesterificação, a esterificação, de forma a converter os ácidos gordos livres em ésteres. Pretendeu estudar-se a influência da temperatura nesta etapa, bem como as razões álcool/matéria-prima e usando o ácido metanossulfónico (MSA) como catalisador, uma vez que é relativamente recente o seu uso na Bioportdiesel e na literatura ainda não se encontra muito explorado.

Numa outra abordagem, foram realizados ensaios em condições de temperatura e pressão mais elevadas, fazendo-se uma aproximação a condições críticas do processo. Nestas condições, a mistura dos reagentes com a matéria-prima é promovida de forma mais eficiente, levando a que seja possível realizar a reação de transesterificação e de esterificação em simultâneo, com todos os benefícios que isso acarreta, como a poupança energética e o aumento da produtividade.

1.2. Enquadramento

Atualmente, uma das grandes prioridades é a procura de fontes alternativas de energia, que possam reduzir a dependência dos combustíveis fósseis de modo a preservar os recursos para as gerações futuras e diminuir os impactos conhecidos que estes acarretam para o ambiente. Além disso, outro problema de um sistema energético baseado nestes combustíveis é a dependência económica dos países não produtores das matérias-primas.

O rápido crescimento observado para o consumo energético, com todos os problemas inerentes ao atual modelo baseado nas energias não renováveis, faz com que seja imprescindível propor um novo plano baseado na eficiência, na poupança energética e na implementação das energias renováveis.^[1]

Assim, tem existido uma procura intensiva por combustíveis mais limpos que diminuam a dependência dos recursos não renováveis, ao mesmo tempo que reduzem os fornecimentos externos, criando postos de trabalho. Nesse segmento, existe a aposta nos biocombustíveis, que são produzidos a partir de qualquer fonte orgânica (organismos vivos ou produtos do seu metabolismo) e são por isso uma forma de energia renovável. Os mais importantes no mercado são o biodiesel - produzido com óleo proveniente de frutos oleaginosos, como soja, girassol, colza, algodão, amendoim, palma, etc, normalmente utilizado nos motores a diesel - e o etanol - feito a partir da fermentação dos açúcares de gramíneas e grãos como milho e cana-de-açúcar, habitualmente usado nos motores a gasolina.

A Europa estabeleceu diretrizes em 2009 relativas aos biocombustíveis. Assim, foi estabelecido como meta da política de biocombustíveis até 2020, a utilização de 10% de mistura de biocombustíveis em todos os combustíveis para transportes, reduzir as emissões de gases do efeito estufa (GEE) em 35%, apoiando-se em medidas de incentivo aos produtores.^[2]

De entre os principais biocombustíveis, a nível europeu, o mais consumido é o biodiesel. Este é formado por ésteres de ácidos gordos, a partir de uma reação química de um óleo ou gordura e um álcool, na presença de um catalisador, denominada transesterificação. Assim, obtém-se um produto principal, o biodiesel, e um subproduto, a glicerina.^[3]

O biodiesel ainda carece de bastante competitividade económica comparativamente ao diesel de petróleo, face aos seus elevados custos de

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

produção, principalmente devido aos óleos refinados utilizados. A manutenção e o tamanho elevado das plantações, bem como o moroso processo de extração e de purificação dos óleos fazem subir o preço final da matéria-prima, que, juntamente com problemas ambientais como a desflorestação para o aumento das áreas de cultivo, trazem limitações à utilização de matéria-prima proveniente na totalidade destas oleaginosas.

Recentemente, têm sido estudadas e aplicadas novas matérias-primas mais baratas, para que sejam introduzidas no processo. Estas podem ser provenientes de óleos alimentares usados (UCO), gordura animal, subprodutos da desgomagem do óleo (oleínas), entre outros. Além do próprio interesse industrial no desenvolvimento de alternativas que aumentem a competitividade, recentemente foram definidos limites obrigatórios de incorporação destas matérias-primas residuais no biocombustível produzido, até 2020.

A nível nacional, Portugal definiu o decreto-lei Decreto-Lei n.º 117/2010 de 25 de Outubro de 2010 que estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis.

As entidades que incorporem combustíveis no mercado para consumo final no setor dos transportes terrestres, os incorporadores, estão obrigadas a contribuir para o cumprimento das metas de incorporação com 7.5% (teor energético) relativamente às quantidades de combustível por si colocadas no consumo, em 2015 e 2016. A incorporação no mercado de biocombustíveis é comprovada por títulos de biocombustíveis (TdB) válidos por 2 anos. Quanto maior a incorporação no combustível de matérias-primas residuais (provenientes de resíduos), mais valor possuem os títulos porque são contabilizados a dobrar na parte relativa a essa incorporação. ^[4]

1.3. Organização

No segundo capítulo da presente dissertação, inicia-se uma breve revisão bibliográfica sobre o tema em estudo, nomeadamente, a caracterização do combustível, vantagens e um enquadramento a nível europeu com dados relativos à sua produção. Posteriormente, são apresentados subcapítulos abordando diferentes processos de produção do biodiesel e ainda as características que o combustível tem de possuir ao nível do controlo de qualidade.

No terceiro capítulo é feita uma introdução às matérias-primas, existindo uma referência aos diferentes tipos existentes, bem como as características químicas e físicas que possuem. Os restantes subcapítulos são dedicados aos temas propostos na presente dissertação, nomeadamente, o tratamento de matérias-primas com elevado teor de AGL e o tratamento das matérias-primas com elevado teor de enxofre, através da dessulfuração oxidativa.

No quarto capítulo é feita uma breve revisão histórica à empresa, ao modo de laboração da mesma, e uma descrição mais detalhada dos processos existentes que estão relacionados com os estudos efetuados nesta dissertação, nomeadamente a unidade de esterificação ácida e a da glicerina.

O quinto capítulo é referente às metodologias e equipamentos utilizados na realização dos ensaios, nomeadamente, o tipo de equipamento utilizado, o seu funcionamento e os procedimentos adotados.

No sexto capítulo são apresentados os resultados referentes a todo o trabalho realizado e são referidas as respetivas condições de operação dos diversos ensaios relativos à reação de esterificação ácida e ao tratamento de dessulfuração oxidativa. São também incluídas as discussões e justificações para os diversos resultados obtidos.

Por fim, o sétimo capítulo apresenta as conclusões de todo o trabalho realizado, bem como sugestões para trabalhos futuros.

2. Processos de Produção e Características do Biodiesel

O biodiesel surgiu mundialmente como uma alternativa promissora aos combustíveis derivados do petróleo. É renovável, limpo e não inflamável, tornando o produto uma fonte importante de energia a longo prazo, além de reduzir a emissão de gases poluentes e de enxofre.

Este combustível não contém componentes derivados de petróleo, mas pode ser utilizado puro ou misturado em qualquer proporção com o diesel mineral para criar uma mistura diesel/biodiesel. Por ser perfeitamente miscível e físico-quimicamente semelhante ao diesel, pode ser utilizado como aditivo, sem necessidade de adaptação, o que o torna uma alternativa mais viável do que outras fontes de energia alternativas.

Comparativamente ao diesel, apresenta como vantagens o facto de derivar de fontes naturais e renováveis, ser biodegradável, ser menos poluente (à exceção da formação de óxidos de azoto), ser mais seguro no armazenamento e no manuseamento e apresentar uma excelente lubricidade.

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres de ácidos gordos de cadeia linear e é produzido através de uma reação química denominada transesterificação, na qual óleos e gordura animal reagem com um álcool na presença de um catalisador para formar ésteres alquílicos e glicerina como subproduto. A necessidade desta reação advém do facto dos óleos e gorduras não poderem ser utilizados diretamente como combustíveis, apresentando elevada viscosidade quando comparados com o diesel, trazendo problemas operacionais aos motores, como a formação de depósito. Assim, para ser produzido um combustível que cumpra os requisitos, é essencial a transesterificação.

A nível mundial, o maior produtor de biodiesel é a união europeia, sendo também o biocombustível mais importante, representando a nível energético cerca de 80% do total dos biocombustíveis nos transportes.

A grande maioria do biodiesel produzido na UE é para consumo interno, sobrando apenas uma pequena percentagem para exportação. Relativamente a quantidades produzidas, é esperado que no ano de 2016 se atinjam os 12.590 milhões de litros. Na figura 2.1 está representado o consumo e a produção de biodiesel nos últimos 10 anos, na UE.

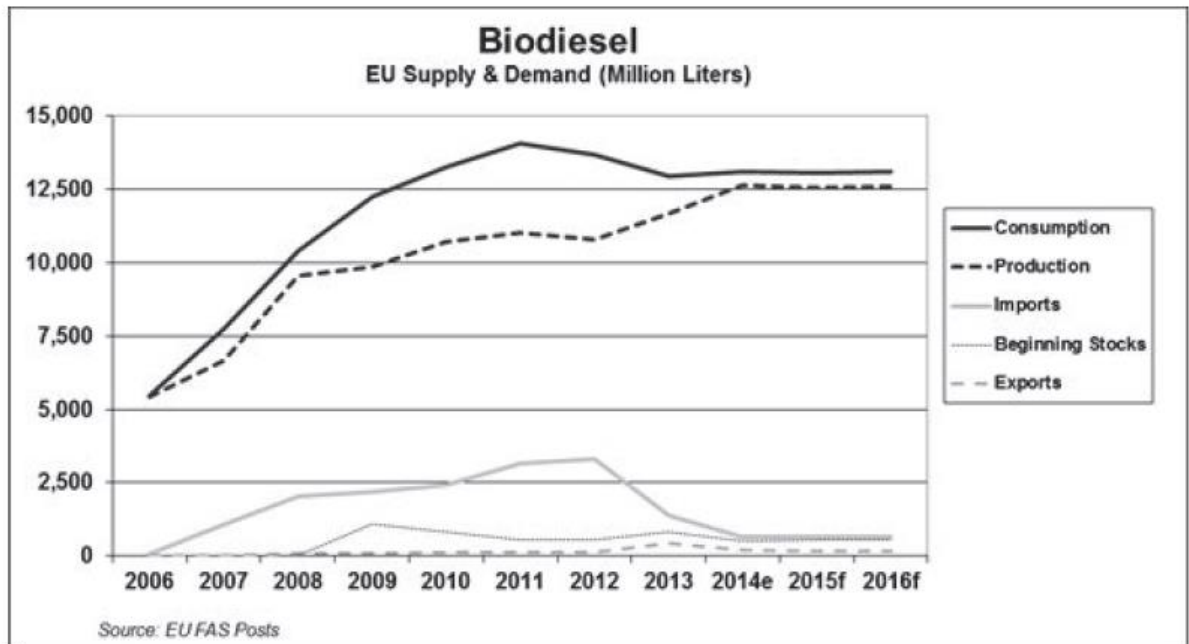


Figura 2.1- Consumo e produção de biodiesel na União Europeia nos últimos anos.

Nos últimos três anos tem existido uma estagnação da produção e do consumo do biocombustível, depois de um rápido e sustentado crescimento desde 2006.

Relativamente à matéria-prima, o óleo de colza é a principal oleaginosa utilizada, representando 55% do total da produção, ainda que a sua percentagem tende a diminuir aos poucos para o óleo de palma, soja e por outras matérias-primas mais baratas que vêm sendo implementadas, as matérias-primas provenientes de resíduos, como os óleos alimentares usados e a gordura animal. Contudo, as limitações ao nível das normas europeias para a qualidade do biodiesel, afetam o uso mais intensivo de oleaginosas como a soja, devido ao índice de iodo presente, e a palma, que apresenta um ponto de entupimento a frio (CFPP) elevado. [5]

2.1. Processos de produção

Na reação de transesterificação, os triglicerídeos encontrados nos óleos reagem com um álcool, numa proporção teórica de 1:3, dando origem a 3 moles de ésteres alquílicos e 1 mol de glicerol como subproduto, na presença de um catalisador.

Na figura 2.2 está representada a reação global de formação do biodiesel.

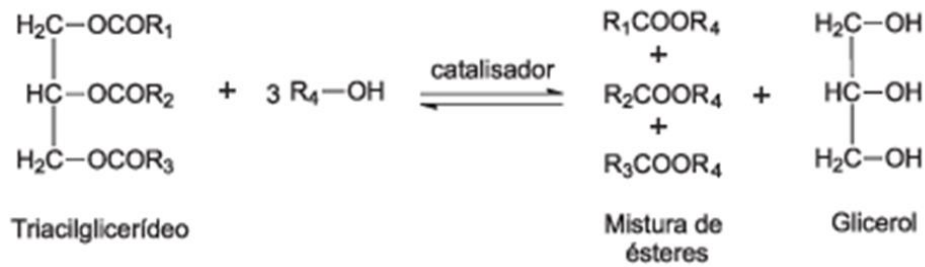


Figura 2.2- Reação global da formação do biodiesel.

Na realidade existem três reações intermediárias consecutivas, nas quais os triglicerídeos vão diminuindo na reação com o álcool, formando primeiramente diglicerídeos e depois os monoglicerídeos que por fim dão origem ao glicerol.

As reações são reversíveis, embora na formação dos ésteres, a reação inversa pode não ocorrer ou ser considerada desprezável uma vez que o glicerol formado não é miscível no produto, levando a um sistema de duas fases. Assim, devido à sua baixa solubilidade na fase éster, a separação ocorre com rapidez através de decantação ou de centrifugação. [6] [7]

O metanol é o álcool mais utilizado a nível mundial na produção de biodiesel, sendo que a principal razão para esta escolha recai sobre o baixo custo em comparação com as outras opções, nomeadamente o etanol como segunda escolha. O metanol é mais reativo, o que implica a necessidade de uma menor temperatura e um tempo de reação mais baixo. Para além disso, promove uma melhor separação do biodiesel e da glicerina em relação ao etanol que apresenta uma cadeia mais longa, aumentando a dispersão entre fases. [6] [8]

Em relação ao catalisador utilizado, a reação de transesterificação de óleos ou gorduras é realizada na presença de catalisadores ácidos, básicos ou enzimáticos.

- Transesterificação enzimática

Como catalisadores enzimáticos, são utilizadas enzimas origem proteica que possuem a capacidade de serem utilizadas para promover a transesterificação. São catalisadores altamente específicos e as reações são quimicamente limpas mas muito lentas, exigindo 4 a 40 horas, ou mesmo períodos mais longos, tornando-as preteridas em relação a outras opções.

Estes processos apresentam como vantagem a ausência de solução alcalina, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos em

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

condições de matérias-primas com elevado teor em AGL. Ainda assim, existem estudos científicos de modo a melhorar a sua usabilidade e diminuir os altos custos.

- Transesterificação ácida

Na transesterificação por catálise ácida utiliza-se um ácido como catalisador, permitindo altos rendimentos e um custo de produção relativamente barato. Este processo torna-se vantajoso pois não existem reações secundárias indesejáveis, nomeadamente a formação de sabões (que acontece na catálise alcalina) e as matérias-primas ricas em AGL, como é o caso do UCO e das oleínas, convertem os AGL em ésteres, numa reação simultânea de esterificação.

Contudo, apresenta como desvantagem o elevado tempo de reação para se obter uma elevada conversão, quando comparado com o principal processo utilizado, a catálise alcalina.

- Transesterificação básica

Os catalisadores mais empregados são os catalisadores homogêneos alcalinos, que são mais eficientes, promovendo altos rendimentos, uma menor corrosão dos materiais, além de um tempo de reação muito menor (comparativamente em meio ácido), envolvendo reagentes e equipamentos de baixo custo. Os alcóxidos são mais ativos, resultando em rendimentos superiores a 98% na reação de transesterificação, no entanto, hidróxido de sódio e de potássio também podem ser utilizados.

As condições de operação normais no processo são uma temperatura de cerca de 60°C à pressão atmosférica para um tempo de reação de uma a duas horas.

No entanto existem limitações neste processo, uma vez que este é sensível à pureza dos reagentes, principalmente no que diz respeito ao conteúdo em AGL e ao teor em água. A ausência de humidade na reação é importante porque pode ocorrer a hidrólise dos ésteres a AGL, diminuindo o rendimento. Na figura 2.3 está representada a reação de hidrólise.

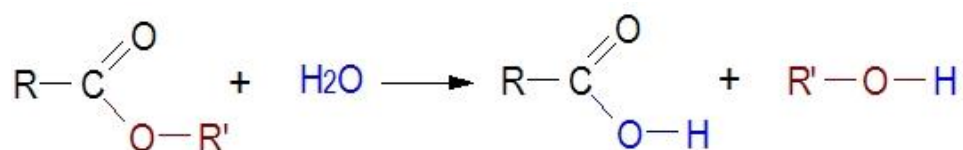


Figura 2.3- Reação de hidrólise dos ésteres alquílicos.

Quando um catalisador alcalino é adicionado a matérias-primas com elevado teor de AGL, estes reagem, existindo uma reação secundária indesejável que leva à formação de sabões de acordo com a figura 2.4.



Figura 2.4 Reação de saponificação

Os sabões formados durante a reação são removidos com o glicerol na etapa de decantação ou eliminados durante a etapa de neutralização e lavagem. Assim, os ésteres metílicos formados sofrem a adição de ácido de forma a neutralizar catalisador residual que ainda exista e eliminar o sabão que se formou durante a reação. Os sabões reagem com o ácido para formar AGL e sais solúveis, de acordo com a figura 2.5.

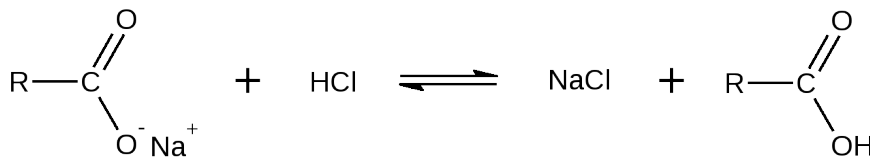


Figura 2.5- Reação de neutralização dos sabões formados na transesterificação.

Os sais formados são removidos durante a etapa de lavagem aquosa e os AGL permanecem no biodiesel. Durante a lavagem são removidos os restos de catalisador, sabões, sais, metanol e glicerina do produto final e o objetivo de uma etapa anterior de neutralização é diminuir a necessidade de água e minimizar a formação de emulsões. Em alternativa a este processo de lavagem, a purificação pode ser feita evaporando o metanol e passando o biodiesel em resinas de permuta iónica específicas para este fim.

[6] [9] [7]

- Condições Supercríticas

Têm sido estudadas alternativas e existem muitos estudos em curso com o intuito de se solucionar o problema na demora dos processos de produção de biodiesel. Assim, foi indicada a área dos fluidos supercríticos como uma possível solução.

O processo supercrítico na produção de biodiesel é caracterizado pela reação da matéria-prima com um álcool num estado supercrítico, ou seja, em condições de pressão e temperaturas muito elevadas, com ausência de catalisador.

Nestas condições, conseguem-se obter elevadas conversões em tempos de reação bastante curtos, e que se explica pelo facto do álcool diminuir consideravelmente as pontes de hidrogénio que possui, em condições de pressão e temperatura elevadas, permitindo que as moléculas interajam livremente. Deste modo, uma vez que os triglicerídeos presentes na matéria-prima são pouco polares, forma-se uma mistura homogénea que facilita a reação. Portanto, o álcool reage simultaneamente como solvente e como catalisador ácido.

Este processo apresenta como vantagens em relação ao convencional o facto de não utilizar nenhum catalisador, das etapas de purificação do produto serem reduzidas, o tempo de reação ser bastante reduzido permitindo maiores produções de biodiesel e taxas de conversão mais elevadas.

Por outro lado, é um processo ainda em estudo e análise e pouco praticado a nível industrial derivado do alto custo energético que advém da utilização de pressões e temperaturas elevadas, além de um grande investimento em equipamentos que suportem essas condições.

A nível experimental têm sido realizados vários estudos nas condições supercríticas, nomeadamente, estão registadas experiências com uma gama de temperaturas de 200°C a 500°C, razões molares de álcool/óleo até 42:1 e uma pressão até 400 bar. Em todas as experiências realizadas, se verificou o aumento da conversão com o aumento da razão molar de metanol/óleo e a melhor temperatura de operação foi a 350°C, uma vez que para valores superiores se verifica a decomposição térmica do óleo. Em relação ao tempo de reação, verificou-se que nestas condições de pressão e temperatura, 10 minutos são suficientes para ocorrer a reação. ^[10]^[8]

Na presente dissertação não foram consideradas condições tão elevadas de operação como nas condições supercríticas. Contudo, foram realizados ensaios a 150°C e a uma pressão de 13 bar, portanto, em condições subcríticas, de forma a estudar a reação de esterificação e a transesterificação com catálise ácida em simultâneo, para uma dada matéria-prima com elevado teor de AGL.

As matérias-primas com elevados teores de AGL, possuem na sua composição os AGL e os triglicerídeos. Em condições mais elevadas de pressão e temperatura, e na presença do álcool e do catalisador ácido, realizam-se as duas reações em simultâneo, havendo a conversão dos AGL e dos triglicerídeos a ésteres. Desta forma é possível

diminuir de forma considerável o tempo de reação de todo o processo, uma vez que se estará a realizar tudo em apenas uma etapa.

Como já referido anteriormente, a transesterificação com catálise ácida tem como desvantagem o elevado tempo de reação em comparação com a catálise alcalina. Normalmente, a 65°C, para se obterem conversões superiores a 99%, são necessárias cerca de 50 horas de reação, dado que a reação é 4000 vezes mais lenta do que quando processada em meio alcalino.

Contudo, neste processo, a elevada temperatura e pressão de trabalho, o álcool vai facilitar a reação com a diminuição das pontes de hidrogénio existentes, levando à existência de uma mistura mais homogénea. Desta forma, é possível ter velocidades de reação suficientemente altas para obter conversões elevadas dos AGL e dos triglicéridos em tempos de reação mais próximos aos usados na transesterificação em meio alcalino.

Os estudos recentes utilizando a transesterificação ácida de óleos vegetais, em condições de operação de 220°C e 4,5 horas de reação, indicaram uma conversão em ésteres de 94,8%, resultado da elevada atividade catalítica e da estabilidade do ácido de Bronsted usado. ^[11]

2.2. Características do biodiesel

Uma vez que o biodiesel é um produto obtido de diversas matérias-primas, apresentando variadas composições, o controlo de qualidade é imprescindível de modo a manter o combustível dentro dos padrões estabelecidos sem prejuízo para os motores dos veículos e respetivos componentes.

A norma europeia NP EN 14214 (tabela 2.1) impõe limites para os diversos parâmetros físicos e químicos relativos ao combustível. Assim, a qualidade do produto final depende de diversos parâmetros que podem ser inerentes à matéria-prima utilizada, nomeadamente, o índice de iodo, a densidade, as propriedades de ignição, viscosidade e o CFPP e relativos ao processo de produção, como as condições de temperatura, pressão e as quantidades de catalisador e de metanol usadas.

Tabela 2.1- Parâmetros relativos ao biodiesel, segundo a norma NP EN 14214.

Parâmetros	Norma EN 14214
	Portugal
Teor em ésteres (%m/m)	>96,5
Densidade a 15°C (Kg/L)	0,860 – 0,900
Viscosidade a 40°C (mm ² /s)	3,50 – 5,00
Flash Point – ponto de inflamação (°C)	>101
Teor em enxofre (mg/Kg)	<10
Resíduo de carbono (em 10% destilação) (%m/m)	<0,30
Teor em cinzas sulfatadas (%m/m)	<0,02
Teor em água (mg/Kg)	<500
Corrosão lâmina de cobre (3h a 50°C)	Classe 1
Estabilidade oxidativa (100°C) (h)	>8,0
Índice de acidez (mgKOH/g)	<0,50
Índice de iodo (g iodo/100g)	<120
C18:3 / ácido linoleico (%m/m)	<12
Teor em metanol (%m/m)	<0,2
Teor em glicerol livre (%m/m)	<0,02
Teor em monoglicéridos (%m/m)	<0,70
Teor em diglicéridos (%m/m)	<0,20
Teor em triglicéridos (%m/m)	<0,20
Teor em glicerol total (%m/m)	<0,25
Teor em metais grupo I (Na + K) (mg/Kg)	<5,0
Teor em metais grupo II (Ca + Mg) (mg/Kg)	<5,0
Conteúdo fosforoso	<4,0

Número de cetano	>51
Contaminação total (mg/Kg)	<24
Teor em ésteres metílicos polinsaturados (ligações duplas >4) (%m/m)	<1,0

Ao longo da presente dissertação, as propriedades mais importantes a serem abordadas serão o teor em enxofre, o índice de acidez, o teor em água e o teor de ésteres e metanol do produto obtido. Assim, serão estes os parâmetros que serão alvo de uma análise mais detalhada, sendo apresentados de seguida.

Teor em Enxofre

O enxofre contido no produto final em quantidades residuais, é derivado das matérias-primas. A norma EN 14214 estabelece o valor máximo de enxofre no biodiesel em 10 mg/Kg, uma vez que este afeta os conversores catalíticos, bem como está associado à formação de óxidos de enxofre que reagem com a água e formam ácido sulfúrico, acelerando a corrosão dos componentes do motor. Além disso, provoca graves danos ambientais, emitindo material particulado e causando danos nas vias respiratórias.

Índice de Acidez

O índice de acidez é um parâmetro que indica a quantidade de AGL presentes no biodiesel. Um maior teor de acidez favorece a deposição de resíduos no motor, bem como a corrosão de peças. Assim, é um parâmetro que tem de ser continuamente monitorizado ao longo de todo o processo de produção, desde a recolha da matéria-prima até ao produto final.

Teor em água

Apesar do biodiesel não ser solúvel em água, esta pode encontrar-se sob a forma dissolvida ou em suspensão. A presença de água promove a reação de hidrólise, existindo um aumento indesejado do índice de acidez, ocorrendo também consequências ao nível do desempenho, com a proliferação de micro-organismos,

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

oxidação de peças metálicas e desgaste da bomba injetora. No armazenamento também poderão existir problemas, como a corrosão dos tanques de armazenamento e a deposição de sedimentos.

Teor em ésteres

O teor de ésteres está relacionado com a pureza do biodiesel, ou seja, com a própria extensão da reação de transesterificação. Assim, quanto mais elevado é o seu valor, maior é a conversão dos ácidos gordos em biodiesel. A norma exige uma percentagem nunca inferior a 96,5% m/m.

Teor em metanol

Está regulamentado pela norma que o teor do álcool não pode ser superior a 0,2%, uma vez que afeta a qualidade do combustível final, nomeadamente, diminuindo o número de cetano e a lubricidade, além de provocar a rutura em tubos e corrosão devido a ser um solvente muito forte. Além, disso, existindo a possibilidade de recuperar no processo o solvente do produto final, só trará vantagens económicas. ^{[6] [9] [12]}

3. As Matérias-Primas

O biodiesel pode ser produzido por uma grande variedade de matérias-primas. Estas incluem a maioria dos óleos vegetais (por ex. colza, soja, palma, girassol), gorduras de origem animal e ainda, mais recentemente, óleos alimentares usados, provenientes das frituras e subprodutos da desgomagem do óleo, denominadas oleínas.

A matéria-prima mais abundante numa determinada região é geralmente a mais utilizada, muito devido à relação existente entre a oferta e o custo. Assim, são vários os fatores que determinam o potencial de uma matéria-prima na produção comercial do biodiesel, como o custo, o fator geográfico, as propriedades e armazenamento e por fim o desempenho como combustível.

Contudo, apesar da ampla oferta existente atualmente no campo das matérias-primas a usar, a verdade é que mesmo empregando o mais barato dos óleos vegetais, é difícil demonstrar a competitividade económica do biodiesel em relação ao diesel. A principal razão prende-se com altos custos das matérias-primas que constituem a maioria do custo total do processo.

Ao nível dos estudos efetuados, têm sido reunidos esforços no sentido de reduzir o respetivo custo de produção, tendo como principal foco, o estudo e implementação no processo de matérias-primas mais baratas residuais que não afetem os parâmetros finais do biodiesel.

As diferentes matérias-primas são agrupadas de acordo com determinados parâmetros inerentes às mesmas, sendo de destacar, como um dos mais importantes a ser avaliado, o índice de acidez.

As principais matérias-primas da produção continuam a ser em grande percentagem os óleos vegetais refinados, que são transesterificados diretamente, produzindo-se biodiesel com altos rendimentos no processo.

Dentro das matérias-primas residuais a incorporar no processo, uma das opções muito utilizada é a gordura de origem animal, apresentando-se como um subproduto da agroindústria de baixo custo. É uma matéria-prima que pode ser incorporada diretamente com os óleos vegetais, porque, regra geral, não apresenta índices de acidez elevados. Como grande desvantagem e limitação a uma incorporação mais elevada, é apresentar um CFPP alto e desta forma, pode a baixas temperaturas precipitar e prejudicar o desempenho do motor.

Mais recentemente têm sido incorporados também como matéria-prima do processo, UCO. Estes resíduos alimentares, tal como a gordura, conseguem ser admitidos diretamente, quando apresentam um índice de acidez e um teor em água baixos. Por outro lado, a desvantagem da sua utilização, prende-se com a sua origem, não sendo conhecida muita das vezes a sua composição, nomeadamente o tipo de óleo de origem e as possíveis contaminações, trazendo depois problemas ao biodiesel final a nível de outros parâmetros.

Além de prejudicar o motor e o sistema de combustível, as matérias com elevado teor em AGL levam a quebras no rendimento da reação de produção, devido a perdas para a reação paralela de saponificação que ocorre em maior extensão para teores mais elevados.

Para matérias-primas que contêm teores significativos de AGL, é requerido um processamento diferente na produção, com a adição de uma etapa de tratamento da matéria-prima, a esterificação dos AGL, que são convertidos em ésteres. Deste modo, depois do tratamento, o índice de acidez estará baixo e o produto esterificado segue para a etapa de transesterificação.

Como matérias-primas deste tipo podem destacar-se as oleínas, que são subprodutos da desgomagem do óleo e apresentam elevada acidez, também alguns óleos alimentares de pior qualidade e ainda ácidos gordos provenientes do tratamento da glicerina do processo de produção de biodiesel por transesterificação alcalina.

Além de um elevado teor em AGL, as oleínas podem ter como grande problema uma quantidade elevada de enxofre na sua composição, não podendo desta forma, ser incorporada em grandes quantidades, uma vez que a norma relativa ao biodiesel restringe a concentração desse contaminante.

Mais recentemente, tem sido também estudada, a utilização de óleo por desgomar (com fosfolípidos), visto que este apresenta um custo muito inferior ao óleo já tratado. Embora a reação de transesterificação apresente bons rendimentos, a purificação do biodiesel é comprometida devido às gomas existentes, levando ao aumento do custo final do produto, pelo que há necessidade de fazer a desgomagem prévia da matéria-prima. ^[6]

3.1. Tratamento de matérias-primas com elevado teor de AGL

Quando são utilizadas matérias-primas com um teor de AGL até 5%, a reação de transesterificação ainda pode ser catalisada por catalisadores alcalinos, utilizando um excesso de catalisador para compensar a perda do catalisador nas reações de saponificação.

Contudo, quando a concentração de AGL é elevada, nomeadamente em óleos usados e oleínas, além da perda de rendimento no processo pela formação dos sabões, estes dificultam a separação de fases entre o glicerol e o biodiesel e formam-se emulsões. Assim, uma reação prévia de esterificação é necessária, fazendo reagir os AGL e o álcool na presença de um catalisador ácido, dando origem a água e a ésteres. Na figura 3.1 está representada a reação de esterificação (catálise ácida).

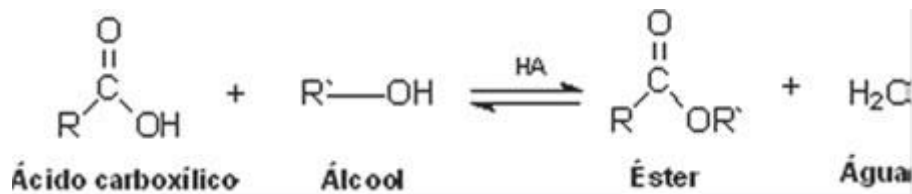


Figura 3.1- Reação de Esterificação.

Este processo pode ser utilizado como um pré-tratamento para converter os AGL a ésteres, reduzindo-se assim o seu teor. O óleo com baixo teor de AGL pode ser então transesterificado com um catalisador alcalino para produzir biodiesel.

Normalmente as reações de esterificação são realizadas em condições homogêneas e em fase líquida, utilizando-se um catalisador ácido, embora também se possam utilizar catalisadores heterogêneos e enzimáticos.

A esterificação dos ácidos gordos é uma reação endotérmica reversível, uma vez que tanto se pode verificar no sentido direto com a formação dos ésteres, como pode ocorrer a reação inversa (hidrólise do éster). Para deslocar o equilíbrio em favor dos produtos é necessária a remoção contínua de um dos produtos, nomeadamente a água, ou utilizar um excesso de um dos reagentes, como o álcool.

Na figura 3.2, está representado um mecanismo proposto para a reação de esterificação utilizando um ácido como catalisador.

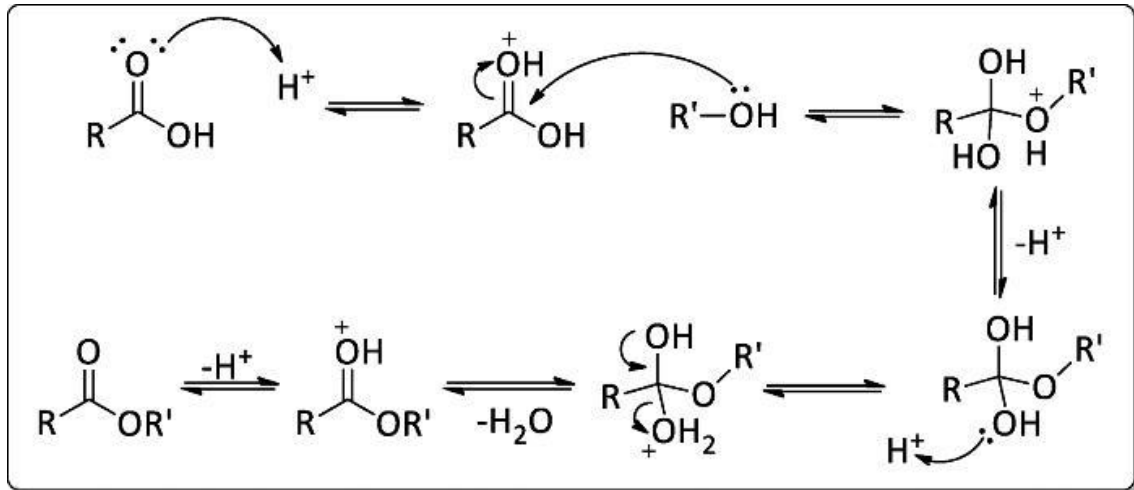


Figura 3.2- Mecanismo de formação da reação de esterificação.

No mecanismo ácido presente, o ácido carboxílico é protonado por um ácido, existindo posteriormente o ataque nucleófilo do álcool no grupo carbonilo. De seguida, o composto intermédio formado sofre um rearranjo, seguido da perda de uma molécula de água e formando uma molécula de éster. ^[13]

A conversão dos AGL pode ser favorecida através do aumento da razão molar entre o álcool e os AGL, bem como, com o aumento da temperatura e da concentração do catalisador.

A nível experimental, os estudos realizados na área da esterificação apontam para o que foi referido anteriormente, ou seja, com o aumento da razão molar do metanol em relação aos AGL, o índice de acidez decresce mais e é mais significativo o decréscimo em razões molares de 20:1 a 60:1. No entanto, colocam-se também questões de natureza económica, e pode eventualmente deixar de compensar economicamente o aumento dessa razão molar. Por outro lado, para rácios molares bastante elevados, o excesso de metanol pode aproximar as densidades das fases aquosa e orgânica e tornar a separação complicada.

A nível dos estudos feitos com a temperatura, o que se verifica é o aumento da conversão para valores de temperatura mais elevados. Uma vez que a reação é endotérmica, a constante de equilíbrio vai aumentar com o aumento da temperatura, havendo também um aumento da velocidade de reação. Assim, a reação vai ser mais extensa no sentido da formação dos produtos. Porém, a nível industrial, as restrições impostas pelos equipamentos, limitam as condições de trabalho a temperaturas muito elevadas.

Relativamente à variação da concentração de catalisador, com o aumento desta variável até 10% (m/m) verifica-se um efeito positivo na diminuição do valor da acidez. Nos estudos experimentais efetuados, verificou-se que a velocidade de reação vai aumentando até um determinado limite, onde depois o aumento da quantidade de catalisador deixa de ter influência. No entanto, com o uso atual de catalisadores de elevado custo neste processo, a questão económica acabará por ter um grande significado.

Em relação aos catalisadores ácidos em utilização, têm sido utilizados nos últimos anos, diferentes opções, nomeadamente, o ácido sulfúrico, mas que, tendo um baixo custo, apresenta como desvantagem a necessidade de se utilizar elevados rácios molares metanol/AGL na reação. Outra das opções utilizada é o ácido p-toluenossulfónico (PTSA) que permite trabalhar com baixos rácios molares de metanol/AGL, contudo, possui como desvantagens o seu alto custo, ser comercializado como um sólido e a sua eliminação ser mais complicada que a do ácido sulfúrico. Mais recentemente, começou a ser utilizado na Bioportdiesel o MSA que apresenta como vantagens uma elevada estabilidade térmica a altas temperaturas, é líquido e menos tóxico que os demais citados, e a possibilidade de se trabalhar com rácios molares menores. Como grande desvantagem, apresenta-se o seu elevado custo.

Nos estudos realizados com catalisadores heterogéneos, têm sido utilizados catalisadores sólidos alcalinos, com conversões de 92% em ésteres, a 240°C e cerca de 5 horas de reação, bem como catalisadores à base de carbonato de cálcio e óxido de zinco suportado em alumínio. Todos estes estudos necessitaram de temperaturas superiores a 220°C para atingir rendimentos superiores a 90% de ésteres. Estas condições elevadas de temperatura estão associadas a dificuldades na difusão dos compostos nas partículas e por esse motivo, a catálise heterogénea não é usada a nível industrial. ^[6]

Podem também ser utilizadas lípases, que conseguem esterificar os AGL presentes na forma livre e na forma de acilgliceróis em apenas uma etapa de reação. Apresentam como vantagens em relação à catálise química, o facto da fração glicérica possuir um teor em água inferior e com pouco ou nenhum material inorgânico contaminante, além de existir a possibilidade do catalisador ser reciclado. Por outro lado, a catálise enzimática possui um custo elevado em comparação com os catalisadores inorgânicos e a inativação das enzimas por contaminação da matéria-prima ou utilização de álcool de baixa massa molecular. ^{[6] [13]}

3.2. Tratamento de Matérias-Primas com elevado teor de enxofre

O enxofre é um contaminante que está referenciado pela norma NP EN 14214 e que se encontra limitado a 10 mg/Kg, uma vez que aparecendo no produto final, pode trazer graves problemas a nível ambiental e industrial. A sua proveniência advém frequentemente da própria matéria-prima, de origem residual que pode apresentar alta concentração deste contaminante devido a processamento desta matéria-prima na origem.

Assim, como os compostos de enxofre presentes na matéria-prima apresentam baixa polaridade, não são removidos nas etapas de purificação, apresentando-se depois no biodiesel final. Desta forma, é importante um pré-tratamento que remova/reduza o enxofre da matéria-prima, que, sendo barata, continua a justificar a sua incorporação na produção.

Deste modo, a dessulfuração oxidativa surge como um tratamento promissor de remoção do enxofre, que consiste na oxidação dos compostos sulfurados que darão origem a espécies mais polares como as sulfonas e que serão posteriormente separados.

Os maiores problemas do processo prendem-se com a escolha de um oxidante que seja seletivo e não cause reações indesejáveis, bem como, problemas de segurança e custos elevados em todo o tratamento. O oxidante mais promissor e que vem sendo cada vez mais utilizado é o peróxido de hidrogénio (H_2O_2), uma vez que se apresenta como um agente oxidante muito forte, com elevado potencial de oxidar as espécies, por vezes sem necessidade de catalisador, além de possuir elevada estabilidade térmica, solubilidade em água e não gerar subprodutos tóxicos. ^[14]

Por outro lado, existe a possibilidade de ocorrer a oxidação de cadeias insaturadas de AGL, presentes em grande quantidade nestas matérias-primas, e constituintes das gorduras. A taxa de oxidação dos ácidos gordos aumenta com o grau de insaturação e desta forma, por exemplo, o ácido linolénico apresenta uma taxa de oxidação cerca de 100 vezes superior ao ácido oleico. ^[15]

A dessulfuração oxidativa com peróxido de hidrogênio e posterior extração com solventes é uma tecnologia de dessulfuração de dois estágios. Numa primeira fase são então oxidados os compostos, e numa segunda fase é feita a sua remoção do meio por extração com um solvente para o qual os compostos oxidados têm mais afinidade. Na etapa de oxidação existe, porém, um problema significativo no processo, devido à

insolubilidade entre a fase aquosa polar onde se encontra o oxidante e a orgânica apolar. Assim, em reatores convencionais, resultaria em velocidades lentas, uma vez que as fases reagem apenas na interface.

Mais recentemente, a reação tem sido estudada e realizada em reatores de cavitação ultrassônica. Neste equipamento, as duas fases são misturadas a rotações elevadas e ocorre o fenómeno da cavitação, gerando pontos de pressão muito elevada dentro do reator com o colapso das bolhas formadas. Estas condições propiciam a formação de radicais hidroxilo (OH[•]), muito importantes no processo oxidativo por serem muito reativos, através da equação 1:



Desta forma, há uma melhoria na cinética da reação, e uma vez que a área de superfície específica na fronteira das fases vai ser maior com as emulsões, há uma melhoria na transferência de massa entre as fases.

Após a oxidação e a separação da fase aquosa (H₂O₂), os compostos oxidados podem ser extraídos no segundo estágio, usando um solvente polar, como acetonitrilo, metanol, etanol ou com líquidos iónicos. Os compostos irão transferir-se para o solvente que apresenta uma polaridade maior. Assim, poderão depois ser extraídos.

A utilização de excesso de peróxido de hidrogénio é desaconselhável, pois como é apresentado nas equações 2 e 3, existe a recombinação dos radicais hidroxilo com o oxidante, originando água e oxigénio, e diminuindo assim a eficiência do processo.



Além disso, o uso de peróxido de hidrogénio em linhas que possam conter glicerol é particularmente perigoso devido à reação fortemente exotérmica entre os dois compostos. ^{[14][16][17][18][19]}

4. A Empresa

4.1. Aspetos Gerais

A Biopordiesel S.A. é uma empresa produtora de biodiesel, localizada na freguesia de Baltar, concelho de Paredes, pertencente ao distrito do Porto. A empresa foi fundada em 2007 e passou por uma fase de arranques e de testes, antes de iniciar definitivamente a sua produção em Julho de 2011. A empresa apresenta um sistema de produção em contínuo, laborando 24 horas por dia, em regime de turnos.

Ao nível do processo produtivo, não só o biodiesel final sofre um controlo de qualidade segundo a norma EN 14214, mas também as matérias-primas utilizadas no processo de transesterificação e de esterificação são alvo de monitorização. Relativamente ao uso da matéria-prima, atualmente, são utilizados óleos virgens, nomeadamente colza, soja e palma e também matérias-primas residuais, como UCO, oleínas e gorduras, em incorporações que já se situam em 40%.

A empresa possui uma capacidade anual de produção de biodiesel situada nas 30 000 toneladas. Este é vendido na sua totalidade à Galp Energia para incorporação no diesel. Relativamente ao subproduto, a glicerina, é vendida com uma pureza situada entre 80 a 90%.

4.2. Descrição das unidades de recuperação e de pré-tratamento de matérias-primas

No tratamento das matérias-primas com elevada acidez, importa salientar para a presente dissertação, a unidade de esterificação da empresa que antecede toda a unidade principal de transesterificação e a unidade do tratamento da glicerina, uma vez que os ácidos gordos provenientes da mesma, voltam a ser reintroduzidos ao processo.

4.2.1. Unidade de Esterificação Ácida

A figura 4.1 representa o esquema da unidade de esterificação da empresa.

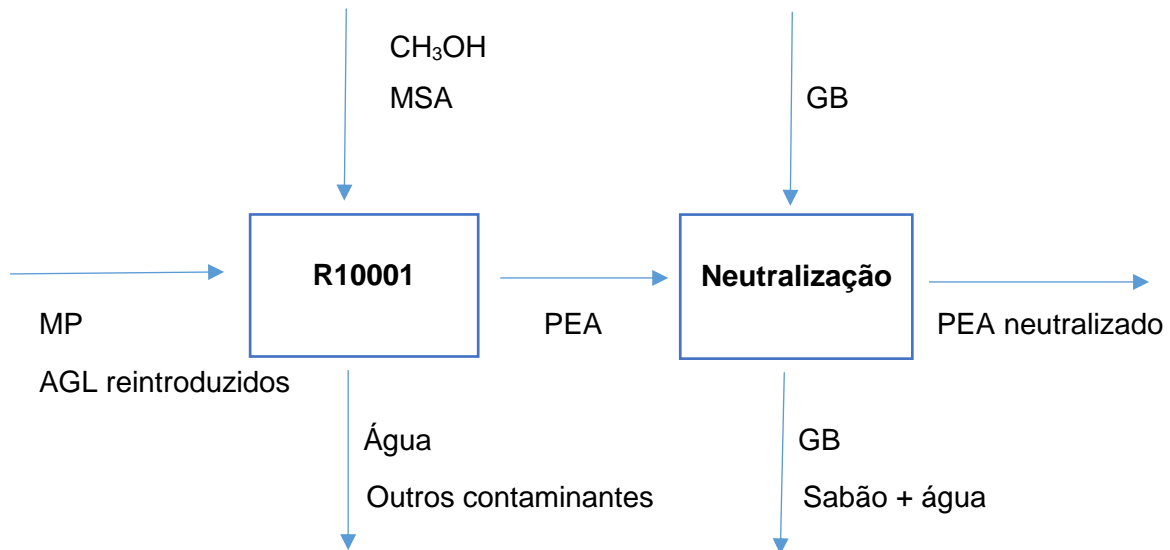


Figura 4.1- Esquema representativo da unidade de esterificação da produção.

Legenda:

- GB – Glicerina Bruta
- MP – Matéria-Prima
- AGL – Ácidos Gordos Livres
- MSA – Ácido Metanossulfônico
- PEA – Produto de Esterificação Ácida
- CH₃OH – Metanol
- R10001 – Reator

Na unidade de esterificação da Bioportdiesel SA, as matérias-primas com acidez elevada são introduzidas num reator (R10001) onde se dá a reação de esterificação dos AGL com o metanol em meio ácido, sendo que o processo é realizado em batch e apenas quando é necessário à produção, o produto segue para a etapa de neutralização.

Após a reação, o produto de esterificação ácida (PEA) ainda continua com uma acidez relativamente alta, superior a 1 mg_{KOH}/g_{amostra}, valor considerado limite pela produção para ser incorporado na etapa de transesterificação. Assim, o PEA é encaminhado para uma etapa de neutralização, onde é utilizada glicerina bruta (GB) proveniente da unidade de transesterificação. O metilato de sódio existente na GB reage com os restantes AGL presentes no produto esterificado, segundo a reação já referida anteriormente na equação 2.4, e a grande maioria dos AGL são convertidos em sabão.

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

Após a reação, o PEA apresenta uma acidez menor que $1 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, bem como um teor de água inferior a 1000 ppm, que é removida na fase da GB, juntamente com os sabões formados. A grande polaridade da fase da glicerina promove a boa separação das fases PEA e glicerina, sendo possível distingui-las através da diferença de viscosidades e pela coloração mais escura da glicerina.

Em relação às condições de operação da esterificação, esta é realizada a uma temperatura a rondar os 80°C , em duas etapas reacionais, com um tempo de três horas, uma vez que conforme já referido anteriormente, a divisão em duas etapas e consequente remoção de água, promove a deslocação da reação no sentido de formação dos produtos. No que diz respeito à quantidade de reagentes, é utilizado como álcool o metanol, com uma percentagem mássica em relação à quantidade de AGL presentes na matéria-prima de 32%. O catalisador usado é o ácido metanossulfónico, que como já referido, promove a utilização de rácios molares de metanol/AGL inferiores aos ácidos utilizados anteriormente na produção, nomeadamente o PTSA e o ácido sulfúrico. O catalisador é colocado numa percentagem mássica de 1,52% relativamente aos AGL.

4.2.2. Unidade de Tratamento da Glicerina

A figura 4.2, representa o esquema da unidade de tratamento da glicerina produzida na empresa. Esta unidade é importante para a presente dissertação, uma vez que os ácidos gordos que se encontram na glicerina são separados e realimentados ao processo de esterificação como matéria-prima.

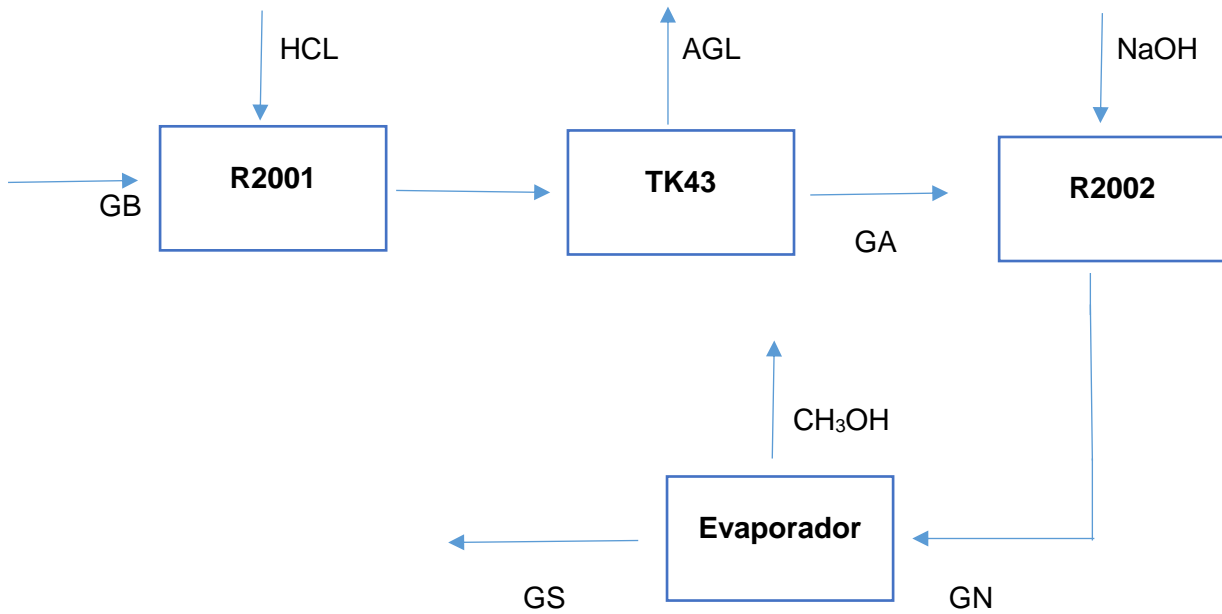


Figura 4.2- Esquema representativo da unidade de glicerina da produção.

Legenda:

- GB – Glicerina Bruta
- HCL – Ácido Clorídrico
- AGL – Ácidos Gordos Livres
- GA – Glicerina Acidulada
- NaOH – Hidróxido de Sódio
- GN – Glicerina Neutralizada
- CH₃OH – Metanol
- GS – Glicerina Seca
- R2001 – Reator
- TK43 – Tanque de separação
- R2002 – Reator

Esta unidade da produção faz o tratamento da GB proveniente da unidade de transesterificação, a qual, é acidulada num reator (R2001) com ácido clorídrico, para desintegração dos sabões e neutralização do catalisador. Esta reação, anteriormente já observada na equação 2.5, dá origem a AGL que são separados no tanque TK43, por

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

diferença de densidades. Posteriormente, estes são reintroduzidos ao processo de esterificação ácida, para serem misturados com a restante matéria-prima.

A glicerina acidulada é encaminhada para um reator (R2002), onde se faz reagir o ácido com hidróxido de sódio, de modo a neutralizar o pH. Esta etapa é necessária, uma vez que na etapa seguinte é utilizado um evaporador para remover o metanol dissolvido na glicerina, e este equipamento é incompatível com um pH ácido. Para além do motivo referido acima, a glicerina é vendida no mercado com um pH neutro.

Por fim, a glicerina seca é armazenada e está pronta a expedir, com uma percentagem de pureza situada entre os 80 e os 90%.

5. Metodologias

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais e metodologias utilizadas para os estudos de pré-tratamento da matéria-prima efetuados nesta dissertação, nomeadamente, ao nível da etapa de esterificação, e de dessulfuração.

Foram seguidos os protocolos existentes na Bioportdiesel, para a determinação dos respetivos parâmetros em cada ensaio, que se encontram no anexo A.

No Anexo D são apresentadas as principais características dos reagentes usados nos ensaios, nomeadamente peróxido de hidrogénio, MSA e metanol.

5.1. Ensaio de esterificação

5.1.1. Equipamento utilizado

Nos ensaios de esterificação realizados nos diversos estudos, foi utilizado um reator fechado presente no laboratório da empresa, que se encontra representado na figura 5.1.



Figura 5.1- Reator fechado utilizado nos ensaios de esterificação.

Características do Reator:

- D = 110 mm
- L = 195 mm
- V = 1853 cm³
- Material – Aço 316 TI

Funcionamento do Reator:

O aquecimento é promovido através de uma resistência acoplada ao reator na parte traseira, enquanto a agitação é externa, através de uma placa de agitação magnética. O controlo de temperatura é realizado ligando ou desligando manualmente o aquecimento.

Relativamente ao funcionamento do reator, a matéria-prima é introduzida na parte superior por uma válvula existente junto ao sensor de temperatura, ao mesmo tempo que é fechada a válvula de escape dos gases. No fim do ensaio o produto esterificado é retirado pela parte inferior do reator através da segunda válvula enquanto os gases formados na reação são evacuados para a hotte. A temperatura e a pressão são monitorizadas através de um sensor de temperatura e de um manómetro, respetivamente. Existe ainda uma válvula de segurança que entra em funcionamento quando eventualmente o equipamento atingir a pressão máxima de trabalho admissível, encontrando-se acoplado um reservatório para recolher o líquido evacuado.

5.1.2. Metodologia dos ensaios de esterificação

Nos ensaios de esterificação no reator foram utilizadas como matéria-prima oleínas. O volume de matéria-prima a utilizar foi de 1,6 L que corresponde a cerca de 1440g. O volume útil do reator é de 1,853 L.

Procedimento Experimental:

1. Realização da primeira etapa da reação de esterificação no reator, com a adição da matéria-prima e dos reagentes correspondentes (Metanol e MSA);
2. Ligar a resistência e a placa de agitação e fazer o controlo da temperatura definida para o ensaio, do reator ligando/desligando o aquecimento. O tempo de reação é de 1 hora;
3. Decantar durante 3 horas o produto da primeira etapa de reação;
4. Purgar a fase mais densa constituída por água e outros compostos formados e fazer a determinação dos parâmetros correspondentes da primeira etapa;

5. Misturar no reator o produto com os reagentes correspondentes à segunda etapa de reação, que decorrerá nas mesmas condições de temperatura e tempo de reação do ponto 2;
6. Decantar durante aproximadamente 18 horas o produto esterificado da segunda etapa;
7. Repetir o procedimento em 4;
8. Efetuar a etapa de neutralização com GB até um pH cerca de 9,5, quantificando a quantidade gasta;
9. Decantar durante 3 horas o produto neutralizado;
10. Medir os parâmetros finais após a respetiva purga da glicerina;

Nota 1: Na segunda etapa de reação de cada ensaio, realizou-se a decantação no dia seguinte devido à gestão do tempo de realização dos ensaios.

Nota 2: Todos os ensaios foram replicados uma vez e nos resultados apresentados foi realizada a média dos valores dos ensaios.

Nota 3: Os ensaios realizados em apenas uma única etapa têm os pontos 5 a 7 excluídos.

5.2. Ensaio de Dessulfuração

5.2.1. Equipamento utilizado

Nos ensaios de dessulfuração realizados, foi utilizada uma instalação constituída por um reator de cavitação, um sistema de controlo e um tanque, presentes no laboratório da empresa e representados na figura 5.2.



Figura 5.2- Instalação utilizada nos ensaios de dessulfuração.

Características do Reator:

- V – 2000 cm³
- Material – Aço
- Velocidade_{max} – 15600 rpm
- P_{max} – 6 bar
- Modelo – D-45549 Sprockhovel

Funcionamento do Reator:

Num reator de cavitação, a ação da rotação do rotor gera um processo de cavitação hidrodinâmica controlada no interior das cavidades. Na interface dos líquidos imiscíveis entre si, formam-se bolhas microscópicas que implodem e formam emulsões. Assim, é aumentado o contacto entre as fases polar e apolar e é promovida uma mistura íntima.

O reator é comandado por um inversor de frequência para controlar a velocidade de rotação do rotor, que pode atingir um valor máximo de 15600 rpm.

Depois da adição no tanque da matéria-prima e do peróxido de hidrogénio é controlada a pressão no reator através de uma válvula e do variador de velocidade. Os dois componentes são assim misturados e depois de se atingirem as condições

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

previamente definidas no processo, a mistura é mantida em circulação durante um determinado tempo de residência.

5.2.2. Metodologia dos ensaios de dessulfuração

Nos ensaios de dessulfuração no reator foi utilizado como matéria-prima produto da etapa de esterificação ácida com elevado teor de enxofre. O volume aproximado utilizado em cada ensaio foi de 1L.

Procedimento Experimental:

1. Aquecer os componentes a utilizar na reação, nomeadamente o produto de esterificação ácida, até uma temperatura de 80°C e as soluções de peróxido de hidrogénio 30% e 50% (p/v) a 50°C;
2. Ligar o reator e a água fria de arrefecimento a um caudal de 1l/min;
3. Adicionar os componentes a reagir nas condições mínimas de funcionamento;
4. Trabalhar em simultâneo com a válvula reguladora de pressão e o variador de frequência até aos 15600 rpm para elevar a pressão até a um valor definido pelo ensaio e depois mantê-lo fixo;
5. Fazer a contagem de 1 minuto, correspondente ao tempo de residência;
6. Ir diminuindo a pressão e a velocidade até às condições mínimas;
7. Retirar a mistura reacional para uma ampola;
8. Após 3 horas de decantação purgar a fase rica em peróxido de hidrogénio contida no fundo da ampola;
9. Neutralizar com GB o produto tratado;
10. Fazer a análise qualitativa da amostra utilizando o método da fluorescência de raios x.

6. Resultados e Discussão

6.1. Estudo da esterificação ácida de oleínas com alto teor de AGL

6.1.1. Caracterização das oleínas usadas nos ensaios de esterificação ácida

Nos estudos de esterificação ácida presentes de seguida, foram utilizadas como matéria-prima oleínas com a composição apresentada na tabela 6.1.

Tabela 6.1- Características da matéria-prima utilizada nos ensaios de esterificação ácida.

IA (mg_{KOH}/g_{amostra})	64
Teor em água (ppm)	6048
pH	4,69
AGL (% Ácido Oleico)	32

Foi determinado o perfil de ácidos gordos das oleínas em utilização, representado na tabela 6.2, para consequentemente determinação do rácio molar metanol/AGL utilizado em cada ensaio. Este perfil foi obtido por cromatografia gasosa, no laboratório do CIETI do ISEP.

Tabela 6.2- Perfil dos principais ácidos gordos constituintes das oleínas utilizadas.

Ácido Gordo	Composição (%)
C14	4,8%
C16	29%
C18	6,7%
C18:1	40,7%
C18:2	17,8%
C18:3	1%

A matéria-prima é constituída essencialmente por ácido oleico, que tem uma representatividade de 40,7% e por ácido palmítico, com 29%. Possui ainda 4,8% de ácido mirístico, 6,7% de ácido esteárico, 17,8% de ácido linoleico e 1% de linolénico.

De forma a exprimir o teor de metanol utilizado nos ensaios de esterificação ácida em termos de rácio molar, foi determinada a massa molar média, com base na representatividade de cada composto (Anexo B.1).

6.1.2. Estudo do efeito da temperatura na esterificação ácida

Inicialmente, foi estudado o efeito da temperatura na esterificação ácida das oleínas, em condições, que possibilitassem uma eventual réplica no sistema produtivo implementado na empresa. As quantidades utilizadas nos ensaios foram determinadas com base na percentagem de AGL contidos na amostra (Anexo B.2). Foi utilizado nestes ensaios uma quantidade de catalisador de 1,52% m_{MSA}/m_{AGL} e de metanol 32% $m_{Metanol}/m_{AGL}$ (rácio molar de 2,72:1). Foram realizadas duas etapas de reação, na primeira etapa de reação foram usados 2/3 dos reagentes metanol e MSA e os restantes foram colocados na segunda etapa de reação. Na tabela 6.3 estão descritos os resultados obtidos para diferentes ensaios, numa gama de temperaturas de 70 °C a 100 °C.

Tabela 6.3- Ensaios de esterificação com variação da temperatura de trabalho.

		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Condições de operação	T (°C)	70	80	90	100
	P inicial rel. (bar)	0,7	1	1,3	1,5
	% $m_{Metanol}/m_{AGL}$	32	32	32	32
	% m_{MSA}/m_{AGL}	1,52	1,52	1,52	1,52
Resultados	Teor de água (ppm)	8597	7101	5920	5048
	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	17,2	12,0	9,68	9,48
	Ésteres (%)	48	48	51	61
	Metanol (%)	3,26	3,31	3,02	2,15
	Conversão dos AGL (%)	72,7	81,0	84,7	85,0

Em relação aos resultados observados na tabela 6.3, regista-se a diminuição do IA à medida que a temperatura foi aumentando até aos 100°C. Conforme o esperado, no estudo da reação de esterificação a constante de equilíbrio e a velocidade de reação aumentam com o aumento de temperatura, uma vez que a reação é endotérmica. Assim, aumentando a temperatura, aumenta-se quer a conversão máxima que se pode atingir, a conversão de equilíbrio, quer a conversão para o tempo de reação estipulado.

O aumento na temperatura acarretará um aumento na energia cinética média das moléculas, aumentando assim a probabilidade de colisões das moléculas. Com este aumento de colisões, aumenta-se a probabilidade destas moléculas atingirem uma energia igual à energia de ativação. Sendo verdade que isto ocorre no sentido direto mas também no sentido inverso, o que acontece é que, globalmente, será mais favorecida a reação com maior energia de ativação, que no caso é a direta pois a reação é endotérmica.

Para melhor se visualizar a influência da temperatura e para que valores é que se verificam alterações mais acentuadas, construiu-se o gráfico da figura 6.1.

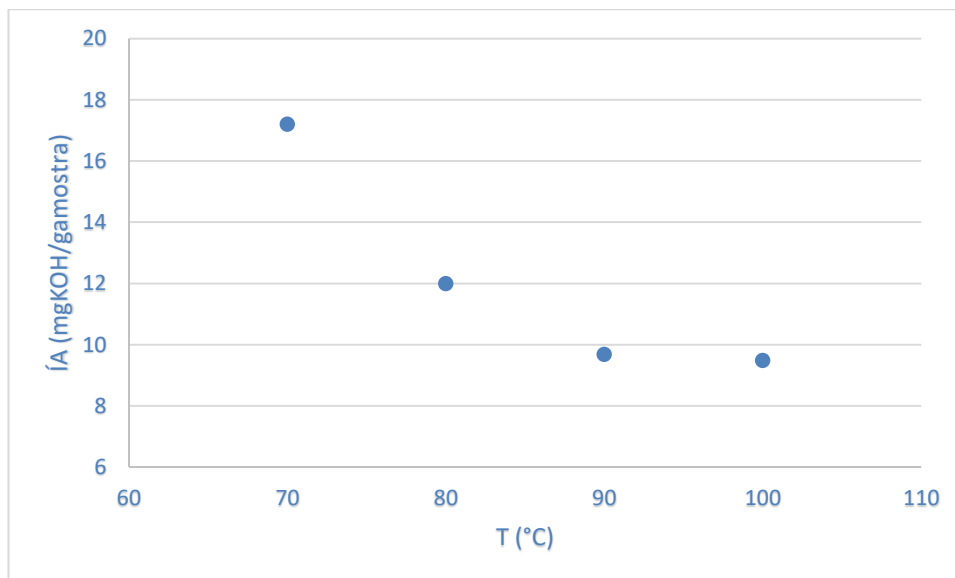


Figura 6.1- Influência da temperatura no índice de acidez com um rácio molar Metanol/AGL de 2,72:1 e 1,52% mMSA/mAGL.

O efeito da variação da temperatura no IA é mais pronunciado na gama de temperaturas mais baixas do que nos ensaios a temperaturas mais altas. Como já referido anteriormente, a conversão de equilíbrio vai aumentando com o aumento da temperatura, devido à reação ser endotérmica. Contudo, a partir dos 90°C, observa-se uma diminuição pouco significativa do índice de acidez, corroborada pelos valores de

conversão dos AGL na tabela 6.3 (Anexo B.1). A questão talvez esteja relacionada com o facto de, na segunda etapa de reação, se adicionar uma quantidade bastante menor de reagentes. Com o aumento de temperatura, a quantidade de metanol que vai passar à fase gasosa também vai aumentar e a concentração de metanol disponível para reagir na fase líquida vai ser muito baixa. Assim, a altas temperaturas, estas condicionantes fazem com que a reação não seja, efetivamente, tão favorecida no sentido direto, quanto seria expectável.

Por outro lado, é importante realçar que estes ensaios foram realizados com uma determinada relação entre o volume da mistura reagente e o volume do reator. Assim, este comportamento poderá ser observado a partir de uma temperatura diferente de 90°C, para uma relação diferente entre o volume de mistura reagente/volume do reator. Quando o espaço ocupado pela mistura de reagentes é menor no reator, o metanol que irá passar à fase gasosa é maior. Ainda assim, numa eventual réplica dos ensaios a nível industrial pela empresa, esta questão não é colocada, uma vez que o reator possui um condensador situado no topo, e o metanol vaporizado volta à mistura reagente quando condensa.

Relativamente a estes ensaios efetuados, para esta relação volume de mistura reagente/volume do reator, deixa de fazer sentido um aumento de temperatura a partir dos 90°C, pois o retorno dado pela reação é pequeno, além do evidente gasto elevado de energia e desgaste de equipamento a temperaturas mais elevadas.

Relativamente ao teor de água no produto de esterificação, este é menor nos ensaios a altas temperaturas, que, como já referido, têm uma extensão de reação maior e há a formação de maior quantidade de água. Também, conforme já referido, existe a reação de hidrólise quando o teor de água é muito elevado, levando à formação de mais AGL e conseqüentemente, maior acidez. Além disso, com o aumento de temperatura, a quantidade de água que passa ao estado gasoso é maior, escapando depois quando o produto esterificado é removido do reator. Para além destas razões apontadas, possivelmente, o principal motivo estará na melhoria da separação entre as fases aquosa e PEA, verificada com o aumento da temperatura.

O teor em ésteres foi determinado por espectrofotometria de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) (Anexo A). Este espectrofotómetro encontra-se calibrado para análise de ésteres em biodiesel, o que não é o caso. Assim, estes resultados não terão significado como valores absolutos, uma vez que o teor de ésteres apresentado possivelmente não corresponde ao real. Contudo, a comparação dos

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel valores nos diversos ensaios que foram efetuados com a mesma matéria-prima pode ser interessante pois pode refletir a formação dos ésteres na reação.

Quanto ao teor de metanol presente no produto após as etapas de reação, é possível verificar que este é bastante menor nos ensaios a temperaturas mais altas. O que acontece é que uma parte do metanol presente na mistura reacional vai para a fase gasosa, gerando a pressão de vapor que está indicada nos ensaios. No fim de cada etapa de reação, ao abrir o reator, a fase gasosa é descarregada para a hotte. O metanol que fica no reator no final vai depois repartir-se entre as fases aquosa e PEA. Estes resultados dos ensaios ao nível do teor de metanol presente corroboram a ideia anteriormente defendida de que, partindo das mesmas condições, a reação a temperaturas mais elevadas dispõe de concentrações de metanol menores.

No final das etapas de esterificação, foi realizada uma etapa de neutralização, em que se utiliza glicerina bruta proveniente do processo de produção de biodiesel para remover a acidez, os contaminantes e a água. Neste processo dá-se a partição do metanol pelas duas fases e há ainda, a formação de sabões uma vez que os AGL reagem com o catalisador básico presente na glicerina bruta. Os resultados finais de cada ensaio após a respetiva neutralização encontram-se no anexo B.3. Nada se pode aferir quanto ao maior ou menor gasto de glicerina bruta utilizada, uma vez que a sua composição variou nos diversos ensaios realizados.

6.1.3. Estudo do efeito da variação da concentração de metanol na esterificação ácida

Para avaliar o efeito da relação metanol/AGL foram efetuados ensaios a 90°C com uma percentagem mássica de MSA de 1,52%. Estas condições foram adotadas tendo em conta os resultados obtidos nos ensaios anteriores.

Assim, trabalhou-se com as seguintes relações mássicas: 32% (valor implementado na produção), 38,4%, 43,2% e 48% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{AGL}}$ (correspondente a rácios molares de 2,72:1; 3,26:1; 3,67:1; 4,08:1), representando um aumento percentual de metanol em relação ao normalmente utilizado a nível industrial de 20%, 35% e 50%, respetivamente. Os ensaios foram realizados em duas etapas de reação, de uma hora, com a mesma distribuição de reagentes por etapa, 2/3 na primeira e 1/3 na segunda. As condições operatórias e os resultados dos ensaios são apresentados na tabela 6.4.

Tabela 6.4- Ensaios de esterificação com variação da quantidade de metanol.

		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Condições de operação	T (°C)	90	90	90	90
	P inicial rel. (bar)	1,3	1,3	1,3	1,3
	% m _{Metanol} /m _{AGL}	32	38,4	43,2	48
	% m _{MSA} /m _{AGL}	1,52	1,52	1,52	1,52
Resultados	Teor de água (ppm)	5920	6036	5835	4990
	IA (mgKOH/g)	9,68	8,19	6,90	6,67
	Ésteres (%)	50,7	57,9	54,4	58
	Metanol (%)	3,02	2,80	4,23	3,72
	Conversão dos AGL (%)	84,7	87,0	89,1	89,4

Através dos resultados apurados nos ensaios realizados, verifica-se a diminuição da acidez do produto esterificado à medida que o rácio molar entre o metanol e os AGL vai aumentando, observado pela conversão dos AGL na tabela 6.4.

Evidentemente, o excesso de metanol na reação aumenta a velocidade de reação e afeta o equilíbrio deslocando-o no sentido direto, da formação de produtos, diminuindo o respetivo teor de AGL. Deste modo, a nível industrial, o metanol é sempre utilizado em quantidades superiores à quantidade estequiometricamente necessária, 1:1, para garantir que a reação ocorra da forma mais extensa possível, mesmo que implique um custo adicional de metanol.

Assim, após duas etapas de reação a uma temperatura de 90°C no reator, foi possível diminuir o índice de acidez da matéria-prima para valores inferiores a 10 mg_{KOH}/g_{amostra} (valor de referência da produção), sendo depois apenas preciso uma etapa de neutralização, antes do produto esterificado ficar nas condições de ser incorporado na transesterificação (Anexo B.3).

Em relação ao teor de água contido no produto esterificado de cada ensaio, não se podem retirar conclusões significativas, uma vez que apresenta valores muito próximos entre os ensaios e como já foi referido, estes resultados dependem sobretudo da etapa de decantação.

A nível do teor de metanol no produto, não se verifica uma tendência clara nos resultados. É verdade que o metanol se divide sempre pelas duas fases, apesar da sua maior incidência na fase aquosa. No entanto, seria de esperar uma maior concentração do metanol, quando a sua disponibilidade no meio também fosse maior.

De forma a analisar com mais pormenor o efeito da quantidade de metanol no índice de acidez construiu-se o gráfico da figura 6.2, que relaciona o seu valor com os rácios molares utilizados em cada ensaio.

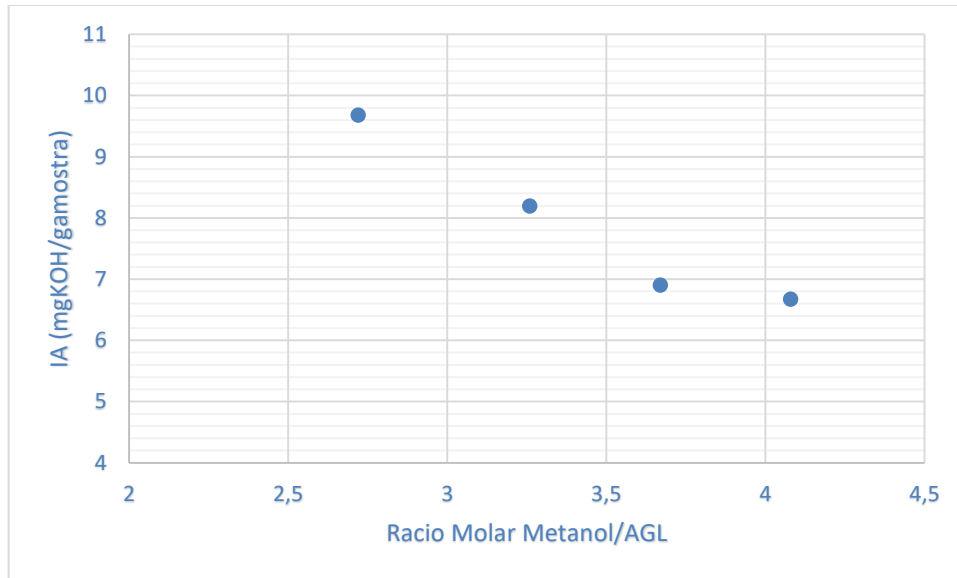


Figura 6.2- Influência do rácio molar Metanol/AGL no Índice de Acidez a 90°C e com 1,52% mMSA/mAGL.

Através do gráfico da figura 6.2, verifica-se que a partir de rácios molares de aproximadamente 3,67:1, deixa de fazer sentido nestas condições de temperatura e pressão, continuar a aumentar o metanol para fazer a reação deslocar-se no sentido de formação dos ésteres. No último ponto do gráfico, para uma razão molar de 4,08:1, continua a verificar-se uma diminuição do IA, todavia, de forma muito mais ligeira e com tendência a ficar constante, indicando que possivelmente, como se aumenta a velocidade, a reação para aquelas condições começa a aproximar-se do equilíbrio no tempo de reação estipulado. Desta forma, a nível económico já não compensa utilizar-se esta razão molar, porque o gasto de reagente é elevado.

6.1.4. Estudo do efeito da variação da concentração de catalisador (MSA) na esterificação ácida

De forma a estudar a influência do catalisador na reação de esterificação, foram realizados ensaios em que se fez variar a sua concentração, nomeadamente, 1,67%, 1,82% e 1,98% m_{MSA}/m_{AGL} nas mesmas condições de pressão e temperatura que os ensaios em que se fez variar o metanol. Em relação à concentração de metanol, foi usado um valor de 32% $m_{Metanol}/m_{AGL}$ (rácio molar de 2,72:1) correspondente ao valor implementado na produção.

Na tabela 6.5, estão representadas as condições de trabalho e os resultados dos respetivos ensaios, realizados em duas etapas reacionais, de uma hora, utilizando a mesma divisão dos reagentes pelas etapas.

Tabela 6.5- Ensaios de esterificação com variação da quantidade de catalisador.

		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3	Ensaio 4
Condições de operação	T (°C)	90	90	90	90
	P inicial rel. (bar)	1,3	1,3	1,3	1,3
	% $m_{Metanol}/m_{AGL}$	32	32	32	32
	% m_{MSA}/m_{AGL}	1,52	1,67	1,82	1,98
Resultados	Teor de água (ppm)	5920	5312	5278	5415
	IA (mgKOH/g)	9,68	9,27	8,95	8,60
	Ésteres (%)	50,7	53,2	56,3	56,8
	Metanol (%)	3,02	2,96	2,81	2,69
	Conversão dos AGL (%)	84,7	85,3	85,8	86,4

O que se verifica na tabela 6.5 em relação à influência do catalisador na reação, é que aumentando a concentração do mesmo, o índice de acidez tende a diminuir, ainda que de forma menos significativa que o verificado nos ensaios com variação da concentração de metanol nas gamas de concentrações estudadas.

O catalisador tem como função acelerar a velocidade de reação, diminuindo a energia de ativação, e desta forma, para um mesmo tempo de reação do ensaio, é

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

promovida a formação dos produtos no sentido direto e conseqüentemente a acidez diminui.

No teor de água os resultados são, mais uma vez, inconclusivos. Como já referido anteriormente, os resultados determinados deste parâmetro estão dependentes da eficiência da decantação.

A nível da percentagem de metanol, esta vai diminuindo com o aumento da concentração de catalisador, porque com o aumento da velocidade de reação, este vai sendo consumido ficando depois menor quantidade retida no produto esterificado.

De forma a analisar de forma mais sucinta a variação do índice de acidez com a quantidade de catalisador na reação, construiu-se o gráfico da figura 6.3.

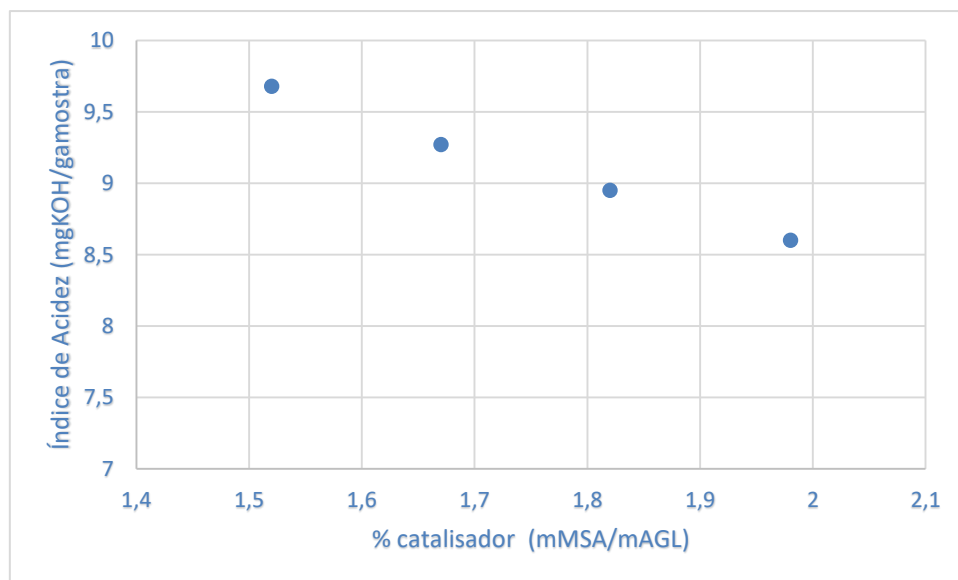


Figura 6.3- Influência da quantidade de catalisador no índice de acidez a 90°C e com rácio molar de metanol/AGL de 2,72:1.

Na análise da figura 6.3, é possível observar o efeito do catalisador na reação, ainda que a diminuição do índice de acidez não se verifique tão acentuada como nos ensaios com variação da percentagem de metanol. Conforme já referido anteriormente, na literatura encontram-se dados de utilização de percentagens de catalisador até 10% (m_{MSA}/m_{AGL}), sendo que a partir desses valores a velocidade de reação deixa de ser afetada pelo contínuo aumento da quantidade de catalisador.

Contudo, no processo de esterificação em que o catalisador utilizado é o MSA, não faria grande sentido a utilização de quantidades mais elevadas do que, eventualmente, o ácido sulfúrico, devido ao avultado custo do MSA. Mesmo para esta gama de trabalho,

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

o aumento até cerca de 2% (m_{MSA}/m_{AGL}), não traz algo de significativo à reação e ao processo industrial que compense o acréscimo do custo do catalisador. Em contrapartida, é preferível um gasto mais elevado de glicerina bruta na etapa de neutralização, mesmo considerando as perdas de eficiência que isso acarreta ao processo, uma vez que nesta etapa se convertem os AGL em sabão. (Anexo B.3)

Em compensação, o MSA é um catalisador que permite trabalhar com rácios molares de metanol/AGL mais baixos que os demais utilizados, nomeadamente o ácido sulfúrico. Tal facto é comprovado pela experiência industrial na utilização de diversos catalisadores pela Bioportdiesel.

Deste modo, quando na produção se trabalha com este catalisador, é preferível aumentar a concentração de metanol, a aumentar a concentração do catalisador.

6.1.5. Ensaios de esterificação ácida numa única etapa de reação

Os ensaios realizados anteriormente, quer ao nível da influência da temperatura na reação de esterificação, como também da quantidade de metanol e de catalisador utilizados, tiveram em vista a determinação de condições operacionais que permitissem obter índices de acidez inferiores a $10 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$.

A vantagem da separação do processo de reação de esterificação em duas etapas, tal como acontece na transesterificação, é deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, uma vez que entre as etapas é retirada água, aumentando assim a extensão da reação no sentido direto, segundo Le Chatelier. Assim, o produto esterificado final irá possuir um teor de AGL menor do que se a reação fosse realizada em uma única etapa, para a mesma quantidade de reagentes.

Contudo, a realização dos ensaios a seguir tem como grande vantagem evitar o longo processo de reação em duas etapas, poupando-se tempo e energia necessária para manter o reator à temperatura de operação e conseqüentemente aumenta a produtividade da respetiva unidade de esterificação ácida.

Como condições operacionais, nestes ensaios foi mantida a temperatura de 90°C , a uma pressão inicial relativa de 1,3 bar, e a nível da quantidade de reagentes utilizada, teve-se em conta os ensaios anteriormente efetuados, ficando definido como condição de reação, uma percentagem de metanol de 43,2% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{AGL}}$ (rácio molar de 3,67:1) e relativamente à quantidade de catalisador, foram realizados ensaios com 1,67% e 1,98% $m_{\text{MSA}}/m_{\text{AGL}}$, respetivamente.

Na tabela 6.6, estão representadas as condições de trabalho e os resultados dos respetivos ensaios, realizados em apenas uma etapa reacional, com a duração de uma hora.

Tabela 6.6- Ensaios de esterificação numa única etapa reacional.

		Ensaio 1	Ensaio 2
Condições de operação	T (°C)	90	90
	P inicial rel. (bar)	1,3	1,3
	% m _{Metanol} /m _{AGL}	43,2	43,2
	% m _{MSA} /m _{AGL}	1,67	1,98
Resultados	Teor de água (ppm)	9861	9302
	IA (mgKOH/g)	10,3	8,94
	Ésteres (%)	50,3	52,3
	Metanol (%)	4,48	4,00
	Conversão dos AGL (%)	83,7	85,8

Analisando os resultados da tabela 6.6, verifica-se que após uma etapa reacional e utilizando os excessos de reagentes referidos, o índice de acidez diminuiu consideravelmente, para valores de 10,3 mg_{KOH}/g_{amostra} e 8,94 mg_{KOH}/g_{amostra}, respetivamente.

A nível da produção na Biopordiesel, como já referido, é estabelecido um limite máximo para o índice de acidez no final da etapa de esterificação de 10 mg_{KOH}/g_{amostra}. Atingido esse valor o produto esterificado é neutralizado para remoção da restante acidez. Assim, em ambos os ensaios se cumpriu o propósito da realização da esterificação em apenas uma etapa de reação, considerando que o ensaio 2 se encontra no respetivo valor limite.

Como já referido anteriormente, a não realização da etapa de decantação intermédia, removendo a água, implicou um teor mais elevado da mesma, em relação aos ensaios analisados anteriormente. Como consequência, a reação não será tão extensa no sentido direto, e os AGL não vão diminuir da mesma maneira comparativamente aos ensaios em duas etapas.

Em relação à quantidade de metanol presente no produto esterificado final de cada amostra, verifica-se que no ensaio com maior quantidade de catalisador, a reação se

deu em maior extensão e desta forma, o metanol dissolvido é menor significando que reagiu mais na reação com os AGL, levando a uma conseqüente maior diminuição da acidez.

Por outro lado, a nível industrial não será economicamente interessante utilizar uma concentração de catalisador de 1,98% m_{MSA}/m_{AGL} , uma vez que a diferença nos parâmetros finais da reação é pouco significativa, face ao ensaio em que se utilizou 1,67% m_{MSA}/m_{AGL} de catalisador. Como já referido anteriormente, na análise referente à variação da concentração de catalisador, uma vez que este possui um elevado preço, é preferível um maior gasto de glicerina bruta na etapa posterior de neutralização ainda que existam perdas de eficiência, porque na verdade se está a converter matéria-prima da reação em sabões. Esta opção é sempre mais vantajosa, até porque posteriormente os sabões voltam a ser convertidos em AGL e regressam ao processo.

6.1.6. Ensaios de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo

Na análise dos ensaios de esterificação em que se fez variar a temperatura, os resultados mostraram que a reação ocorria de forma favorável com o respetivo aumento de temperatura, até sensivelmente aos 90°C, valor a partir do qual se concluiu que o gasto de energia e o desgaste do equipamento é uma grande limitação face ao incremento na conversão dos AGL.

Contudo, como referido na pesquisa bibliográfica, recentemente a operação em condições supercríticas têm sido alvo de estudos, porque estas condições permitem a realização das reações de esterificação e de transesterificação com velocidades de reação elevadas, permitindo em cerca de dez minutos conversões elevadas quer dos AGL quer dos triglicéridos. [8]

Embora por limitações do equipamento de trabalho utilizado não se tenham realizado ensaios a condições supercríticas de temperatura e pressão, a verdade é que as condições subcríticas em que se trabalhou, nomeadamente 150°C e 13 bar, já permitem uma mistura íntima do metanol com a matéria-prima, porque a sua solubilidade na mistura aumenta com a diminuição das pontes de hidrogénio a altas temperaturas. [8]

Estas condições ensaiadas permitem a realização da reação de esterificação ácida e da reação de transesterificação em meio ácido em simultâneo, uma vez que promovem um contacto bom entre as fases e um aumento das velocidades de reação

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

devido ao aumento de temperatura. Assim conseguem-se obter boas conversões em ésteres, por parte dos AGL e também por parte dos triglicerídeos presentes na matéria-prima, em tempos de reação interessantes do ponto de vista industrial. Portanto, existe uma vantagem notória ao nível da otimização geral de todo o processo de produção de biodiesel, poupando-se uma quantidade avultada de energia, ao condensar dois processos em apenas um, e aumenta-se a produtividade.

Nos ensaios realizados, fez-se variar a concentração de metanol utilizada mantendo a temperatura, a pressão e a concentração de catalisador constantes. Para a determinação das quantidades necessárias de reagentes a utilizar nos ensaios foi considerado um IA de 41,5 mg_{KOH}/g_{amostra} da matéria-prima, estimando então que esta é constituída por 20,8% de AGL e 79,2% de triglicerídeos.

A quantidade estequiometricamente necessária de metanol para as reações é de 11% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{matéria-prima}}$ (Anexo B.4). No entanto, nestes ensaios foi definido utilizar-se um excesso do reagente, nomeadamente, 21,6%, 25,5% e 29,2% ($m_{\text{Metanol}}/m_{\text{Matéria-prima}}$) e relativamente ao catalisador foi definido no dobro em relação à quantidade normalmente utilizada em produção na esterificação ácida, ou seja, 3,04 % $m_{\text{MSA}}/m_{\text{AGL}}$ (0,63% $m_{\text{MSA}}/m_{\text{Matéria-Prima}}$). (Anexo B.4)

Na tabela 6.7 encontram-se os resultados obtidos para os diversos ensaios realizados no reator. O tempo de reação continuou a ser fixado em uma hora, para garantir que esta variável era também constante face aos ensaios anteriormente realizados.

Através da análise dos resultados da tabela 6.7 é possível perceber a realização em simultâneo das reações de esterificação e transesterificação com catálise ácida, com os triglicerídeos e os AGL a serem convertidos em ésteres nas duas reações. As condições de temperatura e a pressão elevada, como referido anteriormente, favoreceram uma mistura entre os componentes da mistura, e aumentam as velocidades de reação.

Todavia, os resultados não foram de encontro às expectativas. Seria de esperar que na reação de esterificação ácida se obtivesse uma maior extensão de reação do que a observada, uma vez que nas condições de temperatura estudadas anteriormente, esta reação é mais rápida que a reação de transesterificação com catálise ácida. No entanto, à medida que se foi aumentando o excesso de metanol, as conversões dos AGL foram sempre inferiores ao observado nos ensaios anteriores.

Tabela 6.7- Ensaios de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo com variação da concentração de metanol.

		Ensaio 1	Ensaio 2	Ensaio 3
Condições de operação	T (°C)	150	150	150
	P inicial rel. (bar)	13	13	13
	% m _{Metanol} /m _{MP}	21,6	25,5	29,2
	% m _{MSA} /m _{MP}	0,63	0,63	0,63
Resultados	Teor de água (ppm)	3680	3512	3624
	IA (mgKOH/g)	9,70	8,77	7,27
	Ésteres (%)	88 (93*)	88 (95*)	88 (97*)
	Metanol (%)	5,42	7,10	9,51
	Conversão dos AGL (%)	76,5	78,8	82,4
	Conversão dos Triglicerídeos (%)	95,9	97,4	99,6

*valor em base sem metanol

Em relação à reação de transesterificação com catálise ácida, verifica-se uma boa conversão dos triglicerídeos em ésteres com uma elevada extensão de reação. Considerando que nestes ensaios o teor de ésteres determinado por FTIR já se aproxima do valor real, as conversões dos triglicerídeos a ésteres podem ser calculadas por balanço. (Anexo B.4)

Como forma de justificar os resultados da reação de esterificação ácida poderão estar a coexistir diferentes efeitos que limitam o equilíbrio da reação. Assim, como referido, a matéria-prima contém apenas uma percentagem de 20,8% de AGL, sendo o restante maioritariamente triglicerídeos, mesmo considerando a existência de outros compostos. Deste modo, a concentração de triglicerídeos é muito superior à de AGL pelo que a velocidade de reação dos triglicerídeos é favorecida relativamente à esterificação dos AGL.

Além disso, a altas temperaturas, a reação de transesterificação pode ser mais favorecida em relação à de esterificação, por apresentar energias de ativação muito superiores. Assim, o facto da reação de transesterificação ser mais lenta com catálise ácida, não se irá fazer notar com tanta intensidade, e as reações vão competir entre elas. Por conseguinte, a reação de transesterificação sai favorecida. ^{[20] [21]}

Analisando mais detalhadamente os resultados, verifica-se que com o aumento da concentração de metanol, e em base sem metanol, que faz todo o sentido, o aumento da percentagem de metanol melhorou a conversão de AGL a ésteres, a conversão dos triglicerídeos e a percentagem final de ésteres.

O teor de metanol dissolvido na mistura vai sendo cada vez maior, à medida que aumenta a sua concentração inicial, porque ainda que passe muito metanol para a fase gasosa, também se encontra em grande quantidade na fase de biodiesel e de glicerol.

O teor de água é baixo e mantêm-se praticamente constante nos ensaios, indicando que por fruto da elevada temperatura de trabalho, grande parte desta passou para a fase gasosa. A restante irá fundamentalmente para a fase de glicerol e a quantidade retida no biodiesel dependerá da eficiência da separação das fases.

6.2. Estudo da dessulfuração de matéria-prima com elevado teor de enxofre

O objetivo deste estudo é a remoção/redução do enxofre em oleínas ou oleínas esterificadas para níveis que permitam a sua incorporação no processo de produção do biodiesel.

Não foi possível a quantificação do enxofre pelo que a análise dos resultados só pode ser feita de forma comparativa entre ensaios.

6.2.1. Ensaios com diferentes concentrações de H₂O₂

Utilizando produto de esterificação ácida proveniente de oleínas com elevado teor de enxofre na sua composição, foram realizados ensaios no reator de cavitação, no qual se estudou a influência da concentração de peróxido de hidrogénio na oxidação dos compostos de enxofre presentes.

A matéria-prima utilizada nestes ensaios de dessulfuração possui um teor de enxofre de cerca 250 mg/Kg, análise efetuada por laboratório externo. Contudo, após esterificação ácida desta matéria-prima, o teor em enxofre é bastante inferior a esse valor, devido aos compostos polares de enxofre na forma inorgânica, nomeadamente sulfatos, que são removidos juntamente com a água e os restantes contaminantes polares durante o processo de esterificação.

Na tabela 6.8, encontram-se representadas as condições de operação dos ensaios realizados a diferentes concentrações iniciais de peróxido de hidrogénio, nomeadamente 0,025 m/m e 0,038 m/m (Anexo C.1). O peróxido de hidrogénio usado apresentava-se como soluções a 30% e 50% (p/v).

Tabela 6.8- Ensaios de dessulfuração variando a concentração do peróxido de hidrogénio.

		Ensaio 1	Ensaio 2
Condições de operação do reator	T (°C)	80	80
	P inicial rel. (bar)	2	2
	t residência (min)	1	1
	Velocidade rotor (rpm)	15600	15600
Concentração H₂O₂ (g_{H₂O₂}/g_{Mistura})		0,025	0,038

No reator de cavitação, a velocidade elevada do rotor (trabalhou à velocidade máxima permitida), bem como um tempo de residência adequado, induziu uma mistura íntima entre os reagentes, facilitando a oxidação dos compostos de enxofre presentes no produto esterificado. A decantação da fase aquosa encontra-se representada na figura 6.4.



Figura 6.12- Fase orgânica e fase aquosa provenientes da dessulfuração.

A fase aquosa que foi separada é constituída por água, peróxido de hidrogénio que não reagiu na dessulfuração, parte dos produtos resultantes da oxidação do enxofre,

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

bem como algum produto esterificado emulsionado, levando à formação daquela fase amarelada e com espuma, representada na figura 6.4.

A seguir à etapa de oxidação do enxofre e separação da fase aquosa rica em H_2O_2 procedeu-se a uma etapa de neutralização e extração dos produtos de enxofre oxidados. Esta etapa consistiu em colocar glicerina bruta em contacto com a fase orgânica procedendo de seguida à decantação para separação das fases. A glicerina bruta como contém metilato de sódio, neutraliza a acidez existente na fase orgânica e devido à sua polaridade deverá extrair os compostos de enxofre oxidados que terão mais afinidade para esta fase.

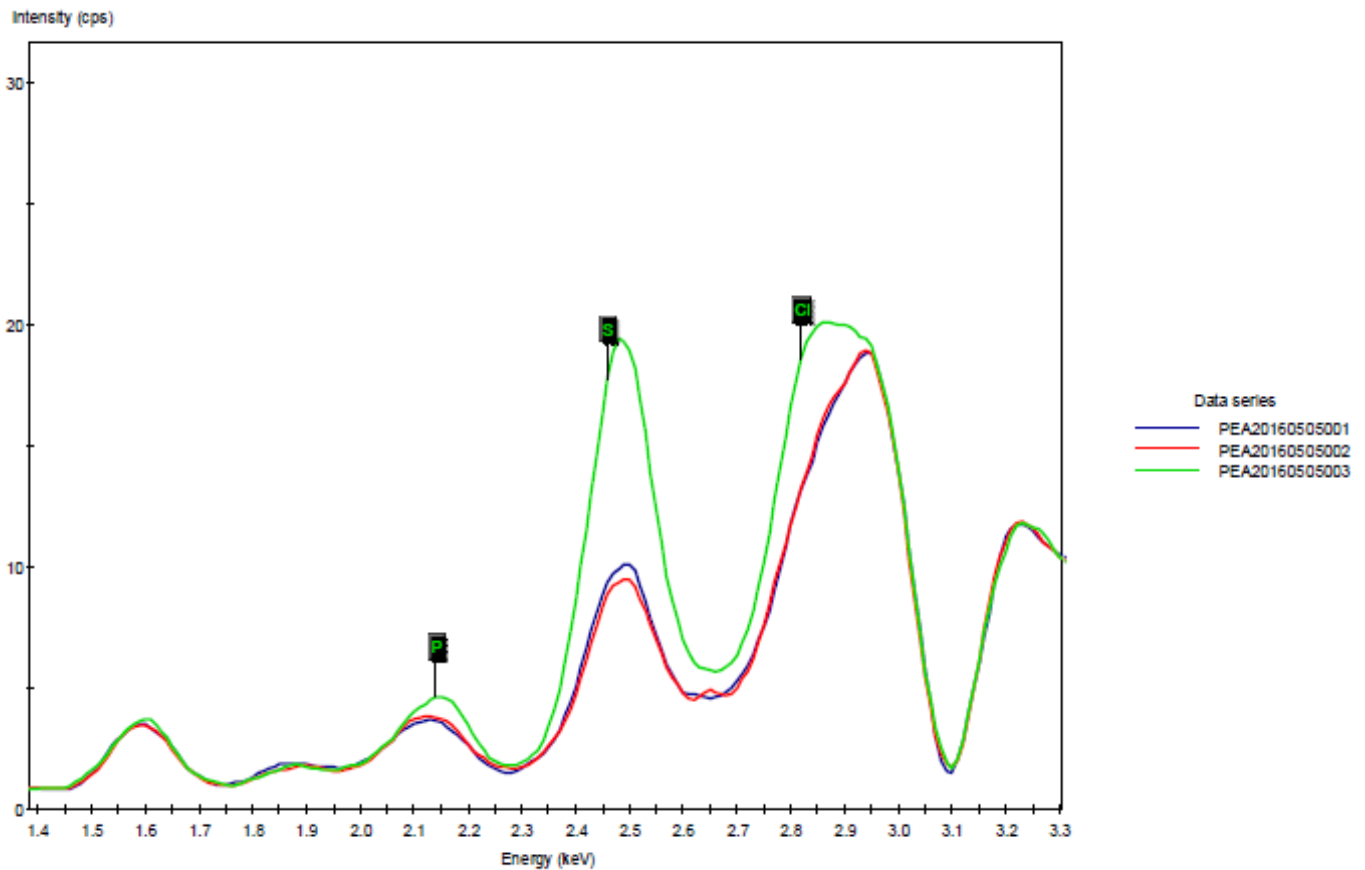
O produto foi então analisado recorrendo ao método da fluorescência de raio x, para determinação qualitativa do enxofre contido nas amostras. (Anexo A)

Na presente dissertação foi apenas realizada uma análise qualitativa do enxofre, devido a problemas de calibração registados pelo aparelho, que impediram uma análise quantitativa. Ainda assim, é possível identificar os picos correspondentes ao enxofre e tirar conclusões com base na área dos picos do enxofre nos espetros.

Na figura 6.5 está representado o espectro retirado da análise dos ensaios a diferentes concentrações de peróxido de hidrogénio. Os espetros que correspondem à cor azul e vermelha dizem respeito aos ensaios em que se usaram concentrações de 0,025 m/m e 0,038 m/m, respetivamente, enquanto o espectro com a cor verde diz respeito a uma amostra inicial de produto esterificado, contendo uma concentração elevada de enxofre, como termo comparativo.

É possível através da análise do espectro, fazer uma avaliação qualitativa da resposta dada no tratamento aplicado com o peróxido. Na figura 6.5, consegue-se identificar que na zona correspondente ao pico do enxofre (S), este realmente sofreu uma diminuição acentuada nas áreas dos picos nos dois ensaios em que foi usado H_2O_2 , quando comparado com o ensaio em que não se efetuou o tratamento.

No que diz respeito à variação da concentração nos dois ensaios, é possível observar que no ensaio em que se usou uma concentração de peróxido de hidrogénio mais elevada, a diminuição da área do pico é ligeiramente maior. Existindo no reator de cavitação, uma mistura reacional íntima entre os componentes, devido ao fenómeno da cavitação, quando a concentração do peróxido de hidrogénio é maior, existe no sistema reacional um maior número de partículas para reagir com os compostos de enxofre, aumentando a probabilidade destas reagirem, e conseqüentemente, aumentando a velocidade de reação.



Legenda da figura 6.5:

Linha azul – Ensaio com uma concentração de 0,025 g/L;

Linha vermelha – Ensaio com uma concentração de 0,038 g/L;

Linha verde – PEA sem tratamento;

Figura 6.21- Representação do espectro da análise por fluorescência de raios x, de amostras com diferentes concentrações de H₂O₂.

Por outro lado, quanto maior a concentração de H₂O₂ maior será também a probabilidade de ocorrerem em maior extensão reações paralelas de oxidação das cadeias poli-insaturadas de ácidos gordos. Assim, não existiu uma diferença significativa que justificasse a utilização do H₂O₂ com uma concentração mais elevada. A extração dos compostos oxidados de enxofre pela glicerina bruta foi igualmente eficiente nos dois ensaios, do ponto de vista global do tratamento.

Sendo este um agente oxidante muito forte, é necessário existirem cuidados no seu manuseamento e utilização em todas as etapas do processo, pelo que a questão da concentração do peróxido de hidrogénio, assume contornos ao nível da segurança, uma

vez que a nível económico a diferença é pouco significativa. Tendo em conta o exposto, é preferível a utilização de concentrações mais baixas.

6.2.2. Ensaios a diferentes pressões de trabalho

Uma outra variável estudada nos ensaios de dessulfuração, foi a pressão. A pressão no reator é, a par com a velocidade de rotação a que o produto esterificado circula, uma variável manipulada durante todos os ensaios porque vai afetar a forma como a mistura dos reagentes com a matéria-prima é efetuada. Uma boa mistura reacional é importante para promover o contacto das moléculas do peróxido de hidrogénio com os compostos de enxofre.

As pressões de trabalho utilizadas nestes ensaios foram de 2, 2,5 e 3 bar, utilizando excesso de oxidante, com uma concentração de 0,046 m/m. Após a realização de cada ensaio no reator de cavitação, foi efetuada a neutralização/extração com glicerina bruta.

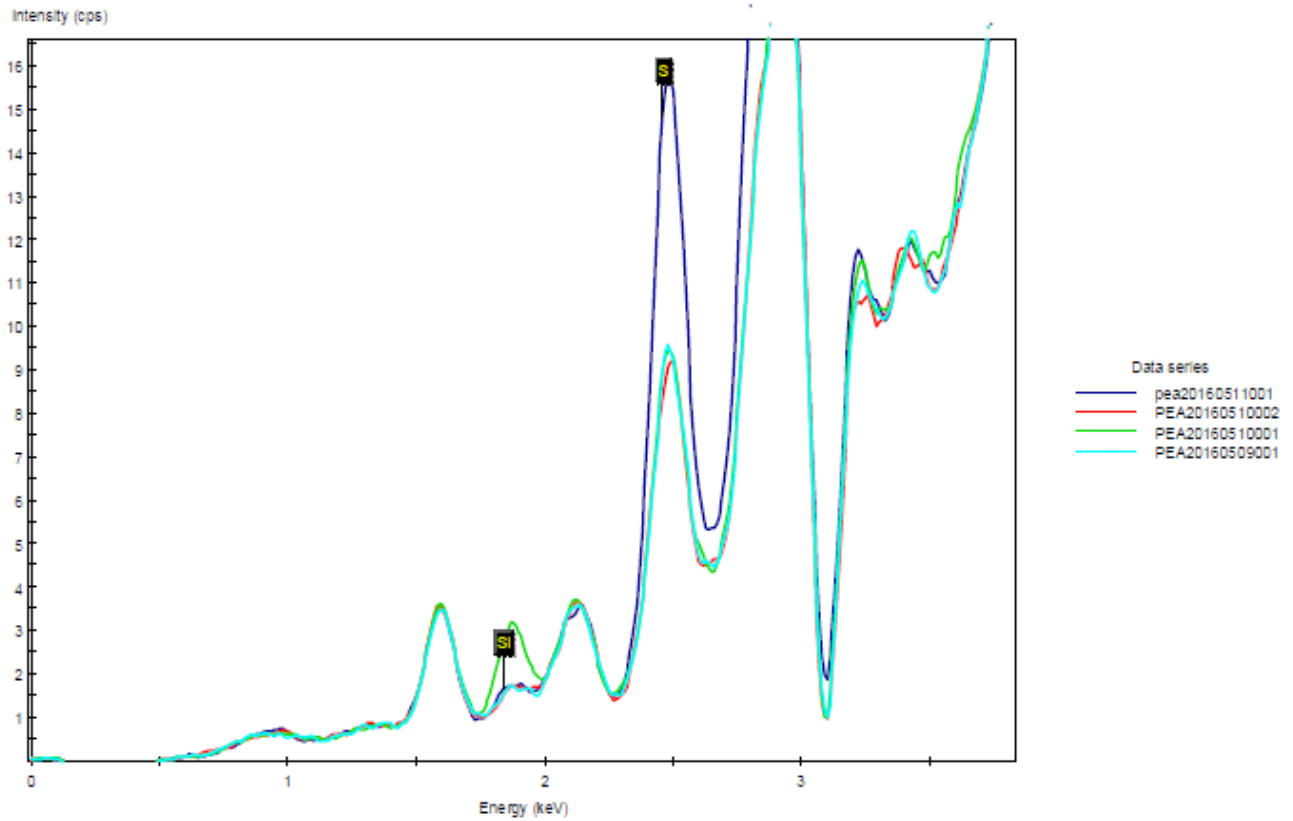
Posteriormente, foi então realizada a análise qualitativa do enxofre, nas amostras tratadas a diferentes pressões de trabalho. Na figura 6.6 estão representados os espectros das amostras nos quais a linha azul claro, verde e vermelha representam o ensaio a 2, 2,5 e 3 bar respetivamente. Por comparação encontra-se a linha azul-escuro representativo da matéria-prima sem o tratamento.

Na análise dos espectros observa-se que não se registaram diferenças significativas entre os ensaios a diferentes pressões de trabalho, no que diz respeito à análise qualitativa do enxofre. Comparativamente com a amostra contendo a composição total do contaminante, verifica-se que a dessulfuração parcial foi conseguida, com diminuição considerável da área dos picos referentes ao enxofre nas amostras tratadas às diferentes pressões de trabalho. O reator de cavitação permite uma mistura íntima entre os componentes, e, aplicando-se uma pressão suficiente de trabalho, uma velocidade elevada, uma quantidade de oxidante em excesso e um tempo suficiente para os componentes reagirem entre si, a taxa de oxidação manter-se-á constante.

Spectrum scan :Spectrum Report

ROI table (cps)

ROI name	Range (keV)	pea20160511001	PEA20160510002	PEA20160510001	PEA20160509001
----------	-------------	----------------	----------------	----------------	----------------



Legenda da figura 6.6:

Linha verde – Ensaio com uma pressão de 2,5 bar;

Linha azul-clara – Ensaio com uma pressão de 2 bar;

Linha vermelha – Ensaio com uma pressão de 3 bar;

Linha azul-escura – PEA sem tratamento;

Figura 6.30- Representação do espectro de fluorescência de raios x das amostras contendo enxofre a diferentes pressões de trabalho.

Pelo contrário, verifica-se que no ensaio com uma pressão de trabalho de 3 bar, existiram dificuldades na decantação do peróxido de hidrogénio que não reagiu. Na figura 6.7, encontra-se representado a etapa de decantação, após a reação no reator de cavitação.



Figura 6.39 - Etapa de decantação, após a reação a 3 bar no reator de cavitação.

A trabalhar a esta pressão mais elevada, as emulsões aumentaram de forma drástica ao contrário do que sucedera nos ensaios anteriores e o produto final ficou emulsionado, dividindo-se em três fases conforme se pode observar na figura 6.7. Desta forma, foi necessário um tempo de decantação maior a esta pressão de trabalho.

Assim, além dos problemas de segurança de trabalhar com um produto de risco como o peróxido de hidrogénio a pressões mais elevadas, ainda se tornou difícil a etapa de decantação, não se revelando vantajoso o trabalho nestas condições.

6.2.3. Influência da esterificação ácida na dessulfuração

Foi também estudada a forma como a esterificação ácida das oleínas influencia o processo de dessulfuração. Assim, realizaram-se dois tipos de ensaios, nos quais se alterou a disposição cronológica do tratamento. No primeiro ensaio, realizou-se uma esterificação ácida na matéria-prima, seguida da dessulfuração com o peróxido de hidrogénio. No segundo ensaio, foi aplicado no início o tratamento de dessulfuração e posteriormente é que foi realizada a esterificação ácida. A dessulfuração em ambos os ensaios foi realizada a uma pressão de 2 bar e uma concentração de $0,046 \text{ g}_{\text{H}_2\text{O}_2}/\text{g}_{\text{mistura}}$.

No final da etapa da reação de esterificação ácida foi determinado o índice de acidez em ambos os ensaios. Posteriormente, foi utilizada glicerina bruta para a neutralização da restante acidez e para extração dos compostos oxidados de enxofre.

Os resultados relativos ao índice de acidez em ambos os ensaios, encontram-se na tabela 6.9. No anexo C.2, são apresentadas as quantidades de reagentes utilizadas, bem como as condições de realização da reação de esterificação em ambos os ensaios. O IA inicial da matéria-prima é de 43,9 mg_{KOH}/g_{amostra}.

Tabela 6.9- Valores finais do IA após a reação de esterificação em cada ensaio

	Esterif/Dessulf	Dessulf/Esterif
IA (mg_{KOH}/g_{amostra})	10,6	11,8

Retira-se pela análise da tabela 6.9, que a esterificação é melhor conseguida no primeiro ensaio, quando é realizada logo na fase inicial. Possivelmente, ao ser realizada a esterificação ácida após a etapa de dessulfuração, como houve oxidação de cadeias de carbono com formação de ácidos e de outros compostos o índice de acidez no início da etapa de esterificação poderia ser maior do que 43,9 mg_{KOH}/g_{amostra}. No ensaio em que se faz primeiro a reação de esterificação também poderá haver formação de ácidos durante a fase de oxidação, mas que não são contabilizados no IA que foi determinado antes desta etapa de dessulfuração. Esta acidez formada é neutralizada na passagem da glicerina.

Assim, o índice de acidez do segundo ensaio em comparação com o primeiro é mais elevado ao fim do mesmo número de etapas, levando a um maior gasto de reagentes e perda de eficiência no processo de esterificação, pois uma percentagem menor de AGL são transformados em ésteres.

Consequentemente, com um pH mais ácido, na etapa de neutralização é requerida uma maior quantidade de glicerina bruta para converter os AGL em sabões.

No que diz respeito à análise qualitativa do enxofre, na figura 6.8, encontra-se representado o espectro obtido pelo aparelho de fluorescência de raios x, no qual a linha verde representa o ensaio da esterificação/dessulfuração, a vermelha o ensaio da dessulfuração/esterificação e como termo de comparação encontra-se a linha azul, representando a matéria-prima sem nenhum tratamento aplicado.

Spectrum scan :Spectrum Report

ROI table (cps)

ROI name	Range (keV)	olein20160210001	pea20160511002	pea20160511001
----------	-------------	------------------	----------------	----------------

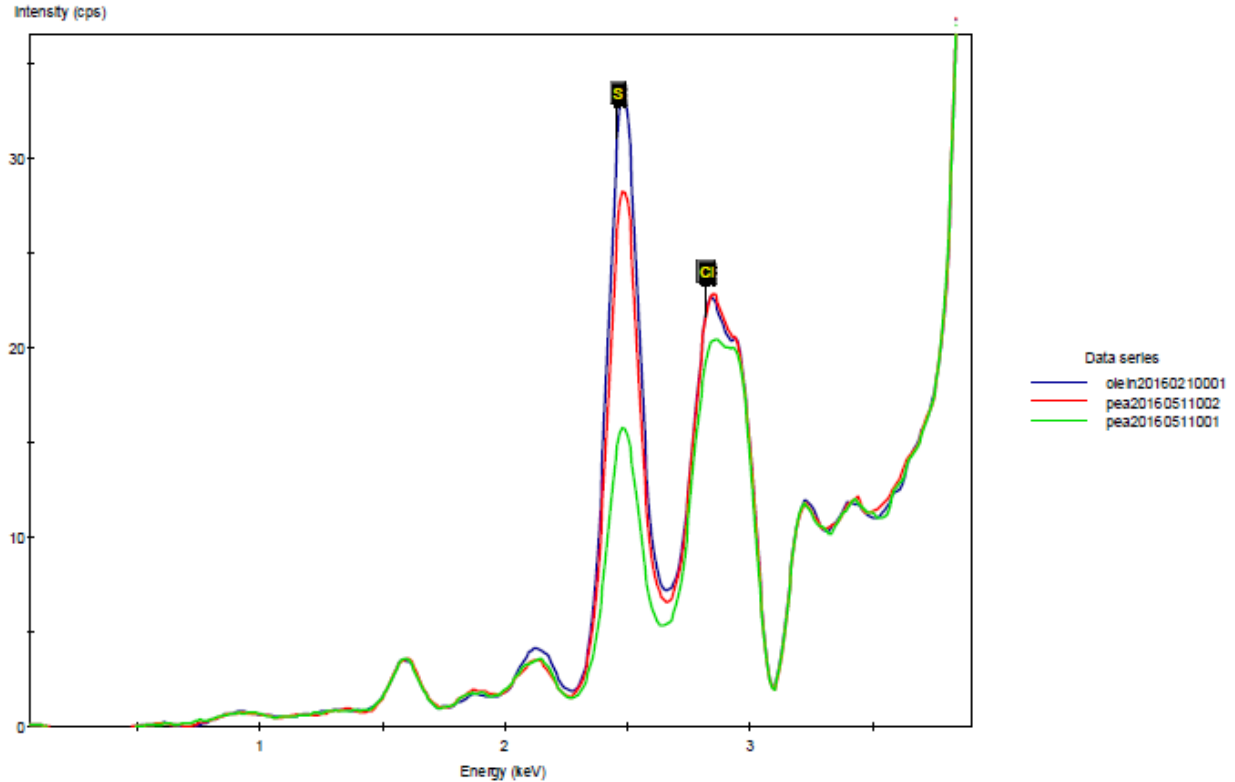


Figura 6.47- Representação do espectro de fluorescência de raios x das amostras contendo enxofre com esterificação ácida antes e depois da dessulfuração.

Legenda da figura 6.8:

Linha verde – Ensaio com Esterificação/Dessulfuração;

Linha vermelha – Ensaio com Dessulfuração/Esterificação;

Linha azul – Oleínas sem tratamento;

Observa-se pelas linhas espectrais, que o ensaio em que inicialmente se aplica a esterificação ácida para reduzir o índice de acidez até valores desejados, e de seguida se aplica o peróxido de hidrogénio para oxidar os compostos de enxofre, é o que obtém os melhores resultados.

Na etapa de esterificação ácida formam-se como produto de reação, ésteres e água, sendo esta removida maioritariamente na etapa de decantação, juntamente com outros contaminantes, incluindo compostos de enxofre inorgânicos, polares que possam existir. Assim, o produto a ser tratado com o oxidante posteriormente, chegará em condições

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

menos contaminadas, diminuindo a probabilidade de ocorrerem reações paralelas que consumiriam o peróxido de hidrogénio.

7. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

A presente dissertação teve o propósito de estudar dois pré-tratamentos realizados na matéria-prima para a produção de biodiesel, nomeadamente, a dessulfuração oxidativa para redução dos compostos de enxofre presentes e a esterificação ácida dos AGL presentes, reduzindo a acidez. A matéria-prima utilizada foi proveniente de subprodutos da desgomagem do óleo, denominada, oleínas.

Foram analisadas as reações químicas envolvidas, constituindo o ponto de partida para o desenvolvimento de diversos ensaios na empresa, para identificar e propor soluções a implementar na produção à escala industrial da empresa.

No estudo relativo à reação de esterificação ácida dos AGL das oleínas, foram feitos ensaios em duas etapas, dividindo o reagente, metanol e o catalisador MSA em 2/3 numa primeira etapa de reação e a restante quantidade numa segunda etapa de reação. Concluiu-se que com o aumento de temperatura, há uma diminuição dos AGL. A constante de equilíbrio e a velocidade de reação aumentam com o aumento de temperatura, uma vez que a reação é endotérmica e assim, a reação no sentido direto é favorecida em relação ao sentido inverso, levando ao aumento da extensão da reação e conseqüente formação dos ésteres.

Dentro da gama de trabalho em que os ensaios foram realizados, nomeadamente, de 70° C a 100° C e para uma determinada relação entre volume da mistura reagente e volume do reator, concluiu-se que a partir dos 90°C o aumento de temperatura deixa de trazer resultados significativos para a reação. Este comportamento poderá ser observado a partir de uma temperatura diferente de 90°C, para uma relação diferente entre o volume de mistura reagente/volume do reator. Todavia, no processo industrial da empresa, o metanol que passa à fase gasosa condensa no topo do reator e volta à mistura reacional.

Em relação ao estudo da influência do rácio de metanol/AGL na reação de esterificação, chegou-se à conclusão que o aumento de metanol desloca o equilíbrio para a formação dos ésteres de forma significativa, até um rácio molar de 3,67:1. A partir desse valor, o incremento na conversão dos AGL deixa de ser significativo e a nível económico deixa de ser interessante replicar.

Foi também estudada a influência da concentração de MSA como catalisador na reação. No processo industrial da Biopordiesel já foram utilizados diferentes catalisadores, nomeadamente, ácido sulfúrico, PTSA e mais recentemente o MSA pelo

que é importante analisar a sua influência na reação. Assim, concluiu-se que aumentando a concentração do catalisador, o índice de acidez diminui, ainda que de forma pouco expressiva.

Apesar de não existirem dados económicos concretos relativamente ao catalisador, o seu aumento acima de 1,52% (m_{MSA}/m_{AGL}) é algo a evitar pela empresa, porque o aumento na velocidade de reação é pequeno face ao custo do mesmo. Uma vez que esta unidade trabalha em circuito fechado, um eventual aumento de glicerina bruta para diminuir a acidez, iria ser mais económico.

Posteriormente, na realização da reação de esterificação numa única etapa a 90°C, foi possível perceber que um rácio molar de metanol/AGL de 3,67:1 e de massa MSA/massa AGL de 1,67%, foi suficiente para atingir um índice de acidez inferior ou igual a 10 mg_{KOH}/g_{amostra}, conforme é exigido pela empresa. Existe, porém, uma limitação no equilíbrio da reação, por apenas se efetuar uma etapa de purga e a reação assim, não é tão extensa no sentido de formação dos produtos, como no caso em que se faz a esterificação em duas etapas. Em relação ao catalisador, foram utilizadas duas concentrações diferentes, 1,67% e 1,98% m_{MSA}/m_{AGL} e mais uma vez se verificou que o aumento da sua quantidade na reação, não traz resultados significativos na diminuição do índice de acidez.

Nos ensaios a 150°C, em que se considerou realizar a reação de esterificação dos AGL e de transesterificação dos triglicerídeos das oleínas com catálise ácida em simultâneo, verificou-se uma elevada conversão dos triglicerídeos em ésteres, superior a 95%. Relativamente à reação de esterificação ácida, seria de esperar uma maior conversão dos AGL em ésteres, o que não se verificou. As conversões foram sempre inferiores às observadas nos ensaios anteriores.

Por fim, o tratamento para redução dos compostos de enxofre, a dessulfuração oxidativa efetuada em reator de cavitação com um tempo de residência de 1 min, revelou-se promissor pois uma concentração de peróxido de hidrogénio de 0,025 g_{H₂O₂}/g_{amostra} foi suficiente para o enxofre, nas oleínas previamente esterificadas, reduzir para menos de metade a sua concentração.

Concluiu-se que o aumento da concentração do peróxido de hidrogénio acima de 0,025 g_{H₂O₂}/g_{amostra} teve muito pouca influência na eficiência de remoção dos compostos com enxofre.

Verificou-se também que o aumento da pressão no reator de cavitação acima de 2 bar não trouxe consequências positivas na remoção dos compostos com enxofre. Além

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

disso, a uma pressão mais elevada, nomeadamente 3 bar, a cavitação no reator provocou emulsões difíceis de desfazer, necessitando de um maior tempo de decantação em relação aos restantes ensaios.

Nos ensaios em que se estudou a influência da esterificação ácida na dessulfuração, concluiu-se que realizando primeiro uma esterificação ácida na matéria-prima e só posteriormente o tratamento com o peróxido de hidrogénio, a redução do teor de enxofre era maior.

Como sugestões para trabalhos futuros com esta temática apresentada na presente dissertação, sugere-se a continuação do estudo da reação de esterificação/transesterificação com catálise ácida em simultâneo, nomeadamente, a temperaturas mais elevadas e com ensaios mais representativos. Estas condições de pressão e temperatura representam uma área de estudos com pouca expressividade na literatura, mas que possui muito interesse em ser explorada e otimizada do ponto de vista económico e industrial.

Relativamente aos ensaios de dessulfuração, sugere-se a realização de testes para ver a possível degradação dos triglicéridos, ésteres e dos AGL devido à oxidação dos compostos quando expostos ao peróxido de hidrogénio.

Referências Bibliográficas

1. Rivaldi, J.D., et al. *Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel*. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento. 2007. 37, p. 1-8.
2. Parlamento Europeu - Energias Renováveis. Available from: http://www.europarl.europa.eu/atyourservice/pt/displayFtu.html?ftuld=FTU_5.7.4.html (acedido em 14 de Março de 2016).
3. Bain & Company, I. *Biocombustíveis: do otimismo ao declínio?*. Bain & Company, Inc. 2014. 3-19.
4. ENMC. *Incorporação: Metas e Obrigações*. Available from: <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/explicador/incorporacao-metas-e-obrigacoes-2/> (acedido em 28 de Maio de 2016).
5. Flach, B. and S. Lieberz *EU Biofuels Annual 2015*. 2015. p. 2-41.
6. Knothe, G., J.V. Gerpen, and J. Krahl, *The Biodiesel Handbook*, ed. A. Press. 2005, Champaign, Illinois. p. 303.
7. Mendes, L., *Produção de biodiesel, situação atual e perspectivas futuras*. 2015: Universidade Nova de Lisboa p. 80
8. Rade, L., *Avaliação do uso de óleo de soja degomado e etanol supercrítico em processo contínuo e não catalítico para a produção de biodiesel*. 2014 Universidade Federal de Uberlândia p. 89
9. Rei, P., *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do biodiesel 2007*: Instituto Superior Técnico p. 142
10. Pelisson, L., *Produção de biodiesel por meio de fluídos pressurizados e sua caracterização utilizando HRGC 2013*: Universidade de São Paulo. p. 102.
11. Pathak, S., *Acid catalyzed transesterification*. Journal of Chemical and Pharmaceutical Research, 2015. 7: p. 1780-1786.
12. Lôbo, I.P. and S.L.C. Ferreira *Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos*. Química Nova. 2009. 32, p. 1596-1608.
13. Leão, L.S., *Estudo Empírico e Cinético da Esterificação de Ácidos Gordos*. 2009: Universidade Federal do Rio de Janeiro. p. 97.
14. Rodrigues, T.S., *Dessulfurização Oxidativa de Combustíveis Líquidos*. 2013: Engenharia de Materiais da Redemat. p. 102.
15. Repetto, M., *Lipid Peroxidation: Chemical Mechanism, Biological Implications and Analytical Determination*. Intech. 2012, p. 28.
16. Mello, M., *Dessulfurização Oxidativa em Diesel*. 2012: Universidade Federal do Rio Grande do Norte. p. 157.
17. Choi, A.E.S., et al., *Oxidation by H₂O₂ in the frame of ultrasound and mixing assisted oxidative desulfurization*. Fuel, 2016. 180: p. 127-136.
18. Buthiyappan, A., A.R.A. Aziz, and W.M.A.W. Daud, *Degradation performance and cost implication of UV-integrated advanced oxidation processes for wastewater treatments*. De Gruyter, 2015. 31: p. 263–302.
19. Ultra-Som, H.T.d. *Dessulfuração Oxidativa Ultrassonicamente Assistida*. Available from: https://www.hielscher.com/pt/oil_desulfurization_01.htm (Acedido em 6 de Junho de 2016).
20. Nasir, N.F., et al. *Methyl Esters Selectivity of Transesterification Reaction*. International Journal of Chemical Engineering. 2014, p. 13.
21. Chai, M., et al. *Esterification pretreatment of free fatty acid in biodiesel production*. University of Nebraska - Lincoln. 2014. 125, p. 106-113.

22. Copenor. Available from:
<http://www.copenor.com.br/compos.php?m=site.pagina&pag=168&idioma=br>
(acedido em 23 de Outubro de 2016)
23. BASF. Lutropur MSA. Available from: http://dewolfchem.com/wp-content/uploads/2015/06/Lutropur-MSA.TDS_.01.01.11.pdf (acedido em 23 de Outubro de 2016)
24. SuperQuímica. Available from:
<http://www.superquimica.com.br/fispq/1304347602.pdf> (acedido em 23 de Outubro de 2016)

Anexos

Anexo A

Caracterização das amostras esterificadas

Para a caracterização da matéria-prima esterificada, procedeu-se à determinação de vários parâmetros com vista a serem posteriormente discutidos, nomeadamente, o índice de acidez, o teor de sabões, o teor de água e o teor de ésteres e metanol.

- Determinação do índice de acidez

O índice de acidez refere-se à massa de hidróxido de potássio (mg), necessária para neutralizar os ácidos gordos livres que se encontram num grama de amostra.

Procedimento Experimental:

1. Adicionar num matraz cerca de 2g de amostra quando o produto a analisar provier de esterificação. Por outro lado, em amostras neutralizadas com glicerina bruta, adicionar cerca de 10g;
2. Com uma pipeta volumétrica adicionar 10 mL de mistura dissolvente;
3. Titular com uma solução de KOH (aproximadamente 1M) até se registar uma mudança de cor;
4. Registrar o volume gasto na titulação e calcular o índice de acidez.

Nota: A mistura dissolvente é uma solução pré-preparada constituída por éter dietílico, etanol (numa proporção de 50:50) e o indicador de fenolftaleína (3 mL por 1L de solução).

Após o registo da massa de amostra utilizada e do volume de KOH gasto na titulação, o cálculo é efetuado segundo a equação A.1:

$$\text{Índice de Acidez (mgKOH /g)} = \frac{M * V * [KOH]}{m} \quad (\text{equação A.1})$$

No qual:

M – Massa moléculas do KOH (g/mol)

V – Volume de KOH gasto na titulação (mL)

m – Massa de amostra (g)

[KOH] – Concentração da solução de KOH (mol/L)

Para determinação da % de AGL correspondentes na amostra, expresso em ácido oleico, aplica-se a equação A.2:

$$\% \text{ AGL} = \frac{\text{Índice de Acidez}}{2} * 100 \quad (\text{equação A.2})$$

- Determinação do teor de sabões

Para determinação do teor de sabões, é realizada uma titulação, utilizando ácido clorídrico e o indicador de azul de bromofenol. Os sabões reagem com o ácido para formar AGL e o pH decresce até ao ponto de viragem do indicador, existindo mudança de cor quando todos os sabões forem neutralizados.

Procedimento Experimental:

1. Adicionar com uma proveta 100 mL de acetona para um matraz;
2. Com uma pipeta volumétrica adicionar 1 mL de indicador azul de bromofenol;
3. Adicionar 0,5g de amostra;
4. Titular com uma solução de HCL (aproximadamente 0,1M) até se registar mudança de cor;
5. Registrar o volume gasto na titulação e determinar o índice de saponificação (expresso em oleato de sódio).

Através da equação A.3 é determinado o teor de sabões de uma amostra:

$$\text{Teor de sabões (ppm)} = \frac{V * [HCL] * M * 10^7}{m * 1000} \quad (\text{equação A.3})$$

No qual:

M – Massa molar do oleato de sódio (g/mol)

V – Volume de HCL gasto na titulação (mL)

m – Massa de amostra (g)

[KOH] – Concentração da solução de HCL (mol/L)

- Determinação do teor em água

O teor em água de uma amostra foi determinado utilizando um coulômetro de Karl Fischer modelo Metrohm 728 stirrer.

Procedimento Experimental:

1. Preparar uma seringa com 1-2g de amostra e efetuar a tara ao conjunto;
2. Introduzir no aparelho por injeção a amostra;
3. Pesquisar a seringa após a injeção para determinar a massa inserida no coulômetro;
4. Introduzir no aparelho a massa gasta na titulação;
5. Esperar que o titulador automático apresente o resultado final, expresso em ppm;

- Determinação do teor em ésteres e metanol

O teor em ésteres e metanol das amostras foi determinado recorrendo a uma análise espectrofotométrica de um FTIR, modelo ABB mb3000.

Apesar de ser uma técnica instrumental que não é referida pela norma de controlo da qualidade de biodiesel, este equipamento é muito útil para identificar compostos ou investigar a composição de uma determinada amostra. As moléculas contidas numa determinada amostra são excitadas por absorção de radiação infravermelha, existindo depois uma análise qualitativa e quantitativa da região do espectro eletromagnético correspondente aos diferentes compostos existentes na amostra.

Tendo em conta que na presente dissertação, as amostras avaliadas foram provenientes de esterificação e com valores finais de ésteres baixos e estando o equipamento calibrado para valores elevados de ésteres, numa matriz diferente da analisada, os resultados obtidos para o teor em ésteres das amostras não terão significado. Contudo, será importante para analisar os valores dentro de cada ensaio, entre as etapas de reação, para se verificar a formação progressiva dos produtos.

Caracterização das amostras com enxofre

O método a ser abordado e que foi utilizado para a determinação do teor de enxofre nas amostras é a fluorescência de raios X. Este método é uma técnica que permite a identificação e quantificação dos elementos presentes numa determinada amostra e consiste na indução de transições eletrônicas entre as orbitais internas dos átomos utilizando radiação eletromagnética. Estas transições resultam na emissão de radiação com uma energia característica associada a cada elemento, permitindo assim a sua identificação, enquanto a sua intensidade, permite a medição da concentração na amostra

As amostras foram realizadas no ISEP, no laboratório do CIETI.

Anexo B

Anexo B.1

Determinação da massa molar média

A massa molar média dos ácidos gordos foi determinada com base no perfil de ácidos gordos obtidos e pela respetiva massa molar de cada composto, representada na tabela B.1.

$$MM = 0,407 \cdot 282,46 + 0,048 \cdot 228,37 + 0,29 \cdot 256,42 + 0,067 \cdot 284,48 + 0,178 \cdot 280,45 + 0,01 \cdot 278,43$$

$$MM = 272,05 \text{ g/mol}$$

Tabela B. 1 – Massa molar respetiva de cada ácido gordo constituinte da matéria-prima utilizada.

Ácido Gordo	Massa Molar (g/mol)
C14	228,37
C16	256,42
C18	284,48
C18:1	282,46
C18:2	280,45
C18:3	278,43

Exemplo de cálculo da determinação do rácio molar metanol/AGL

Com base na massa molar média obtida na análise dos ácidos gordos em estudo, e também na massa molar do metanol, determina-se o rácio molar metanol/AGL.

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

$$M_{AGL} = 272,05 \text{ g/mol}$$

$$M_{Metanol} = 32 \text{ g/mol}$$

Relativamente a uma quantidade de metanol usada de 32% m_{CH_3OH}/m_{AGL} , tem-se:

$$\frac{32 \text{ g de metanol}}{32 \text{ g/mol}} = 1 \text{ mol} = 1000 \text{ mmol}$$

$$\frac{100 \text{ g de AGL}}{272,05 \text{ g/mol}} = 0,368 \text{ mol} = 368 \text{ mmol}$$

Assim, o rácio molar metanol/AGL que se obtém:

$$\frac{1000}{368} = 2,72 \text{ mol}_{Metanol}/1 \text{ mol}_{AGL}$$

Exemplo de cálculo da determinação da conversão dos AGL

Determina-se o nº de moles iniciais de AGL, considerando uma base de cálculo de 100g:

$$n_{AGL} = \frac{m}{M}$$

$$n_{AGL} = \frac{32}{272,05} = 0,1176 \text{ mol}$$

Para determinação do nº de moles final, é necessário ter em consideração do ganho de massa existente na formação dos ésteres provenientes dos AGL. Nos triglicerídeos o ganho é praticamente desprezável e não vai ser considerado para efeitos de cálculo.

$$\Delta M = M_{Oleato Metilo} - M_{AGL}$$

$$\Delta M = 296,5 - 272,05$$

$$\Delta M = 24,45 \text{ g/mol}$$

$$m_{\text{Amostra}} = (n^{\circ} \text{ moles iniciais} - n^{\circ} \text{ moles finais}) * \Delta M + 100$$

$$m_{\text{Amostra}} = (n^{\circ} \text{ moles iniciais} - \frac{IA}{2 * M} * m_{\text{Amostra}}) * \Delta M + 100$$

$$m_{\text{Amostra}} = \frac{(24,45 * n^{\circ} \text{ moles iniciais}) + 100}{1 + (24,45 * \frac{IA}{2 * M})}$$

$$m_{\text{Amostra}} = \frac{(24,45 * 0,1176) + 100}{1 + (24,45 * \frac{0,0968}{2 * 272,05})}$$

$$m_{\text{Amostra}} = 101,4 \text{ g}$$

Determina-se então o número de moles finais:

$$n = \frac{IA * m_{\text{Amostra}}}{2 * M * 100}$$

$$n = \frac{9,68 * 101,4}{2 * 272,05 * 100} = 0,01804 \text{ mol}$$

A conversão de AGL será dada por:

$$X = \frac{n^{\circ} \text{ moles iniciais} - n^{\circ} \text{ moles finais}}{n^{\circ} \text{ moles iniciais}}$$

$$X = \frac{0,1176 - 0,01804}{0,1176} = 84,7\%$$

Nota: Nos ensaios de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo, a massa molar média considerada dos AGL foi a do ácido oleico.

Anexo B.2

Exemplo de cálculo da determinação das quantidades de metanol e catalisador

Considerando a matéria-prima utilizada com a seguinte composição de FFA's:

$$IA = 64 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$$

$$\text{FFA'S} = 32\%$$

Para uma massa de oleínas aproximadamente 1440g, então:

$$m_{\text{FFA'S}} = 1440 \cdot 0,32$$

$$m_{\text{FFA'S}} = 461 \text{ g}$$

Utilizando uma quantidade de metanol correspondente a 32% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{FFA'S}}$ e de catalisador 1,52% $m_{\text{MSA}}/m_{\text{FFA'S}}$ então:

$$m_{\text{Metanol}} = 461 \cdot 0,32 = 148\text{g}$$

$$m_{\text{MSA}} = 461 \cdot 0,0152 = 7,01\text{g}$$

Tem-se que, nos ensaios divididos em duas etapas, para a 1ª etapa de reação:

$$m_{\text{Metanol}} = 148 \cdot \frac{2}{3} = 98,7\text{g}$$

$$m_{\text{MSA}} = 7,01 \cdot \frac{2}{3} = 4,67\text{g}$$

E na 2ª etapa de reação:

$$m_{\text{Metanol}} = 148 \cdot \frac{1}{3} = 49,3\text{g}$$

$$m_{\text{MSA}} = 7,01 \cdot \frac{1}{3} = 2,34\text{g}$$

Anexo B.3

Em todos os ensaios de esterificação foi realizada a etapa de neutralização, com glicerina bruta da produção até um pH de 9,5. Posteriormente à decantação, foi determinado em cada amostra o índice de acidez, o teor em água e o teor de sabão.

- **Estudo do efeito da temperatura na esterificação ácida**

Nas tabelas B.2, B.3, B.4 e B.5 estão representados dados e resultados mais detalhados de cada etapa dos ensaios realizados com variação da temperatura na esterificação ácida.

Tabela B. 2 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 70°C.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	3ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	70°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	70°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	70°C; 1h Reação; Decantação após 3 horas.	45°C; GB – 28% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 31,2 mg/g; Ésteres – 41%; Metanol – 2,37%.	IA – 17,2 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 3,26%.	IA – 9,01 mg/g; Ésteres – 51% Metanol – 4,30%.	IA – 0,62 mg/g Teor em água – 472 ppm Teor de sabão – 106 ppm.

Tabela B. 3 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 80°C.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	80°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	80°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 38% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 26,4 mg/g; Ésteres – 40%; Metanol – 2,91%.	IA – 12,0 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 3,31%.	IA – 0,75 mg/g Teor em água – 347 ppm Teor de sabão – 461 ppm.

Tabela B. 4 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 90°C.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 30% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 23,9 mg/g; Ésteres – 41%; Metanol – 1,84%.	IA – 9,68 mg/g; Ésteres – 51%; Metanol – 3,02%.	IA – 0,93 mg/g Teor em água – 429 ppm Teor de sabão – 187 ppm.

Tabela B. 5 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida a 100°C.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	100°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	100°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 29,2% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 22,7 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 2,04%.	IA – 9,48 mg/g; Ésteres – 61%; Metanol – 2,15%.	IA – 0,24 mg/g Teor em água – 428 ppm Teor de sabão – 315 ppm.

- **Estudo do efeito da variação da concentração de metanol na esterificação ácida:**

Nas tabelas B.6, B.7, e B.8 estão representados dados e resultados mais detalhados de cada etapa dos ensaios realizados com variação da concentração de metanol na esterificação ácida.

Tabela B. 6 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 3,26:1.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 26,7% m _{GB} /m _{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 22,1 mg/g; Ésteres – 49%; Metanol – 2,15%.	IA – 8,19 mg/g; Ésteres – 58%; Metanol – 2,80%.	IA – 0,12 mg/g Teor em água – 495 ppm Teor de sabão – 475 ppm.

Tabela B. 7 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 3,67:1.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 25,3% m _{GB} /m _{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 19,1 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 2,97%.	IA – 6,90 mg/g; Ésteres – 54%; Metanol – 4,23%.	IA – 0,22 mg/g Teor em água – 661 ppm Teor de sabão – 589 ppm.

Tabela B. 8 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com um rácio molar metanol/AGL de 4,08:1.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 25,8% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 18,9 mg/g; Ésteres – 49%; Metanol – 3,46%.	IA – 6,67 mg/g; Ésteres – 58%; Metanol – 3,73%.	IA – 0,16 mg/g Teor em água – 628 ppm Teor de sabão – 610 ppm.

- **Estudo do efeito da variação da concentração de catalisador na esterificação ácida:**

Nas tabelas B.9, B.10, e B.11 estão representados dados e resultados mais detalhados de cada etapa dos ensaios realizados com variação da concentração de catalisador na esterificação ácida.

Tabela B. 9 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,67% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 30,3% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 23,7 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 2,21%.	IA – 9,27 mg/g; Ésteres – 53%; Metanol – 2,96%.	IA – 0,20 mg/g Teor em água – 470 ppm Teor de sabão – 464 ppm.

Tabela B. 10 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,82% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 25,3% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 22,0 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 2,41%.	IA – 8,95 mg/g; Ésteres – 56%; Metanol – 2,81%.	IA – 0,22 mg/g Teor em água – 735 ppm Teor de sabão – 609 ppm.

Tabela B. 11 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida com 1,98% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	90°C; 1h Reação; Decantação após 18 horas.	45°C; GB – 25,8% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 3 horas.
Resultados	IA – 23,3 mg/g; Ésteres – 48%; Metanol – 2,40%.	IA – 8,60 mg/g; Ésteres – 57%; Metanol – 2,69%.	IA – 0,21 mg/g Teor em água – 619 ppm Teor de sabão – 319 ppm.

- **Estudo da esterificação ácida em uma única etapa de reação**

Nas tabelas B.12 e B.13 estão representados dados e resultados mais detalhados de cada etapa dos ensaios realizados em apenas uma etapa, utilizando um rácio molar metanol/AGL de 3,67:1 e variando a concentração de catalisador.

Tabela B. 12 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida em apenas uma etapa com 1,67% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.

	Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	45°C; GB – 24% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 18 horas.
Resultados	IA – 10,3 mg/g; Ésteres – 51%; Metanol – 4,48%.	IA – 0,33 mg/g Teor em água – 1112 ppm Teor de sabão – 464 ppm.

Tabela B. 13 – Condições e resultados do ensaio de esterificação ácida em apenas uma etapa com 1,98% m_{cat}/m_{AGL} de catalisador.

	Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	90°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	45°C; GB – 23% m_{GB}/m_{MP} Decantação após 18 horas.
Resultados	IA – 8,94 mg/g; Ésteres – 52%; Metanol – 4,14%.	IA – 0,11 mg/g Teor em água – 364 ppm Teor de sabão – 966 ppm.

Anexo B.4

Determinação da quantidade estequiométrica de metanol necessária na reação em simultâneo de esterificação/transesterificação

Considerando a matéria-prima utilizada no ensaio, com uma constituição de 20,8% de AGL e 79,2% de triglicerídeos, então, em 100g de oleínas utilizadas tem-se:

20,8g de AGL

79,2g de triglicerídeos

Determina-se o número de moles presentes na composição das oleínas:

$$M_{\text{AGL}} = 272,05 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Metanol}} = 32 \text{ g/mol}$$

$$M_{\text{Triglicerídeos}} = M_{\text{Trioleína}} = 885,43 \text{ g/mol}$$

$$n_{\text{AGL}} = \frac{20,8}{272,05} = 0,0765 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Triglicerídeos}} = \frac{79,2}{885,43} = 0,0894 \text{ mol}$$

Tendo em conta a estequiometria de cada reação individual tem-se:

$$n_{\text{AGL}} = 0,0765 \text{ mol}$$

$$n_{\text{Triglicerídeos}} = 0,0894 \times 3 = 0,268 \text{ mol}$$

O número de mol da reação simultânea será:

$$n = 0,0765 + 0,268 = 0,345 \text{ mol}$$

A quantidade estequiométrica de metanol necessária para as reações de esterificação e transesterificação das oleínas é dada então por:

$$m = 0,345 \times 32,04 = 11,05\text{g de metanol}$$

Tendo em conta uma massa de oleínas correspondente a 100g, a quantidade estequiométrica de metanol para as reações será de 11,05% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{matéria-prima}}$.

Exemplo de cálculo da determinação das quantidades de reagentes utilizadas nas reações em simultâneo de esterificação e transesterificação (21,6% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{MP}}$ e 0,63% $m_{\text{MSA}}/m_{\text{MP}}$)

Por questões de segurança, foi utilizada uma quantidade de matéria-prima inferior à utilizada nos restantes ensaios de esterificação. Assim, a massa de matéria-prima foi 1045g, e uma composição de 79,2% de triglicerídeos e 20,8% de AGL.

Para determinação da quantidade de metanol a utilizar nas reações simultâneas de esterificação/transesterificação, foram consideradas as quantidades individuais para cada reação. Assim, utilizando valores usuais de produção na Biopordiesel, nomeadamente, 32% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{AGL}}$ na esterificação e 18,81% $m_{\text{Metanol}}/m_{\text{triglicerídeos}}$ na transesterificação tem-se:

$$m_{\text{Metanol}} = (m_{\text{MP}} \times \% \text{AGL} \times 0,32) + (m_{\text{MP}} \times \% \text{Triglicerídeos} \times 0,1881)$$

$$m_{\text{Metanol}} = (1045 \times 0,208 \times 0,32) + (1045 \times 0,792 \times 0,1881)$$

$$m_{\text{Metanol}} = 226\text{g}$$

O catalisador utilizado, foi estimado no dobro, em relação ao usualmente utilizado na reação de esterificação. Assim:

$$m_{\text{MSA}} = m_{\text{MP}} \times \% \text{AGL} \times 2 \times 0,0152$$

$$m_{\text{MSA}} = 1045 \times 0,208 \times 2 \times 0,0152$$

$$m_{\text{MSA}} = 6,61\text{g}$$

Exemplo de cálculo da determinação da conversão dos Triglicerídeos nos ensaios de esterificação ácida e transesterificação em simultâneo

Determina-se o nº de moles iniciais de triglicerídeos, considerando uma base de cálculo de 100g:

$$n_{AGL} = \frac{m}{M_{Trioleína}}$$
$$n_{Triglicerídeos} = \frac{79,2 \cdot 3}{885,43} = 0,2683 \text{ mol}$$

De seguida, determina-se o nº de moles de ésteres em base sem metanol obtidos no fim da reação:

$$n = \frac{\% \text{Ésteres}}{M_{Oleato de Metilo}}$$
$$n = \frac{93,0}{296,5} = 0,3137 \text{ mol em 100g}$$

O nº de moles de triglicerídeos consumidos na reação será:

$$n = n^{\circ} \text{ moles Ésteres} - n^{\circ} \text{ moles AGL consumidos}$$
$$n = n^{\circ} \text{ moles Ésteres} - (n^{\circ} \text{ moles AGL iniciais} - n^{\circ} \text{ moles AGL finais})$$
$$n = 0,3137 - (0,07363 - 0,01730)$$
$$n = 0,2574 \text{ mol}$$

A conversão de triglicerídeos será dada por:

$$X = \frac{n^{\circ} \text{ moles consumidos}}{n^{\circ} \text{ moles iniciais}}$$
$$X = \frac{0,2574}{0,2683} = 95,9\%$$

Anexo C

Anexo C.1

Exemplo de cálculo da determinação da concentração de peróxido de hidrogénio nos ensaios de dessulfuração

As soluções de peróxido de hidrogénio usadas possuem concentrações de 30% e 50% p/v e foram utilizados nos ensaios uma quantidade de H₂O₂ correspondente a 10% m/m da matéria-prima.

As densidades das soluções de H₂O₂ são:

$$30\% \text{ (m/m)} = 1,10 \text{ g/mL}$$

$$50\% \text{ (m/m)} = 1,20 \text{ g/mL}$$

Numa solução de H₂O₂ 30% p/v tem-se:

$$30\% \text{ (p/v)} = y \text{ (m/m)} \times 1,10$$

$$y \text{ (m/m)} = 27,3 \text{ \% m/m}$$

Então, tendo em conta que a massa de matéria-prima é 898g, e que foi usado 10% de H₂O₂ em relação à matéria-prima, tem-se uma solução com uma concentração mássica de:

$$\frac{0,273 \times 89,8}{898 + 89,8} = 0,025 \frac{\text{g H}_2\text{O}_2}{\text{g Mistura}}$$

Anexo C.2

Nas tabelas C.1 e C.2, encontram-se representadas as condições e os resultados da reação de esterificação ácida. A tabela C.1 diz respeito à esterificação ácida seguida de dessulfuração oxidativa da matéria-prima, e tabela C.2 ao inverso.

Estudo da redução do índice de acidez e do teor de enxofre em matérias-primas para biodiesel

Nos dois ensaios as reações de esterificação foram realizadas a 70°C, com três etapas reacionais e com uma quantidade de reagentes correspondentes ao normalmente utilizado na produção da empresa Biopordiesel (32% $m_{\text{metano}}/m_{\text{AGL}}$ e 1,52% $m_{\text{cat}}/m_{\text{AGL}}$).

Tabela C. 1 - Resultados e condições do ensaio de esterificação ácida no tratamento de Esterificação/Dessulfuração.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	3ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	70°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	70°C; 1h Reação; Decantação no dia seguinte.	70°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	45°C; GB – 22,2% $m_{\text{GB}}/m_{\text{MP}}$ Decantação no dia seguinte.
Resultados	IA – 23,0 mg/g	IA – 16,4 mg/g	IA – 10,1 mg/g	IA – 1,53 mg/g Teor em água – 780 ppm Teor de sabão – 830 ppm.

Tabela C. 2 - Resultados e condições do ensaio de esterificação ácida no tratamento de Dessulfuração/Esterificação.

	1ª Etapa da Reação	2ª Etapa da Reação	3ª Etapa da Reação	Neutralização
Dados da Experiência	70°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	70°C; 1h Reação; Decantação no dia seguinte.	70°C; 1h Reação; Decantação após 3h.	45°C; GB – 26,2% $m_{\text{GB}}/m_{\text{MP}}$ Decantação no dia seguinte.
Resultados	IA – 32,8 mg/g	IA – 22,6 mg/g	IA – 11,8 mg/g	IA – 1,1 mg/g Teor em água – 468 ppm Teor de sabão – 569 ppm.

Anexo D

Propriedades físicas e químicas do metanol: ^[22]

- Fórmula Química – CH_3OH ;
- Densidade – $0,7932 \text{ g/cm}^3$ a 20°C ;
- Massa molecular – $32,04 \text{ g/mol}$;
- Ponto de ebulição – $64,5^\circ\text{C}$;
- Ponto de fusão – $-97,5^\circ\text{C}$ a 760 mm Hg ;
- Solubilidade – Completa em água, éter e álcool;
- Aparência e odor – Líquido incolor e com odor característico;
- Calor específico do líquido – $0,599 \text{ cal/g}$ a 20°C ;
- Pressão crítica – $78,7 \text{ atm}$;
- Temperatura crítica – 240°C ;
- Pressão de vapor – 96 mm Hg a 20°C

Propriedades físicas e químicas do MSA: ^[23]

- Fórmula Química – $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$;
- Densidade – $1,35 \text{ g/cm}^3$ a 20°C ;
- Massa molecular – $96,11 \text{ g/mol}$;
- Ponto de ebulição – 167°C a 10 mm Hg ;
- Ponto de fusão – 18°C ;
- Aparência e odor – Líquido incolor e sem odor;

Propriedades físicas e químicas do peróxido de hidrogênio: ^[24]

- Fórmula Química – H_2O_2 ;
- Densidade – $1,10 \text{ g/cm}^3$ (sol.30% m/m); $1,20 \text{ g/cm}^3$ (sol.50% m/m);
- Massa molecular – $34,01 \text{ g/mol}$;
- Ponto de ebulição – 108°C (sol.35%p/v); 115°C (sol.50% p/v);
- Ponto de fusão – -33°C (sol.35% v/v); -52°C (sol.50%v/v);
- Solubilidade – Solúvel em água e solventes orgânicos polares;
- Aparência e odor – Líquido incolor e com odor suave;