

Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade

LUÍS CARLOS MATOS DA SILVA nº23472

Trabalho de projeto apresentado à Escola Superior de Tecnologia e
Gestão do Instituto Politécnico de Bragança para obtenção do Grau de
Mestre em Energias Renováveis e Eficiência Energética

Trabalho de projeto realizado sob a orientação dos Professores Paulo Brito,
António Ribeiro e Helder Gomes, do Departamento de Tecnologia Química
e Biológica

Bragança, Julho de 2014

Agradecimentos

Gostava de agradecer a todos os que me apoiaram na concretização deste projeto e que contribuíram de alguma forma para o seu desenrolar.

Um agradecimento especial aos meus orientadores, professores Paulo Brito, António Ribeiro e Helder Gomes, que sempre se mostraram disponíveis no desenrolar do projeto e me mostraram o caminho a seguir.

Às técnicas dos laboratórios de Química Analítica e de Processos Químicos, Dr.^a Paula Plasencia e Eng.^a Maria João Afonso, pela disponibilidade durante a realização do projeto.

Ao professor Orlando Soares por toda a disponibilidade e preocupação durante o mestrado.

Aos meus colegas, André Roque e Ana Rita Peixoto, pela contribuição e ajuda no desenrolar do projeto.

À minha família pelo constante apoio e esforço que fizeram ao longo do meu mestrado.

À minha namorada, Clementina Ribeiro, que sempre esteve presente e me apoiou desde o início.

A todos os meus amigos e colegas pelo apoio dado ao longo do projeto.

A todos, um muito obrigado!

Resumo

O crescente aumento da população associado ao aumento da energia consumida e à natureza finita de recursos fósseis, conduziu à necessidade de se investigarem alternativas energéticas sustentáveis. Os biocombustíveis surgem como uma das respostas a essa necessidade. O biodiesel é utilizado como um substituto adequado do *diesel* convencional, uma vez que é um combustível renovável obtido através do processo de transesterificação a partir de matérias-primas como óleos vegetais, gorduras animais, óleos alimentares usados e microalgas. A utilização deste biocombustível, para além de trazer benefícios ambientais, acarreta consigo um vasto conjunto de vantagens técnicas e de segurança, o que lhe fornece vantagem frente ao *diesel* convencional.

Neste relatório pretende-se dar a conhecer um pouco mais o biodiesel e os processos de produção existentes, principalmente o processo de transesterificação por catálise básica. No entanto, o controlo de qualidade do biodiesel final é fundamental e incontornável, já que o não cumprimento dos parâmetros exigidos pelas normas pode trazer problemas não só ao motor como também a qualquer outro componente do sistema. Sendo assim, neste relatório pretende-se também abordar a norma EN 14214, onde se encontram os parâmetros de qualidade e respetivos métodos de análise para que a comercialização do biodiesel ocorra sem problemas nem riscos para o consumidor final.

Os principais objetivos do trabalho de projeto consistem na produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais, bem como na avaliação da sua qualidade com base na norma EN 14214, através da quantificação do conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos por cromatografia gasosa, determinação da massa volúmica a 15°C, viscosidade a 40°C, conteúdo em água, índice de acidez e índice de iodo. Para além disso, por espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) comparam-se os comprimentos de onda e ligações/vibrações químicas do biodiesel produzido com resultados na literatura. De um modo geral, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais de girassol, amendoim e soja apresentam características de qualidade que cumprem os parâmetros definidos na norma EN 14214. No entanto, ao nível do parâmetro índice de iodo verificou-se alguns problemas neste sentido.

Palavras-chave: Biodiesel; Processos de Produção; Controlo de Qualidade; EN 14214.

Abstract

The increasing population associated with increased energy consumption and limited fossil resources drove the need to investigate sustainable energetic alternatives. Biofuels emerge as a key response to this need. Biodiesel is used as a suitable replacement for the conventional diesel, since it is a renewable fuel obtained via the transesterification process from raw materials such as vegetable oils, animal fats, waste cooking oils and algae. The use of this biofuel, as apart from bringing environmental benefits, also carries with it a wide range of technical and safety benefits, which present advantages over conventional diesel.

In this report it is intended to deepen the knowledge about biodiesel and its existing production processes, particularly with respect to the transesterification base-catalyzed process. However, the quality control of the final biodiesel is fundamental and inescapable, since failure to comply with the parameters required by the standards can cause problems not only to the engine but also to any other system component. Thus, in this reported is also intended to focus the European norm EN 14214, where are described the quality parameters and respective methods of analysis for the commercialization of biodiesel without problems or risks to the final consumer.

The main objectives of the project work are the production of biodiesel from vegetable oils as well as to evaluate their quality based on the norm EN 14214, by quantification of the content of methyl esters of fatty acids by gas chromatography, determination of density at 15°C, viscosity at 40°C, water content, acid value and iodine. In addition, Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FT-IR) is also used to compare wavelengths and chemical bonds/vibrations of the produced biodiesel with results found in literature. In general, biodiesel produced from sunflower, peanut and soybean vegetable oils, presents quality characteristics that comply with the parameters defined in norm EN 14214. However, in the iodine value parameter has been found some problems in this sense.

Keywords: Biodiesel; Production Processes; Quality Control; EN 14214.

Índice

Índice de figuras	VIII
Índice de tabelas	X
Lista de abreviaturas e nomenclatura	XII
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Combustíveis fósseis	1
1.2.1. Petróleo	2
1.3. Biocombustíveis	4
2. Biodiesel	7
2.1. Enquadramento.....	7
2.2. Características.....	8
2.3. Matérias-primas	9
2.3.1. Óleo vegetal	9
2.3.2. Óleos alimentares usados (OAU).....	10
2.3.3. Gordura animal	12
2.3.4. Algas e microalgas.....	12
2.4. Álcool	13
2.5. Vantagens	14
2.6. Desvantagens	15
2.7. Processos de produção.....	16
2.7.1. Microemulsões.....	16
2.7.2. Pirólise	17
2.7.3. Transesterificação	17
2.7.3.1. Transesterificação por catálise básica	18
2.7.3.2. Transesterificação por catálise ácida.....	20

2.7.3.3.	Transesterificação utilizando fluidos supercríticos	21
2.7.3.4.	Transesterificação por catálise enzimática	21
2.7.4.	Comparação entre processos de produção de biodiesel	22
2.8.	Importância do controlo de qualidade	22
2.8.1.	Norma EN 14214:2008	22
3.	Procedimento Experimental	27
3.1.	Enquadramento	27
3.2.	Produção de biodiesel em laboratório	28
3.2.1.	Titulação dos AGL	29
3.2.2.	Preparação do metóxido de sódio	29
3.2.3.	Reação de transesterificação	30
3.2.4.	Decantação da glicerina	31
3.2.5.	Lavagem do biodiesel	31
3.2.6.	Secagem do biodiesel	32
3.3.	Controlo de qualidade em laboratório	33
3.3.1.	Conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME)	33
3.3.2.	Massa volúmica	36
3.3.3.	Viscosidade	37
3.3.4.	Conteúdo em água	38
3.3.5.	Índice de acidez	38
3.3.6.	Índice de iodo	39
3.3.7.	Éster metílico de ácido linolénico	40
3.3.8.	Conteúdo em metanol	40
3.3.9.	Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)	41
4.	Resultados e Discussão	42
4.1.	Enquadramento	42
4.2.	Produção dos vários lotes de biodiesel	42

4.3. Conteúdo em FAME e éster metílico de ácido linolénico através da análise cromatográfica (GC-FID).....	44
4.4. Massa volúmica a 15°C.....	55
4.5. Viscosidade a 40°C.....	56
4.6. Conteúdo em água.....	58
4.7. Índice de acidez.....	59
4.8. Índice de iodo.....	60
4.9. Conteúdo em Metanol.....	61
4.10. Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR).....	62
5. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros.....	64
Bibliografia.....	67
Anexos.....	A
Anexo I – Determinação da quantidade de NaOH para neutralizar o conteúdo em AGL.....	B
Anexo II – Determinação da massa volúmica à temperatura ambiente.....	C
Anexo III – Determinação do conteúdo em água.....	E
Anexo IV – Determinação do índice de acidez.....	H
Anexo V – Determinação do índice de iodo.....	J
Anexo VI – Padronização de uma solução de tiosulfato de sódio.....	L
Anexo VII – Curvas de calibração dos compostos presentes nos lotes de biodiesel .N	N

Índice de figuras

Figura 1.2.1.1 – Evolução do preço do petróleo entre 1998 e 2014 [5].	3
Figura 1.3.1 – Ciclo de carbono para a produção de biodiesel [6].	4
Figura 2.1.1 – Capacidade de produção e produção real do biodiesel a nível mundial [12].	8
Figura 2.2.1 – Comparação entre a) um alcano (diesel) e b) um éster metílico de ácido gordo (biodiesel). Adaptado de [13] e de [14].	9
Figura 2.3.2.1 – Esquema ilustrativo do processo de purificação dos OAU [12].	11
Figura 2.7.3.1 – Reação de transesterificação com metanol e com catalisador básico [20].	17
Figura 2.7.3.2 – Etapas da reação de transesterificação [20].	18
Figura 2.7.3.1.1 – Esquema ilustrativo da transesterificação por catálise básica.	19
Figura 2.7.3.2.1 – Esquema ilustrativo da transesterificação por catálise ácida [23].	20
Figura 3.2.1.1 – Titulação dos AGL.	29
Figura 3.2.2.1 – Preparação do metóxido de sódio.	30
Figura 3.2.3.1 – Reação de transesterificação.	30
Figura 3.2.4.1 – Decantação da glicerina: a) depois da separação de fases e b) depois de removida a glicerina.	31
Figura 3.2.5.1 – Separação de fases entre o biodiesel e a água: a) corresponde à 1ª lavagem, b) à 2ª lavagem e c) à 3ª lavagem.	32
Figura 3.2.6.1 – Secagem do biodiesel.	32
Figura 3.3.1.1 – Cromatógrafo gasoso equipado com detetor FID.	33
Figura 3.3.1.2 – Separação da mistura padrão (37 FAME) com a coluna Omegawax 250 [29].	36
Figura 3.3.2.1 – Picnómetro utilizado na determinação da massa volúmica.	37
Figura 3.3.3.1 – Viscosímetro utilizado na determinação da viscosidade.	37
Figura 3.3.4.1 – Titulador automático Karl Fisher utilizado: a) antes da titulação do conteúdo em água do biodiesel e b) depois de terminada a titulação.	38
Figura 3.3.5.1 – Titulação realizada na determinação do índice de acidez.	39
Figura 3.3.6.1 – Titulação realizada para determinar o índice de iodo: a) no início da titulação, b) depois de se adicionar algumas gotas de amido e c) no final da titulação.	40
Figura 3.3.9.1 – Espectrómetro utilizado para a obtenção dos espectros infravermelhos.	41

Figura 3.3.9.2 – Espectros infravermelhos do biodiesel [30].....	41
Figura 4.2.1 – Separação de fases do óleo vegetal de amendoim.	43
Figura 4.2.2 – Aspeto dos vários lotes de biodiesel produzidos: a) corresponde ao lote 1, b) ao lote 2, c) ao lote 3, d) ao lote 4 e e) ao lote 5.	43
Figura 4.3.1 – Cromatograma da mistura padrão.	44
Figura 4.3.2 – Curva de calibração do composto C18:0.	46
Figura 4.3.3 – Cromatograma do lote 1.	48
Figura 4.3.4 – Cromatograma do lote 2.	49
Figura 4.3.5 – Cromatograma do lote 3.	50
Figura 4.3.6 – Cromatograma do lote 4.	51
Figura 4.3.7 – Cromatograma do lote 5.	52
Figura 4.3.8 – Cromatograma do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo.	53
Figura 4.3.9 – Conteúdo em FAME do lote 1.	54
Figura 4.3.10 – Conteúdo em FAME do lote 2.	54
Figura 4.3.11 – Conteúdo em FAME do lote 3.	54
Figura 4.3.12 – Conteúdo em FAME do lote 4.	54
Figura 4.3.13 – Conteúdo em FAME do lote 5.	54
Figura 4.3.14 – Conteúdo em FAME do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo.	54
Figura 4.6.1 – Comparação entre as cores apresentadas pelo lote 5 antes (à direita) e depois (à esquerda) da secagem na estufa de vácuo.	59
Figura 4.9.1 – Comparação entre o cromatograma do metanol e os lotes de biodiesel.	61
Figura 4.10.1 – Comparação dos espectros de infravermelho dos vários lotes de biodiesel.	62

Índice de tabelas

Tabela 1.3.1 – Proveniência dos biocombustíveis gasosos [8].	5
Tabela 1.3.2 – Proveniência dos biocombustíveis líquidos [8].	6
Tabela 2.3.1.1 – Espécies de culturas vegetais oleaginosas, respectivo rendimento e conteúdo em óleo [15].	10
Tabela 2.4.1 – Comparação entre o metanol e o etanol [18].	14
Tabela 2.5.1 – Vantagens do biodiesel [8].	15
Tabela 2.6.1 – Desvantagens do biodiesel [8].	16
Tabela 2.7.4.1 – Comparação entre processos de produção de biodiesel [24].	22
Tabela 2.8.1.1 – Norma EN 14214:2008 – Parâmetros de qualidade [25].	23
Tabela 3.3.1.1 – Compostos presentes na mistura padrão [29].	35
Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos para cada lote de biodiesel.	42
Tabela 4.3.1 – Compostos presentes na amostra padrão por ordem de saída.	45
Tabela 4.3.2 – Compostos da mistura padrão para obtenção das curvas de calibração.	47
Tabela 4.3.3 – Caracterização do lote 1 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	48
Tabela 4.3.4 – Caracterização do lote 2 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	49
Tabela 4.3.5 – Caracterização do lote 3 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	50
Tabela 4.3.6 – Caracterização do lote 4 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	51
Tabela 4.3.7 – Caracterização do lote 5 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	52
Tabela 4.3.8 – Caracterização do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).	53
Tabela 4.4.1 – Valores da massa volúmica dos vários lotes de biodiesel.	55
Tabela 4.5.1 – Valores da viscosidade absoluta dos vários óleos vegetais.	56
Tabela 4.5.2 – Viscosidade cinemática do biodiesel e de alguns óleos vegetais [33].	57
Tabela 4.5.3 – Estimação das viscosidades absoluta e cinemática dos vários lotes de biodiesel.	57
Tabela 4.6.1 – Valores do conteúdo em água dos vários lotes de biodiesel.	58

Tabela 4.7.1 – Valores do índice de acidez dos vários lotes de biodiesel.	60
Tabela 4.8.1 – Valores do índice de iodo dos vários lotes de biodiesel.	60
Tabela 4.10.1 – Número de onda, ligação e vibração registada por FT-IR [26, 30, 34].	63

Lista de abreviaturas e nomenclatura

AGL – Ácidos Gordos Livres

CFC – Clorofluorcarbonetos

CH₃OH – Metanol

CH₄ – Metano

CO – Monóxido de carbono

CO₂ – Dióxido de Carbono

ETAR – Estação de Tratamento de Águas Residuais

FAEE – Ésteres Etilícos de Ácidos Gordos

FAME – Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos

FID – Detetor de Ionização de Chama

FTIR – Espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier

GC – Cromatografia em fase gasosa

GEE – Gases de Efeito de Estufa

GPL – Gás Liquefeito de Petróleo

H₂ – Hidrogénio

H₂SO₄ – Ácido Sulfúrico

HFC – Hidrofluorcarbonetos

IEA – Agência Internacional de Energia

KOH – Hidróxido de Potássio

N₂O – Protóxido de Azoto

NaOH – Hidróxido de Sódio

NO_x – Óxidos de Azoto

OAU – Óleos Alimentares Usados

OPEP – Organização dos Países Exportadores de Petróleo

PFC – Perfluorcarbonetos

PM – Material Particulado

PPM – Partes por milhão

RPM – Rotações Por Minuto

SF₆ – Hexafluoreto de Enxofre

SO_x – Óxidos de Enxofre

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Este trabalho de mestrado visa retomar o projeto iniciado pelo aluno Carlos Almeida, com o tema “Estudo do processo de produção de biodiesel para otimização de parâmetros de qualidade”. O trabalho por ele realizado consistiu na determinação de parâmetros de qualidade de biodiesel a partir de óleos vegetais e de óleos alimentares usados [1].

Dada a natureza finita dos recursos do planeta, a humanidade sente cada vez mais a necessidade de tomar medidas para prolongar esses recursos para as gerações futuras. O crescente aumento da população associado a um aumento da energia consumida obtida através de recursos finitos tem exercido uma enorme pressão sobre o equilíbrio ecológico do planeta. A grande parte da energia consumida mundialmente provém de fontes fósseis, tais como petróleo, carvão e gás natural. Para além disso, o emergir de países como Brasil, Rússia, Índia e China (BRIC), que apresentam um desenvolvimento crescente nos últimos anos, levará a um aumento substancial no consumo de energia necessária para satisfazer as suas indústrias, serviços, transportes e, acima de tudo, dar aos seus habitantes as mesmas comodidades que outros já possuem. Sendo assim, são procuradas cada vez mais novas fontes de energia alternativas e renováveis tais como energia hídrica, eólica, solar, geotérmica e energia proveniente de biomassa.

1.2. Combustíveis fósseis

Os combustíveis fósseis são designados de recursos naturais não renováveis que se formaram a partir da decomposição de matéria orgânica durante milhões de anos. Devido ao seu longo período de formação os combustíveis fósseis não são considerados renováveis, pois o seu consumo é bastante superior à sua taxa de reposição na natureza. Por este motivo diz-se que as reservas destes combustíveis são limitadas. São exemplos destes tipos de combustíveis o carvão mineral, o gás natural, o petróleo e seus derivados. Estes combustíveis apresentam um conjunto de vantagens que permitiu a sua utilização em massa. Em primeiro lugar, porque são recursos facilmente transportados para qualquer parte, seja por navios, transportes terrestres, oleodutos ou gasodutos. Em segundo lugar, porque são facilmente convertidos noutras formas de energia e porque apresentam uma densidade energética relativamente alta quando comparada com outros tipos de combustíveis convencionais, o que torna a sua exploração atrativa.

A utilização de combustíveis fósseis, com a finalidade de gerar energia e permitir a mobilidade de pessoas e bens, acarreta consigo a produção de gases e outros poluentes que ao serem emitidos para a atmosfera comprometem a qualidade do ar a nível local, regional e global. São exemplo desses poluentes as emissões de CO₂ e de CO, material particulado (PM) e emissões de NO_x e de SO_x [2]. Os gases poluentes e partículas são responsáveis pelo aumento do número de problemas de saúde, principalmente ao nível respiratório, devido à inalação de partículas e de ozono troposférico formado por ação dos NO_x. Os SO_x e NO_x em conjunto com o dióxido de carbono, quando dissolvidos na chuva tendem a aumentar a acidez da água causando assim fenómenos de chuvas ácidas. Adicionalmente, os SO_x encontram-se muitas das vezes associado à redução da visibilidade atmosférica [3].

No entanto, tem havido uma maior preocupação a nível ambiental, que é a intensificação do efeito de estufa. Este efeito é natural e essencial ao planeta, pois permite que este aqueça por meio da captação de parte da radiação infravermelha emitida pela superfície terrestre, sendo captada pelos constituintes naturais da atmosfera. Mas, devido às emissões de CO₂, subproduto inerente à combustão de compostos que contêm carbono na sua composição, têm sido alvo de preocupações crescentes da comunidade internacional, pois o aumento da concentração deste gás leva a uma maior captação de radiação e conseqüentemente a um aumento na temperatura média global. A emissão crescente e contínua deste gás e de outros gases de efeito de estufa (GEE), como por exemplo N₂O, CH₄, CFC, HFC, PFC e SF₆, na atmosfera terrestre comprometem a sustentabilidade ambiental [2].

1.2.1. Petróleo

O petróleo é um óleo mineral de cor escura e cheiro forte, constituído essencialmente por hidrocarbonetos (porque possuem apenas os elementos hidrogénio e carbono), formado há milhões de anos pela decomposição de matéria orgânica, considerado por isso um recurso não renovável. Atualmente, a dependência do petróleo no setor dos transportes é praticamente total na maioria dos países do mundo [2]. Até que o petróleo seja processado, este não é muito utilizável, pois é uma mistura de centenas de compostos com diferentes propriedades, designados de hidrocarbonetos. Para o tornar utilizável é necessário separar os constituintes por um processo de destilação fracionada. Assim, ao longo das colunas de destilação das refinarias

é possível obter asfalto, *diesel*, nafta, gasolina, querosene, GPL, óleos lubrificantes, ceras de parafinas, coque, entre outros compostos [4].

A Agência Internacional de Energia (IEA) estima que as reservas de petróleo estão em declínio, ainda que as reservas comprovadas até ao momento sejam suficientes para mais 30 ou 40 anos, mantendo os mesmos níveis de consumo atuais. Além disso, como as reservas de petróleo estão geograficamente mal distribuídas no planeta, as nações importadoras tornam-se dependentes dos países da Organização dos Países Exportadores de Petróleo (OPEP), o que gera vulnerabilidade e insegurança [2]. Sendo assim, o petróleo possui uma importância estratégica enorme para a economia internacional, sendo que os seus preços variam bastante conforme a conjuntura política. Atualmente, e como aconteceu noutros momentos no passado, faz-se sentir os efeitos da dependência deste combustível, que determina o preço dos seus restantes derivados. Através da análise da Figura 1.2.1.1 podemos verificar o aumento, ao longo dos anos, do preço do petróleo por barril, onde se verifica que em junho de 2008, antes da propagação da crise económica e financeira, se atingiu o preço máximo do petróleo, isto é, mais de 85 € por barril [5]. A partir de fevereiro de 2009, apesar do seu preço ter diminuído significativamente, podemos verificar que a tendência é de nova subida. Portanto, em março de 2012 o preço do petróleo atinge um novo máximo, ou seja, mais de 94 € por barril. Sendo assim, torna-se necessário o estudo de novas alternativas, nomeadamente, a utilização de biocombustíveis.

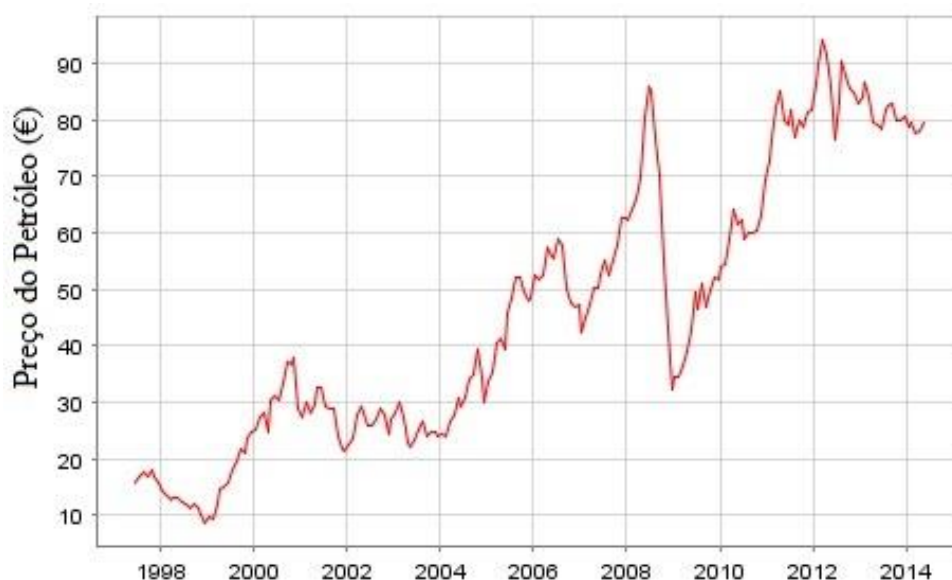


Figura 1.2.1.1 – Evolução do preço do petróleo entre 1998 e 2014 [5].

1.3. Biocombustíveis

Os biocombustíveis consistem em combustíveis produzidos a partir de recursos renováveis, como a biomassa vegetal, óleos vegetais, resíduos urbanos e resíduos industriais tratados. Apesar dos biocombustíveis serem combustíveis de base renovável, estes poluem. No entanto, são considerados como combustíveis com emissões neutras em carbono, pois grande parte do CO₂ libertado pela sua combustão é fixado pelas espécies vegetais plantadas para a produção de matérias-primas usadas na produção do combustível, integrando-se assim de forma ecológica e positiva no ciclo biológico de carbono, como é exemplificado na Figura 1.3.1 para o caso da produção de biodiesel [6]. A utilização de biocombustíveis em misturas com combustíveis derivados do petróleo também pode resultar em queimas mais limpas e com menores quantidades de CO e de partículas. Além de mitigar as mudanças climáticas, os biocombustíveis ajudam a diversificar e a melhorar a segurança do abastecimento de energia, bem como desenvolver as populações rurais [7].

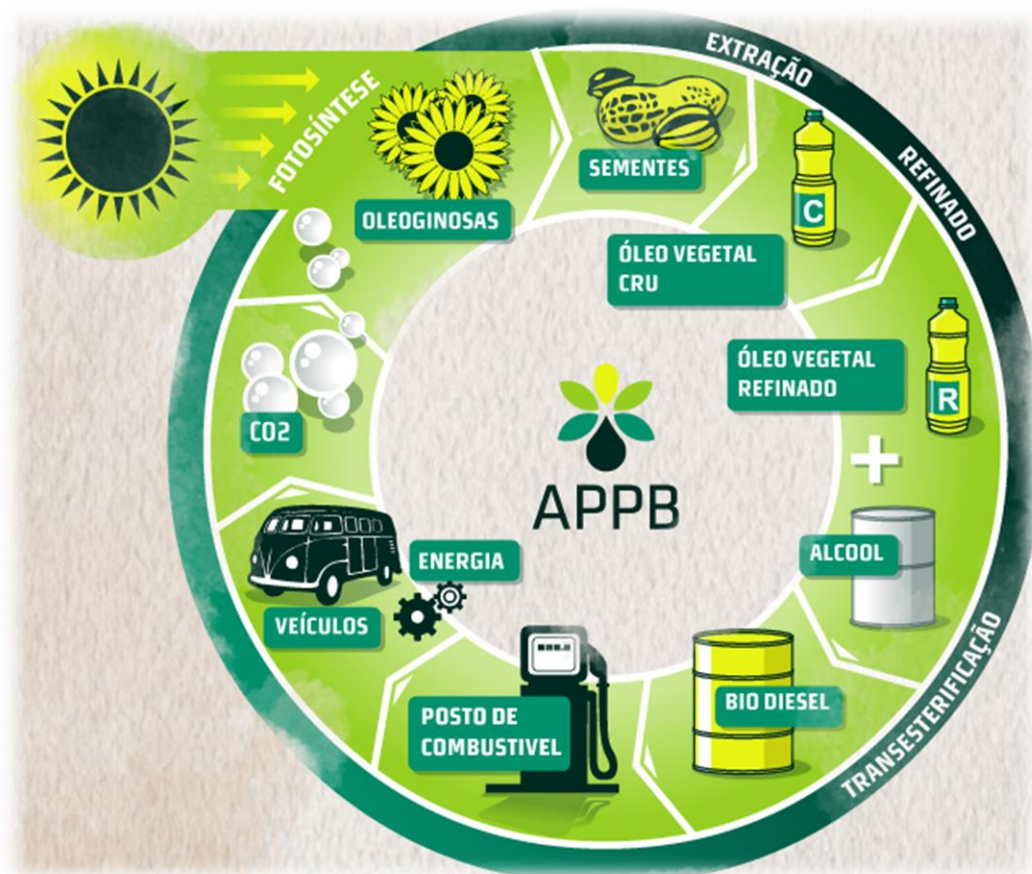


Figura 1.3.1 – Ciclo de carbono para a produção de biodiesel [6].

A lista de biocombustíveis existentes é extensa, distinguindo-se entre combustíveis gasosos e líquidos. Porém, a utilização destes biocombustíveis ainda é tímida, pois existe ainda uma utilização preferencial dos combustíveis fósseis [8]. A enumeração dos vários tipos de biocombustíveis gasosos e líquidos existentes é apresentada na Tabela 1.3.1 e na Tabela 1.3.2, respetivamente.

Tabela 1.3.1 – Proveniência dos biocombustíveis gasosos [8].

Biocombustível	Proveniência
Biohidrogénio	Hidrogénio produzido a partir de biomassa e/ou da fração biodegradável de resíduos, para utilização como biocombustível.
Biogás	Gás combustível constituído principalmente por CH ₄ produzido a partir de biomassa ou de resíduos biodegradáveis, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural.
Gás de síntese	Combinação de gases (H ₂ , CO e CO ₂) obtidos através dos processos de gaseificação e/ou pirólise.

Uma das principais limitações que possuem os biocombustíveis produzidos pelos processos atualmente implementados é o facto de não ser possível a substituição total da gasolina e do gasóleo, pois a sua produção em grande escala necessitaria de grandes extensões de terra, implicando uma redução da área agrícola, podendo levar à desflorestação e à competição direta com a produção de alimentos, causando um impacto negativo no custo dos alimentos [9]. Em Portugal e na Europa existe falta de combustível *diesel*, o que leva à necessidade de importação. Para reduzir esta dependência, apostou-se no desenvolvimento de processos de produção de biodiesel.

Tabela 1.3.2 – Proveniência dos biocombustíveis líquidos [8].

Biocombustível	Proveniência
Bioetanol	Etanol produzido a partir de biomassa ou de resíduos biodegradáveis, sendo um possível substituto da gasolina. É um dos biocombustíveis mais aplicados na atualidade.
Biodiesel	Ésteres metílicos e/ou etílicos produzido a partir de óleos vegetais ou animais, sendo um possível substituto do <i>diesel</i> . É um dos biocombustíveis mais aplicados na atualidade.
Biometanol	Metanol produzido a partir de biomassa usado como combustível e como reagente na produção de biodiesel.
Bioéter dimetílico	Éter dimetílico produzido a partir de biomassa, sendo um possível substituto do GPL.
Bio-ETBE	Bioéter etil-terc-butílico, combustível produzido com base no biometanol.
Biocombustíveis sintéticos	Hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa.
Óleo vegetal puro	Produzido a partir de plantas oleaginosas: óleo produzido por pressão, extração ou processos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.
Óleo vegetal usado	Óleo vegetal usado em cozinhas com o qual se pode produzir biodiesel através de transesterificação.
Bio-óleo	O bio-óleo é um líquido negro obtido por meio do processo de pirólise, no qual a biomassa é submetida a altas temperaturas num ambiente isolado, com pouco ou nenhum oxigênio utilizado como combustível de aquecimento e para produção de eletricidade.

2. Biodiesel

2.1. Enquadramento

O biodiesel pode ser definido como uma mistura líquida de ésteres alquílicos de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de matéria-prima renovável lipídica, isto é, rica em triglicerídeos, como óleo vegetal ou gordura animal. A conversão dos ácidos gordos em biodiesel ocorre por meio da reação de transesterificação com um álcool, originando como produtos o biodiesel e glicerol [10]. Por outras palavras, o biodiesel é um combustível renovável obtido a partir de óleos vegetais ou de gordura animal, que pode substituir diretamente o gasóleo produzido a partir de combustíveis fósseis. Este combustível, para além de ser menos poluente que o gasóleo, é uma energia renovável, pois resulta da produção agrícola, fechando assim o ciclo de carbono, e não de um combustível fóssil que leva ao aumento de GEE, contribuindo portanto para o aquecimento global do planeta [11].

Os primeiros estudos que envolveram a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais foram conduzidos por dois químicos, E. Duffy e J. Patrick, em 1853, com intenção de estudar a reação de transesterificação com a finalidade de produzir sabão [10]. A criação do primeiro modelo do motor a *diesel* que funcionou de forma eficiente data do dia 10 de agosto de 1893, sendo criado por Rudolf Diesel em Augsburg, na Alemanha. Alguns anos depois o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, em França, em 1898. O combustível então utilizado era o óleo de amendoim, um tipo de biocombustível obtido pelo processo de transesterificação [12].

Entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação: *“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, o que vai ajudar ao desenvolvimento agrícola dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão tornar-se tão importantes quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”* Após a morte de Rudolf Diesel, em 1913, o motor por ele desenvolvido foi capitalizado pela indústria do petróleo, que criou um óleo sujo e grosso, mais barato do que os outros combustíveis. Com o passar do tempo, esqueceram-se os óleos vegetais como uma fonte de combustível [12].

Atualmente, devido não só à preocupação ecológica, como também aos elevados preços do petróleo, a produção de biodiesel tem aumentado exponencialmente, como se pode verificar na Figura 2.1.1. Este facto conduz a um desenvolvimento cada vez maior na agricultura, um dos setores mais importantes, mas cada vez mais abandonado [12].

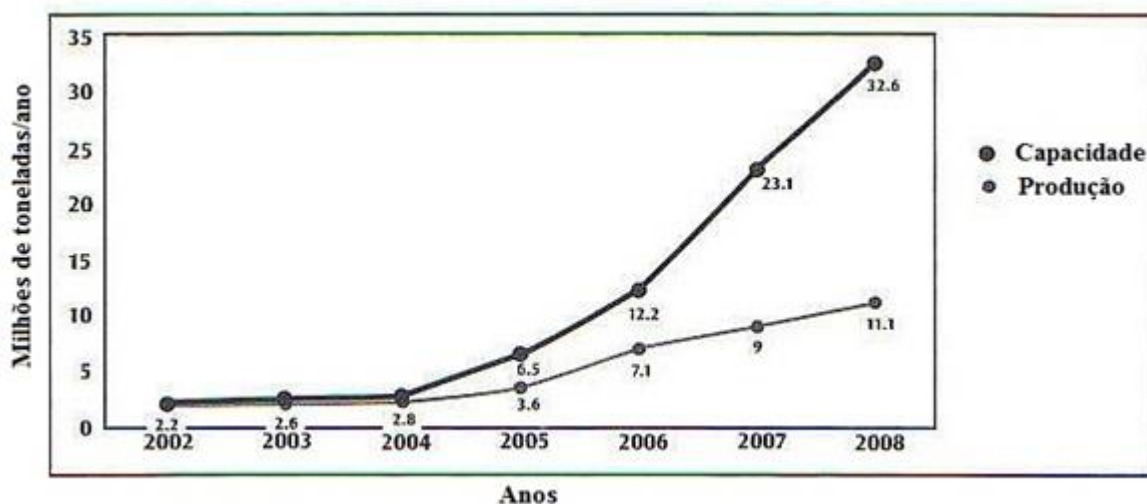


Figura 2.1.1 – Capacidade de produção e produção real do biodiesel a nível mundial [12].

Os principais produtores de biodiesel a nível europeu são a Alemanha, França e Itália, com Espanha e Reino Unido bastante próximos no que toca a produções significativas [12].

2.2. Características

O biodiesel caracteriza-se por ser um líquido de tonalidade amarela, imiscível com água e com um ponto de ebulição elevado. É um combustível não tóxico, quando purificado, e relativamente pouco inflamável, podendo ser misturado com o gasóleo em qualquer proporção. Dependendo do tipo de álcool que se utiliza na reação de transesterificação, o biodiesel obtido pode ser formado por ésteres metílicos de ácidos gordos, se o álcool utilizado for metanol, ou ésteres etílicos de ácidos gordos, se for utilizado etanol [8].

Sendo o biodiesel constituído por ésteres de cadeia longa (longa cadeia de átomos de carbono e de hidrogénio), este biocombustível é um substituto viável do *diesel* devido à sua semelhança com os alcanos (constituintes do *diesel*), vulgarmente com um número de átomos de carbono entre os 9 e os 16, sendo que a única diferença reside na presença do grupo funcional éster que surge no término da molécula. Na Figura 2.2.1 é possível observar a comparação entre: *a*) um alcano (hexadecano), anteriormente chamado de cetano com a fórmula química $C_{16}H_{34}$ (este hidrocarboneto quando misturado com ar e submetido a compressão inflama facilmente; por esse motivo é atribuído um número de cetano de 100, que serve como uma referência para outras misturas de combustíveis), e *b*) um éster metílico palmitato de metilo ou éster metílico

de ácido hexadecanóico ($C_{17}H_{34}O_2$), onde é visível na extremidade o grupo funcional éster ($R'-COOR''$), representando R' e R'' radicais orgânicos [13, 14].

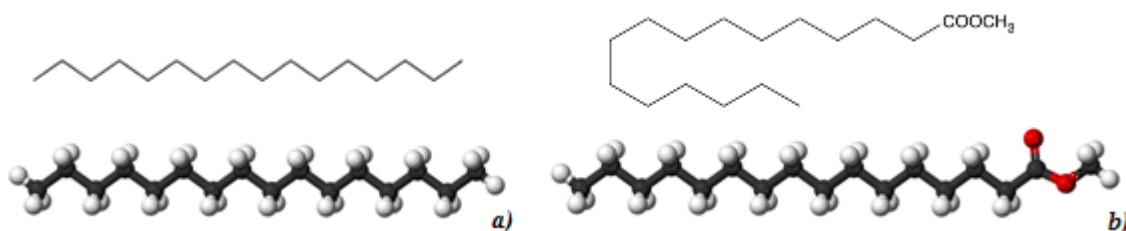


Figura 2.2.1 – Comparação entre *a*) um alcano (*diesel*) e *b*) um éster metílico de ácido gordo (*biodiesel*). Adaptado de [13] e de [14].

2.3. Matérias-primas

Devido à problemática sobre a utilização dos combustíveis fósseis, como já foi referido anteriormente, surge assim a necessidade de analisar e aproveitar potenciais matérias-primas provenientes da biomassa com as quais seja possível produzir biodiesel. Para a produção deste biocombustível é possível utilizar um enorme número de plantas oleaginosas, utilizadas na alimentação ou não, com a intenção de produzir óleos vegetais, tais como soja, colza e girassol ou algas fotossintéticas com grande potencial para a produção de óleo. A produção de resíduos agrícolas (de origem animal e vegetal), a silvicultura e setores afins e o setor industrial, também poderão fornecer recursos para a produção de biodiesel. A nível doméstico e da restauração surgem os óleos alimentares usados como uma excelente fonte de matéria-prima [10].

2.3.1. Óleo vegetal

O óleo vegetal é de longe o óleo mais desejável, tecnicamente, para a produção de biodiesel, pois vem filtrado, limpo, com uma composição mais constante, com características mais garantidas pelo fornecedor, e praticamente isento de água. No entanto, a produção de biodiesel através de óleos vegetais apresenta uma enorme desvantagem, pois dispensa o sistema de recolha, não valorizando os óleos vegetais usados, acabando estes por aumentar os custos de tratamento das estações de tratamento de águas residuais (ETAR) e por poluir as águas residuais não tratadas [11].

Para produção de óleos vegetais podem ser cultivadas várias espécies oleaginosas, utilizadas na alimentação ou não. No que toca às espécies utilizadas na alimentação, são exemplos soja, girassol, colza, palma, milho e amendoim, sendo o óleo de colza a matéria-prima mais utilizada na produção de biodiesel com uma quota de mais de 80%, seguindo-se o óleo de girassol com cerca de 10% e por último o óleo de soja [15]. Na Tabela 2.3.1.1 são apresentadas algumas espécies de culturas vegetais, o respetivo volume de óleo produzido por área cultivada e o conteúdo percentual em óleo característico dessa cultura. No entanto, o que faz do biodiesel um combustível alternativo de extrema importância é o facto da sua matéria-prima se obter de forma ecológica e permitir ainda a reciclagem de resíduos como os óleos alimentares usados.

Tabela 2.3.1.1 – Espécies de culturas vegetais oleaginosas, respetivo rendimento e conteúdo em óleo [15].

Óleo ou gordura	Rendimento em óleo (L/ha)	Conteúdo em óleo (%)
Soja	446	15 - 20
Girassol	952	25-35
Colza	1190	38-46
Palma	5950	30-60
Amendoim	1059	45-55
Azeitona	1212	45-70
Milho	172	48
Coco	2689	63-65
Algodão	325	18-25
Mamona	1413	45-50
Jatrofa	1892	30-40
Arroz	828	15-23
Tungue	940	16-18
Jojoba	1818	45-50

2.3.2. Óleos alimentares usados (OAU)

Um fator que faz do biodiesel um combustível alternativo de extrema importância é o facto da sua matéria-prima se poder obter de forma ecológica e permitir a reciclagem de resíduos através dos OAU [12]. O óleo alimentar usado é um resíduo que é proveniente de diversas fontes tais

como: utilizações domésticas quando o óleo é produzido nas habitações, utilizações industriais quando o óleo é produzido no setor de confeção de produtos alimentares, e utilizações a partir de estabelecimentos como hotelaria e restauração. Em 2010, a produção nacional deste resíduo era da ordem de 43000 a 65000 toneladas por ano, das quais 62% foram geradas no setor doméstico, 37% no setor da hotelaria/restauração e uma fração residual (1%) na indústria alimentar [16].

Os OAU são uma matéria-prima para a produção de biodiesel de baixo custo em comparação com os óleos vegetais, chegando a custar metade do preço destes. Como vantagem, o OAU permite colmatar a falta de matéria-prima para a produção de biodiesel durante o plantio e colheita sendo exigido menos terras para a produção de óleos vegetais e menos fertilizantes [10].

Embora seja proibido libertar os OAU nos esgotos domésticos e aterros sanitários, este é muitas vezes o seu destino final [16]. A possibilidade de reaproveitar este resíduo permite reduzir a quantidade que é libertada para os esgotos domésticos, que por sua vez chegam à ETAR, provocando assim o mau funcionamento dos equipamentos, obstrução de tubagens e consequente aumento dos custos de manutenção. Utilizando esta matéria-prima, o biodiesel apresenta um grande potencial, visto aproveitar um resíduo que de outra forma seria libertado no meio ambiente, provocando problemas de poluição de águas e solos (um litro de óleo contamina cerca de um milhão de litros de água) [12]. Graças à criação de pontos de recolha, este óleo é recolhido por empresas especializadas no seu tratamento e depois comercializado, resolvendo assim o problema da gestão de resíduos associados aos OAU. Contudo, os OAU necessitam de processos de purificação antes de serem transesterificados, como é exemplificado na Figura 2.3.2.1.

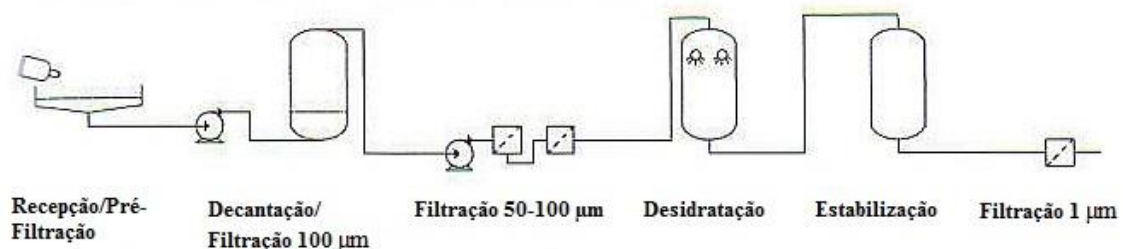


Figura 2.3.2.1 – Esquema ilustrativo do processo de purificação dos OAU [12].

Inicialmente, o OAU é pré-filtrado para remover as partículas que se encontrem em suspensão, sofrendo de seguida filtrações sucessivas para remover impurezas sólidas com tamanhos na ordem dos 10-100 µm. Posteriormente sofre uma desidratação para remover a água presente,

finalizando o processo com uma filtração para remoção de impurezas sólidas ainda presentes com tamanhos superiores a 1 μm .

2.3.3. Gordura animal

Outra forma de obtenção de biodiesel é através de gordura animal rica em triglicerídeos e com estruturas químicas semelhantes à dos óleos vegetais, havendo somente pequenas diferenças entre os ácidos gordos predominantes em óleos e em gorduras [12]. As gorduras animais incluem sebo bovino, banha de porco, gordura de frango, óleo de peixe, entre outros resíduos do género. A grande vantagem que estas matérias-primas apresentam em comparação com os óleos vegetais é o facto de possuírem um baixo custo, uma vez que grande parte da gordura animal não é utilizada na alimentação humana.

Sendo assim, países com elevada produção de carne ou elevada indústria de transformação de pescado poderão usufruir da possibilidade de beneficiar com um resíduo e aumentar assim a introdução do biodiesel no setor dos combustíveis.

2.3.4. Algas e microalgas

Para a produção de biodiesel é possível utilizar ainda algas (micro e macro), sendo que são uma das melhores fontes de óleo devido ao seu elevado rendimento. Estas são classificadas como diatomáceas, clorófitas (algas verdes), crisófitas (algas douradas) e cianobactérias (algas verde-azuladas). Este tipo de algas é um recurso quase inexplorado, com mais de 25000 espécies, das quais 15 são utilizadas para a produção de biodiesel e outros fins [17].

As algas são organismos unicelulares com diâmetro inferior a 2 mm e o seu teor em óleo pode ser superior a 80% em peso de massa seca. Níveis de óleo de 20 a 50% são comuns em qualquer tipo de microalgas. Os óleos de microalgas diferem da maioria dos óleos vegetais por serem ricos em ácidos gordos polinsaturados com quatro ou mais ligações duplas [17].

As microalgas são organismos de crescimento rápido que realizam fotossíntese, consumindo dióxido de carbono e produzindo óleos de forma mais eficiente que as plantas terrestres. Na cultura das microalgas pode ser utilizado o dióxido de carbono resultante de processos industriais, permitindo tornar este poluente numa matéria-prima. Esta tecnologia encontra-se

em expansão em países como a Holanda, Canadá, Áustria, entre outros. Na Argentina existem diversos complexos de produção de biodiesel a partir de algas, contudo destinados essencialmente a fornecer o setor agropecuário, garantindo o abastecimento de veículos e equipamentos [12].

Sendo assim, a par com os OAU e a gordura animal, a utilização das microalgas são uma mais-valia para a produção de biodiesel, pois não compete com a alimentação, como acontece com os óleos vegetais produzidos na agricultura, como por exemplo colza, girassol, soja, palma e milho. No entanto, os custos de produção de biodiesel a partir de microalgas ainda são muito elevados [12].

2.4. Álcool

Na reação de transesterificação é possível utilizar vários tipos de álcoois para a produção de biodiesel, como por exemplo metanol, etanol, propanol ou butanol. Contudo, o metanol e o etanol são os álcoois mais frequentes neste tipo de reação, apresentando ambos vantagens e desvantagens, como é exemplificado na Tabela 2.4.1 [18]. O etanol é utilizado principalmente no Brasil, pelo facto de ser um país grande produtor de álcool a partir da cana-de-açúcar. O metanol é utilizado preferencialmente noutros países, como no caso de Portugal, devido ao seu baixo custo comparativamente com o etanol e à maior velocidade de reação conseguida com este reagente [12].

O metanol, também conhecido como álcool metílico, é um produto químico com a fórmula CH_3OH . É um álcool simples, volátil, incolor, inflamável e possui um odor característico que é semelhante ao do etanol. Este álcool possui um ponto de fusão de $-93,9^\circ\text{C}$ e um ponto de ebulição de $64,96^\circ\text{C}$ com características polares à temperatura ambiente. Este pode ser sintetizado a partir da biomassa, do carvão, do gás natural, do petróleo, podendo também ser obtido como um produto gasoso da gaseificação da biomassa. É barato e na reação de transesterificação é mais reativo, daí ser necessário menos álcool que a reação com etanol. É habitual designar os ésteres metílicos de ácidos gordos de FAME do inglês Fatty Acid Methyl Ester [19].

O etanol, também conhecido como álcool etílico, é um produto químico com a fórmula $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$. É um álcool que apresenta um ponto de fusão de $-117,3^\circ\text{C}$ e um ponto de ebulição de $78,5^\circ\text{C}$. Este pode ser sintetizado a partir de fruta ou de melação através de fermentação

alcoólica de açúcares, conversão biológica da biomassa celulósica, hidratação de alcanos e conversão enzimática de gás sintético, sintetizado a partir do petróleo ou do carvão. O etanol é miscível com água em todas as proporções e é separado da água com alguma dificuldade, sendo que o etanol livre de água é denominado por etanol absoluto. É habitual designar os ésteres etílicos de ácidos gordos de FAEE do inglês Fatty Acid Ethyl Ester [19].

Tabela 2.4.1 – Comparação entre o metanol e o etanol [18].

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<p>O metanol é mais barato e não necessita de tanta quantidade de álcool como na reação com etanol;</p> <p>Apresenta uma velocidade de reação duas vezes mais rápida que o etanol em condições idênticas (consequentemente apresenta menores custos energéticos).</p>	<p>A sua principal fonte é não renovável;</p> <p>É mais tóxico e mais volátil que o etanol, apresentando maiores riscos de toxicidade e de incêndio.</p>
Etanol	<p>Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade;</p> <p>A sua principal fonte é 100% renovável;</p> <p>Gera renda agrícola e mais-valias económicas;</p> <p>É menos tóxico e menos volátil que o metanol, apresentando menor risco de incêndio.</p>	<p>Os seus ésteres etílicos apresentam uma maior afinidade com a glicerina, dificultando o processo de separação e apresentando assim maiores gastos energéticos e de investimento em equipamentos.</p>

2.5. Vantagens

A utilização do biodiesel acarreta consigo um vasto conjunto de vantagens técnicas e de segurança, sendo por isso uma excelente alternativa ao *diesel*. Na Tabela 2.5.1 são apresentadas algumas vantagens do biodiesel. Este biocombustível, para além de trazer benefícios ambientais, possibilita também a criação de empregos a montante e durante a produção. Promove ainda o desenvolvimento da agricultura nas zonas rurais mais desfavorecidas, criando emprego e evitando a desertificação [12].

Tabela 2.5.1 – Vantagens do biodiesel [8].

Vantagens do biodiesel
Aplicação direta em motores <i>diesel</i> sem necessidade de modificações;
Maior efeito lubrificante favorece o funcionamento e reduz o desgaste mecânico;
Diferenças mínimas em termos de binário, potência e consumo;
Alta biodegradabilidade e baixa toxicidade (menos tóxico do que o sal de cozinha);
Ponto <i>flash</i> elevado – reduz perigo de explosão e libertação de vapores;
Número de cetano (valor que mede o poder de ignição do combustível) entre 56 e 58 – Combustíveis <i>diesel</i> : 50-52, 54 (quando aditivados);
Viabiliza autoabastecimento de combustível ao produtor agropecuário;
Confere alguma independência a países agroprodutores em relação ao abastecimento de combustíveis fósseis;
Projetos de produção em larga escala constituem fonte de novos postos de trabalho.

O biodiesel pode ser utilizado em motores *diesel*, puro ou misturado em qualquer proporção com o *diesel* de origem petrolífera, e é o único carburante alternativo que funciona em qualquer motor *diesel* convencional sem necessidade de nenhuma modificação. Este biocombustível pode prolongar a vida do motor e reduzir os ruídos, porque apresenta um maior efeito de lubrificação. O biodiesel reduz ainda cerca de 90% das emissões poluentes como o CO₂ e 98% de enxofre. É um combustível biodegradável, e no caso de acidente não existe perigo para o solo e para as águas subterrâneas. O facto de também aproveitar os OAU contribui para a diminuição dos resíduos em aterros sanitários e facilita o tratamento das águas nas ETAR. Não é um combustível perigoso, pois apresenta um risco de explosão baixo (necessita de uma fonte de calor acima dos 150°C para explodir), o que facilita o seu transporte e armazenamento [12].

2.6. Desvantagens

No entanto, este biocombustível não apresenta apenas vantagens, mas também algumas desvantagens, como é apresentado na Tabela 2.6.1.

Tabela 2.6.1 – Desvantagens do biodiesel [8].

Desvantagens do biodiesel
Alta dependência do custo de matérias-primas;
Geração de um subproduto (glicerol) de baixo valor;
Problemas de fluidez a baixas temperaturas;
Baixa estabilidade (período máximo de armazenamento – 6 meses);
Incompatível com alguns plásticos e derivados naturais;
Transição <i>diesel</i> para biodiesel tende a limpar a sujidade dos tanques de combustível podendo levar à obstrução das linhas de combustível.

Os depósitos de armazenagem do biodiesel deverão ser de aço inox, aço-carbono ou alumínio. Metais como o cobre, zinco, chumbo, bronze, latão e o estanho são atacados pelo biodiesel dando origem a sedimentos [11].

A qualidade do biodiesel, tal como no *diesel*, é de extrema importância, pois um biodiesel de má qualidade pode originar todos os problemas enunciados nos parâmetros de qualidade da norma EN 14214, como se poderá verificar ao longo do capítulo [12].

2.7. Processos de produção

Para a produção de biodiesel é possível utilizar vários métodos, como por exemplo microemulsões, pirólise (cracking térmico) e transesterificação. O biodiesel obtido a partir de métodos de microemulsão e cracking térmico possuem um menor número de cetano, originando combustões incompletas e mais poluentes. A transesterificação é o método mais comum para a produção de biodiesel, devido à sua simplicidade, e tem sido aplicada industrialmente para converter o óleo vegetal em biodiesel de forma rápida, mais eficiente e menos dispendiosa do que os restantes métodos [20].

2.7.1. Microemulsões

A utilização de microemulsões com solventes como metanol, etanol e 1-butanol é um processo que tem sido estudado com o objetivo de resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais.

As microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, de óleo, água e geralmente uma pequena molécula anfifílica, ou seja, uma molécula que possui partes solúveis em água [21].

2.7.2. Pirólise

A pirólise é a conversão química causada pela aplicação de energia térmica, na ausência de oxigénio e na presença de um catalisador. Dificilmente é possível proceder-se à sua caracterização, devido à presença de variadas reações e variados produtos de reação possíveis. Os materiais pirolisados podem ser óleos vegetais, gorduras animais, ácidos gordos naturais e ésteres metílicos de ácidos gordos [21].

2.7.3. Transesterificação

A transesterificação é um processo no qual moléculas de triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou em gordura animal reagem com um álcool (em excesso no meio reacional), na presença de um catalisador, formando biodiesel (ésteres) e um subproduto (glicerol), de acordo com a reação apresentada na Figura 2.7.3.1.



Figura 2.7.3.1 – Reação de transesterificação com metanol e com catalisador básico [20].

Tipicamente a reação de transesterificação é promovida por catalisadores básicos. Sendo assim, neste tipo de reação é comum a utilização de NaOH ou de KOH como catalisador, que são facilmente solúveis, por exemplo em metanol, formando metóxido de sódio ou de potássio e permitindo aumentar a velocidade e o rendimento da reação. Também é possível utilizar catalisadores ácidos, como é o caso da transesterificação por catálise ácida, mas esta é uma prática menos usual [20]. Para além destes métodos encontram-se em investigação outras técnicas para a produção de biodiesel, como é o caso da transesterificação por fluídos supercríticos e a transesterificação enzimática.

Quando a reação se inicia, a primeira etapa é a conversão dos triglicerídeos em diglicerídeos, seguindo-se a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos e por fim a conversão dos monoglicerídeos, obtendo-se uma molécula de glicerol e uma molécula de éster (metílico ou etílico, dependendo do álcool utilizado) em cada etapa, de acordo com as reações em série apresentadas na Figura 2.7.3.2. No final da reação obtém-se uma mistura rica em ésteres de ácidos gordos, o biodiesel, e um resíduo (glicerina) que pode ser utilizado em diversas aplicações na indústria farmacêutica, cosmética ou na produção de energia através da sua combustão [20].

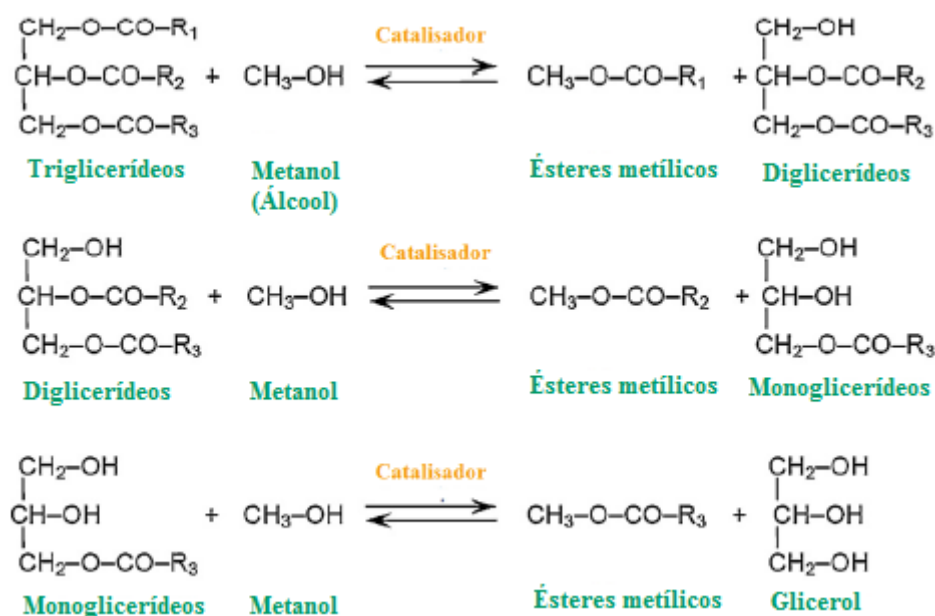


Figura 2.7.3.2 – Etapas da reação de transesterificação [20].

2.7.3.1. Transesterificação por catálise básica

Na transesterificação por catálise básica recorre-se à utilização de hidróxido de sódio ou de hidróxido de potássio como catalisadores. Neste processo é preferível produzir um alcóxido (mistura do catalisador com o metanol ou etanol) antes da reação para se obter uma melhor eficiência global, por exemplo metóxido de sódio/potássio ou etóxido de sódio/potássio. No que diz respeito à temperatura da reação é comum encontrar referências a 60°C como temperatura ótima a uma pressão de 1 atm. No que diz respeito à duração, a reação de transesterificação dura entre 1 a 2 horas [22].

No final obtêm-se duas fases líquidas imiscíveis e distintas: biodiesel e glicerol, onde a separação de fases ocorre por gravidade. Como a glicerina é um material mais denso que o biodiesel, esta arrasta consigo a maior parte das impurezas como os sais, sabões, metanol, bem como os alcóxidos que não reagiram. Na fase do biodiesel encontram-se as moléculas de triglicerídeos não convertidas ou semiconvertidas, como os diglicerídeos e os monoglicerídeos, e ainda água e impurezas anteriores, mas em menor quantidade [12]. Na Figura 2.7.3.1.1 é apresentado um esquema ilustrativo da transesterificação por catálise básica.

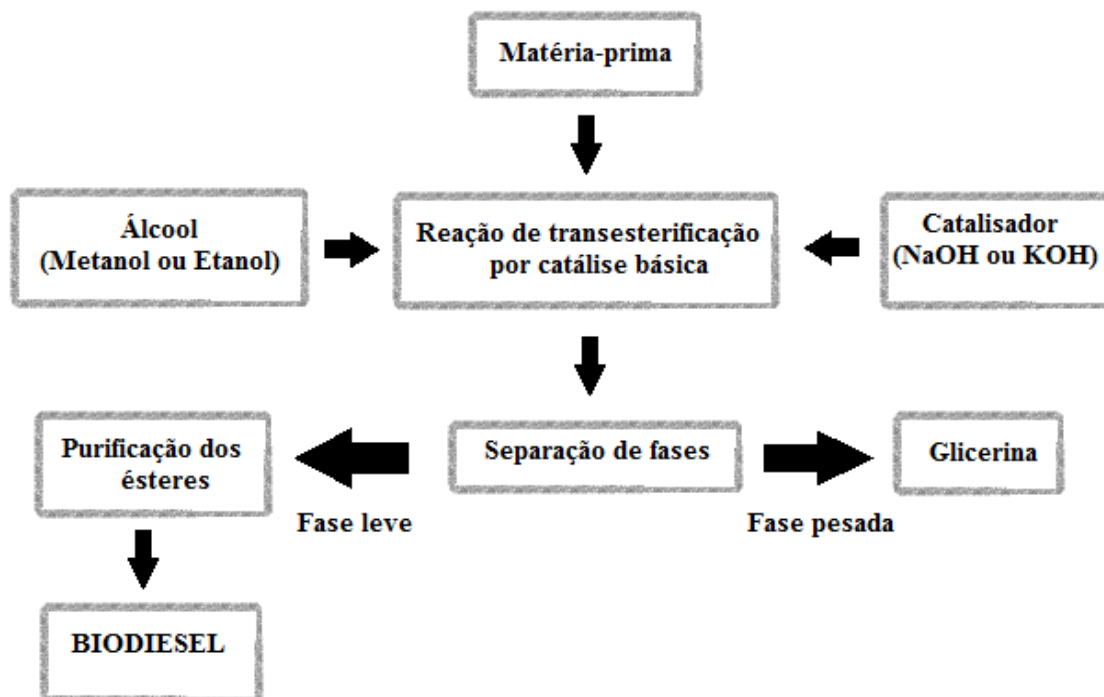


Figura 2.7.3.1.1 – Esquema ilustrativo da transesterificação por catálise básica.

A reação de transesterificação por catálise básica é a mais utilizada a nível industrial para a produção de biodiesel pois apresenta um rendimento elevado (cerca de 98%) e é menos corrosiva que o processo de produção utilizando a transesterificação por catálise ácida. No entanto existem limitações, uma vez que este processo é sensível à pureza dos reagentes, principalmente no que diz respeito ao conteúdo em ácidos gordos livres (AGL) e ao teor em água. A presença de água pode provocar, em paralelo com a transesterificação, uma reação de saponificação e dar origem a sabões [22].

2.7.3.2. Transesterificação por catálise ácida

A transesterificação por catálise ácida é similar à transesterificação por catálise básica e consiste na reação dos triglicerídeos com um álcool, contudo utiliza-se um ácido como catalisador, geralmente o ácido sulfúrico (H_2SO_4). A utilização deste catalisador permite obter altos rendimentos, mas a reação por esta via é bastante mais lenta, podendo demorar mais do que um dia para concluir. Para se obter um produto final com 99% de pureza pode ser necessária uma temperatura na ordem dos 65°C à pressão atmosférica por quase 50 horas. Este processo torna-se vantajoso pois não existe formação de sabões e as matérias-primas ricas em AGL, como é o caso dos OAU, sofrem também esterificação que converte também os AGL em ésteres [22].

Se no processo for utilizado álcool em excesso, como acontece na transesterificação por catálise básica, é possível obterem-se maiores rendimentos, no entanto a extração do glicerol é dificultada. Este fator obriga a determinar a razão ideal entre a matéria-prima e o álcool em cada repetição do processo [22]. Na transesterificação por catálise ácida, a fonte de triglicerídeos, o álcool e o catalisador ácido são acrescentados em simultâneo, visto que o metanol não reage com o ácido, pelo que não é necessário adicionar previamente o ácido ao metanol [12]. Na Figura 2.7.3.2.1 é apresentado um esquema ilustrativo que evidencia a transesterificação por catálise ácida [23].

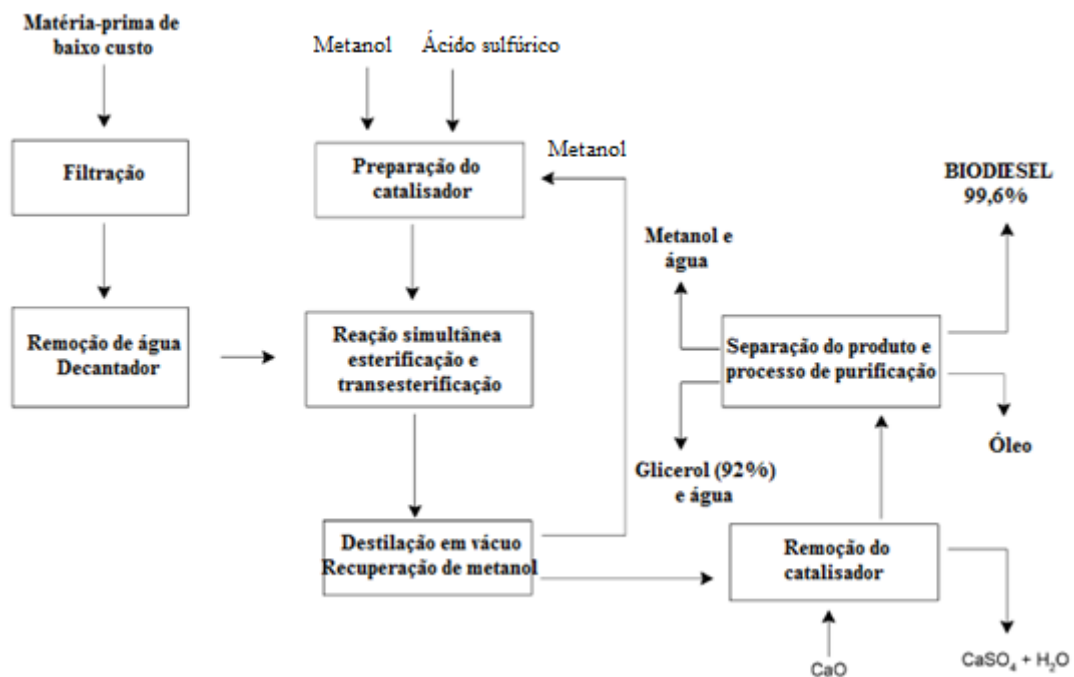


Figura 2.7.3.2.1 – Esquema ilustrativo da transesterificação por catálise ácida [23].

2.7.3.3. Transesterificação utilizando fluidos supercríticos

Muitas investigações com o intuito de solucionarem o problema na demora dos processos de produção de biodiesel apontaram a área dos fluidos supercríticos como uma possível solução. A transesterificação com metanol supercrítico foi projetada para superar a limitação causada pela baixa solubilidade na fase rica em triglicerídeos [15].

Quando um solvente é submetido a pressões e temperaturas superiores às do seu ponto crítico deixa-se de ser possível distinguir as fases líquido-vapor, surgindo um fluido com uma única fase. Nos ensaios realizados com metanol em condições supercríticas (temperaturas entre 350°C-400°C e pressões superiores a 80 atm) e com elevadas proporções de metanol em óleo (42:1) verifica-se uma reação completa num espaço de tempo de 2-4 minutos. A ausência de catalisador permite recuperar o biodiesel e glicerol muito mais facilmente [15].

Devido às elevadas temperaturas, pressões e quantidades de metanol são necessários equipamentos apropriados capazes de suportarem tais condições e a produção de biodiesel por este método só pode ser possível em processos de grande escala [12].

2.7.3.4. Transesterificação por catálise enzimática

Os biocatalisadores, como as enzimas de origem proteica, mais precisamente as lipases imobilizadas, possuem a capacidade de serem utilizadas para promover a transesterificação. Mesmo que as reações enzimáticas sejam altamente específicas e quimicamente limpas, estas são lentas, exigindo 4-40 horas, ou mesmo períodos mais longos, a temperaturas na ordem de 35-45°C [15].

Para matérias-primas com alto conteúdo em AGL, o processo de catálise enzimática é muito promissor, pois tem apresentado rendimentos superiores a 90% com temperaturas amenas e com facilidade em recuperar o glicerol produzido. No entanto, este processo ainda não foi comercializado devido ao elevado custo de operação [15].

A transesterificação por catálise enzimática apresenta algumas vantagens tais como ausência de excesso da solução alcalina, menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e bons rendimentos. Estas vantagens motivam a realização de pesquisas que visem diminuir a principal desvantagem deste processo que é o alto custo das enzimas puras [12].

2.7.4. Comparação entre processos de produção de biodiesel

A Tabela 2.7.4.1 apresenta a comparação entre os processos de produção de biodiesel no que toca aos diferentes tipos de reação de transesterificação apresentados [24].

Tabela 2.7.4.1 – Comparação entre processos de produção de biodiesel [24].

Variáveis	Catálise Básica	Catálise Ácida	Fluidos Supercríticos	Catálise Enzimática
Temperatura (°C)	60-70	50-80	200-350	30-50
Produtos dos AGL	Sabões	Ésteres	Ésteres	Ésteres
Rendimento dos ésteres metílicos	Normal	Normal	Alto	Alto
Purificação do glicerol	Difícil	Difícil	Simple	Simple
Tempo da reação	1-2h	4-70h	4-10min	8-70h
Purificação dos ésteres	Difícil	Difícil	Simple	Simple
Custos da produção	Mais barata	Barata	Mais cara	Mais cara
Quantidade de equipamento	Alta	Alta	Baixa	Baixa

2.8. Importância do controlo de qualidade

A utilização do biodiesel leva à necessidade de afirmar a sua credibilidade tanto na venda como no consumo. Sendo assim, o controlo de qualidade acompanhado de uma política fiscalizadora são por isso ferramentas essenciais para garantir a confiança entre clientes e fornecedores. O controlo de qualidade do biodiesel final é fundamental e incontornável, já que o não cumprimento dos parâmetros das normas pode trazer problemas não só ao motor como também a qualquer outro componente do sistema do combustível. Um biodiesel de má qualidade poderá dar origem a consequências drásticas, sendo a sua análise um fator crucial na prevenção de possíveis problemas [12].

2.8.1. Norma EN 14214:2008

Na Tabela 2.8.1.1 apresentam-se os parâmetros de qualidade e os respetivos métodos de análise que constam na norma EN 14214 [25]. No laboratório realizaram-se os seguintes testes

(destacados a negrito na tabela): conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), massa volúmica a 15°C, viscosidade a 40°C, conteúdo em água, índice de acidez, índice de iodo, éster metílico de ácido linolénico e conteúdo em metanol. Os restantes testes de qualidade presentes na norma EN 14214 de 2008 não foram realizados, devido à limitação de tempo, realizando-se assim os testes considerados mais importantes.

Tabela 2.8.1.1 – Norma EN 14214:2008 – Parâmetros de qualidade [25].

Propriedade	Unidade	Limites		Método teste
		Mínimo	Máximo	
Conteúdo em FAME	% (m/m)	96,5	-	EN 14103
Massa volúmica a 15°C	kg/m³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm²/s	3,50	5,00	EN ISO 3104
Ponto <i>flash</i>	°C	101	-	EN ISO 2719 EN ISO 3679
Conteúdo de sulfatos	mg/kg	-	10,0	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Resíduos de carbono (em 10% de resíduo destilado)	% (m/m)	-	0,30	EN ISO 10370
Número de cetano	-	51,0	-	EN ISO 5165
Conteúdo de cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02	ISO 3987
Conteúdo em água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	-	24	EN 12662
Corrosão em tira de cobre (3 h a 50°C)	avaliação	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade oxidativa, 110°C	horas	6,0	-	EN 15751 EN 14112
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50	EN 14104
Índice de iodo	g iodo/100 g	-	120	EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados (≥ 4 duplas ligações)	% (m/m)	-	1	Em desenvolvimento
Conteúdo em metanol	% (m/m)	-	0,20	EN 14110
Conteúdo em monoglicerídeos	% (m/m)	-	0,80	EN 14105
Conteúdo em diglicerídeos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105

Tabela 2.8.1.1 (Cont.) – Norma EN 14214:2008 – Parâmetros de qualidade [25].

Propriedade	Unidade	Limites		Método teste
		Mínimo	Máximo	
Conteúdo em triglicerídeos	% (m/m)	-	0,20	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25	EN 14105
Metais do grupo II (Na+K)	mg/kg	-	5,0	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0	EN 14538
Conteúdo em fósforo	mg/kg	-	4,0	EN 14107

A norma EN 14214 de novembro 2008 é a versão mais atualizada da norma europeia que descreve os requisitos e métodos de ensaio aos quais se deve submeter todo o biodiesel para determinar a sua qualidade. A versão homóloga americana para a caracterização do biodiesel é a ASTM D6751-12. A importância desta norma é assegurar a produção de um biodiesel com qualidade suficiente para ser adicionado ao *diesel* a fim de garantir segurança e qualidade quando utilizado em motores de ignição por compressão sem pôr em causa o rendimento do veículo.

Massa volúmica

A massa volúmica é a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa. Os motores são concebidos para operar com combustíveis com determinados limites máximos e mínimos de massa volúmica. Sendo assim, um valor acima do valor máximo estipulado pela norma leva à formação de uma mistura rica ar/combustível, aumentando assim a emissão de poluentes. Por outro lado, um valor abaixo do valor mínimo estipulado pela norma indica um excesso de álcool e leva à formação de uma mistura pobre, o que leva à perda de potência e ao aumento do consumo de combustível [12].

Viscosidade

A viscosidade cinemática de um fluido é a sua resistência ao fluxo sob a ação da gravidade. Se a viscosidade tiver um valor muito baixo, haverá um menor rendimento por parte do motor. Por

outro lado, uma viscosidade elevada causa um aumento da pressão máxima de entrada do combustível, provocando a diminuição do débito de combustível e pulverização incorreta nos injetores. Como consequência, irá ocorrer uma incorreta combustão na câmara de combustão e um elevado desgaste da bomba injetora, podendo mesmo danificar-se [12].

Conteúdo em água

A análise à água é de grande importância, pois reduz o desempenho do motor, já que dificulta a combustão, aumentando assim os consumos. A água provoca a oxidação dos componentes metálicos e leva ao desgaste prematuro da bomba injetora. A água pode ainda reagir com o óleo ainda presente no biodiesel, mesmo que em proporções vestigiárias, dando origem a sabões e glicerina [12].

Índice de acidez

O índice de acidez é um parâmetro importante no mercado dos combustíveis, pois em causa está a integridade e a longevidade do motor. Uma acidez elevada pode ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a sua rotura. Um elevado índice de acidez pode ainda levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível [12].

Índice de iodo

Quando seca, o biodiesel polimeriza, sendo que com as altas temperaturas dos motores de combustão interna, o processo é acelerado. A polimerização acontece quando as ligações duplas são quebradas pelo oxigénio do ar ou da água. O biodiesel oxida dando origem a peróxidos, os quais polimerizam, ou seja, ligam-se a carbonos para criar uma molécula longa e estável, um polímero (plástico) que forma uma camada de resina nas diferentes partes do motor. A polimerização ocorre principalmente após um período de carga máxima do motor, seguida de uma paragem prolongada. Os peróxidos também atacam os elastómeros, por exemplo a borracha. O grau de insaturação do biodiesel é o responsável pela maior emissão de NO_x nos gases de combustão [12].

Éster metílico do ácido linolénico

Este é um ácido muito insaturado e por isso muito instável que existe no óleo e mais tarde na constituição do éster metílico que origina. Este ácido pode causar a corrosão e rutura dos elastómeros [12].

Conteúdo em metanol

O metanol pode provocar corrosão em peças de alumínio e de zinco, reduzir o número de cetano e reduzir ainda a lubricidade do biodiesel. Uma quantidade de metanol elevada também poderá ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a sua rotura [12].

Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

Apesar de não ser uma técnica instrumental referida pela norma EN 14214 para o controlo de qualidade do biodiesel, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) é muito utilizada para identificar determinado composto ou investigar a composição de uma amostra. Sendo assim, a espectroscopia de infravermelho é um tipo de espectroscopia de absorção na qual utiliza, tal como o nome indica, a região do infravermelho do espectro eletromagnético. Tal como acontece com outros tipos de espectroscopia de absorção, as moléculas de uma determinada amostra são excitadas para um estado de energia mais elevado quando absorvem a radiação infravermelha [26].

3. Procedimento Experimental

3.1. Enquadramento

A grande variedade de matérias-primas disponíveis pode acarretar dificuldades técnicas no processo de produção, pois as propriedades físicas dos óleos e das gorduras são muito variáveis, logo necessitam de técnicas adaptadas para a sua conversão em biodiesel. Por outro lado, as adaptações feitas aos processos de conversão, tratamentos químicos e processos de purificação a fim de otimizar a qualidade do biodiesel podem levar ao encarecimento do biocombustível.

Neste trabalho de mestrado, produziram-se cinco lotes de biodiesel a partir de diferentes tipos de óleos vegetais: Lote 1 – Óleo de girassol de marca branca 1 (marca “AUCHAN”), Lote 2 – Óleo de amendoim; Lote 3 – Óleo de girassol de qualidade superior (marca “FULA”), Lote 4 – Óleo de girassol de marca branca 2 (“CONTINENTE”) e Lote 5 – Óleo de soja. Quanto às matérias-primas pode-se verificar que estão presentes três tipos diferentes de matérias-primas, nomeadamente girassol, amendoim e soja.

Óleo vegetal de girassol (*Helianthus annuus*) – Lotes 1, 3 e 4

O girassol é uma espécie oleaginosa muito utilizada para a obtenção de óleo vegetal a partir das suas sementes para fins alimentares e tem sido apontada como uma das espécies com maior potencial para a produção de biodiesel. O girassol pode crescer numa variedade de condições climáticas, mas é uma planta que utiliza de forma ineficiente os nutrientes que consome [15]. Segundo a literatura, o conteúdo em ácidos gordos do óleo de girassol é o seguinte: ácido palmítico (C16:0) 3,0-6,0%; ácido esteárico (C18:0) 1,0-3,0%; ácido oleico (C18:1) 14,0-35,0%; ácido linoleico (C18:2) 44,0-75,0%; e ácido araquídico (C20:0) 0,6-4,0% [27].

Óleo vegetal de amendoim (*Arachis hypogaeae*) – Lote 2

O amendoim é originário da América do Sul, México e América Central, e através do seu óleo extrai-se cerca de 1170 litros de biodiesel por cada hectare de produção de amendoim. No entanto, a produção de biodiesel a partir de óleo de amendoim não é economicamente viável, pois é um óleo bastante valioso no mercado mundial [15]. Segundo a literatura, o conteúdo em ácidos gordos do óleo de amendoim é o seguinte: ácido palmítico (C16:0) 6,0-9,0%; ácido esteárico (C18:0) 3,0-6,0%; ácido oleico (C18:1) 52,0-60,0%; ácido linoleico (C18:2) 13,0-27,0%; e ácido araquídico (C20:0) 2,0-4,0% [27].

Óleo vegetal de soja (*Glycine max*) – Lote 5

O óleo de soja é uma importante fonte de óleo alimentar em todo o mundo, com uma expansão adicional, particularmente nos EUA, Brasil e Argentina. A soja pode ser cultivada sem ser necessário o fornecimento de azoto, o que é uma vantagem para a produção de biodiesel pois os fertilizantes são um dos encargos mais caros na agricultura [15]. Segundo a literatura, o conteúdo em ácidos gordos dos triglicerídeos do óleo de soja é o seguinte: ácido palmítico (C16:0) 7,0-11,0%; ácido esteárico (C18:0) 2,0-6,0%; ácido oleico (C18:1) 22,0-34,0%; ácido linoleico (C18:2) 43,0-56,0%; e ácido linolénico (C18:3) 5,0-11,0% [27].

Numa segunda fase, procedeu-se à caracterização dos lotes de biodiesel produzidos através da determinação de alguns dos principais parâmetros de qualidade que são descritos na norma EN 14214. Como já foi referido no capítulo 2.8.1 (Norma EN 14214), os parâmetros de qualidade determinados experimentalmente foram os seguintes: conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), massa volúmica a 15°C, viscosidade a 40°C, conteúdo em água, índice de acidez, índice de iodo, éster metílico de ácido linolénico e conteúdo em metanol.

3.2. Produção de biodiesel em laboratório

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais foi realizada através de transesterificação básica. Como já foi referido na introdução, esta reação consiste na adição de metóxido de sódio numa determinada quantidade de óleo vegetal, obtendo-se biodiesel e glicerina. Assim, experimentalmente, realizaram-se as seguintes operações para cada tipo de óleo vegetal (e por esta ordem): titulação de ácidos gordos livres, preparação do metóxido de sódio, reação de transesterificação, decantação seguida de separação de fases (glicerina/biodiesel), lavagem do biodiesel e finalmente secagem do biodiesel produzido. Quanto à glicerina produzida, esta foi armazenada num frasco de vidro podendo, mais tarde, ser utilizada na indústria farmacêutica ou cosmética.

3.2.1. Titulação dos AGL

A acidez do óleo vegetal foi medida por titulação volumétrica de 2 mL de óleo com uma solução aquosa de NaOH 1 g/L, utilizando 20 mL de 2-propanol como solvente e 3 gotas de fenolftaleína como indicador. Para proceder à titulação, deixou-se verter a solução de NaOH sobre a solução de óleo até que a mistura titulada assumisse uma cor ligeiramente rosa, que se mantivesse após agitação vigorosa durante 10 segundos (como observado na Figura 3.2.1.1), indicando que todos os AGL tinham sido neutralizados. Deste modo estimou-se a quantidade de catalisador necessária para neutralizar os AGL presentes em 1 L de óleo (Anexo I), que corresponde numericamente a metade do volume de titulante. Realizaram-se três ensaios concordantes e fez-se a média dos volumes obtidos [28].

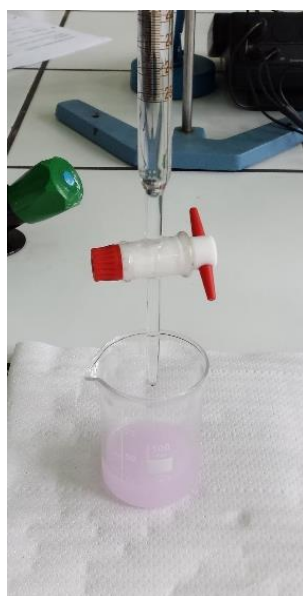


Figura 3.2.1.1 – Titulação dos AGL.

3.2.2. Preparação do metóxido de sódio

Para preparar o metóxido de sódio começou-se por medir 50 mL de metanol, correspondente a cerca de 20% do volume de óleo utilizado (250 mL). De seguida adicionou-se ao metanol, sob agitação a 100 rpm, a quantidade de NaOH previamente calculada e esperou-se pela sua total dissolução [28]. A Figura 3.2.2.1 apresenta a preparação do metóxido de sódio em laboratório.

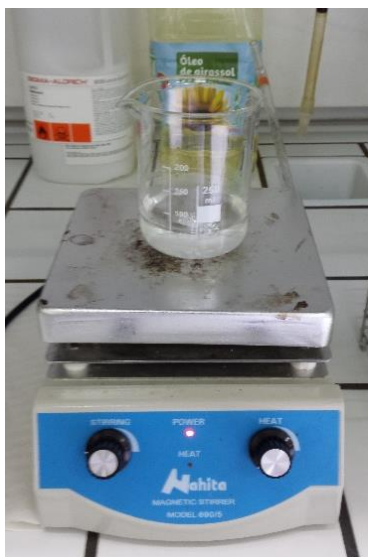


Figura 3.2.2.1 – Preparação do metóxido de sódio.

3.2.3. Reação de transesterificação

Nesta etapa, aqueceu-se 250 mL de óleo vegetal onde se promoveu agitação (300 rpm), esperando que a temperatura estabilizasse nos 55°C por controlo automático. Após a temperatura estabilizar, adicionou-se rapidamente a solução de metóxido de sódio e manteve-se a reação durante 60 minutos [28]. Após concluir a reação, deixou-se arrefecer a mistura durante cerca de 30 minutos, mantendo a agitação a 100 rpm. A Figura 3.2.3.1 apresenta a reação de transesterificação em laboratório.



Figura 3.2.3.1 – Reação de transesterificação.

3.2.4. Decantação da glicerina

Neste passo deixou-se estabilizar a mistura reacional até se obter uma separação de fases. Este processo demorava entre 2 horas a um dia até que a separação de fases ocorresse totalmente. No final, pretendia-se obter 2 fases distintas: uma fase leve rica em biodiesel e uma fase pesada rica em glicerina [28]. A Figura 3.2.4.1 apresenta a decantação da glicerina em laboratório: **a)** depois da separação de fases e **b)** depois de removida a fase pesada (glicerina).

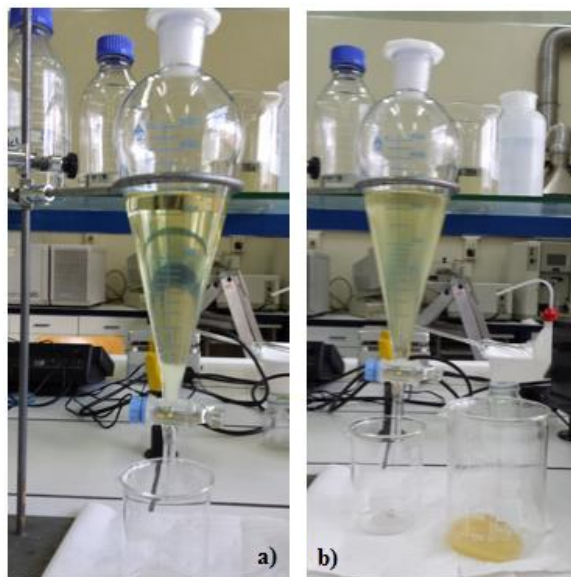


Figura 3.2.4.1 – Decantação da glicerina: **a)** depois da separação de fases e **b)** depois de removida a glicerina.

3.2.5. Lavagem do biodiesel

Nesta fase mediu-se o volume de biodiesel produzido e adicionou-se 50% do respetivo valor em água destilada. De seguida, com a mistura de água e biodiesel procedeu-se à agitação de forma mecanizada recorrendo a um agitador magnético durante 5 minutos a baixas rotações (cerca de 100 rpm). No final verificou-se uma nova separação de fases, uma fase leve rica em biodiesel e uma fase pesada rica em água [28]. Seguindo o procedimento descrito, realizaram-se 3 lavagens ao biodiesel, sendo que a 1ª lavagem ficou na ampola durante 1 dia, a 2ª lavagem ficou a repousar durante 1 manhã e a 3ª lavagem ficou na ampola durante cerca de 60 minutos. Na 3ª lavagem já se observava uma fase de biodiesel relativamente límpida, não sendo necessário efetuar mais lavagens. A Figura 3.2.5.1 apresenta a lavagem do biodiesel em

laboratório onde se realizaram 3 lavagens por cada lote, sendo que **a)** corresponde à 1ª lavagem, **b)** à 2ª lavagem e **c)** à 3ª lavagem.

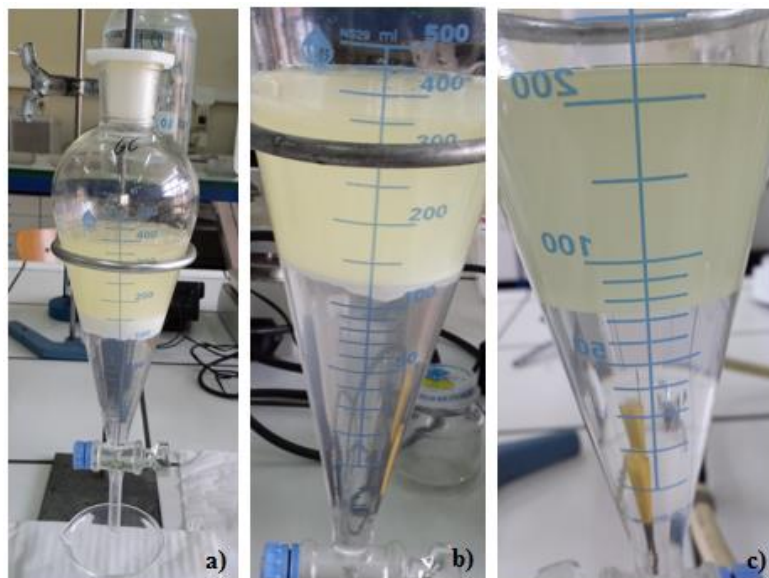


Figura 3.2.5.1 – Separação de fases entre o biodiesel e a água: **a)** corresponde à 1ª lavagem, **b)** à 2ª lavagem e **c)** à 3ª lavagem.

3.2.6. Secagem do biodiesel

Todos os lotes de biodiesel apresentavam alguma turvação devido à presença de água que, mais tarde, se retirou por secagem. Para o efeito, ligou-se a agitação a 100 rpm e aqueceu-se o biodiesel até aos 105°C. Durante o aquecimento a amostra tornou-se transparente e a água libertou-se na forma de bolhas. Finalmente, manteve-se um aquecimento controlado durante cerca de 30 minutos até que toda a água presente na amostra evaporasse [28]. A Figura 3.2.6.1 apresenta o processo de secagem do biodiesel em laboratório.

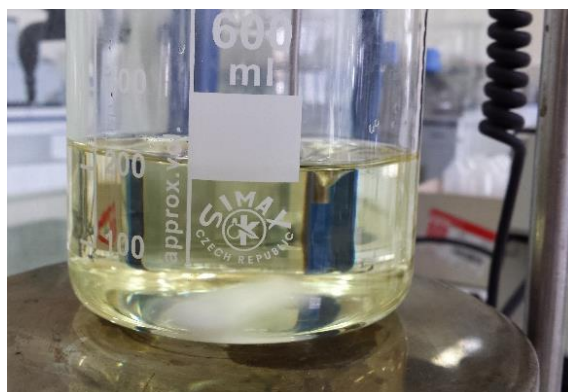


Figura 3.2.6.1 – Secagem do biodiesel.

3.3. Controlo de qualidade em laboratório

O controlo de qualidade do biodiesel foi realizado com base na norma EN 14214. Como já foi referido na introdução, o controlo de qualidade do biodiesel final é fundamental e incontornável, já que o não cumprimento dos parâmetros das normas pode acarretar vários problemas ao motor. Assim, experimentalmente, determinaram-se alguns parâmetros de qualidade para cada lote de biodiesel. Apesar de não ser um método sistematizado para o controlo de qualidade do biodiesel, realizou-se a análise qualitativa espectral (FT-IR), pois permite obter um conjunto de informações bastante relevantes.

3.3.1. Conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME)

A cromatografia em fase gasosa (GC) é a técnica utilizada para determinar o conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME) como referenciam as normas EN 14214 e EN 14103. As análises de FAME em amostras de biodiesel foram realizadas num cromatógrafo, VARIAN modelo 3800GC, equipado com Detetor de Ionização de Chama (FID) utilizando uma coluna capilar Supelcowax 10 (30m×0,25mm×0,25µm), equipamento apresentado na Figura 3.3.1.1.



Figura 3.3.1.1 – Cromatógrafo gasoso equipado com detetor FID.

Antes de iniciar as análises dos vários lotes de biodiesel foi necessário selecionar um método analítico que fosse capaz de separar os diversos compostos de uma mistura padrão (47885-U SUPELCO), que é uma mistura de 37 FAME. Após algumas análises com diferentes métodos,

escolheu-se o método analítico mais adequado que separasse os vários compostos da mistura padrão de forma otimizada. O método analítico escolhido foi um método descrito na literatura (estendendo o tempo de corrida de 60 min para 80 min), que utilizava uma coluna capilar Omegawax 250 (30m×0,25mm×0,25µm), uma coluna semelhante à Supelcowax 10 utilizada neste trabalho [29]. A extensão do tempo de corrida deveu-se à especificidade da coluna instalada no equipamento utilizado.

Método Adotado (Supelcowax 10):

- ✓ Gás de arraste: Hélio (He), caudal 1 mL/min;
- ✓ Temperatura do injetor: 250°C durante 80 minutos;
- ✓ Coluna: 50°C por 2 minutos e 220°C a 4°C/min até 80 minutos;
- ✓ Temperatura do detetor: 250°C;
- ✓ Razão de Split: 1:100;
- ✓ Tempo de corrida: 80 minutos.

Na mistura padrão, adicionou-se 10 mL de Diclorometano/Cloreto de Metileno (CH_2Cl_2), pois esta amostra é comercializada em Diclorometano (CH_2Cl_2) utilizando-se portanto o mesmo solvente da sua comercialização. Cada análise foi realizada utilizando um volume de injeção de 1 µL de amostra.

Na Tabela 3.3.1.1 são apresentados todos os compostos presentes na mistura padrão e respectivos pesos percentuais em termos de concentração, sendo que a concentração total da mistura padrão era de 10000 ppm (10 mg/mL).

A identificação dos 37 compostos (FAME) contidos na mistura padrão é obtida por comparação com os resultados apresentados na literatura com a coluna capilar Omegawax 250. A separação da mistura padrão (37 FAME) foi obtida através do método referido (com tempo de corrida de 60 minutos) e encontra-se representada na Figura 3.3.1.2 [29].

Tabela 3.3.1.1 – Compostos presentes na mistura padrão [29].

Ordem	Compostos	Peso (%)
1	C4:0 (Butírico)	4
2	C6:0 (Capróico)	4
3	C8:0 (Caprílico)	4
4	C10:0 (Cáprico)	4
5	C11:0 (Undecanóico)	2
6	C12:0 (Láurico)	4
7	C13:0 (Tridecanóico)	2
8	C14:0 (Mirístico)	4
9	C14:1 (Miristoleico)	2
10	C15:0 (Pentadecanóico)	2
11	C15:1 (<i>cis</i> -10-Pentadecanóico)	2
12	C16:0 (Palmítico)	6
13	C16:1 (Palmitoleico)	2
14	C17:0 (Heptadecanóico)	2
15	C17:1 (<i>cis</i> -10-Heptadecanóico)	2
16	C18:0 (Esteárico)	4
17	C18:1n9c (Oleico)	4
18	C18:1n9t (Elaídico)	2
19	C18:2n6c (Linoleico)	2
20	C18:2n6t (Linolelaídico)	2
21	C18:3n6 (γ -Linolénico)	2
22	C18:3n3 (α -Linolénico)	2
23	C20:0 (Araquídico)	4
24	C20:1n9 (<i>cis</i> -11-Eicosenóico)	2
25	C20:2 (<i>cis</i> -11, 14-Eicosadienóico)	2
26	C20:3n6 (<i>cis</i> -8, 11, 14-Eicosatrienóico)	2
27	C20:3n3 (<i>cis</i> -11, 14, 17-Eicosatrienóico)	2
28	C20:4n6 (Araquidónico)	2
29	C20:5n3 (<i>cis</i> -5, 8, 11, 14, 17-Eicosapentaenóico)	2
30	C21:0 (Henicosanóico)	2
31	C22:0 (Bénico)	4
32	C22:1n9 (Erúcico)	2
33	C22:2 (<i>cis</i> -13, 16-Docosadienóico)	2
34	C22:6n3 (<i>cis</i> -4, 7, 10, 13, 16, 19-Docosahexaenóico)	2
35	C23:0 (Tricosanóico)	2
36	C24:0 (Lignocérico)	4
37	C24:1n9 (Nervónico)	2

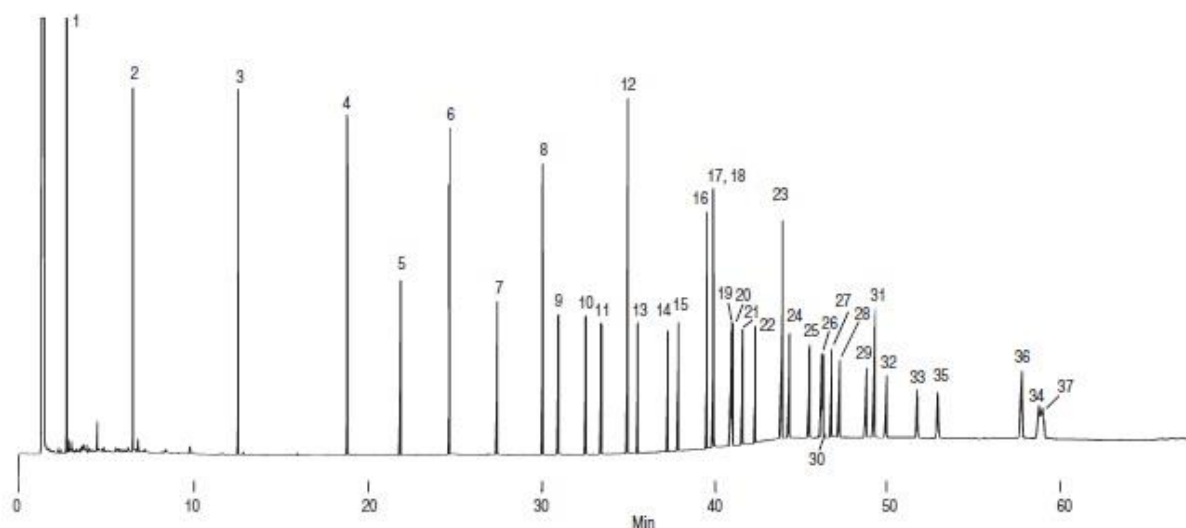


Figura 3.3.1.2 – Separação da mistura padrão (37 FAME) com a coluna Omegawax 250 [29].

Normalmente, a caracterização do biodiesel é efetuada através da composição relativa utilizando as áreas cromatográficas. Neste trabalho de mestrado, optou-se por avançar um pouco mais e determinar a concentração em mg/L (ppm) de cada composto. Para tal, foram determinadas experimentalmente as curvas de calibração individuais, intervalos de confiança a 95%, limites de deteção e limites de quantificação, para os 37 FAME presentes na mistura padrão.

Nas análises de biodiesel, prepararam-se 5 amostras medindo uma massa de 250 mg de biodiesel ao qual se adicionava 5 mL de Heptano (C7) e uma microespátula de sulfato de sódio anidro para separar os vestígios de água que poderiam existir e danificar a coluna. Em vez de Diclorometano (CH_2CL_2), adicionou-se Heptano (C7) pois é o solvente utilizado na norma. Cada análise foi realizada utilizando um volume de injeção de 1 μL de amostra.

3.3.2. Massa volúmica

A massa volúmica foi determinada com um picnómetro de 5 mL (Figura 3.3.2.1) com base na norma portuguesa NP 938 (1998). A norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha uma massa volúmica compreendida entre 860 e 900 kg/m^3 , pelo que conclui que o biodiesel é um líquido menos denso que a água (que apresenta uma massa volúmica sensivelmente de 1000 kg/m^3). O primeiro passo na determinação da massa volúmica foi a medição da massa do picnómetro vazio, cheio com água destilada e cheio de biodiesel. Em seguida, calculou-se a impulsão sofrida e determinou-se a capacidade do picnómetro. Por último, determinou-se a massa

volúmica do biodiesel. O procedimento experimental para determinar a massa volúmica encontra-se descrito no Anexo II.



Figura 3.3.2.1 – Picnómetro utilizado na determinação da massa volúmica.

3.3.3. Viscosidade

A determinação da viscosidade foi realizada por um viscosímetro rotacional, FUNGILAB modelo VISCO STAR PLUS (Figura 3.3.3.1). Este viscosímetro calcula a viscosidade absoluta, contudo a norma EN 14214 refere que se deve calcular a viscosidade cinemática. A viscosidade absoluta foi calculada para os óleos vegetais com um *Spindle* TL5, pois o equipamento do laboratório não era adequado para calcular a viscosidade do biodiesel visto ser um líquido pouco viscoso. O primeiro passo na determinação da viscosidade foi a injeção de 10 mL de amostra (óleo vegetal) no banho do viscosímetro, isto depois que a temperatura estabilizasse nos 40°C. Após terminado o procedimento, registou-se a viscosidade obtida na janela do viscosímetro.



Figura 3.3.3.1 – Viscosímetro utilizado na determinação da viscosidade.

3.3.4. Conteúdo em água

A determinação do conteúdo em água foi realizada através de um titulador automático Karl Fisher com base na norma ISO 12937. A norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um conteúdo em água inferior a 500 mg H₂O/kg biodiesel. O titulador automático Karl Fisher (METROHM modelo 736 GP TITRINO) utilizava *Hydranal Composite 5* como reagente. O primeiro passo na determinação do conteúdo em água foi a medição da massa de uma seringa com cerca de 1 mL de amostra. Em seguida, injetou-se toda a amostra contida na seringa dando-se início à titulação. Por último, fez-se uma nova medição da massa da seringa sem amostra e registou-se o volume gasto no titulador. O procedimento experimental para determinar o conteúdo em água encontra-se descrito no Anexo III. A Figura 3.3.4.1 apresenta o titulador automático Karl Fisher utilizado: **a)** antes da titulação do conteúdo em água do biodiesel e **b)** depois de terminada a titulação.

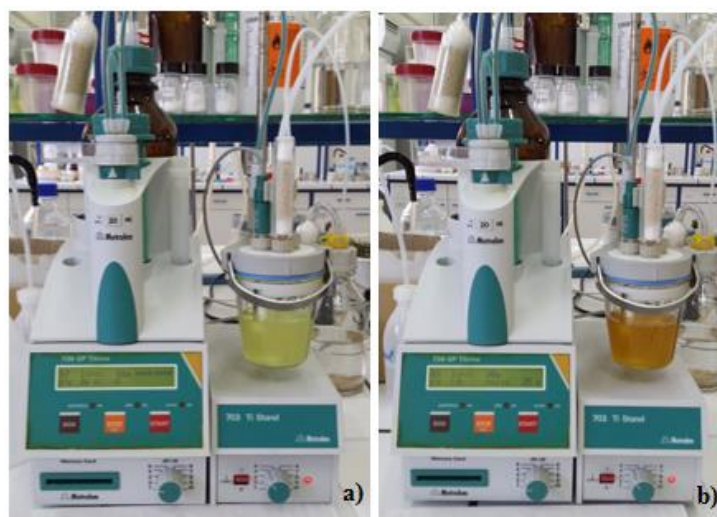


Figura 3.3.4.1 – Titulador automático Karl Fisher utilizado: **a)** antes da titulação do conteúdo em água do biodiesel e **b)** depois de terminada a titulação.

3.3.5. Índice de acidez

A medição do índice de acidez foi realizada de acordo com a norma EN 14104. A norma EN 14214 obriga a que o biodiesel tenha um índice de acidez inferior a 0,50 mg KOH/g, pois se o biocombustível for demasiado ácido é possível que se verifique corrosão. O primeiro passo na determinação do índice de acidez foi a preparação de uma mistura (éter dietílico e etanol 95%) e de uma solução de KOH a 0,1 mol/L. Em seguida, mediu-se a massa de um balão Erlenmeyer

com 20 g de biodiesel, mediu-se ainda 100 mL da mistura éter dietílico e etanol 95%. Verteu-se a mistura para o balão Erlenmeyer e adicionou-se algumas gotas de fenolftaleína. Finalmente, a amostra foi titulada com uma solução de KOH até se verificar uma mudança de tonalidade transparente para rosa que permanecesse durante 15 segundos. O procedimento experimental para determinar o índice de acidez encontra-se descrito no Anexo IV. A Figura 3.3.5.1 apresenta a titulação realizada no laboratório para determinar o índice de acidez de um dos lotes de biodiesel.



Figura 3.3.5.1 – Titulação realizada na determinação do índice de acidez.

3.3.6. Índice de iodo

A medição do índice de iodo foi realizada de acordo com norma EN 14111. A norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um índice de iodo inferior a 120 g iodo/100 g. Este índice serve para medir a estabilidade do biodiesel, quanto maior o índice de iodo, mais instável é o biodiesel e mais rápido este deve ser consumido. O primeiro passo na determinação do índice de iodo foi a medição da massa de um balão Erlenmeyer com 0,13-0,15 g de biodiesel. Em seguida, adicionou-se 20 mL de solvente (ciclohexano e ácido acético) e 25 mL de reagente Wijs, guardando-se o balão Erlenmeyer durante 1 hora em local escuro. Finda essa hora, adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio (100 g/L), 150 mL de água destilada e titulou-se a solução com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até esta ficar amarelo-claro. Adicionou-se umas gotas de amido, escurecendo bastante a solução. Por último, continuou-se a titulação até que a solução apresentasse uma coloração branca. O procedimento experimental para determinar o índice de iodo encontra-se descrito no Anexo V. Para determinar o índice de iodo foi necessário

padronizar previamente uma solução de tiosulfato de sódio, encontrando-se o seu procedimento experimental no Anexo VI. Na Figura 3.3.6.1 observa-se a titulação realizada no laboratório para determinar o índice de iodo de um dos lotes de biodiesel, onde **a)** apresenta o início da titulação, **b)** quando a titulação vai a meio (depois de se adicionar algumas gotas de amido) e **c)** apresenta o final da titulação.

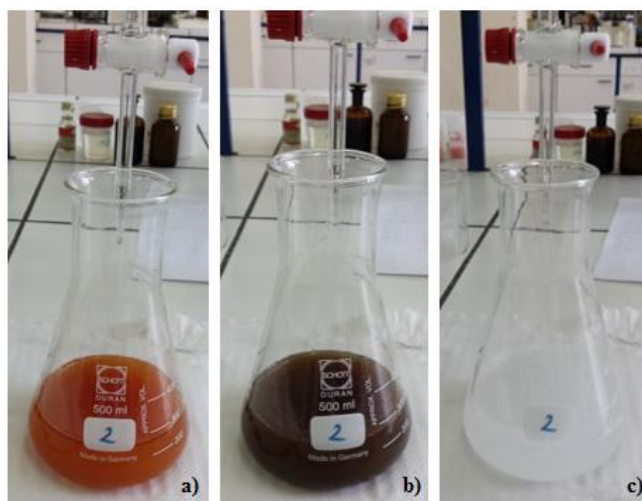


Figura 3.3.6.1 – Titulação realizada para determinar o índice de iodo: **a)** no início da titulação, **b)** depois de se adicionar algumas gotas de amido e **c)** no final da titulação.

3.3.7. Éster metílico de ácido linolénico

Tal como no conteúdo em FAME, o conteúdo em éster metílico de ácido linolénico é obtido por cromatografia em fase gasosa (GC) como referenciam as normas EN 14214 e EN 14103. As análises do conteúdo em ácido linolénico em amostras de biodiesel foram realizadas num cromatógrafo, VARIAN modelo 3800GC, equipado com Detetor de Ionização de Chama (FID) utilizando uma coluna capilar Supelcowax 10 (30m×0,25mm×0,25µm), equipamento apresentado na Figura 3.3.1.1.

3.3.8. Conteúdo em metanol

A norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um conteúdo em metanol inferior a 0,20%. O conteúdo em metanol não foi obtido com base na norma EN 14110. Este foi obtido por cromatografia em fase gasosa (GC), onde se realizou uma análise utilizando um volume de

injeção de 1 μL de metanol puro. A análise do conteúdo em metanol foi realizada nas mesmas condições do método descrito na literatura (diminuindo o tempo de corrida de 80 min para 10 min). Por comparação com os cromatogramas de biodiesel verificou-se o conteúdo em metanol dos vários lotes de biodiesel.

3.3.9. Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

O equipamento utilizado para análises de espectros infravermelhos foi um espectrômetro de infravermelho com transformada de Fourier, BOMEM modelo MB154S (Figura 3.3.9.1). Este equipamento foi utilizado com um suporte para amostras líquidas e duas janelas de brometo de potássio (KBr). A análise foi realizada de 4000-650 cm^{-1} .

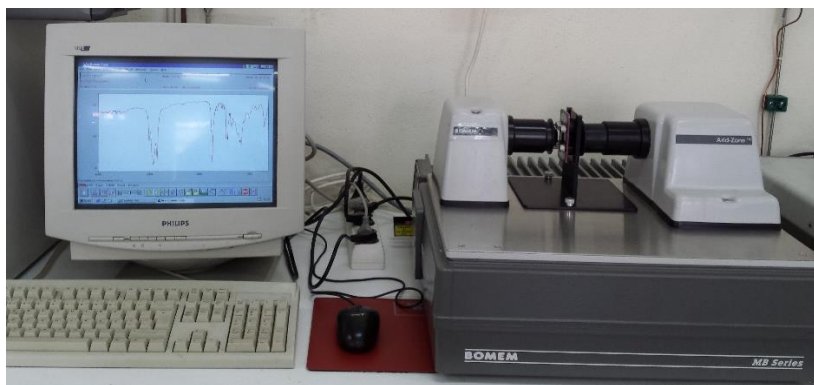


Figura 3.3.9.1 – Espectrômetro utilizado para a obtenção dos espectros infravermelhos.

Na Figura 3.3.9.2 apresenta-se um espectro de infravermelho padrão de biodiesel utilizado para determinar as vibrações/ligações químicas mais significativas nos lotes produzidos [30].

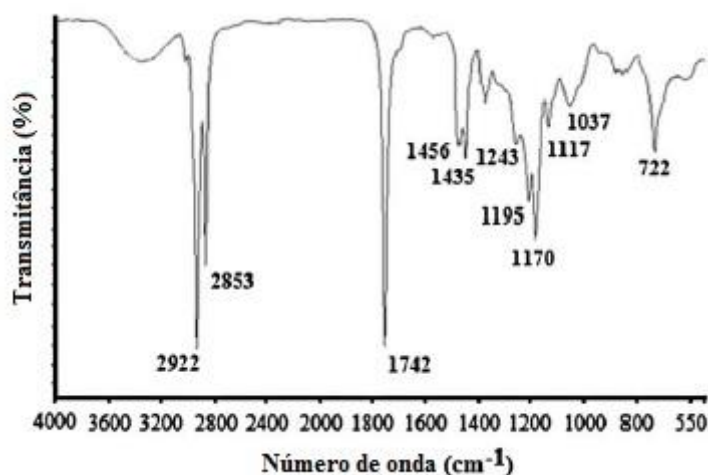


Figura 3.3.9.2 – Espectros infravermelhos do biodiesel [30].

4. Resultados e Discussão

4.1. Enquadramento

Como já foi referido no capítulo 3.1, os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 correspondem ao óleo de girassol de marca branca 1, óleo de amendoim, óleo de girassol de qualidade superior, óleo de girassol de marca branca 2 e óleo de soja, respetivamente.

4.2. Produção dos vários lotes de biodiesel

Na Tabela 4.2.1 estão apresentados os resultados obtidos para cada lote de biodiesel, em termos de quantidade de NaOH necessária para neutralizar os AGL em cada 250 mL de óleo vegetal, conteúdo em AGL, volume de biodiesel obtido após a última lavagem e rendimento da reação. Os cálculos para determinar a quantidade de NaOH necessária para neutralizar os AGL são apresentados no Anexo VI. Através da literatura, estimou-se o conteúdo em AGL dos diferentes óleos vegetais, em termos percentuais [31]. O rendimento da reação é obtido através da equação:

$$\text{Rendimento da reação (\%)} = \frac{\text{Volume de biodiesel obtido (mL)}}{\text{Volume inicial de óleo vegetal (mL)}} \quad (1)$$

Tabela 4.2.1 – Resultados obtidos para cada lote de biodiesel.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
massa NaOH/250 mL óleo (g)	1,4250	1,4125	1,3913	1,4000	1,3913
Conteúdo em AGL	0,84%	0,80%	0,73%	0,76%	0,73%
Volume de biodiesel obtido (mL)	192	188	206	212	224
Rendimento da reação	76,8%	75,2%	82,4%	84,8%	89,6%

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores em termos de rendimento da reação foram bastante elevados (rendimentos acima dos 75%). O óleo de soja (lote 5) apresenta o maior rendimento da reação (cerca de 90%), enquanto o óleo de amendoim (lote 2) é o lote de biodiesel que apresenta o rendimento mais baixo. No que toca ao conteúdo em AGL, obtiveram-se percentagens abaixo de 1%, o que significa que o conteúdo em AGL dos óleos vegetais era quase nulo.

Na produção de biodiesel em laboratório a partir de óleo vegetal de amendoim notou-se que o processo de separação de fases entre a glicerina e o biodiesel era mais difícil do que noutras matérias-primas, nomeadamente nos óleos vegetais de girassol ou de soja. A Figura 4.2.1 apresenta a separação de fases observada com este óleo vegetal que, como se pode verificar, parece apresentar apenas uma fase.

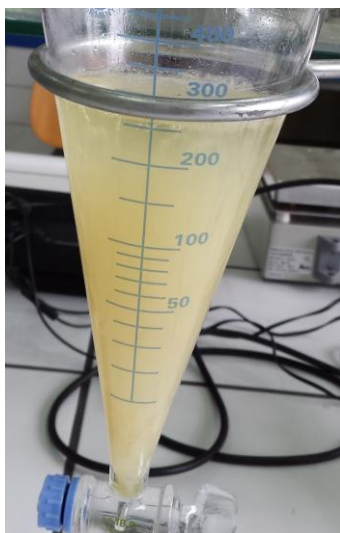


Figura 4.2.1 – Separação de fases do óleo vegetal de amendoim.

Em termos de aspeto, conclui-se que todos os lotes de biodiesel têm um aspeto bastante semelhante. No entanto, o lote de biodiesel produzido a partir de óleo de soja (lote 5) tem uma coloração amarela ligeiramente mais escura que os restantes lotes. A Figura 4.2.2 apresenta os vários lotes de biodiesel produzidos, onde **a)** corresponde ao lote 1, **b)** ao lote 2, **c)** ao lote 3, **d)** ao lote 4 e **e)** ao lote 5.

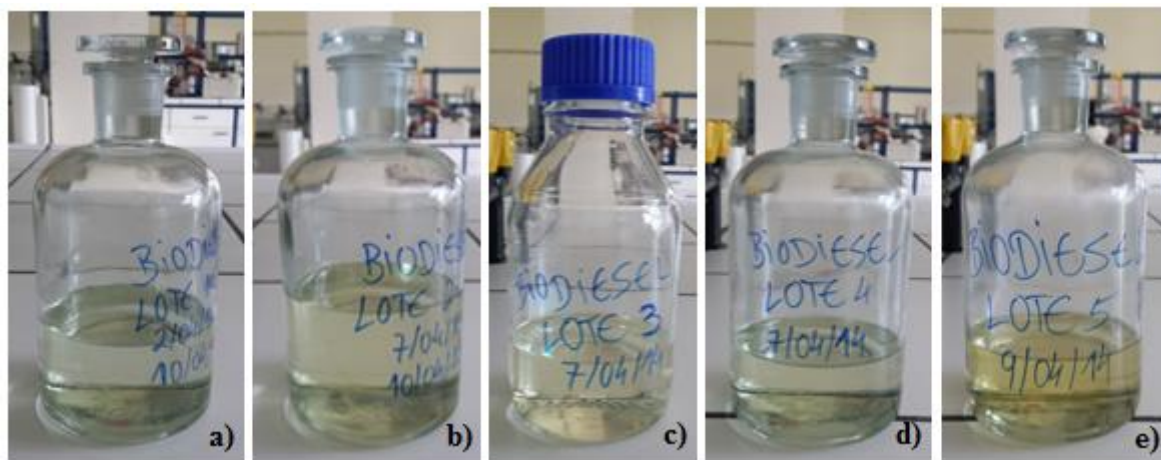


Figura 4.2.2 – Aspeto dos vários lotes de biodiesel produzidos: **a)** corresponde ao lote 1, **b)** ao lote 2, **c)** ao lote 3, **d)** ao lote 4 e **e)** ao lote 5.

4.3. Conteúdo em FAME e éster metílico de ácido linolénico através da análise cromatográfica (GC-FID)

Na Figura 4.3.1 é apresentado o cromatograma obtido por GC-FID da mistura padrão, onde é possível identificar os diversos compostos presentes por comparação com o cromatograma da literatura (Figura 3.3.1.2).

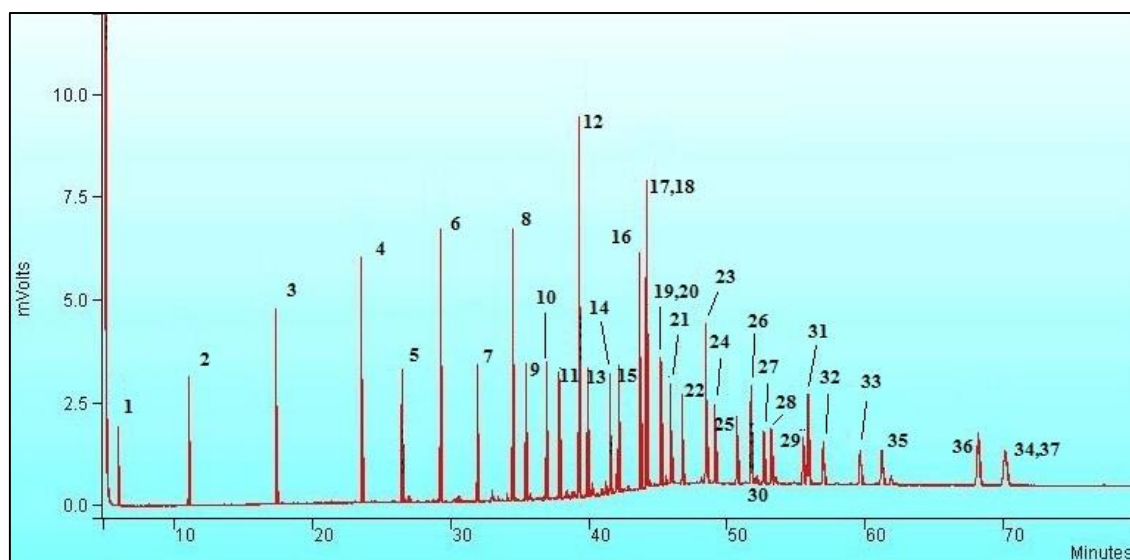


Figura 4.3.1 – Cromatograma da mistura padrão.

Na Tabela 4.3.1 são apresentados todos os compostos presentes na mistura padrão por ordem de saída com as respectivas áreas e tempos de retenção (tr).

Como já foi referido no capítulo 3.3.1 (Conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos), realizaram-se as curvas de calibração para se poder estimar as concentrações dos vários compostos dos lotes de biodiesel analisados. Sendo assim, foi necessário efetuar várias diluições da mistura padrão a 10000 ppm (P0) de modo a se obter 6 pontos para cada curva de calibração, onde C1, C2, C3, C4 e C5 correspondem a uma diluição da mistura padrão a 1000 ppm, 7500 ppm, 5000 ppm, 2500 ppm e 500 ppm, respetivamente. A determinação das concentrações em massa utilizando as curvas de calibração individuais constitui uma boa alternativa à utilização do padrão interno (não estava disponível). No entanto, a sua utilização resultou em concentrações que poderão não ser exatas, pois apesar da linearidade das curvas de calibração ser evidente (coeficientes de correlação elevados tirando 1 ou 2 casos nos 37 FAME), apenas se testou a repetibilidade da diluição de 1000 ppm (C1) o que é pouco.

Tabela 4.3.1 – Compostos presentes na amostra padrão por ordem de saída.

Ordem	tr (min)	Compostos	Área (contagem)	Composição (Área, %)
1	5,880	C4:0	4332	1,04
2	10,987	C6:0	8459	2,02
3	17,305	C8:0	13518	3,23
4	23,498	C10:0	16960	4,05
5	26,416	C11:0	10080	2,41
6	29,208	C12:0	19178	4,58
7	31,876	C13:0	9650	2,31
8	34,433	C14:0	19219	4,59
9	35,382	C14:1	10010	2,39
10	36,880	C15:0	9995	2,39
11	37,803	C15:1	9264	2,21
12	39,232	C16:0	27579	6,59
13	39,858	C16:1	9423	2,25
14	41,482	C17:0	9368	2,24
15	42,093	C17:1	9571	2,29
16	43,652	C18:0	17255	4,12
17,18	44,118	C18:1	27057	6,47
19,20	45,149	C18:2	17406	4,16
21	45,884	C18:3n6	9150	2,19
22	46,721	C18:3n3	8347	2,00
23	48,437	C20:0	17401	4,16
24	49,089	C20:1n9	9343	2,23
25	50,682	C20:2	8287	1,98
26	51,690	C20:3n6	14099	3,37
30	52,111	C21:0	1010	0,24
27	52,623	C20:3n3	7644	1,83
28	53,174	C20:4n6	7831	1,87
29	55,476	C20:5n3	7881	1,88
31	55,828	C22:0	16070	3,84
32	56,922	C22:1n9	7903	1,89
33	59,600	C22:2	8140	1,95
35	61,171	C23:0	7665	1,83
36	68,147	C24:0	15182	3,63
34,37	70,104	C22:6n3, C24:1n9	14376	3,44

Na Figura 4.3.2 apresenta-se, a título de exemplo, a curva de calibração do composto C18:0 (ácido esteárico), onde a reta vermelha e azul representam os intervalos de confiança (limite superior e inferior, respetivamente). As restantes curvas de calibração dos compostos presentes nos lotes de biodiesel se apresentam no anexo VII. Os cálculos para determinar as curvas de calibração foram efetuados utilizando a metodologia proposta por Miller & Miller [32],

encontrando-se também descritos no Anexo VII. Determinaram-se os intervalos de confiança a 95% associados à ordenada na origem e ao declive, assim como os valores dos limites de quantificação e de detecção, expressos em unidades de concentração (ppm).

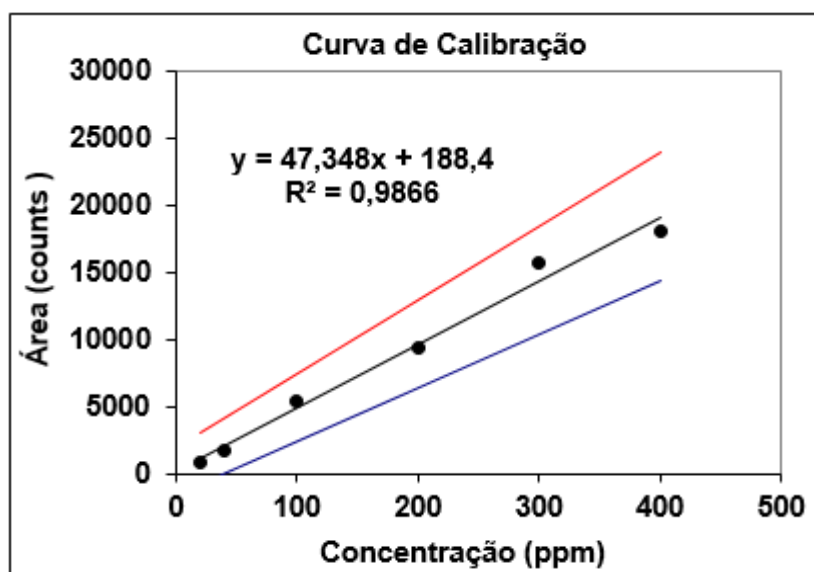


Figura 4.3.2 – Curva de calibração do composto C18:0.

Na Tabela 4.3.2 apresentam-se todos os compostos presentes na mistura padrão para obtenção das curvas de calibração, onde: N – número de pontos utilizados na curva de calibração, Gama – valores da maior e menor concentração das soluções diluídas da mistura padrão, a – ordenada na origem, b – declive, t – parâmetro estatístico da distribuição t de *Student*, Sa e Sb – desvio-padrão da ordenada e do declive, respetivamente, R^2 – coeficiente de correlação quadrática, LD – limite de detecção, LQ – limite de quantificação e CV – coeficiente de variação determinado utilizando a diluição de 1000 ppm da mistura padrão. O coeficiente de variação utilizado foi para a diluição de 1000 ppm, pois foram realizados 3 ensaios com esta diluição. Enquanto nas restantes diluições apenas se injetou uma vez devido à falta de mistura padrão a 10000 ppm para se efetuarem mais diluições.

Numa última fase, apresentam-se os resultados para cada lote de biodiesel, em termos de conteúdo em FAME e éster linolénico através da análise cromatográfica, onde constam os cromatogramas com os compostos identificados. Nas tabelas constam os compostos e respetivos tempos de retenção, áreas, composição (em termos percentuais) e concentrações estimadas. Os compostos representados por N.I. são compostos que não foram identificados, pois o seu tempo de retenção não correspondia a nenhum tempo de retenção da mistura padrão (Tabela 4.3.1).

Tabela 4.3.2 – Compostos da mistura padrão para obtenção das curvas de calibração.

Ordem	Composto	N	Gama (ppm)	Regressão Linear (95%)			Limite de Detecção (ppm)	Limite de Quantificação (ppm)	CV (%) (1000 ppm)
				Ordenada (a±tSa)	Declive (b±tSb)	R ²			
1	C4:0	6	20-400	88,45±837,39	9,72±3,73	0,9289	140,56	468,52	31
2	C6:0	6	20-400	26,50±1351,73	18,70±6,03	0,9489	117,91	393,04	32
3	C8:0	6	20-400	-110,45±1736,72	31,28±7,74	0,9692	90,56	301,88	24
4	C10:0	6	20-400	-98,52±1589,05	41,10±7,08	0,9848	63,07	210,22	21
5	C11:0	6	10-200	-38,83±1005,59	49,87±8,96	0,9835	32,89	109,65	19
6	C12:0	6	20-400	-2,28±1780,06	48,81±7,93	0,9865	59,50	198,32	15
7	C13:0	6	10-200	21,36±833,76	49,77±7,43	0,9886	27,33	91,10	13
8	C14:0	6	20-400	60,30±1834,77	50,82±8,18	0,9867	58,89	196,31	9
9	C14:1	6	10-200	30,97±819,20	52,68±7,30	0,9901	25,37	84,57	11
10	C15:0	6	10-200	56,22±923,55	53,79±8,23	0,9880	28,01	93,36	6
11	C15:1	6	10-200	58,66±844,27	49,39±7,53	0,9881	27,89	92,96	9
12	C16:0	6	30-600	175,21±2625,56	50,32±7,80	0,9878	85,13	283,75	7
13	C16:1	6	10-200	96,46±817,17	51,02±7,28	0,9895	26,13	87,10	10
14	C17:0	6	10-200	49,97±844,86	50,14±7,53	0,9884	27,49	91,63	7
15	C17:1	6	10-200	87,80±1009,91	52,11±9,00	0,9847	31,61	105,38	7
16	C18:0	6	20-400	188,40±1718,92	47,35±7,66	0,9866	59,23	197,42	6
17,18	C18:1	6	30-600	417,12±2999,32	50,50±8,91	0,9841	96,89	322,96	7
19,20	C18:2	6	20-400	357,84±2726,82	52,26±12,15	0,9727	85,12	283,75	6
21	C18:3n6	6	10-200	-21,40±844,18	50,67±7,53	0,9887	27,18	90,59	4
22	C18:3n3	6	10-200	139,35±798,41	45,47±7,12	0,9874	28,65	95,49	9
23	C20:0	6	20-400	187,81±1764,43	47,15±7,86	0,9858	61,05	203,49	11
24	C20:1n9	6	10-200	54,65±881,15	51,15±7,86	0,9879	28,10	93,68	6
25	C20:2	6	10-200	97,22±874,29	45,64±7,79	0,9851	31,25	104,16	12
26	C20:3n6	6	10-200	177,79±1377,23	76,10±12,28	0,9867	29,52	98,41	7
27	C20:3n3	6	10-200	18,38±764,44	41,82±6,81	0,9864	29,82	99,40	7
28	C20:4n6	6	10-200	67,60±855,60	43,43±7,63	0,9843	32,14	107,12	8
29	C20:5n3	5	10-200	180,83±1311,48	42,67±10,68	0,9818	34,45	114,85	17
31	C22:0	6	20-400	41,08±1831,57	44,48±8,16	0,9828	67,18	223,92	7
32	C22:1n9	6	10-200	15,56±844,86	43,64±7,53	0,9848	31,58	105,27	1
33	C22:2	5	10-200	159,05±1367,94	42,95±11,14	0,9805	35,70	119,00	9
35	C23:0	6	10-200	117,89±975,14	45,45±8,69	0,9814	35,00	116,67	15
36	C24:0	6	20-400	126,00±1727,16	41,77±7,70	0,9827	67,46	224,88	13
34,37	C22:6n3, C24:1n9	5	20-400	267,95±2404,95	39,06±9,79	0,9817	69,01	230,02	16

Lote 1

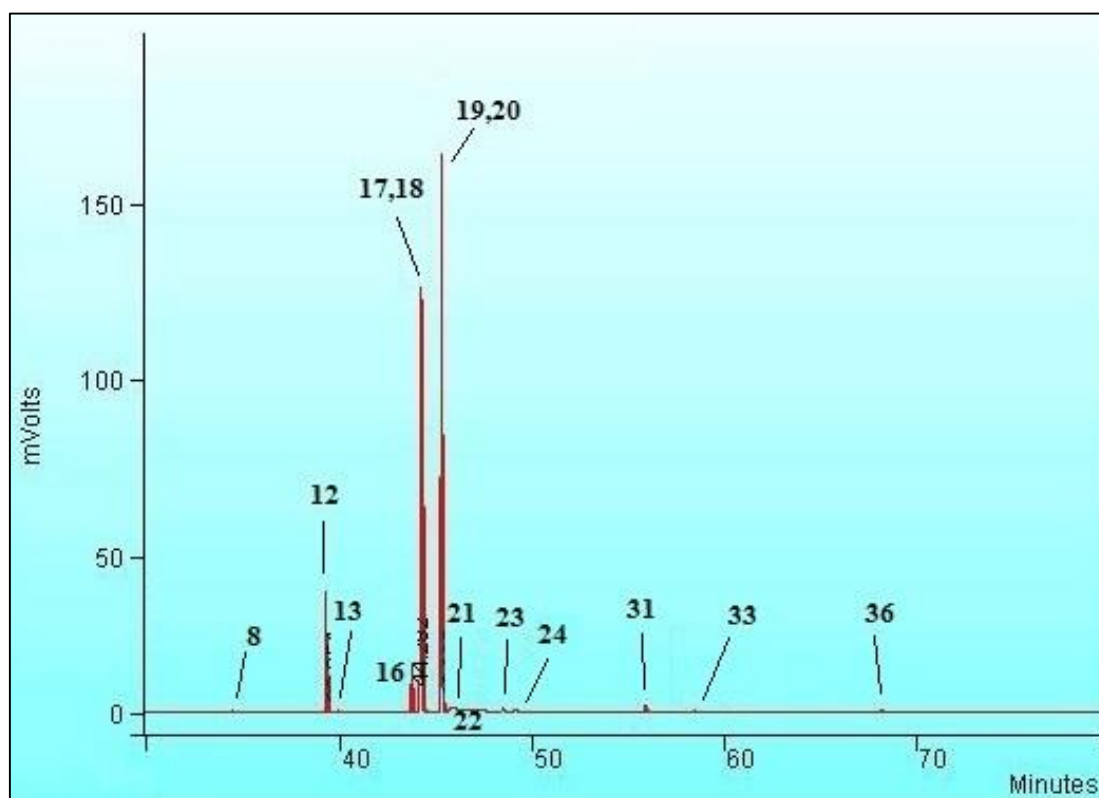


Figura 4.3.3 – Cromatograma do lote 1.

Tabela 4.3.3 – Caracterização do lote 1 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
8	C14:0	34,424	1273	0,08	23,9
12	C16:0	39,250	107683	6,75	2136,6
13	C16:1	39,854	2481	0,16	46,7
16	C18:0	43,675	47087	2,95	990,5
17,18	C18:1	44,190	516435	32,36	10217,9
N.I.	N.I.	44,282	11791	0,74	N.I.
19,20	C18:2	45,260	850148	53,28	16261,6
21	C18:3n6	45,825	30233	1,89	597,0
N.I.	N.I.	46,293	3985	0,25	N.I.
22	C18:3n3	46,719	1768	0,11	35,8
23	C20:0	48,423	3658	0,23	73,6
24	C20:1	49,078	2659	0,17	50,9
31	C22:0	55,815	10057	0,63	225,2
N.I.	N.I.	58,374	1635	0,10	N.I.
33	C22:2	60,904	1325	0,08	27,1
36	C24:0	68,123	3510	0,22	81,0

Lote 2

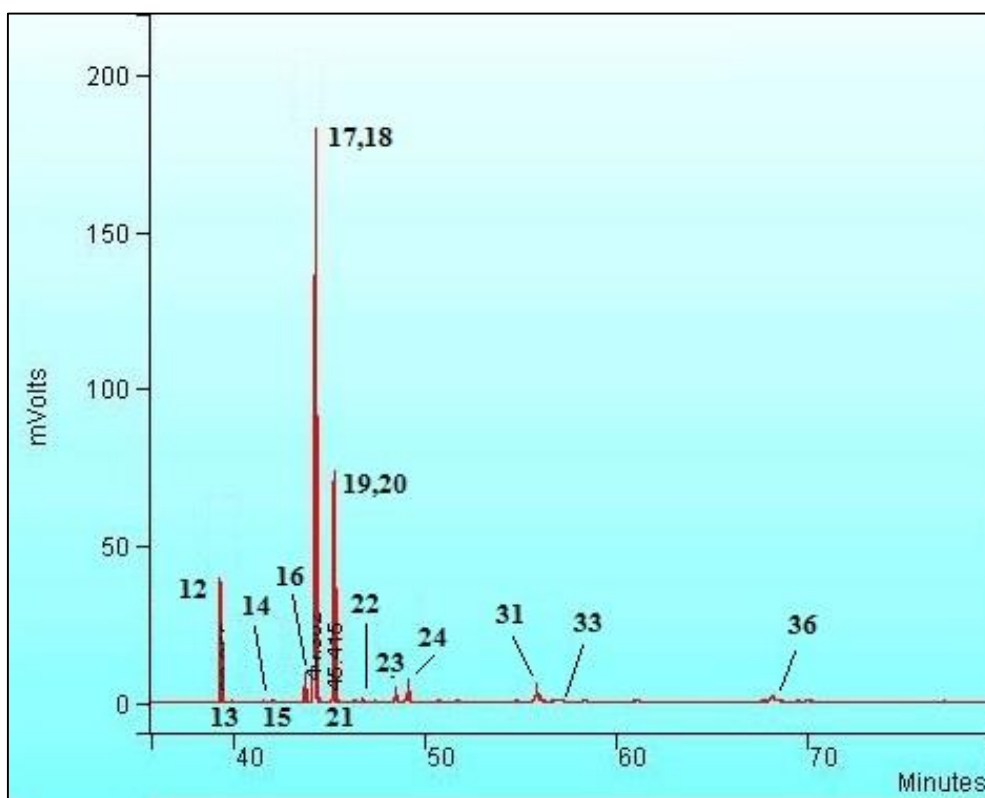


Figura 4.3.4 – Cromatograma do lote 2.

Tabela 4.3.4 – Caracterização do lote 2 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
12	C16:0	39,254	125073	8,01	2482,2
13	C16:1	39,855	1266	0,08	22,9
14	C17:0	41,476	1107	0,07	21,1
15	C17:1	42,008	1137	0,07	20,1
16	C18:0	43,684	35974	2,30	755,8
17,18	C18:1	44,235	987840	63,27	19552,4
N.I.	N.I.	44,302	6145	0,39	N.I.
19,20	C18:2	45,195	280406	17,96	5359,0
21	C18:3n6	45,415	1030	0,07	20,7
22	C18:3n3	46,713	2690	0,17	56,1
23	C20:0	48,425	17592	1,13	369,1
24	C20:1	49,085	32939	2,11	642,9
31	C22:0	55,826	41678	2,67	936,1
33	C22:1	56,896	5201	0,33	118,8
36	C24:0	68,111	21309	1,36	507,2

Lote 3

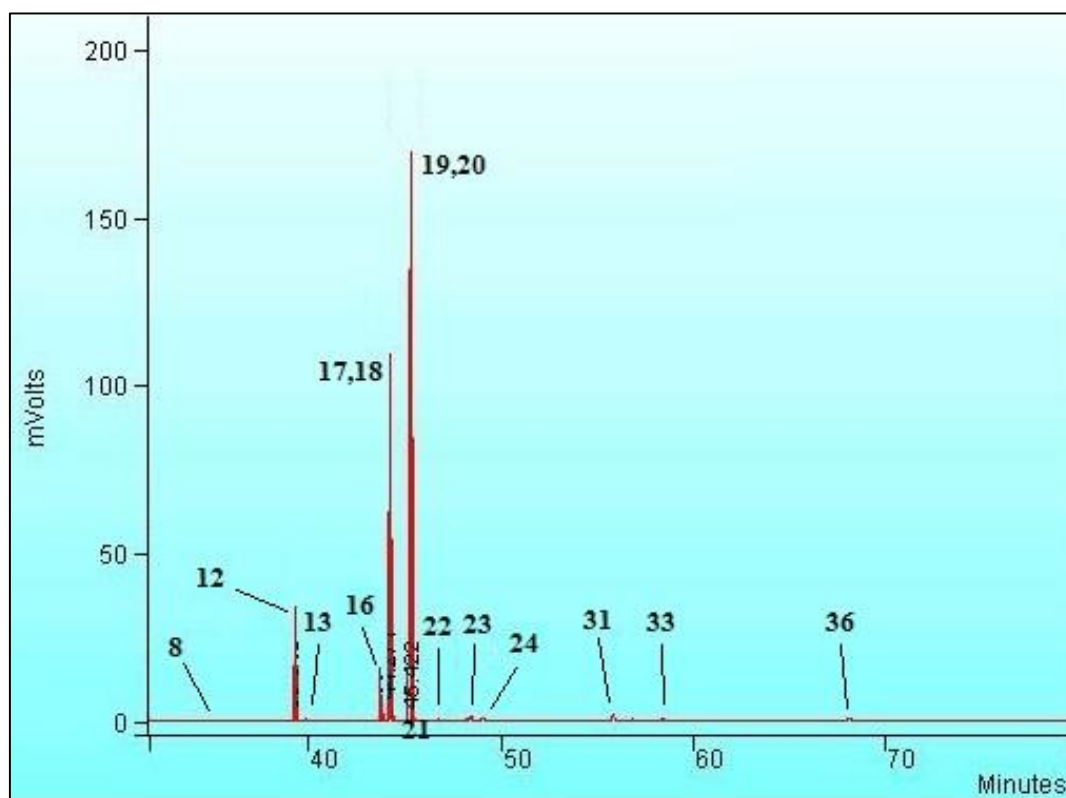


Figura 4.3.5 – Cromatograma do lote 3.

Tabela 4.3.5 – Caracterização do lote 3 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
8	C14:0	34,415	1273	0,08	23,9
12	C16:0	39,239	104644	6,67	2076,2
13	C16:1	39,845	1833	0,12	34,0
16	C18:0	43,664	55688	3,55	1172,2
17,18	C18:1	44,176	459755	29,29	9095,5
N.I.	N.I.	44,271	9446	0,60	N.I.
19,20	C18:2	45,256	912244	58,12	17449,9
21	C18:3n6	45,422	1285	0,08	25,8
22	C18:3n3	46,708	1104	0,07	21,2
23	C20:0	48,410	5495	0,35	112,6
24	C20:1	49,064	2349	0,15	44,9
31	C22:0	55,787	9795	0,62	219,3
33	C22:2	58,334	1527	0,10	31,9
36	C24:0	68,062	3279	0,21	75,5

Lote 4

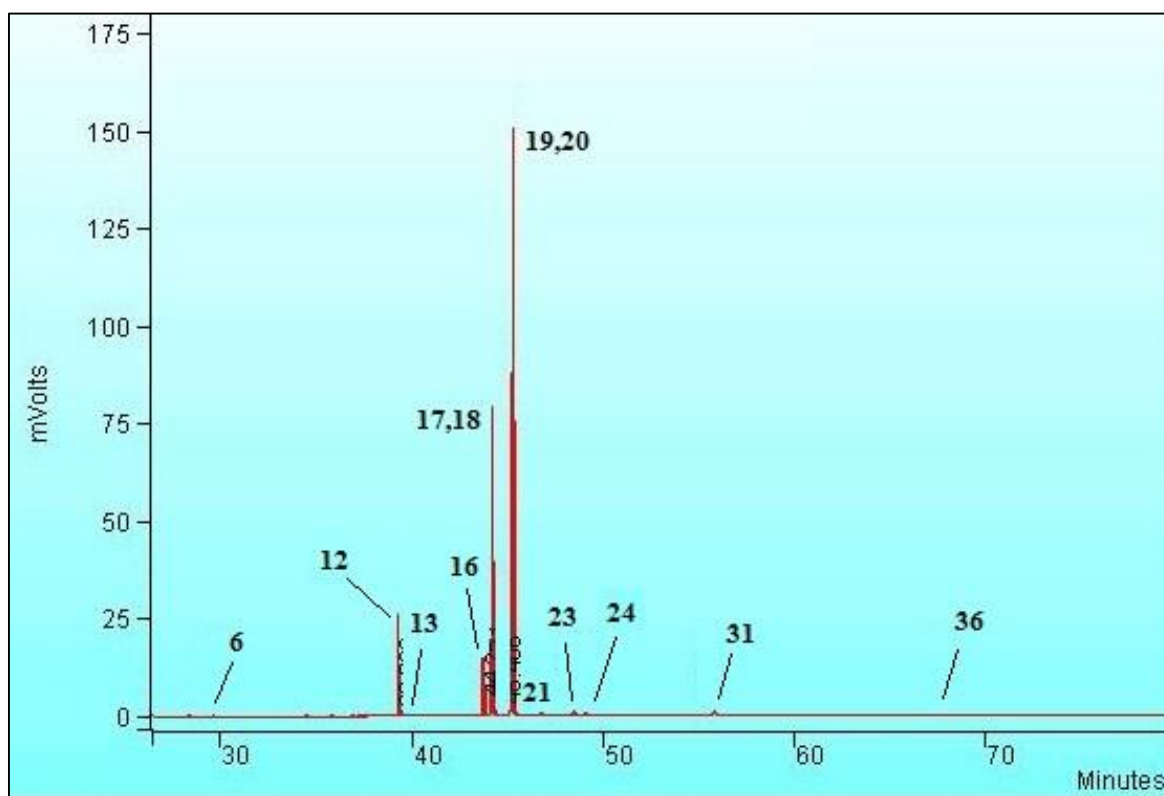


Figura 4.3.6 – Cromatograma do lote 4.

Tabela 4.3.6 – Caracterização do lote 4 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
6	C12:0	29,551	2115	0,17	43,4
12	C16:0	39,227	78699	6,48	1560,6
13	C16:1	39,838	1245	0,10	22,5
16	C18:0	43,649	48217	3,97	1014,4
17,18	C18:1	44,146	296936	24,47	5871,5
N.I.	N.I.	44,253	7188	0,59	N.I.
19,20	C18:2	45,232	763908	62,94	14611,3
21	C18:3n6	45,406	1596	0,13	31,9
23	C20:0	48,392	2994	0,25	59,5
24	C20:1	49,044	1679	0,14	31,8
31	C22:0	55,745	7150	0,59	159,8
36	C24:0	67,986	1933	0,16	43,3

Lote 5

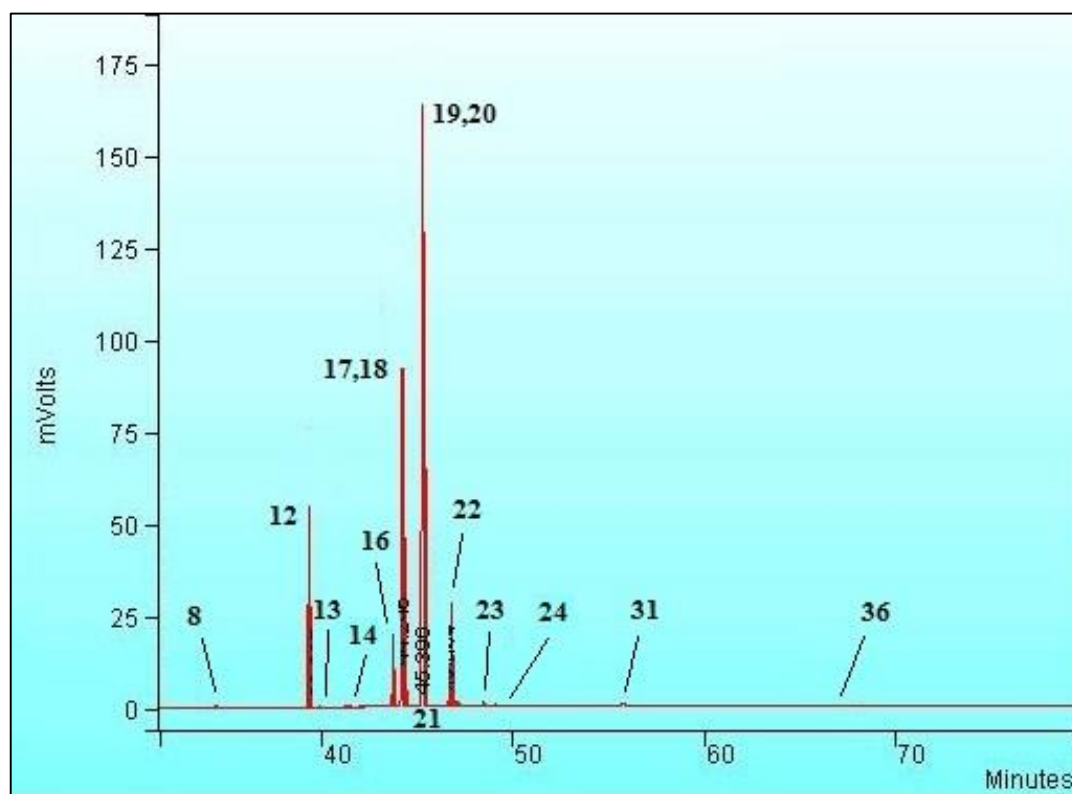


Figura 4.3.7 – Cromatograma do lote 5.

Tabela 4.3.7 – Caracterização do lote 5 por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
8	C14:0	34,396	1255	0,08	23,5
12	C16:0	39,236	181628	10,98	3606,2
13	C16:1	39,827	1506	0,09	27,6
14	C17:0	41,446	1609	0,10	31,1
16	C18:0	43,643	68163	4,12	1435,6
17,18	C18:1	44,141	367493	22,21	7268,6
N.I.	N.I.	44,246	22174	1,34	N.I.
19,20	C18:2	45,228	874602	52,86	16729,5
21	C18:3n6	45,396	2670	0,16	53,1
N.I.	N.I.	46,520	5655	0,34	N.I.
22	C18:3n3	46,705	107254	6,48	2355,8
N.I.	N.I.	47,021	5552	0,34	N.I.
23	C20:0	48,379	5359	0,32	109,7
24	C20:1	49,029	3440	0,21	66,2
31	C22:0	55,723	4860	0,29	108,3
36	C24:0	67,960	1244	0,08	26,8

Decidiu-se efetuar uma nova secagem no lote 5 de modo a evaporar alguma água ainda presente no biodiesel. Sendo assim, uma pequena quantidade do lote 5 esteve durante 72 horas numa estufa de vácuo a 60°C.

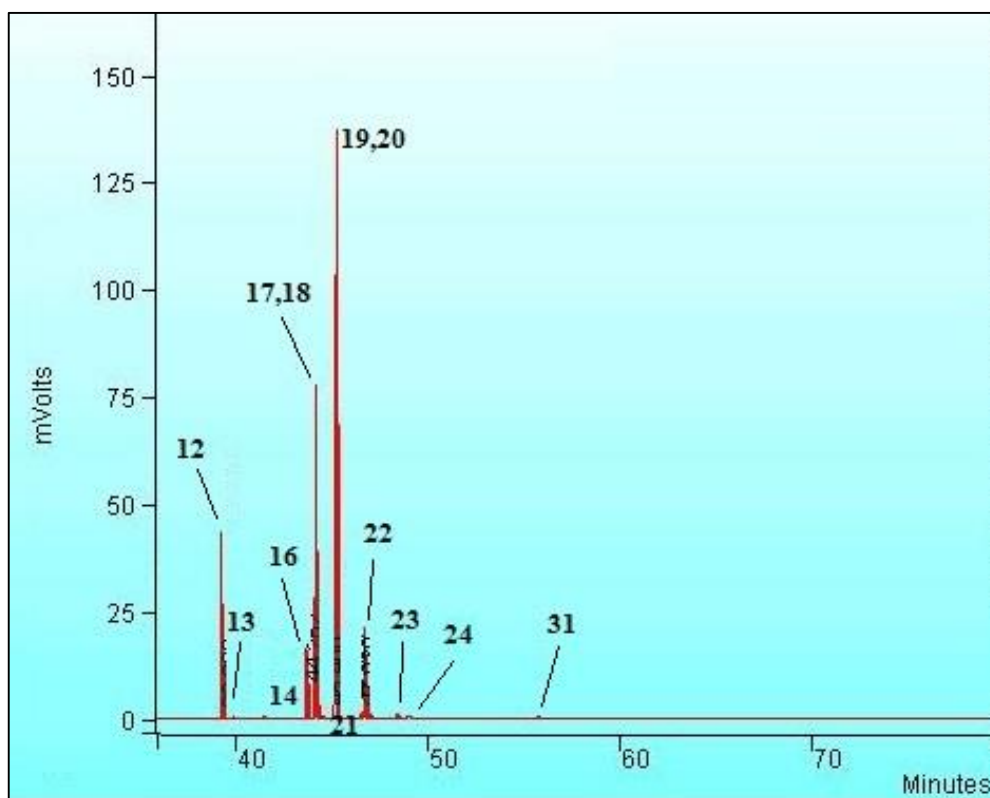


Figura 4.3.8 – Cromatograma do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo.

Tabela 4.3.8 – Caracterização do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo por GC-FID: composição em área (%) e concentração (ppm).

Ordem	Composto	tr (min)	Área	Composição (área, %)	Concentração estimada (ppm)
12	C16:0	39,240	141023	11,10	2799,2
13	C16:1	39,838	1215	0,10	12,4
14	C17:0	41,458	1235	0,10	23,6
16	C18:0	43,647	53240	4,19	1120,5
17,18	C18:1	44,141	286310	22,54	5661,1
N.I.	N.I.	44,252	17336	1,36	N.I.
19,20	C18:2	45,218	668926	52,66	12793,7
21	C18:3n6	45,400	2102	0,17	41,9
N.I.	N.I.	46,528	4116	0,32	N.I.
22	C18:3n3	46,709	80129	6,31	1759,3
N.I.	N.I.	47,030	4158	0,33	N.I.
23	C20:0	48,390	4143	0,33	83,9
24	C20:1	49,041	2611	0,21	50,0
31	C22:0	55,742	3775	0,30	83,9

Por fim, apresentam-se os vários diagramas circulares com os respetivos conteúdos em FAME para cada lote de biodiesel. De salientar que os diagramas apresentam os FAME mais abundantes separados e os restantes aparecem agrupados (áreas percentuais inferiores a 0,5%).

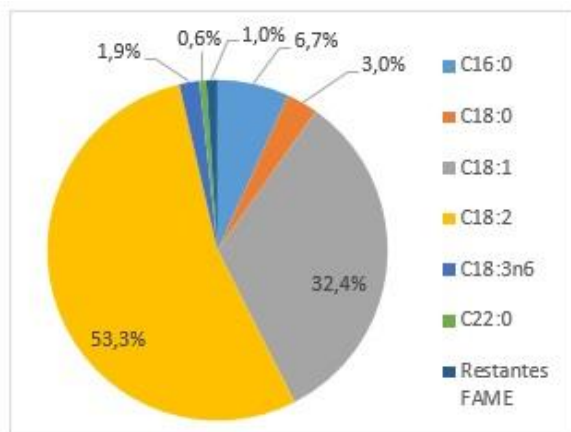


Figura 4.3.9 – Conteúdo em FAME do lote 1.

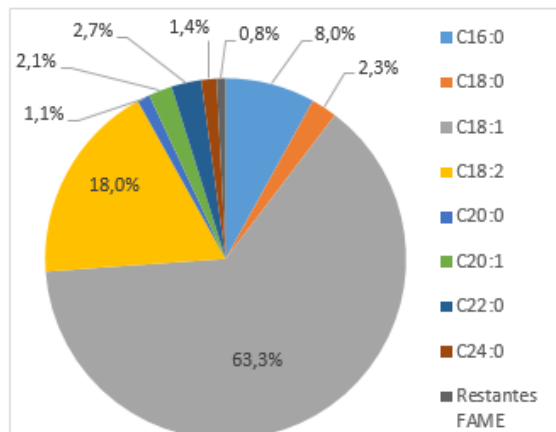


Figura 4.3.10 – Conteúdo em FAME do lote 2.

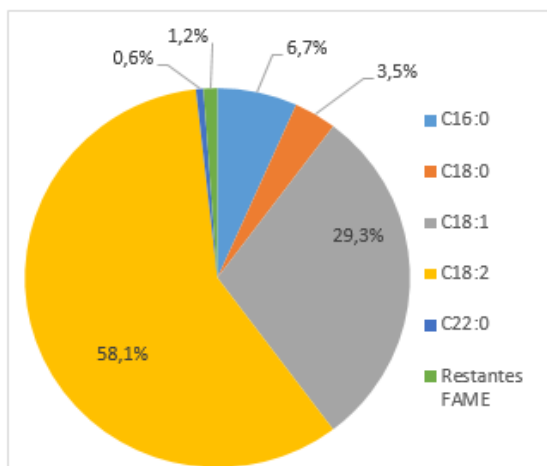


Figura 4.3.11 – Conteúdo em FAME do lote 3.

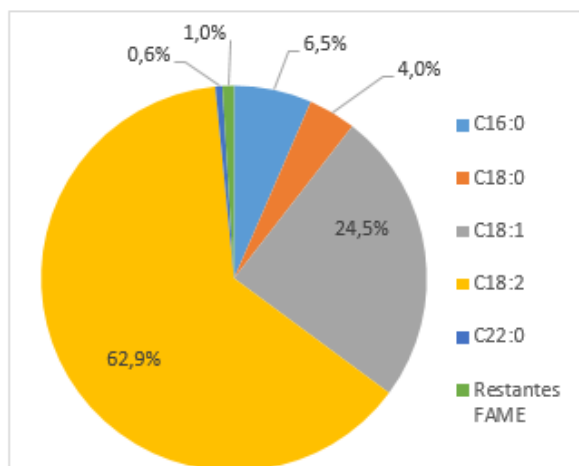


Figura 4.3.12 – Conteúdo em FAME do lote 4.

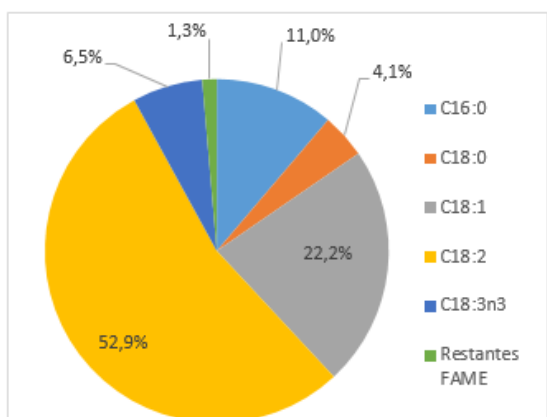


Figura 4.3.13 – Conteúdo em FAME do lote 5.

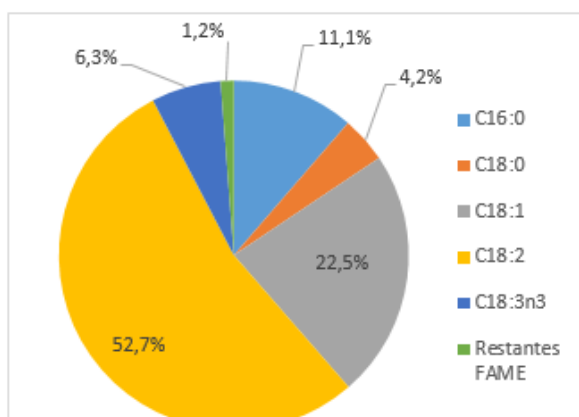


Figura 4.3.14 – Conteúdo em FAME do lote 5 depois de seco na estufa de vácuo.

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para o conteúdo em FAME de todos os lotes de biodiesel se enquadram nos valores exigidos pela norma EN 14214, estando bastante acima do limite mínimo permitido (96,5%). Os lotes 1, 2, 3, 4, 5 e 5 vácuo apresentam conteúdo em FAME de 98,9%, 99,6%, 99,4%, 99,4%, 98,0% e 98,0%, respectivamente. Todos os lotes de biodiesel são bastante semelhantes, sendo constituídos essencialmente por ácido palmítico (C16:0), ácido esteárico (C18:0), ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2), apresentando também alguns compostos como ácido bérico (C22:0) e ácido lignocérico (C24:0).

Quanto ao éster metílico de ácido linolénico (C18:3), conclui-se que, tal como no conteúdo em FAME, todos os lotes de biodiesel se enquadram nos valores exigidos pela norma EN 14214, estando bastante abaixo do limite máximo permitido (12,0%). O lote 1 apresenta um valor de éster metílico de ácido linolénico de 2,0%, enquanto os lotes 2, 3 e 4 apresentam um valor de éster metílico de ácido linolénico residual (0,2%, 0,2% e 0,1%, respectivamente). Por outro lado, os lotes 5 e 5 vácuo apresentam um valor de ácido linolénico de 6,6% e 6,5%, respectivamente. Estes valores mais elevados comparativamente aos restantes lotes são normais, pois o óleo de soja apresenta um índice de ácido linolénico superior ao das restantes matérias-primas.

Pela comparação do conteúdo em ácidos gordos presentes na literatura com os conteúdos obtidos experimentalmente no que toca às várias matérias-primas, conclui-se que os conteúdos experimentais enquadram-se nos valores teóricos dos vários compostos da literatura. Sendo assim, os lotes que mais se aproximam dos valores da literatura são os lotes 5 e 5 vácuo, obtidos a partir de óleo de soja. Por outro lado, os restantes lotes (e conseqüente matérias-primas) apresentam um ou outro composto que está ligeiramente acima ou abaixo desse intervalo teórico, contudo a diferença verificada não é maior do que 3%.

4.4. Massa volúmica a 15°C

Os cálculos necessários para determinar a massa volúmica encontram-se descritos no Anexo II. Os valores da massa volúmica dos vários lotes de biodiesel estão apresentados na Tabela 4.4.1.

Tabela 4.4.1 – Valores da massa volúmica dos vários lotes de biodiesel.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
Massa volúmica do biodiesel (kg/m ³)	894	882	889	885	889

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para a massa volúmica dos vários lotes de biodiesel enquadram-se nos valores exigidos pela norma EN 14214 (860-900 kg/m³). O óleo de amendoim (lote 2) apresenta uma massa volúmica ligeiramente inferior aos restantes lotes, enquanto o óleo de girassol de marca branca 1 (lote 1) apresenta maior valor de massa volúmica.

4.5. Viscosidade a 40°C

Os resultados obtidos para a viscosidade absoluta dos óleos vegetais estão apresentados na Tabela 4.5.1. A gama de viscosidade com maior exatidão, para o equipamento utilizado, é estabelecida pelo intervalo de 30-50% do valor máximo mensurável. Nesta gama de trabalho é aconselhável utilizarem-se velocidades de rotação próximas de 50 rpm. O óleo de amendoim (lote 2) apresenta uma viscosidade absoluta ligeiramente superior aos restantes lotes.

Tabela 4.5.1 – Valores da viscosidade absoluta dos vários óleos vegetais.

	Viscosidade absoluta (mPa.s)									
	5 rpm		10 rpm		20 rpm		50 rpm		100 rpm	
Lote 1	33,8	4,4%	31,4	8,2%	30,6	16,0%	30,1	39,2%	29,8	77,7%
Lote 2	52,8	6,9%	40,4	10,5%	36,7	19,2%	35,2	46,0%	35,6	93,0%
Lote 3	31,2	4,1%	30,4	7,9%	28,9	15,1%	28,7	37,5%	28,5	74,4%
Lote 4	31,0	4,0%	29,9	7,8%	28,5	14,9%	28,1	36,7%	27,8	72,6%
Lote 5	30,8	4,0%	29,9	7,8%	28,7	15,0%	28,5	37,1%	27,7	72,3%

Através da Tabela 4.5.2, verifica-se que a viscosidade cinemática do biodiesel, a uma temperatura de 40°C, é cerca de 7-11 vezes menor do que a viscosidade dos óleos vegetais [33], estando esse intervalo dependente do tipo de matéria-prima. Sendo assim, é possível estimar a viscosidade cinemática dos lotes de biodiesel.

Na Tabela 4.5.3 verificam-se os valores estimados quer da viscosidade absoluta, quer da viscosidade cinemática. No entanto, estes valores obtidos são uma estimativa grosseira, uma vez que são baseados na matéria-prima e não no biocombustível, podendo daí apresentar valores divergentes do valor real. Os valores da viscosidade absoluta do biodiesel foram calculados através da equação:

$$\text{Viscosidade absoluta (Pa.s)} = \text{Viscosidade absoluta óleos vegetais} \times \text{razão} \quad (2)$$

Onde a viscosidade absoluta dos óleos vegetais é obtida pela Tabela 4.5.1 e a razão é a razão entre a viscosidade cinemática do biodiesel e dos óleos vegetais obtida pela literatura (Tabela 4.5.2). Sendo assim, conclui-se que a viscosidade do biodiesel é cerca de 1/8 da viscosidade do óleo de girassol, 1/7 da viscosidade do óleo de soja e estimou-se que fosse 1/9 da viscosidade do óleo de amendoim, pois esta matéria-prima apresenta a viscosidade absoluta maior. Por outro lado, os valores da viscosidade cinemática do biodiesel foi calculada através da equação:

$$\text{Viscosidade cinemática (m}^2/\text{s)} = \frac{\text{Viscosidade absoluta (Pa.s)}}{\text{Massa volúmica (kg/m}^3\text{)}} \quad (3)$$

Tabela 4.5.2 – Viscosidade cinemática do biodiesel e de alguns óleos vegetais [33].

Temperatura (°C)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)					
	<i>Diesel</i>	BD100	Girassol	Soja	Palma	Milho
10	5,39	9,00	118,72	107,62	-	113,39
20	4,15	6,78	73,45	67,12	-	70,29
30	3,30	5,30	48,46	44,69	-	46,54
40	2,70	4,26	33,78	31,42	45,34	32,53
50	2,26	3,51	24,48	23,00	28,19	23,74
60	1,92	2,94	18,52	17,47	20,84	17,96
70	1,64	2,51	14,44	13,67	15,60	14,01
80	1,43	2,16	11,53	11,17	12,35	11,39
90	1,27	1,90	9,44	9,13	9,94	9,34
100	1,14	1,69	7,78	7,71	8,21	7,83

Sendo assim, conclui-se que os valores da viscosidade cinemática dos vários lotes de biodiesel enquadram-se nos valores exigidos pela norma EN 14214, isto é, a norma apresenta como limite mínimo para a viscosidade 3,50 mm²/s e 5,00 mm²/s como valor máximo permitido.

Tabela 4.5.3 – Estimação das viscosidades absoluta e cinemática dos vários lotes de biodiesel.

	Viscosidade absoluta (mPa.s)	Viscosidade cinemática (mm ² /s)
Lote 1	3,76	4,21
Lote 2	3,91	4,43
Lote 3	3,59	4,04
Lote 4	3,51	3,97
Lote 5	4,07	4,58

4.6. Conteúdo em água

Os cálculos necessários para determinar o conteúdo em água encontram-se descritos no Anexo III. Os valores do conteúdo em água dos vários lotes de biodiesel estão apresentados na Tabela 4.6.1.

Tabela 4.6.1 – Valores do conteúdo em água dos vários lotes de biodiesel.

		Conteúdo em água (mg H ₂ O/kg biodiesel)	Conteúdo médio em água (mg H ₂ O/kg biodiesel)
Lote 1	1ºensaio	439	456
	2ºensaio	488	
	3ºensaio	442	
Lote 2	1ºensaio	459	413
	2ºensaio	347	
	3ºensaio	433	
Lote 3	1ºensaio	503	473
	2ºensaio	412	
	3ºensaio	505	
Lote 4	1ºensaio	1319	1306
	2ºensaio	1278	
	3ºensaio	1320	
Lote 5	1ºensaio	1197	1149
	2ºensaio	1106	
	3ºensaio	1144	
Lote 5 vácuo	1ºensaio	890	956
	2ºensaio	946	
	3ºensaio	1030	

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para o conteúdo em água dos lotes 1, 2 e 3 enquadram-se nos valores exigidos pela norma EN 14214. No entanto, os lotes 4 e 5 não se enquadram nos valores exigidos pela norma EN 14214, pois o seu conteúdo em água é bastante superior ao limite máximo da norma (500 mg H₂O/kg biodiesel). Os elevados conteúdos em água dos lotes 4 e 5 podem ter origem no óleo vegetal de partida ou podem revelar uma má secagem do biodiesel.

Uma vez que o lote 5 apresentava valores bastante elevados no que toca ao seu conteúdo em água, decidiu-se efetuar uma nova secagem neste lote de modo a evaporar alguma água ainda presente no biodiesel. Para o efeito, procedeu-se à secagem de uma amostra do lote 5 numa

estufa de vácuo a 60°C durante 72 horas. Os resultados do lote 5 vácuo apresentam um conteúdo em água menor do que o lote 5. Contudo esta diminuição não é muito significativa, continuando este novo valor a ser superior ao permitido pela norma EN 14214. Conclui-se portanto que o elevado conteúdo em água é um fator que pode provir da matéria-prima (óleo de soja).

No entanto, após esta nova secagem, verificou-se uma mudança de cor no lote 5 vácuo tornando-se um biodiesel mais escuro (como se pode verificar na Figura 4.6.1). Esta mudança de cor poder-se-á dever ao desaparecimento de alguns compostos presentes no biodiesel, como se pôde verificar no capítulo 4.3 (Conteúdo em FAME e éster metílico de ácido linolénico através da análise cromatográfica), nomeadamente o desaparecimento do ácido mirístico (C14:0) e ácido lignocérico (C24:0) no lote 5 vácuo.

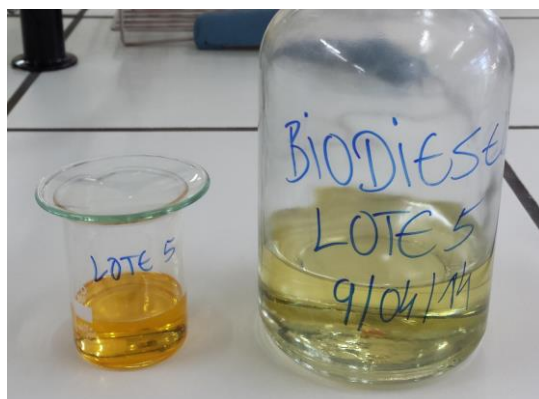


Figura 4.6.1 – Comparação entre as cores apresentadas pelo lote 5 antes (à direita) e depois (à esquerda) da secagem na estufa de vácuo.

4.7. Índice de acidez

Os cálculos necessários para determinar o índice de acidez encontram-se descritos no Anexo IV. Os valores do índice de acidez dos vários lotes de biodiesel estão apresentados na Tabela 4.7.1.

Tabela 4.7.1 – Valores do índice de acidez dos vários lotes de biodiesel.

		Índice de acidez (mg KOH/g)	Índice de acidez médio (mg KOH/g)
Lote 1	1ºensaio	0,14	0,13
	2ºensaio	0,13	
Lote 2	1ºensaio	0,14	0,14
	2ºensaio	0,14	
Lote 3	1ºensaio	0,14	0,14
	2ºensaio	0,15	
Lote 4	1ºensaio	0,15	0,15
	2ºensaio	0,15	
Lote 5	1ºensaio	0,17	0,16
	2ºensaio	0,16	

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para o índice de acidez dos vários lotes de biodiesel enquadram-se nos valores exigidos pela norma EN 14214, estando bastante abaixo do limite máximo permitido (0,50 mg KOH/g). O óleo de soja (lote 5) apresenta um índice de acidez ligeiramente superior aos dos restantes lotes, enquanto o óleo de girassol de marca branca 1 (lote 1) apresenta um índice de acidez ligeiramente inferior.

4.8. Índice de iodo

Os cálculos necessários para determinar o índice de iodo encontram-se descritos no Anexo V. Os valores do índice de iodo dos vários lotes de biodiesel estão apresentados na Tabela 4.8.1.

Tabela 4.8.1 – Valores do índice de iodo dos vários lotes de biodiesel.

		Índice de iodo (g iodo/100 g)	Índice de iodo médio (g iodo/100 g)
Lote 1	1ºensaio	157	158
	2ºensaio	158	
Lote 2	1ºensaio	124	123
	2ºensaio	121	
Lote 3	1ºensaio	160	160
Lote 4	1ºensaio	163	163
Lote 5	1ºensaio	163	163

Através da análise dos resultados obtidos, conclui-se que os valores para o índice de iodo dos vários lotes de biodiesel não se enquadram nos valores exigidos pela norma EN 14214 (120 g

iodo/100 g), ou seja, estes lotes de biodiesel são bastante mais instáveis que o esperado. Em contrapartida, o óleo de amendoim (lote 2) é o lote que mais se aproxima do limite máximo permitido pela norma EN 14214, embora mesmo assim esteja acima desse limite. Quanto mais ligações duplas e triplas tiver o lote de biodiesel face às ligações simples, mais instável é o biodiesel e maior o seu índice de iodo. Sendo assim, pode concluir-se que o biodiesel do lote 2 é bastante mais estável que os restantes lotes, ou seja, apresenta menor número de ligações duplas e triplas face aos restantes lotes.

4.9. Conteúdo em Metanol

De modo a verificar se os lotes de biodiesel produzido apresentavam metanol, foi injetado metanol puro de modo a conhecer o seu tempo de retenção, permitindo a sua identificação por comparação com os vários lotes de biodiesel. Através da Figura 4.9.1, verifica-se que o metanol sai aos 4,489 min e que nenhum lote de biodiesel apresenta metanol na sua constituição. Sendo assim, conclui-se que todos os lotes de biodiesel se enquadram no limite máximo exigido pela norma EN 14214 (conteúdo em metanol inferior a 0,20%). Pode-se concluir também que todo o metanol em excesso foi removido durante as etapas de purificação do biodiesel.

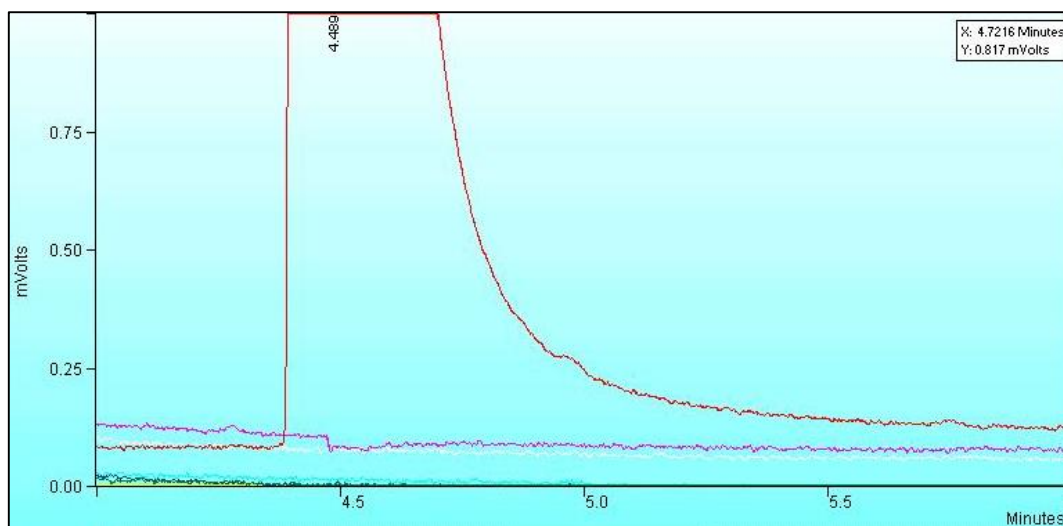


Figura 4.9.1 – Comparação entre o cromatograma do metanol e os lotes de biodiesel.

4.10. Análise qualitativa espectrofotométrica (FT-IR)

A comparação dos espectros de infravermelho dos vários lotes de biodiesel produzido a partir dos diferentes óleos vegetais, obtidos por FTIR, é apresentada na Figura 4.10.1.

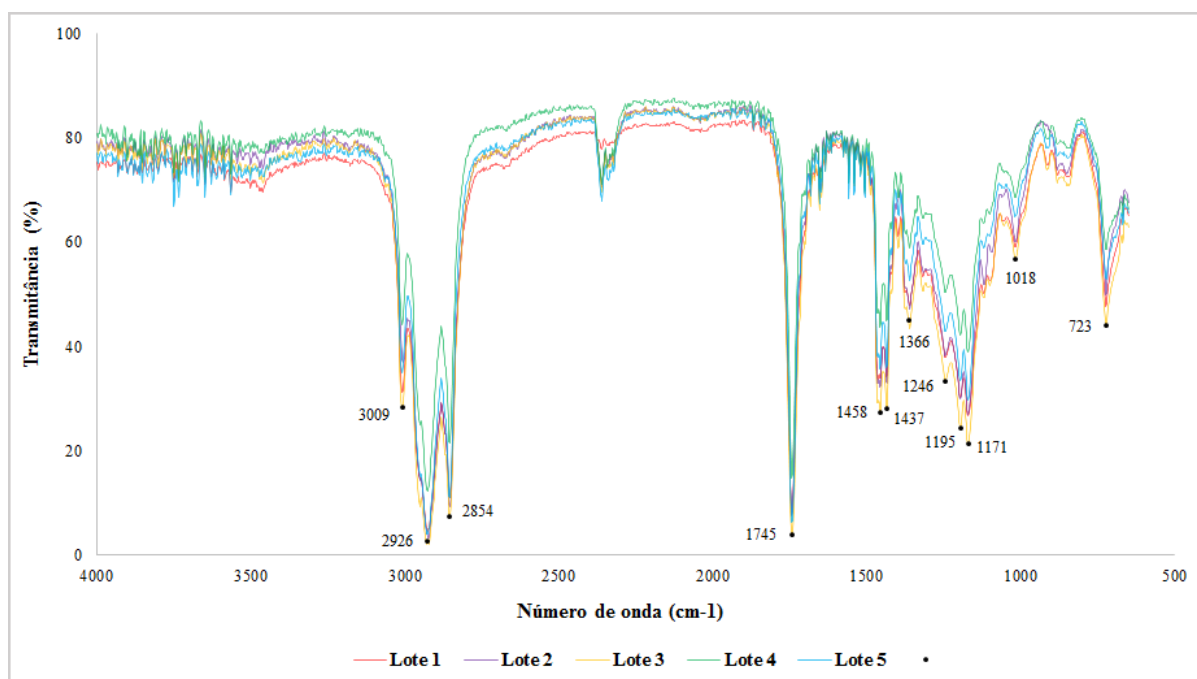


Figura 4.10.1 – Comparação dos espectros de infravermelho dos vários lotes de biodiesel.

Na Tabela 4.10.1 apresentam-se os principais números de onda presentes nos vários lotes de biodiesel com as respectivas ligações e vibrações. A determinação destas ligações e vibrações foi efetuada a partir da literatura [26, 30, 34] e pela comparação com outros espectros de infravermelho como o apresentado na Figura 3.3.9.2.

Tabela 4.10.1 – Número de onda, ligação e vibração registada por FT-IR [26, 30, 34].

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação	Vibração
3009	=CH	C–H alongamento da dupla ligação <i>cis</i> (=CH)
2926	–CH ₃	Alongamento simétrico e assimétrico dos grupos alifáticos CH ₃
2854	–CH ₂	Alongamento simétrico dos átomos de hidrogénio no CH ₂
1745	C=O	Vibração da dupla ligação C=O dos ésteres que confirma a transesterificação (tipicamente 1750-1730 cm ⁻¹)
1458	CH ₂	Vibração em tesoura ou dobramento angular (tipicamente 1465 cm ⁻¹)
1437	CH ₃	Vibração assimétrica da ligação CH ₃
1366	CH ₃	Oscilação simétrica dos átomos de hidrogénio no grupo CH ₃ ou efeito guarda-chuva (tipicamente 1375 cm ⁻¹)
1246	C–O	Alongamento da ligação C–O dos grupos ésteres (tipicamente 1300-1000 cm ⁻¹)
1195		
1171		
1018		
723	–CH CH– (₂ HC CH ₂)	Ilustração da isomeria <i>cis</i> que estão disponíveis nas cadeias de ácido oleico e ácido linoleico (tipicamente 730-675 cm ⁻¹)

Comparando estes espetros com o espetro de infravermelho apresentado na Figura 3.3.9.2 (biodiesel usado como referência) pode-se concluir que existe uma grande semelhança entre eles, onde a presença dos ésteres que permite assegurar a ocorrência da reação de transesterificação é bem evidente, cujo número de onda é de 1745 cm⁻¹. A comparação entre espetros infravermelhos permite detetar a presença de alguns ácidos (oleico e linoleico) e ésteres através da presença da vibração característica destes, cujos números de onda são de 723 cm⁻¹ e 1300-1000 cm⁻¹, respetivamente. No que toca a diferenças entre os lotes de biodiesel produzidos em laboratório pode-se concluir que não existem diferenças significativas.

5. Considerações finais e sugestões para trabalhos futuros

Com a realização deste trabalho foi possível aprofundar conhecimentos sobre biocombustíveis, mais precisamente sobre o biodiesel. Este tem sido apontado como um potencial substituto do *diesel*, não só pelas suas características químicas e físicas, mas também por ser um combustível muito mais ecológico e que permite dar alguma independência energética face aos combustíveis fósseis, nomeadamente do petróleo.

A produção de biodiesel a partir de diferentes óleos vegetais pode necessitar de adaptações às propriedades das matérias-primas, como foi observado com óleo de amendoim. Notou-se que o processo de separação de fases entre a glicerina e o biodiesel era mais difícil do que noutras matérias-primas. É importante também referir que a diversidade de matérias-primas pode dar origem a biodiesel com qualidade ligeiramente diferente.

Por cromatografia gasosa foi possível identificar todos os ésteres metílicos de ácidos gordos presentes nos vários lotes produzidos por comparação com uma mistura padrão. Sendo assim, quantificou-se o conteúdo em FAME e constatou-se que era superior a 96,5% em todos os lotes, o que está de acordo com a norma EN 14214. Os lotes 1, 2, 3, 4, 5 e 5 vácuo apresentam conteúdo em FAME de 98,9%, 99,6%, 99,4%, 99,4%, 98,0% e 98,0%, respetivamente.

A análise ao éster metílico de ácido linolénico (C18:3) permite concluir que o seu teor em todos os lotes é inferior a 12%, também de acordo com a norma EN 14214. Os lotes de biodiesel a partir de soja (lote 5 e lote 5 vácuo) são aqueles que apresentam maior valor de éster metílico de ácido linolénico, cerca de 7%, o que já era de prever pois é um óleo com índice de ácido linolénico maior do que as restantes matérias-primas. O óleo de girassol de marca branca 1 (lote 1) apresenta um valor de ácido linolénico de cerca de 2,0%, enquanto os restantes lotes apresentam um valor de ácido linolénico residual (valor inferior a 0,3%).

Por quantificação dos vários compostos presentes nos lotes de biodiesel analisados (concentrações estimadas por calibração direta dos compostos presentes na mistura padrão), verificou-se que as concentrações dos compostos mais abundantes presentes nos lotes de biodiesel encontram-se fora da gama de trabalho da curva de calibração determinada experimentalmente, nomeadamente ácido oleico (C18:1) e ácido linoleico (C18:2). Como proposta, neste âmbito, seria interessante utilizar o método do padrão interno para uma determinação mais exata das concentrações dos vários compostos presentes nos lotes de

biodiesel ou utilizar uma coluna de cromatografia diferente da utilizada neste trabalho, conforme descrito na norma EN 14103.

Quanto à massa volúmica, a norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha uma massa volúmica compreendida entre 860 e 900 kg/m³. Os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 apresentam massas volúmicas de 894 kg/m³, 882 kg/m³, 889 kg/m³, 885 kg/m³ e 889 kg/m³, respetivamente. Conclui-se portanto que os valores apresentados se enquadram no intervalo exigido pela norma.

No que diz respeito à viscosidade, a norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha uma viscosidade cinemática compreendida entre 3,50 mm²/s e 5,00 mm²/s. Os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 apresentam uma viscosidade cinemática de 4,21 mm²/s, 4,43 mm²/s, 4,04 mm²/s, 3,97 mm²/s e 4,58 mm²/s, respetivamente. Conclui-se que os valores apresentados se enquadram no intervalo exigido pela norma. De referir contudo que estes valores foram obtidos por uma estimativa grosseira, uma vez que são baseados na matéria-prima e não no biocombustível, podendo daí apresentar valores divergentes do valor real.

No que toca ao conteúdo em água, a norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um conteúdo em água inferior a 500 mg H₂O/kg biodiesel. Os lotes 1, 2 e 3 apresentam um conteúdo em água de 456 mg H₂O/kg, 413 mg H₂O/kg, 473 mg H₂O/kg, respetivamente. Conclui-se portanto que os valores apresentados se enquadram no limite máximo exigido pela norma. No entanto, os lotes 4 e 5 não se enquadram no limite máximo exigido pela norma com um conteúdo em água de 1306 mg H₂O/kg e 1149 mg H₂O/kg, respetivamente. Sabendo que o lote 5 apresentava valores bastante elevados ao nível do conteúdo em água, decidiu-se efetuar uma nova secagem neste lote. O lote 5 vácuo apresenta um conteúdo em água de 956 mg H₂O/kg. Contudo, esta diminuição não é muito significativa continuando este novo valor a ser superior ao permitido pela norma.

Quanto ao índice de acidez, a norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um índice de acidez inferior a 0,50 mg KOH/g. Os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 apresentam um índice de acidez de 0,13 mg KOH/g, 0,14 mg KOH/g, 0,14 mg KOH/g, 0,15 mg KOH/g e 0,16 mg KOH/g, respetivamente. Conclui-se que os valores apresentados se enquadram no limite máximo permitido pela norma.

No que diz respeito ao índice de iodo, a norma EN 14214 exige que o biodiesel tenha um índice de iodo inferior a 120 g iodo/100 g. Os lotes 1, 2, 3, 4 e 5 apresentam um índice de iodo de 158 g iodo/100 g, 123 g iodo/100 g, 160 g iodo/100 g, 163 g iodo/100 g e 163 g iodo/100 g, respetivamente. Conclui-se portanto que os valores apresentados não se enquadram no limite máximo permitido pela norma. O índice de iodo serve para medir a estabilidade do biodiesel,

quanto maior o índice de iodo mais rápido o biodiesel deve ser consumido. Quanto mais ligações duplas e triplas tiver o lote de biodiesel face às ligações simples, mais instável é o biodiesel e maior o seu índice de iodo. Sendo assim, pode concluir-se que o biodiesel do lote 2 é bastante mais estável que os restantes lotes, pois apresenta maior percentagem de ácido oleico (C18:1) e menor percentagem de ácido linoleico (C18:2). Enquanto nos restantes lotes acontece precisamente o contrário, ou seja, a percentagem de ácido oleico (C18:1) é menor do que a percentagem de ácido linoleico (C18:2).

Apesar de não ser um método sistematizado para o controlo de qualidade do biodiesel, a espectroscopia FTIR permite obter um conjunto de informações bastante relevantes. Por um lado, permite assegurar a ocorrência da reação de transesterificação através da presença da vibração característica dos ésteres, cujo número de onda é de 1745 cm^{-1} . Por outro lado, permite detetar a presença de alguns ácidos (oleico e linoleico) e ésteres através da presença da vibração característica destes, cujos números de onda são de 723 cm^{-1} e $1300\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$, respetivamente.

Relativamente à norma EN 14214 seria interessante a disponibilização de meios para a realização dos restantes métodos do controlo de qualidade do biodiesel. Desta maneira seria possível verificar a qualidade de um lote de biodiesel no seu todo. Sendo assim, o controlo de qualidade possibilita a garantia de produção de um biodiesel com características uniformes, não pondo em risco a segurança e o rendimento dos veículos.

A título de conclusão, é necessário convencer os utilizadores que o biodiesel é uma aposta com futuro e apostar num investimento mais intenso na produção e promoção deste biocombustível. Por outro lado, um fator que faz do biodiesel um combustível alternativo de extrema importância é o facto de permitir a reciclagem dos OAU, sendo que o custo desta matéria-prima é bastante menor em comparação com o custo dos óleos vegetais.

Bibliografia

- [1] C. M. F. Almeida , Estudo do processo de produção de biodiesel para otimização de parâmetros de qualidade, Instituto Politécnico de Bragança, 2013.
- [2] S. K. Ribeiro e M. V. Real, *Novos Combustíveis*, Rio de Janeiro: Editora E-papers, 2006.
- [3] M. N. Almeida, *O ozono troposférico (O3) e partículas finas (PM10): admissão hospitalar dos residentes nos concelhos de Amadora e Sintra*, Dissertação de Mestrado na Universidade Aberta, 2013.
- [4] J. Holman e P. Stone, *Chemistry*, 2nd ed., United Kingdom: Nelson Thornes Ltd, 2001.
- [5] European Central Bank, “Statistical Data Warehouse: Oil Prices,” [Online]. Available: <http://sdw.ecb.europa.eu/browseSelection.do?node=2120782&trans=N>. [Acedido em 18 Junho 2014].
- [6] Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis, “Biodiesel,” APPB, [Online]. Available: <http://www.biodiesel.pt/>. [Acedido em 5 Março 2014].
- [7] G. P. Hammond e S. M. Seth, “Carbon and environmental footprinting of global biofuel production,” *Applied Energy*, pp. 547-559, 2013.
- [8] P. Brito, *Apontamentos da unidade curricular Sistemas de Biomassa*, Instituto Politécnico de Bragança, 2013.
- [9] J. Ramage, *Guia da Energia*, Lisboa: Projecções e Edições, 2003.
- [10] B. H. Diya’uddeen, A. Abdul Aziz, W. Daud e M. Chakrabarti, “Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review,” *Process Safety and Environmental Protection*, pp. 164-179, 2012.
- [11] R. Gomes, *Manual do Biodiesel*, Lisboa - Porto: Litexa editora, LDA, 2006.
- [12] S. Corgo e Silva, *Breve enciclopédia do biodiesel*, Maia: Vida Económica, 2009.

- [13] “Wikipedia,” [Online]. Available: <http://en.wikipedia.org/wiki/Hexadecane>. [Acedido em 3 Março 2014].
- [14] “Wikipedia,” [Online]. Available: http://en.wikipedia.org/wiki/Palmitic_acid. [Acedido em 3 Março 2014].
- [15] A. Karmakar, S. Karmakar e S. Mukherjee, “Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production,” *Bioresource Technology*, vol. 101, pp. 7201-7210, 2010.
- [16] Agência Portuguesa do Ambiente, “Óleos Alimentares Usados,” Outubro 2010. [Online]. Available: http://www.apambiente.pt/_zdata/Politicas/Residuos/FluxosEspecificosResiduos/OAU/TextoIntegral.pdf. [Acedido em 18 Março 2014].
- [17] V. B. Borugadda e V. V. Goud, “Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 4763-4784, 2012.
- [18] P. T. J. Oliveira, *Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas*, Dissertação de mestrado na Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança, 2008.
- [19] S. Saraf e B. Thomas, “Influence of Feedstock and Process Chemistry on Biodiesel Quality,” *Process Safety and Environmental Protection*, vol. 85, pp. 360-364, 2007.
- [20] M. E. Borges e L. Díaz, “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 16, pp. 2839-2849, 2012.
- [21] A. F. Santos, *Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel*, Tese de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
- [22] J. M. Marchetti, V. U. Miguel e A. F. Errazu, “Possible methods for biodiesel production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, pp. 1300-1311, 2007.

- [23] E. Lotero, Y. Liu, D. E. Lopez, K. Suwannakarn, D. A. Bruce e J. G. Goodwin, "Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis," *Industrial & Engineering Chemistry Research*, vol. 44, pp. 5353-5363, 2005.
- [24] J. M. Marchetti, "A Comparison Between Raw Material and Technologies for a Sustainable Biodiesel Production Industry," 2011. [Online]. Available: <http://cdn.intechopen.com/pdfs-wm/17877.pdf>. [Acedido em 17 Abril 2014].
- [25] CEN - European Committee for Standardization, "EN 14214:2008 - Automotive fuels - Fatty acid methyl esters (FAME) for diesel engines - Requirements and test methods," [Online]. Available: <http://www.novaol.it/novaol/export/sites/default/allegati/EN14214.pdf>. [Acedido em 18 Fevereiro 2014].
- [26] D. L. Pavia, G. M. Lampman e G. S. Kriz, *Introduction to Spectroscopy*, Saunders Golden Sunburst Series, 1996.
- [27] Chempro Technovation Pvt. Ltd., "TOP-NOTCH TECHNOLOGY IN PRODUCTION OF OILS AND FATS," [Online]. Available: <http://www.chempro.in/fattyacid>. [Acedido em 23 Maio 2014].
- [28] H. Gomes, *Apontamentos da unidade curricular de Tecnologias de Bioenergia*, Instituto Politécnico de Bragança, 2011.
- [29] Sigma-Aldrich, "SUPELCO: Comparison of 37 Component FAME Standard on Four Capillary GC Columns," 1996. [Online]. Available: https://www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigmaaldrich/docs/Supelco/Application_Notes/8046.pdf. [Acedido em 6 junho 2014].
- [30] B. Salamatina, A. Z. Abdullah e S. Bhatia, "Quality evaluation of biodiesel produced through ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system," *Fuel Processing Technology*, vol. 97, pp. 1-8, 2012.
- [31] BB-Diesel: Biodiesel Solutions, *Unidade de Produção de Biodiesel: Manual de Instalação e Operação*, Oeiras.
- [32] J. C. Miller e J. N. Miller, *Statistics for Analytical Chemistry*, Ellis Horwood, 1993.

- [33] B. Esteban, J.-R. Riba, G. Baquero, A. Rius e R. Puig, "Temperature dependence of density and viscosity of vegetable oils," *Biomass and Bioenergy*, vol. 42, pp. 164-171, 2012.
- [34] N. Vlachos, Y. Skopelitis, M. Psaroudaki, V. Konstantinidou, A. Chatzilazarou e E. Tegou, "Applications of Fourier transform-infrared spectroscopy to edible oils," *Analytica Chimica Acta*, Vol. 573-574, pp. 459-465, 2006.
- [35] R. H. Perry e D. W. Green, *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, 8th ed., New York: McGraw-Hill, 2008.

Anexos

Anexo I – Determinação da quantidade de NaOH para neutralizar o conteúdo em AGL

Determinação da quantidade de NaOH para neutralizar o conteúdo em AGL com base na solução de 1 g/L de NaOH:

- ✓ Quantidade de NaOH necessária para titular 2 mL de óleo (y).
- ✓ Quantidade de NaOH necessária para titular 1 mL de óleo (z).

$$z = \frac{y}{2} \text{ [mL de NaOH a 1 g/L]} \quad (4)$$

- ✓ Volume de solução em mL (w), de 1 g/L de NaOH necessário para neutralizar os AGL presentes em 1 L de óleo.

$$w = 1000 \times z \text{ [mL de NaOH a 1 g/L]} \quad (5)$$

- ✓ Volume de solução em L (u), de 1 g/L de NaOH necessário para neutralizar os AGL presentes em 1 L de óleo.

$$u = \frac{w}{1000} \text{ [L de NaOH a 1 g/L]} \quad (6)$$

- ✓ Massa de NaOH em g (x) necessária para neutralizar os AGL presentes em 1 L de óleo.

$$x = u \times 1 \text{ [g de NaOH]} \quad (7)$$

- ✓ Massa de NaOH total em g (x') necessária na reação para catalisar e neutralizar é dada pelo cálculo anterior somado ao NaOH necessário para catalisar 1 L de óleo vegetal virgem (5,0 g).

$$x' = 5,0 + x \text{ [g de NaOH]} \quad (8)$$

- ✓ Massa de NaOH em g (x'') necessária para neutralizar os AGL presentes em 250 mL de óleo.

$$x'' = 0,250 \times x' \text{ [g de NaOH]} \quad (9)$$

Anexo II – Determinação da massa volúmica à temperatura ambiente

Reagentes: Água destilada, Biodiesel.

Material: Picnómetro, Balança analítica, Termómetro.

Esta determinação é realizada de acordo com a norma NP 938 (1998), onde os resultados são apresentados em kg/m^3 .

1) Medir as seguintes massas (em g):

m_1 : massa do picnómetro vazio;

m_2 : massa do picnómetro cheio com água destilada;

m_3 : massa do picnómetro cheio de biodiesel.

2) Calcular a impulsão sofrida no ambiente do prato da balança pelo picnómetro (A expresso em g).

$$A = 0,0012 \times (m_2 - m_1) \quad (10)$$

3) Determinar a capacidade do picnómetro (V_t em cm^3):

$$V_t = \frac{m_2 - m_1 + A}{\rho_{H_2O}^T} \quad (11)$$

Sendo $\rho_{H_2O}^T$ a massa volúmica da água à temperatura ambiente T .

(Os valores da massa volúmica da água para a temperatura ambiente foram obtidos com o auxílio de tabelas provenientes da literatura [35]).

4) Determinar a massa volúmica do biodiesel à temperatura de referência, em g/cm^3 :

$$\rho_{Biodiesel}^T = \frac{m_3 - m_1 + A}{V_t} \quad (12)$$

5) Conversão para unidades SI de acordo com a norma EN 14214.

$$1 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \times \frac{1 \text{ kg}}{1000 \text{ g}} \times \frac{10^3 \times 10^3 \text{ cm}^3}{1 \text{ m}^3} = 1 \times 10^3 \frac{\text{kg}}{\text{m}^3} \quad (13)$$

6) Determinar a massa volúmica do biodiesel a 15°C, em kg/m³:

$$\rho_{(15)} = \rho_{Biodiesel}^T + 0,723 \times (T - 15) \quad (14)$$

Onde:

T é a temperatura ambiente para gamas de temperaturas de 20°C a 60°C.

As medições e cálculos realizados para determinar a massa volúmica dos lotes produzidos encontram-se detalhados na Tabela I.1

Tabela I.1 – Medições e cálculos realizados para determinar a massa volúmica dos lotes produzidos.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4	Lote 5
m1 (g)	14,5787	11,8375	13,9428	12,9139	14,364
m2 (g)	23,4085	21,336	23,2654	22,4916	23,4299
m3 (g)	22,4418	20,1867	22,1959	21,363	22,3937
Temp. ambiente (°C)	22,10				
ρ H₂O à temp. ambiente (kg/m³)	997,747				
ρ Biodiesel à temp. ambiente (kg/m³)	888,6	877,2	883,4	880,3	883,8
ρ Biodiesel a 15°C (kg/m³)	893,7	882,3	888,5	885,4	888,9

Anexo III – Determinação do conteúdo em água

Reagentes: Reagente Karl Fisher, Biodiesel.

Material: Titulador automático Karl Fisher, Balança analítica, Agitador, Seringas.

- 1) Retira-se cerca de 1 a 2 mL da amostra com uma seringa limpa e seca. Limpa-se a seringa com papel absorvente e pesa-se na balança com a respetiva amostra, com uma aproximação de 0,1 mg.
- 2) Introduce-se a agulha através do septo de injeção, e injeta-se toda a amostra contida na seringa, dando-se assim início à titulação.
- 3) Retira-se a seringa, limpa-se a agulha com papel absorvente e torna-se a pesar a seringa com uma aproximação de 0,1 mg.
- 4) Terminada a titulação da água, regista-se o volume gasto do titulador.

O conteúdo em água é obtido pelo seguinte cálculo:

$$W = \frac{m_{H_2O}}{m \times 10^{-3}} \quad (15)$$

Onde:

W é o conteúdo em água no biodiesel, expresso em g H₂O/kg biodiesel;

m é a massa de líquido injetado com a seringa, expressa em gramas;

m_{H_2O} é a massa de água obtida pelo titulador Karl Fisher, expressa em miligramas.

Para se obter a massa de líquido injetado com a seringa subtrai-se m_0 por m_1 . Para se obter a massa de água obtida pelo titulador Karl Fisher multiplica-se o *título de reagente* pelo v_1 . Finalmente, para se obter o título de reagente divide-se pela quantidade de *reagente Karl Fisher* pelo v_1 da água. O reagente de Karl Fisher disponível no laboratório neutralizava 5mg de água em cada mL de reagente.

As medições e cálculos realizados para determinar o conteúdo em água dos lotes produzidos encontram-se detalhados nas Tabelas II.1, II.2 e II.3.

As propriedades v_1 , m_0 , m_1 , m e mH_2O representam o volume de titulante obtido no titulador de Karl Fisher, a massa da seringa com a amostra de biodiesel, a massa da seringa após injetado o biodiesel, a massa de biodiesel injetado com a seringa e a massa de água obtida pelo titulador, respectivamente.

Tabela II.1 – Medições e cálculos realizados para determinar o conteúdo em água dos lotes 1 e 2.

	Lote 1			Lote 2		
	1ºensaio	2ºensaio	3ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	3ºensaio
v1 (mL)	0,094	0,103	0,088	0,092	0,070	0,092
m₀ (g)	3,1835	3,1646	3,2772	3,2691	3,2942	3,3139
m₁ (g)	2,2524	2,2476	2,4116	2,3977	2,4159	2,3902
Título reagente (mg H₂O/mL reag)	4,3478					
m (g)	0,9311	0,9170	0,8656	0,8714	0,8783	0,9237
mH₂O (mg H₂O)	0,4087	0,4478	0,3826	0,4000	0,3043	0,4000
W (mg H₂O/kg biodiesel)	438,9	488,4	442,0	459,0	346,5	433,0
W médio (mg H₂O/kg biodiesel)	456,4			412,9		

Tabela II.2 – Medições e cálculos realizados para determinar o conteúdo em água dos lotes 3 e 4.

	Lote 3			Lote 4		
	1ºensaio	2ºensaio	3ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	3ºensaio
v1 (mL)	0,102	0,086	0,106	0,272	0,270	0,286
m₀ (g)	3,2959	3,3211	3,3268	3,3133	3,3319	3,3420
m₁ (g)	2,4135	2,4136	2,4149	2,4170	2,4130	2,4002
Título reagente (mg H₂O/mL reag)	4,3478					
m (g)	0,8824	0,9075	0,9119	0,8963	0,9189	0,9418
mH₂O (mg H₂O)	0,4435	0,3739	0,4609	1,1826	1,1739	1,2435
W (mg H₂O/kg biodiesel)	502,6	412,0	505,4	1319,4	1277,5	1320,3
W médio (mg H₂O/kg biodiesel)	473,3			1305,8		

Tabela II.3 – Medições e cálculos realizados para determinar o conteúdo em água dos lotes 5 e 5 Vácuo.

	Lote 5			Lote 5 Vácuo			Água		
	1°ens	2°ens	3°ens	1°ens	2°ens	3°ens	1°ens	2°ens	3°ens
v1 (mL)	0,230	0,226	0,236	0,184	0,194	0,216	1,132	1,160	1,158
mo (g)	3,2451	3,3016	3,3110	3,3100	3,3075	3,3236			
m1 (g)	2,4096	2,4134	2,4138	2,4116	2,4158	2,4122			
Título reagente (mg H₂O/mL reag)	4,3478								
m (g)	0,8355	0,8882	0,8972	0,8984	0,8917	0,9114			
mH₂O (mg H₂O)	1,0000	0,9826	1,0261	0,8000	0,8435	0,9391			
W (mg H₂O/kg biodiesel)	1196,9	1106,3	1143,7	890,5	945,9	1030,4			
W médio (mg H₂O/kg biodiesel)	1148,9			955,6					

Anexo IV – Determinação do índice de acidez

Reagentes: Biodiesel, Éter dietílico, Etanol 95%, Fenolftaleína, Hidróxido de potássio (KOH) a 0,1 mol/L.

Material: Balança analítica, Balão Erlenmeyer, Microbureta, Micropipeta, Proveta.

- 1) Preparar a mistura na razão de 1:1 de éter dietílico e etanol que servirá de dissolvente para o biodiesel. Em seguida, preparar a microbureta com a solução de KOH a 0,1 mol/L que será o titulante.
- 2) Colocar o balão Erlenmeyer na balança analítica e pesar 20 g de biodiesel.
- 3) Com o auxílio de uma proveta de 100 mL, medir 100 mL da mistura de éter dietílico e etanol, verter para o balão Erlenmeyer e adicionar ainda 4-5 gotas de fenolftaleína ao balão.
- 4) Titular a amostra com a solução de KOH a 0,1 mol/L até se verificar uma mudança de coloração transparente para rosa. Agitar e verificar a permanência da cor rosa durante 15 segundos. Finalmente, registrar o volume gasto na titulação (v).

Com o volume de titulante registado deve-se utilizar o seguinte cálculo para a determinação da acidez do biodiesel:

$$V_{\text{ácido}} = \frac{56,1 \times v \times c}{m} \quad (16)$$

Onde:

$V_{\text{ácido}}$ é o valor de acidez do biodiesel (mg KOH/g);

v é o volume da solução padrão volumétrica de hidróxido de potássio (mL);

c é a concentração da solução padrão volumétrica de hidróxido de potássio (0,1 mol/L);

m é a massa de biodiesel utilizado para análise (g);

56,1 é a massa molecular do hidróxido de potássio (g/mol).

As medições e cálculos realizados para determinar o índice de acidez dos lotes produzidos encontram-se detalhados nas Tabelas III.1 e III.2.

Tabela III.1 – Medições e cálculos realizados para determinar o índice de acidez dos lotes 1, 2 e 3.

	Lote 1		Lote 2		Lote 3	
	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
m1 (g)	10,0379	10,0103	10,0076	10,0026	10,0046	10,0063
v1 (mL)	0,25	0,23	0,25	0,25	0,25	0,26
Vácido (mg KOH/g)	0,1397	0,1289	0,1401	0,1402	0,1402	0,1458
Vácido médio (mg KOH/g)	0,1343		0,1402		0,1430	

Tabela III.2 – Medições e cálculos realizados para determinar o índice de acidez dos lotes 4 e 5.

	Lote 4		Lote 5	
	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
m1 (g)	10,0291	10,0228	10,0042	10,0082
v1 (mL)	0,26	0,26	0,30	0,28
Vácido (mg KOH/g)	0,1454	0,1455	0,1682	0,1570
Vácido médio (mg KOH/g)	0,1455		0,1626	

Anexo V – Determinação do índice de iodo

Reagentes: Biodiesel, Iodeto de potássio, Tiosulfato de sódio, Gotas de amido, Ciclohexano, Ácido acético, Reagente Wijs, Água destilada.

Material: Balão Erlenmeyer, Balança analítica.

- 1) Pesar entre 0,13 g e 0,15 g de biodiesel para um balão Erlenmeyer e deixar um vazio para ser o branco.
- 2) Adicionar 20 mL de solvente (ciclohexano e ácido acético na razão 1:1).
- 3) Adicionar 25 mL de reagente Wijs.
- 4) Rolhar o balão Erlenmeyer e guardar durante 1 hora em lugar escuro.
- 5) Adicionar 20 mL de iodeto de potássio (100 g/L).
- 6) Adicionar 150 mL de água destilada.
- 7) Titular com tiosulfato de sódio 0,1 mol/L até a solução ficar amarelo-claro.
- 8) Adicionar umas gotas de amido até escurecer bastante a solução.
- 9) Continuar a titulação até a solução apresentar uma coloração branca.

O valor de iodo é obtido pelo seguinte cálculo:

$$V = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 12,69}{m} \quad (17)$$

Onde:

V é o valor de iodo do biodiesel (g iodo/100g FAME);

V_b é o volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco (mL);

V_a é o volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação do biodiesel (mL);

C é a concentração de tiosulfato de sódio (0,1 mol/L);

m é a massa de biodiesel (g).

As medições e cálculos realizados para determinar o índice de iodo dos lotes produzidos encontram-se detalhados nas Tabelas IV.1 e IV.2.

Tabela IV.1 – Medições e cálculos realizados para determinar o índice de iodo dos lotes 1 e 2.

	Lote 1		Lote 2	
	1ºensaio	2ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
va (mL)	34,90	34,80	38,40	38,70
vb (mL)	48,80			
m1 (g)	0,1445	0,1445	0,1366	0,1365
Viodo (g iodo/100 g)	157,2	158,4	124,4	120,9
Viodo médio (g iodo/100 g)	157,8		122,7	

Tabela IV.2 – Medições e cálculos realizados para determinar o índice de iodo dos lotes 3, 4 e 5.

	Lote 3	Lote 4	Lote 5	Branco	
	1ºensaio	1ºensaio	1ºensaio	1ºensaio	2ºensaio
va (mL)	35,50	34,20	34,95	48,70	48,90
vb (mL)	48,80				
m1 (g)	0,1361	0,1462	0,1389		
Viodo (g iodo/100 g)	159,7	163,2	163,0		

Anexo VI – Padronização de uma solução de tiosulfato de sódio

Preparação de uma solução padrão de tiosulfato de sódio. Apesar de ser possível obter o tiosulfato de sódio com um elevado grau de pureza, existe pouca certeza na quantidade exata de água que contém. Por este motivo, não é uma substância apropriada para ser utilizada como padrão primário.

A – Preparação de 500 mL de uma solução de tiosulfato de sódio pentahidratado

- 1) Preparar cerca de 1 L de água fervida.
- 2) Pesar num gobelé de 250 mL 12,4 g de sólido (MM=248,18 g/mol) e adicionar cerca de 150 mL de água fervida dissolvendo com a ajuda de uma vareta.
- 3) Adicionar ao matraz cerca de 0,1 g de carbonato de sódio ou 3 gotas de clorofórmio para estabilizar a solução.
- 4) Transferir para um balão de 500 mL e completar com água fervida.
- 5) Guardar a solução num frasco devidamente rotulado e longe da luz até ao momento da sua utilização.

B – Preparação de 100 mL de uma solução padrão de iodato de potássio 0,014 mol/L

- 1) Pesar rigorosamente cerca de 0,3000 g de iodato de potássio (MM=214,6 g/mol) para um vidro de relógio.
- 2) Transferir o sólido, para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume do balão com água fervida. Lavar, várias vezes, o vidro de relógio e o funil. Completar o volume do balão volumétrico e agitar para uma homogeneização completa. Guardar o balão devidamente rotulado.

$$C_{KIO_3} = \frac{0,3000 \text{ g}}{\frac{214,6 \text{ g/mol}}{0,1 \text{ L}}} \quad (18)$$

C – Preparação de 100 mL de uma solução de iodeto de potássio a 10%

- 1) Pesar num gobelé de 100 mL, 10,0 g de KI e adicionar cerca de 50 mL de água destilada dissolvendo com a ajuda de uma vareta.
- 2) Transferir para um balão de 100 mL e completar com água destilada.
- 3) Guardar a solução num frasco devidamente rotulado.

D – Padronização da solução de tiosulfato de sódio com a solução padrão de iodato de potássio

- 1) Preparar uma bureta de 25 mL com a solução de tiosulfato de sódio.
- 2) Para um matraz de 250 mL de boca larga medir com uma pipeta volumétrica 20,00 mL da solução padrão de iodato de potássio.
- 3) Adicionar ao matraz 12 mL de solução de iodeto de potássio a 10%.
- 4) Adicionar ao matraz na hotte 3,5 mL de ácido sulfúrico a 1 M.
- 5) Adicionar o tiosulfato da bureta à solução do matraz até o líquido ficar com cor amarelo claro (deve gastar cerca de 13 mL). Não é necessário registrar este volume, e não deve voltar a encher a bureta, porque apenas interessa o volume final.
- 6) Nesta altura deve interromper a adição de tiosulfato e diluir a solução do matraz até aproximadamente 150 mL com água destilada e adicionar 2 mL de solução de cozimento de amido.
- 7) Prosseguir a titulação, com o mesmo matraz, até viragem da cor da solução de azul para incolor. Registrar o volume total de tiosulfato de sódio gasto (deve gastar mais cerca de 2 mL, dando um volume total de aproximadamente 15 mL).

$$C_{Tiosulfato} = \frac{6 \times C_{KIO_3} \times V_{KIO_3}}{V_{Tiosulfato}} \quad (19)$$

1º ensaio:

$$C_{TIO1} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,35} = 0,1292 \text{ mol/L} \quad (20)$$

2º ensaio:

$$C_{TIO2} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,45} = 0,1283 \text{ mol/L} \quad (21)$$

3º ensaio:

$$C_{TIO3} = \frac{6 \times 0,01545 \times 20,00}{14,40} = 0,1288 \text{ mol/L} \quad (22)$$

sendo assim,

$$\bar{C}_{Tiosulfato} = 0,1288 \text{ mol/L} \quad (23)$$

Anexo VII – Curvas de calibração dos compostos presentes nos lotes de biodiesel

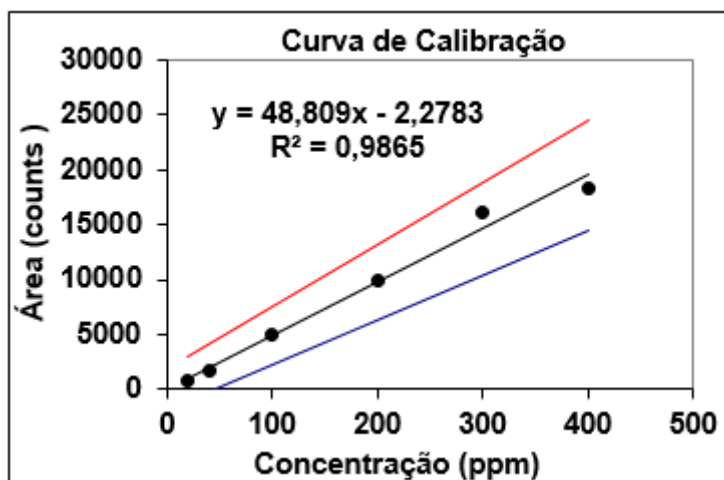


Figura VII.1 – Curva de calibração do composto C12:0.

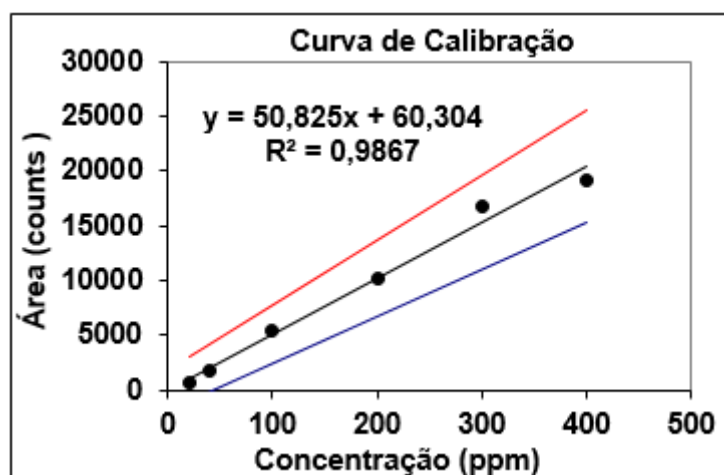


Figura VII.2 – Curva de calibração do composto C14:0.

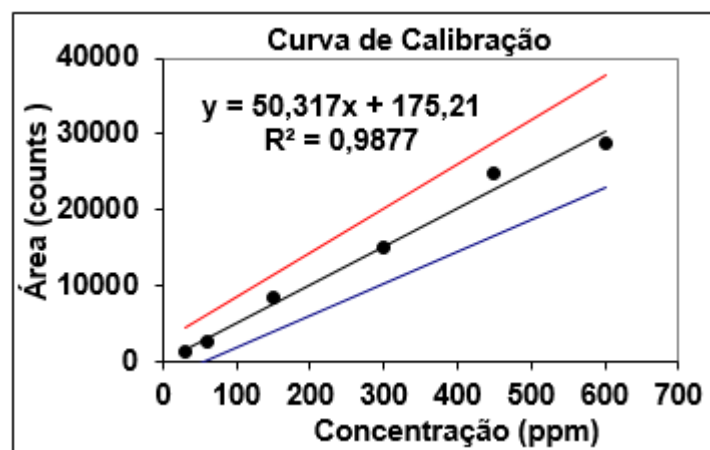


Figura VII.3 – Curva de calibração do composto C16:0.

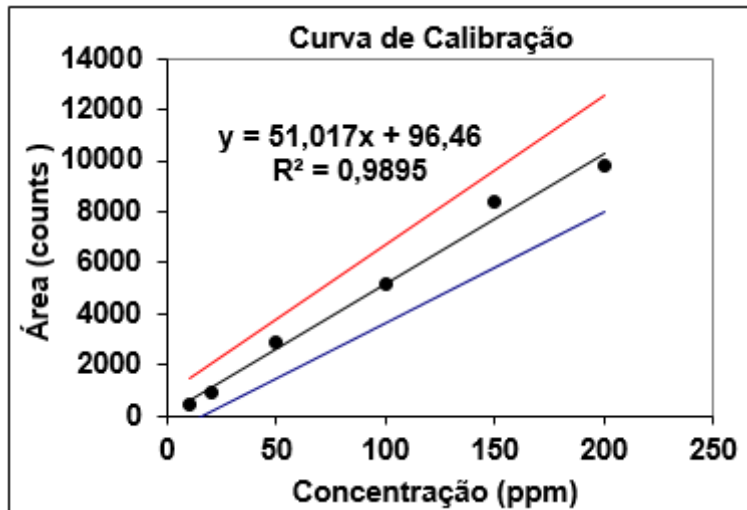


Figura VII.4 – Curva de calibração do composto C16:1.

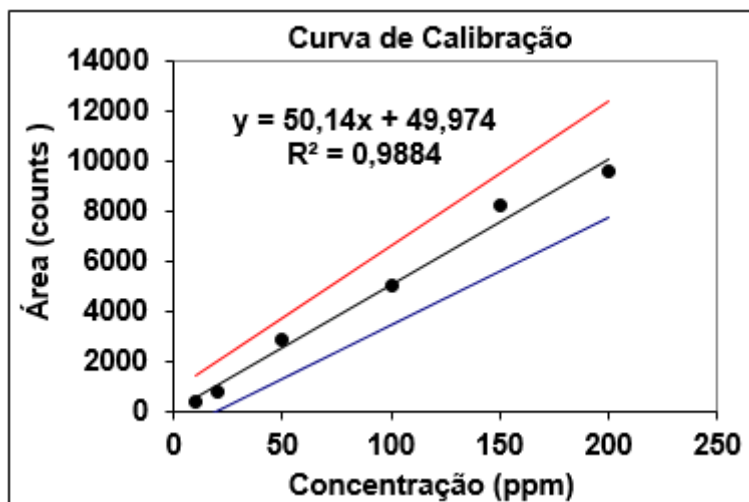


Figura VII.5 – Curva de calibração do composto C17:0.

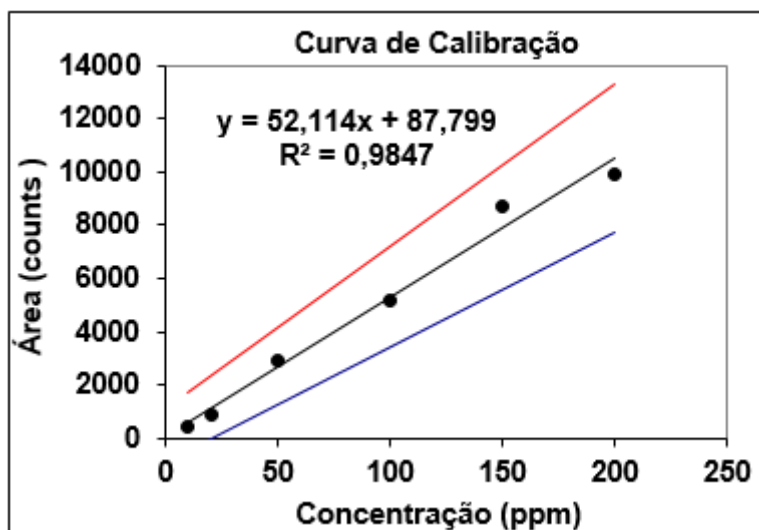


Figura VII.6 – Curva de calibração do composto C17:1.

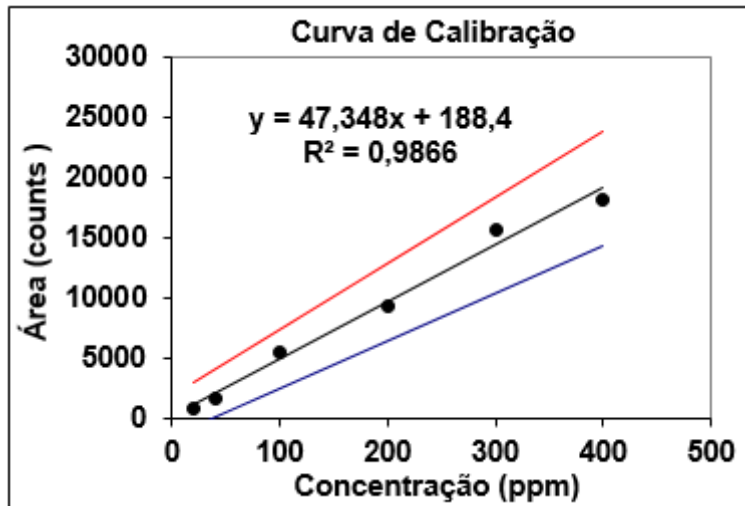


Figura VII.7 – Curva de calibração do composto C18:0.

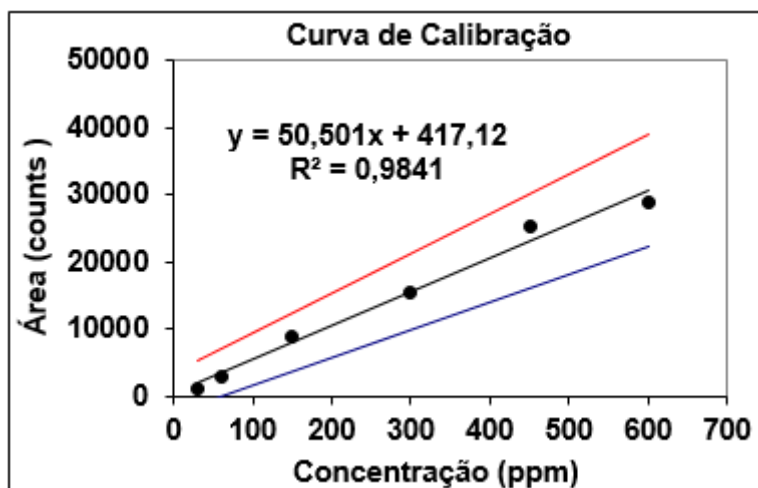


Figura VII.8 – Curva de calibração do composto C18:1.

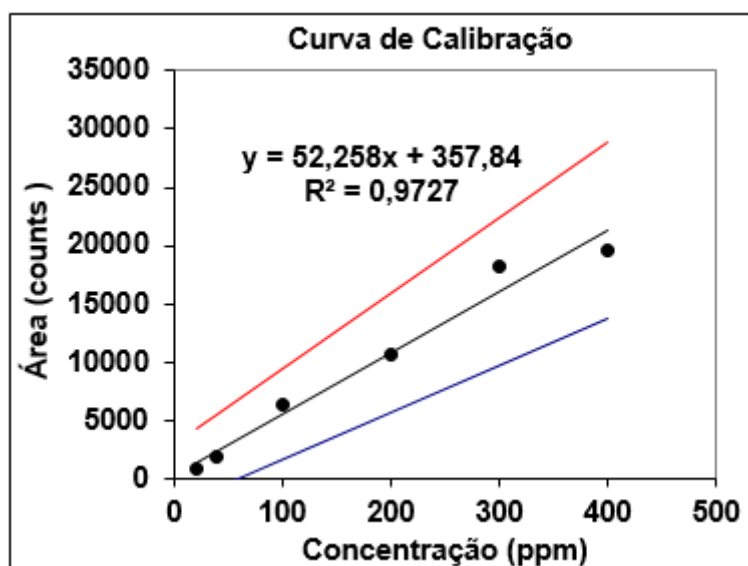


Figura VII.9 – Curva de calibração do composto C18:2.

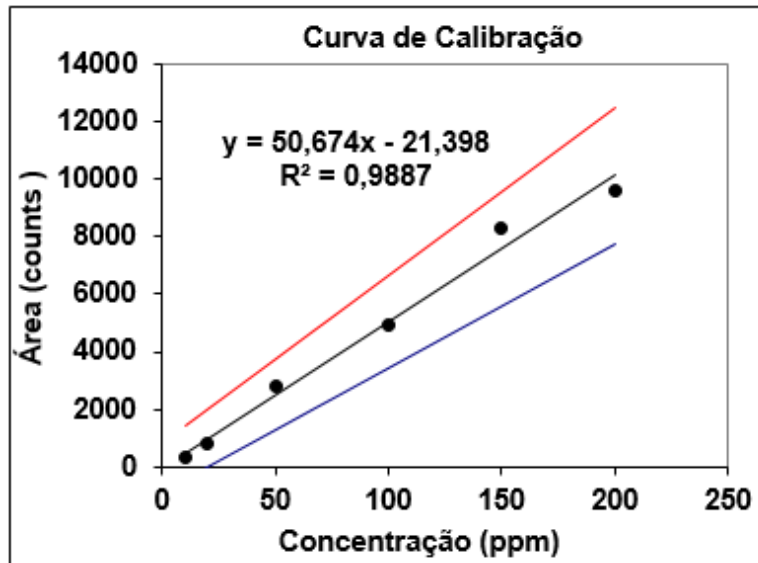


Figura VII.10 – Curva de calibração do composto C18:3n6.

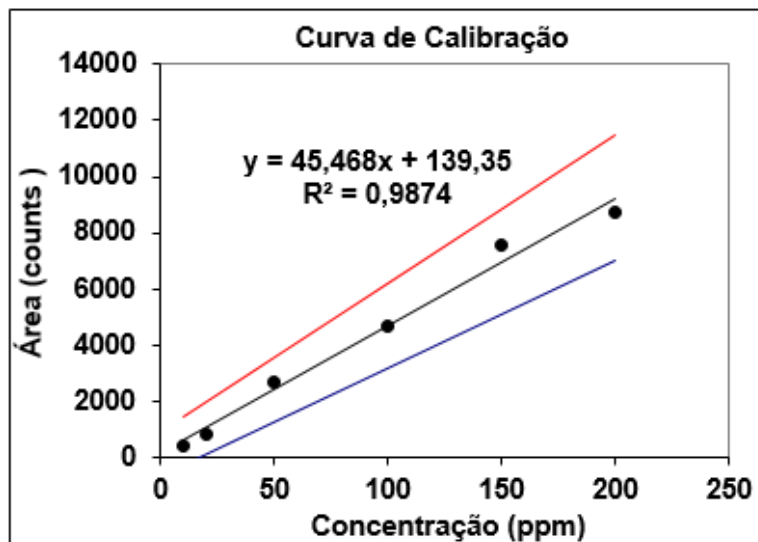


Figura VII.11 – Curva de calibração do composto C18:3n3.

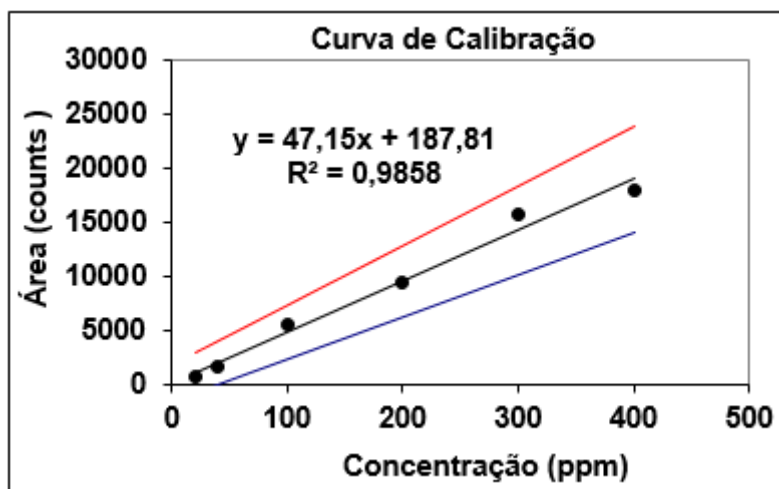


Figura VII.12 – Curva de calibração do composto C20:0.

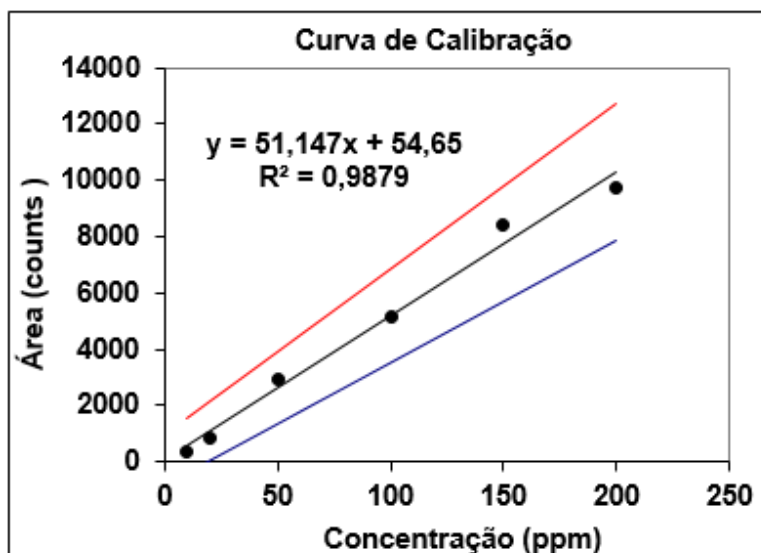


Figura VII.13 – Curva de calibração do composto C20:1n9.

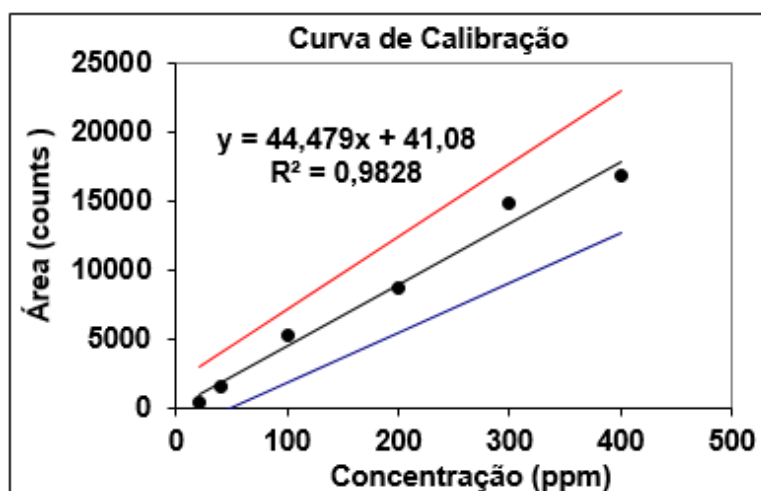


Figura VII.14 – Curva de calibração do composto C22:0.

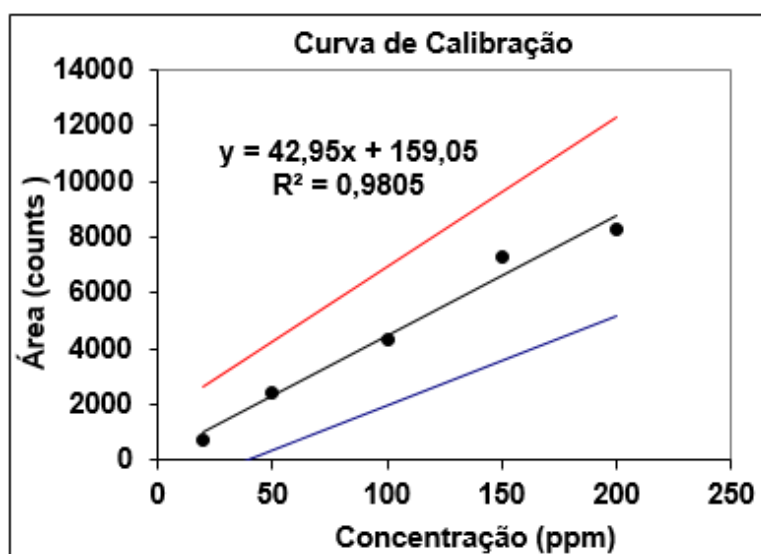


Figura VII.15 – Curva de calibração do composto C22:2.

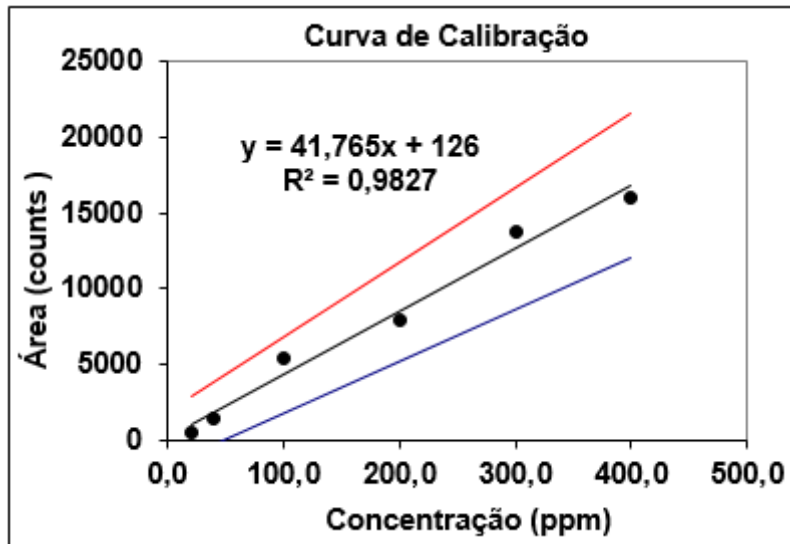


Figura VII.16 – Curva de calibração do composto C24:0.

Os cálculos para determinar as curvas de calibração foram efetuados utilizando a metodologia proposta por Miller & Miller através do Método dos mínimos quadrados:

$$y = a + bx \quad (24)$$

Intervalos de confiança para a ordenada na origem e o declive:

$$IC(a) = a \pm t \cdot S_a \quad (25)$$

$$IC(b) = b \pm t \cdot S_b \quad (26)$$

com t, parâmetro da distribuição t de *Student* (95% de confiança)

S_a e S_b obtidos pelas seguintes equações:

$$S_a = S_{y/x} \left\{ \frac{\sum_i x_i^2}{n \sum_i (x_i - \bar{x})^2} \right\}^{1/2} \quad (27)$$

$$S_b = \frac{S_{y/x}}{\{\sum_i (x_i - \bar{x})^2\}^{1/2}} \quad (28)$$

$$S_{y/x} = \left\{ \frac{\sum_i (y_i - \widehat{y}_i)^2}{n-2} \right\}^{1/2} \quad (29)$$

Determinaram-se também os limites de detecção e quantificação:

$$LD = a + 3 \times S_{y/x} [ppm] \quad (30)$$

$$LQ = a + 10 \times S_{y/x} [ppm] \quad (31)$$