

Otimização do processo de produção de biodiesel e caracterização de parâmetros de qualidade

Lenon Henrique Gonçalves Felício

Tese de mestrado em Engenharia Química apresentada à Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Bragança

Trabalho realizado sob a orientação de:

Prof. Dr. Paulo Brito
Prof. Dr. Helder Gomes
Prof. Dr. António Ribeiro
Prof. Dr. Eduardo Chaves

Junho 2015

Agradecimentos

Gostaria de agradecer a todos que, de alguma forma, me ajudaram não só no desenvolvimento desta tese, mas também em toda a minha trajetória acadêmica até aqui.

Um agradecimento especial aos meus pais e à minha família, seja ela de sangue ou não, pelo apoio em todas as decisões que me levaram até aqui e por me manterem de cabeça erguida em toda minha trajetória. Eu amo vocês.

Aos meus orientadores, professores Paulo Brito, António Ribeiro, Helder Gomes e Eduardo Chaves, por toda a disponibilidade e auxílio para o desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Everton Matos e Juliana Pietrobelli, que tornaram possível minha vinda à Portugal e ao IPB, sempre preocupados com meu desempenho e bem-estar em todo o meu mestrado.

A todos os meus amigos do Brasil, em especial aos meus melhores amigos Yugo Matsuo e Vinícius Pombo, pelo apoio e incentivo na minha decisão de ingressar o mestrado, sempre me dando conselhos válidos para toda a vida.

A todos os amigos de Bragança, de todos os cantos do mundo, que de alguma forma me mantiveram focado e à vontade em toda minha estadia em Portugal.

A todos um muito obrigado, de coração!

Resumo

Ao longo dos anos, a humanidade vem presenciando uma crise energética ligada à disponibilidade finita dos combustíveis fósseis, juntamente às questões ambientais envolvendo o impacto causado pelos mesmos. O aumento exponencial da população mundial e a ascensão de países em desenvolvimento conduziu à necessidade de se investigar meios alternativos de fontes de energia, como os biocombustíveis.

Os biocombustíveis, especificamente o biodiesel, surge como uma alternativa ao uso do diesel derivado do petróleo, pois apresenta características semelhantes. Além de não requerer grandes adaptações nos motores diesel existentes, a sua produção a partir de fontes renováveis, como óleos vegetais e animais, e o impacto ambiental consideravelmente menor, faz da produção do biodiesel um campo importante de pesquisa para a obtenção de independência dos combustíveis fósseis.

Como parte da proposta desta tese, foi realizado um estudo teórico sobre as questões socioeconómicas colocadas pela produção à escala industrial do biodiesel, assim como dos seus processos de produção, para além de um levantamento teórico das matérias-primas renováveis disponíveis.

Posteriormente, produziram-se pelo processo de transesterificação, de modo sistemático e reprodutível, quatro lotes de biodiesel à escala laboratorial, dois lotes a partir de óleo vegetal de soja virgem e outros dois lotes a partir de óleo alimentar usado. Os lotes produzidos foram caracterizados com base na norma EN 14214, vigente em Portugal, mais concretamente seis parâmetros presentes na norma: conteúdo em FAME, conteúdo em FAME de ácido linolénico, massa volúmica a 15°C, conteúdo em água, índice de acidez e índice de iodo. De modo geral, os quatro lotes de biodiesel produzido cumprem os parâmetros de caracterização analisados, com exceção do conteúdo em água para 3 dos lotes. Considerando todas as propriedades analisadas, o lote 4, produzido a partir de óleo alimentar usado, foi o único a estar dentro da norma EN 14214.

Palavras-chave: Biodiesel; controle de qualidade; transesterificação.

Abstract

Over the years, humanity has been witnessing an energy crisis connected to the finite availability of fossil fuels, as much as the environmental issues involving the negative impact caused by them. The exponential increase of the world population and the rise of developing countries led to the need to investigate alternative means of energy source, such as biofuels.

The biofuels, especially Biodiesel, came as alternative to replace the use of petroleum-based diesel, having similar characteristics. Besides not requiring major adjustments in existing diesel engines, its production from renewable sources such as vegetable oils and animal, and considerably lower environmental impact, makes of biodiesel an important research field for independence from fossil fuels.

As part of this thesis' proposal, we conducted a theoretical study on socioeconomic characteristics relating industrial production of biodiesel, as well as the specific production processes and a theoretical survey of renewable raw materials available.

Subsequently, we produced by the transesterification process, in a systematic and reproducible way, four batches of biodiesel on a laboratorial scale, two batches from virgin soybean oil and two batches from used cooking oil. The produced batches were characterized based on the EN 14214 standard, operative in Portugal, specifically six parameters present in the standard: content in FAME, content in linolenic acid, density at 15°C, content in water, acid value and iodine value. In general, the four produced batches meet the characterizing parameters analyzed, in exception of the water content for three batches. Considering all analyzed properties, the fourth batch, produced from used cooking oil, it was the only one acceptable by the EN 14214.

Keywords: Biodiesel; quality control; transesterification.

Índice

Índice de figuras	iii
Índice de tabelas	v
Nomenclatura	vi
1. Introdução	1
1.1. Enquadramento.....	1
1.2. Combustíveis Fósseis	1
1.2.1. Petróleo	4
1.3. Biocombustíveis	8
2. Biodiesel.....	11
2.1. Enquadramento.....	11
2.2. Matérias-primas	12
2.2.1. Óleo vegetal.....	12
2.2.2. Óleos Alimentares Usados (OAU's).....	14
2.2.3. Gordura Animal.....	15
2.2.4. Algas e Microalgas	16
2.3. Álcool	17
2.4. Processo de produção do Biodiesel.....	18
2.4.1. Transesterificação	18
2.4.1.1. Transesterificação por catálise básica.....	20
2.4.1.2. Transesterificação por catálise ácida.....	22
2.4.1.3. Transesterificação por catálise enzimática	23
2.4.1.4. Transesterificação utilizando fluidos supercríticos.....	24
2.4.1.5. Comparação entre reações de transesterificação	25
2.4.2. Outros processos.....	25
3. Controle de qualidade do biodiesel	26
3.1. Comercialização do Biodiesel	28
4. Procedimento experimental.....	29
4.1. Produção de biodiesel em laboratório	29
4.1.1. Preparação de solução NaOH	30
4.1.2. Titulação dos AGL's.....	30
4.1.3. Preparação do metóxido de sódio	31
4.1.4. Reação de transesterificação	32

4.1.5. Decantação da glicerina	33
4.1.6. Lavagem do biodiesel	34
4.1.7. Secagem do biodiesel.....	35
4.2. Caracterização do biodiesel produzido	36
4.2.1. Conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME) e conteúdo em FAME de Ácido Linolénico	36
4.2.2. Massa volúmica a 15°C	40
4.2.3. Conteúdo em água	41
4.2.4. Índice de acidez.....	42
4.2.5. Índice de iodo	44
5. Resultados e Discussão.....	48
5.1. Produção dos lotes de biodiesel	48
5.2. Caracterização do biodiesel produzido	49
5.2.1. Conteúdo em FAME e Ácido Linolénico através da análise cromatográfica (GC)	49
5.2.2. Massa Volúmica a 15°C.....	54
5.2.3. Conteúdo em água	56
5.2.4. Índice de acidez.....	57
5.2.5. Índice de iodo	58
6. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros	60
Referências bibliográficas	63
Anexo I – Cálculos para a determinação de base de neutralização, conteúdo em AGL e rendimento da reação	A
Anexo II – Determinação do conteúdo em FAME e éster metílico de ácido linolénico	C
Anexo III – Determinação da massa volúmica a 15°C.....	H
Anexo IV – Determinação do conteúdo em água	I
Anexo V – Determinação do índice de acidez.....	K
Anexo VI – Obtenção do índice de iodo	L

Índice de figuras

Figura 1.1. Evolução do fornecimento de energia primária mundial, em Mtoe/ano [5].	2
Figura 1.2. Projeção do consumo de combustíveis para a procura energética para o ano de 2040, em comparação a 2011 [10].	4
Figura 1.3. Refinação do petróleo e seus produtos [12].	5
Figura 1.4. Evolução do preço do barril do petróleo, em euros, entre 1994 e 2014 [14].	6
Figura 1.5. Camadas de sal no oceano e o pré-sal [17].	7
Figura 2.1. Comparação entre um a) alcano (diesel) e um b) éster metílico de ácido gordo (biodiesel) [26].	12
Figura 2.2. Produção mundial de óleo vegetal entre 1975 e 2007 [26].	14
Figura 2.3. Reação de transesterificação com metanol e catalisador básico [26].	19
Figura 2.4. Etapas da reação de transesterificação [26].	19
Figura 2.5. Fluxograma processual da transesterificação básica [26].	21
Figura 2.6. Fluxograma processual da transesterificação ácida [26].	23
Figura 4.1. Titulação dos AGL's.	31
Figura 4.2. Procedimento de preparação do metóxido de sódio.	32
Figura 4.3. Reação de transesterificação.	33
Figura 4.4. Decantação da glicerina.	34
Figura 4.5. Lavagem do biodiesel (3ª lavagem).	35
Figura 4.6. Secagem do biodiesel.	36
Figura 4.7. Equipamento Varian 3800 GC-FID.	37
Figura 4.8. Cromatograma da mistura padrão 47885-U Supelco.	38
Figura 4.9. Picnómetros cheios com os lotes de biodiesel produzido.	41
Figura 4.10. Titulador automático Karl Fischer Metrohm, modelo 736 GP Titrino.	42
Figura 4.11. Ponto de viragem da titulação ácido-base.	43
Figura 4.12. Ponto de viragem da titulação de padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	45
Figura 4.13. Titulação de padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ após adição de amido. ...	46
Figura 5.1. Cromatograma da amostra contendo o lote 1 de biodiesel.	50
Figura 5.2. Cromatograma da amostra contendo o lote 2 de biodiesel.	50
Figura 5.3. Cromatograma da amostra contendo o lote 3 de biodiesel.	51

Figura 5.4. Cromatograma da amostra contendo o lote 4 de biodiesel.51

Índice de tabelas

Tabela 1.1. Proveniência dos biocombustíveis gasosos [19].	8
Tabela 1.2. Proveniência dos biocombustíveis líquidos [19].	9
Tabela 1.3. Percentagens de incorporação de biocombustível em combustíveis fósseis [22].	10
Tabela 2.1. Parâmetros de escolha de oleaginosas como matéria-prima de biodiesel (mundialmente) [29].	13
Tabela 2.2. Comparação entre o metanol e etanol [26].	18
Tabela 2.3. Comparação entre as reações de transesterificação [26].	25
Tabela 3.1. Parâmetros de qualidade do biodiesel [46,47].	26
Tabela 4.1. Compostos presentes na mistura padrão.	39
Tabela 5.1. Resultados da produção dos quatro lotes de biodiesel.	48
Tabela 5.2. Resultados do conteúdo em FAME e ácido linolénico.	52
Tabela 5.3. Percentagens dos FAME's C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2 (em % m/m).	53
Tabela 5.4. Composição dos óleos de soja e milho (em % m/m) [55].	54
Tabela 5.5. Caracterização da densidade do biodiesel a 15°C (em kg/m ³).	55
Tabela 5.6. Caracterização do conteúdo em água do biodiesel (em mg _{H2O} /kg _{biodiesel}).	56
Tabela 5.7. Caracterização do valor de acidez do biodiesel (em mg _{KOH} /g _{biodiesel}).	58
Tabela 5.8. Caracterização do índice de iodo do biodiesel (em g _{iodo} /100g _{biodiesel}).	58

Nomenclatura

Mtoe – Milhões de toneladas equivalentes de petróleo

CO₂ – Dióxido de carbono

CO – Monóxido de carbono

NO_x – Óxidos de azoto

SO_x – Óxidos de enxofre

ppm – partes por milhão

GEE – Gases de efeito de estufa

N₂O – Protóxido de azoto

CH₄ – Metano

CFC – Clorofluorcarbonetos

HFC – Hidrofluorcarbonetos

PFC – Perfluorcarbonetos

SF₆ – Hexafluoreto de enxofre

GPL – Gás de Petróleo Liquefeito

IEA – Agência Internacional de Energia

MME – Ministério de Minas e Energia (Brasil)

OAU – Óleos Alimentares Usados

TAG – Triglicerídeos

DAG – Diglicerídeos

MAG – Monoglicerídeos

NaOH – Hidróxido de sódio

KOH – Hidróxido de potássio

AGL – Ácidos gordos livres

H₂SO₄ – Ácido sulfúrico

PP – Ponto de fluidez (*pour point*)

CP – Ponto de nuvem (*cloud point*)

DGEG – Direção Geral de Energia e Geologia

Na₂S₂O₃.5H₂O – Tiosulfato de sódio pentahidratado

KIO_3 – Iodato de potássio

KI – Iodeto de potássio

1. Introdução

1.1. Enquadramento

Atualmente, o desenvolvimento mundial é afetado por depender primariamente de fontes de energia finita, os combustíveis fósseis. Desde o final dos anos 70, observa-se um aumento crescente do preço dos combustíveis provenientes do petróleo e uma procura cada vez maior dessa matéria-prima [1]. Uma das principais causas deve-se ao aumento da população mundial e consequente aumento das necessidades de consumo de energia.

Com novos países a emergir no quadro de potências mundiais, como Brasil, Rússia, Índia e China (BRICs), a procura de petróleo aumentou ainda mais derivado da necessidade desses países conseguirem acompanhar o desenvolvimento tecnológico de países desenvolvidos. Mesmo com as inovações na área da investigação de extração de combustíveis fósseis, como o pré-sal brasileiro, estima-se um crescimento de 20% da procura de petróleo em 2020 e cerca de 56% em 2040, para uma taxa fixa de produção [2,3].

Uma vez que a queima de combustíveis fósseis liberta grandes quantidades de gases prejudiciais para a atmosfera, elevando a concentração de CO₂ e causando grandes mudanças climáticas no globo terrestre, começaram a ser levantadas muitas questões ambientais contra o uso excessivo dessas fontes de energia. Juntamente com a sua natureza finita, a população mundial sentiu a necessidade de procurar novas fontes de energias alternativas e renováveis, menos prejudiciais ao meio ambiente, tais como energia hídrica, eólica, solar e a energia proveniente da conversão de biomassa.

1.2. Combustíveis Fósseis

Entende-se por combustíveis fósseis, aqueles provenientes de recursos naturais que se formaram a partir da decomposição de matéria orgânica, seja de origem animal ou vegetal, durante milhões de anos, sendo encontrados na forma sólida (carvão), líquida (petróleo) ou gasosa (gás natural). Por ter um processo natural de produção muito demorado, muito menor que a taxa de consumo de energia mundial, os combustíveis provenientes de recursos fósseis são

considerados não renováveis. Estima-se que para as proporções atuais, o fornecimento de carvão, petróleo e gás natural esgotará em 45, 60 e 120 anos, respetivamente [4].

Atualmente os combustíveis fósseis ainda são as principais fontes de energia mundial, com uma procura superior a 80% [3]. Certas vantagens deste tipo de combustível tornam-o atraente para a comercialização mundial, como a facilidade de transporte, seja por navios, transportes terrestres, oleodutos ou gasodutos, a sua fácil conversão noutras formas de energia e o fato de apresentarem uma densidade energética relativamente alta comparada com outros tipos de combustíveis. Na Figura 1.1 está representada a evolução do fornecimento de energia primária mundial em função do tipo de combustível. Observa-se que, apesar do crescimento no uso de energias alternativas, a procura de energia primária mundial ainda é predominada por combustíveis fósseis.

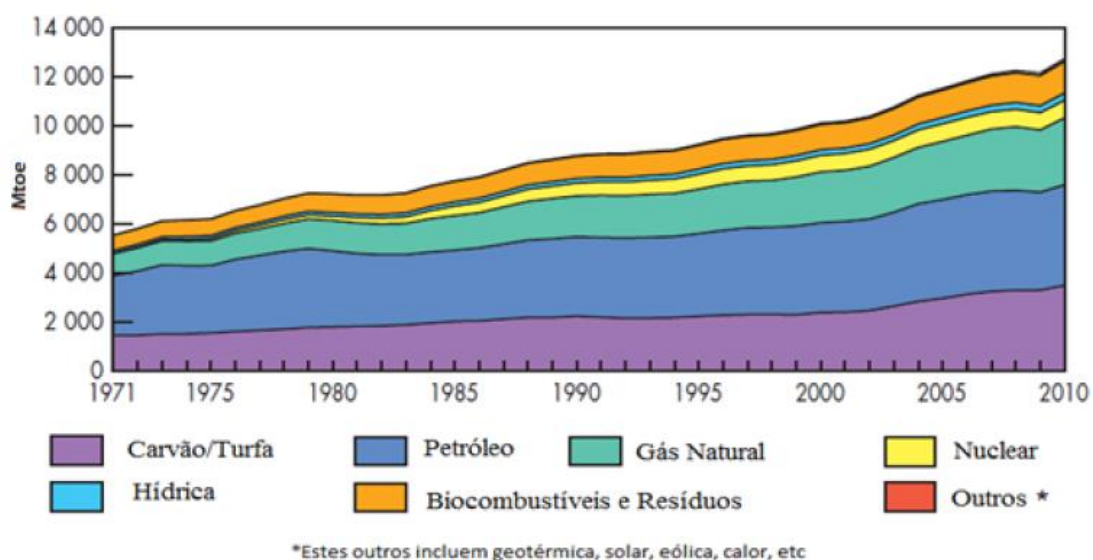


Figura 1.1. Evolução do fornecimento de energia primária mundial, em Mtoe/ano [5].

Além de problemas de sustentabilidade do fornecimento de combustíveis fósseis, o meio ambiente começou a sofrer severos impactos negativos devido a sua queima excessiva, motivada pelo ritmo acelerado do desenvolvimento mundial. A libertação de gases e outros poluentes para a atmosfera, como CO₂ e CO, material particulado e emissões de NO_x e de SO_x,

compromete a qualidade do ar a nível local, regional e global, e causa um aumento considerável da temperatura atmosférica [6].

Alguns dos problemas associados aos gases da queima de combustíveis fósseis são problemas de saúde, de nível respiratório, pela inalação de ozono troposférico resultante da ação dos NO_x . Também, gases como os SO_x e NO_x , em conjunto com o CO_2 , quando dissolvidos na chuva tendem a aumentar a acidez da água, causando fenómenos como a chuva ácida, danificando solos e vegetações que se tornam impossibilitadas de realizar o processo de fotossíntese. Ademais, os gases SO_x muitas vezes são associados à redução da visibilidade atmosférica [7].

Atualmente, a questão ambiental de maior impacto mundial, ligada à libertação dos gases da queima de combustíveis fósseis, é a intensificação do efeito estufa. O efeito estufa é um fenómeno natural e essencial ao planeta, o qual permite a captação parcial de radiação na gama do infravermelho emitida pela superfície terrestre, mantendo a temperatura atmosférica favorável para a sobrevivência de vegetações naturais. As emissões excessivas de CO_2 , subproduto inerente à combustão de compostos que contêm carbono na sua composição, potencializa o efeito estufa e com isso a temperatura atmosférica tende a aumentar.

A concentração de CO_2 na atmosfera, que anteriormente apresentava um nível pré-industrial de 280 ppm, já chega a 400 ppm [8]. Projeções futuras alertam que esta acumulação de CO_2 pode contribuir para um aumento da temperatura média global entre 1,4 e 5,8°C ao longo deste século [9]. A emissão contínua deste gás e de outros gases de efeito de estufa (GEE), como os gases N_2O , CH_4 , CFC, HFC, PFC e SF_6 , na atmosfera terrestre comprometem a sustentabilidade ambiental [6].

De forma a lidar com os problemas ambientais e de fornecimento dos combustíveis fósseis, vêm sendo investigadas fontes alternativas de energia que passam a ser uma realidade no quadro energético mundial. A Figura 1.2 mostra uma projeção da divisão da utilização das fontes de energia pela sua origem, no ano de 2040, em comparação com o ano de 2011.

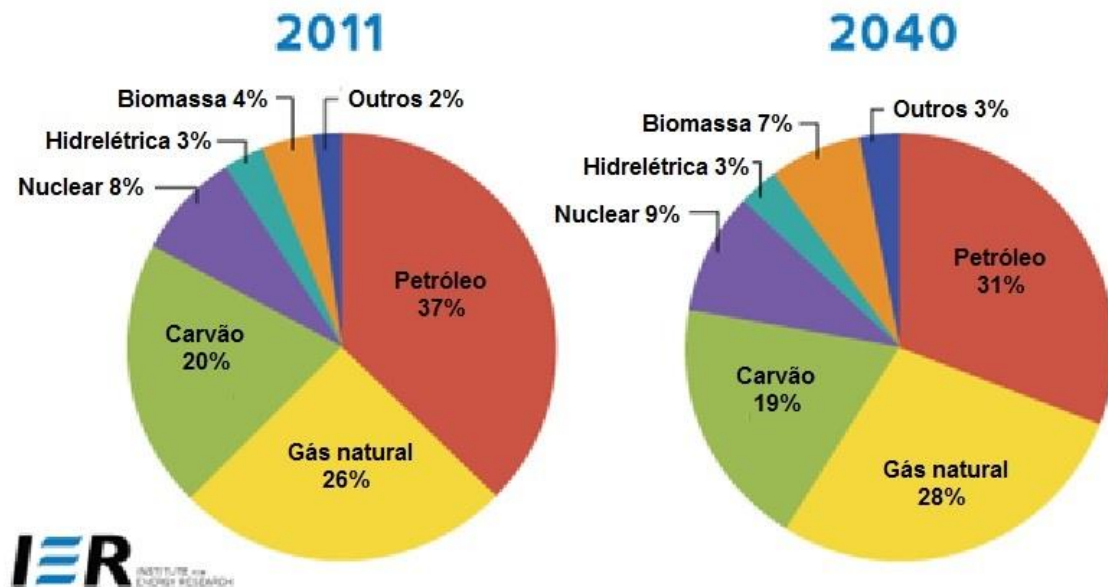


Figura 1.2. Projeção do consumo de combustíveis para a procura energética para o ano de 2040, em comparação a 2011 [10].

Pela análise da Figura 1.2, conclui-se que em 2040 as fontes primárias de energia predominantes ainda serão de origem não-renovável, tendo em conta a matéria-prima, apesar de uma diminuição de 82% para 78%.

1.2.1. Petróleo

O petróleo é uma substância oleosa, inflamável e com cheiro característico, menos denso que a água e com cor variando entre o negro e o castanho escuro. Constituído essencialmente por hidrocarbonetos (cadeias moleculares formadas apenas por hidrogénio e carbono), o petróleo é a forma bruta do combustível fóssil adquirido de fontes subterrâneas. Após a sua refinação em colunas de destilação fracionada, são obtidos diversos produtos, tais como diesel, asfalto, gasolina, querosene, GPL, entre outros [11]. A Figura 1.3 apresenta uma coluna de destilação fracionada com todos os produtos de petróleo nos seus níveis de destilação.

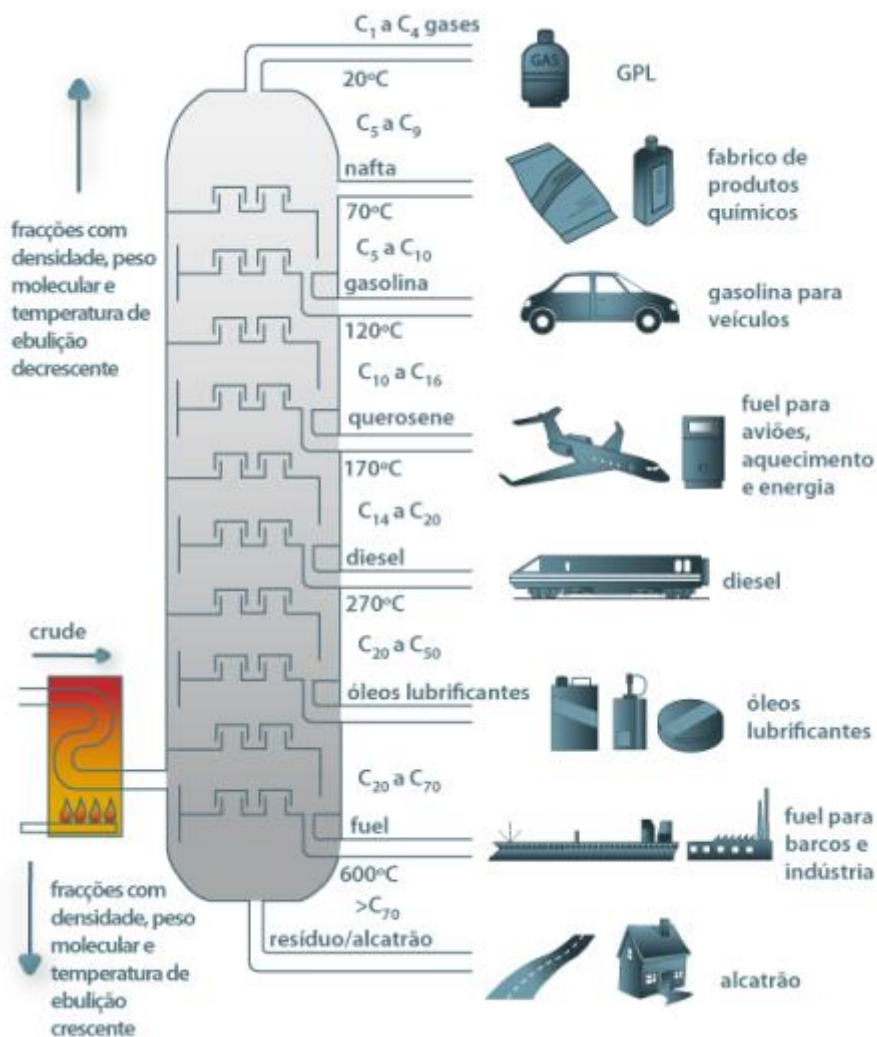


Figura 1.3. Refinação do petróleo e seus produtos [12].

O petróleo é o principal combustível fóssil utilizado para fornecimento de energia ao setor de transportes, com predominância de 96%, tornando especialmente o transporte rodoviário totalmente dependente do mesmo em praticamente todo o mundo [6]. Ambientalmente, o setor de transportes é responsável por 40% das emissões de GEE em Portugal (em 2010), e por 21% das emissões a nível mundial, ficando abaixo apenas do setor de energia, com 61% [13].

Estudos realizados pela Agência Internacional de Energia (IEA) estimam que, mantendo-se a procura atual de petróleo no mundo, as reservas disponíveis se esgotarão em 60 anos [4]. Para além disso, a má distribuição geográfica das reservas de petróleo, tornam os países importadores dependentes dos países

produtores, gerando vulnerabilidade e insegurança generalizada no mundo [6]. Tal dependência causa tensões na economia mundial, provocando variações do preço do petróleo nos diversos mercados globais. Na Figura 1.4 é apresentada a média mundial do preço do petróleo nos últimos dez anos, em euros, sendo possível verificar, entre picos de decréscimo, o crescimento geral do preço do petróleo [14].

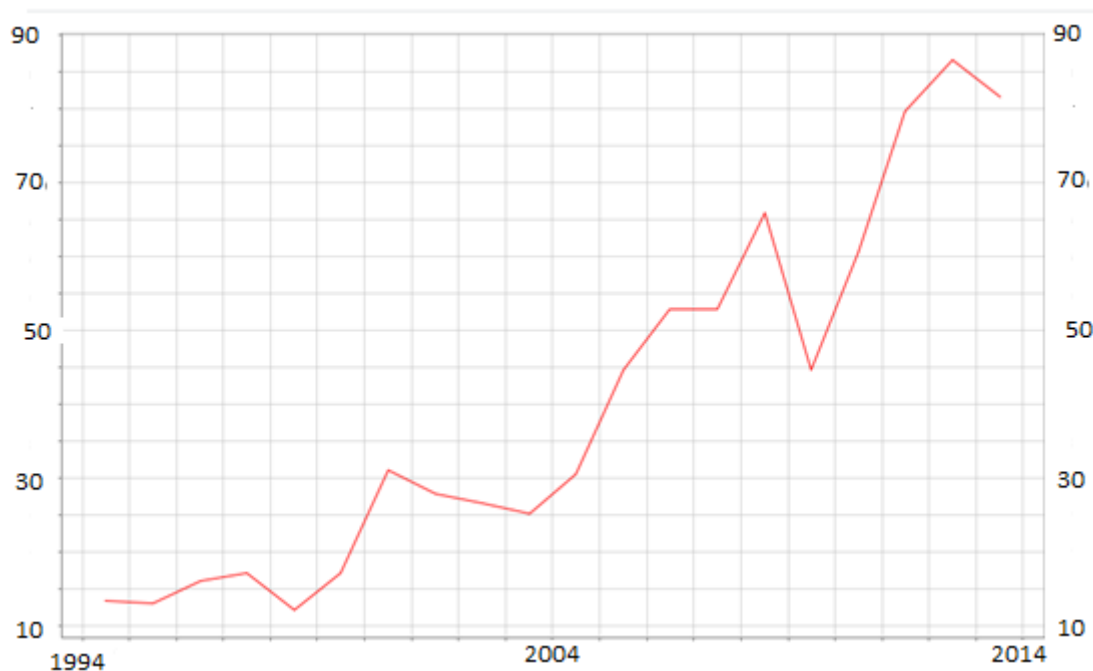


Figura 1.4. Evolução do preço do barril do petróleo, em euros, entre 1994 e 2014 [14].

Em contrapartida, os novos investimentos acerca da produção de petróleo a partir de xisto betuminoso, por fracturação hidráulica (fracking), nos Estados Unidos pode prolongar o tempo de disponibilidade de combustíveis fósseis, além de tornar o país, um dos maiores importadores de petróleo do mundo, independente energeticamente. Apesar da diminuição do preço do barril do petróleo em 2015, que chega a 60 euros, essa independência norte americana pode acarretar em uma crise energética na Europa, uma vez que o mercado energético europeu não só perderia um grande país para exportação, mas também ganharia um forte concorrente no mercado. Algumas grandes empresas fora dos EUA vêm investindo nesse novo método de obtenção de petróleo, mas com dificuldades graças ao atraso na área de investigação e falta

de suporte. Entretanto, para se atingir uma independência energética perpétua, ainda é preciso deixar de apostar em fontes não renováveis [15,16].

Em 2006 foi descoberta uma nova fonte de petróleo no Brasil, chamada pré-sal. O pré-sal, ou camadas de subsal, são grandes reservas de óleo e gás encontradas em áreas profundas do oceano, entre 5 mil a 7 mil metros abaixo do nível do mar, abaixo das camadas de sal de onde é extraído atualmente petróleo [17]. A Figura 1.5 representa as camadas de sal existentes no oceano e demonstra onde está localizado o pré-sal.

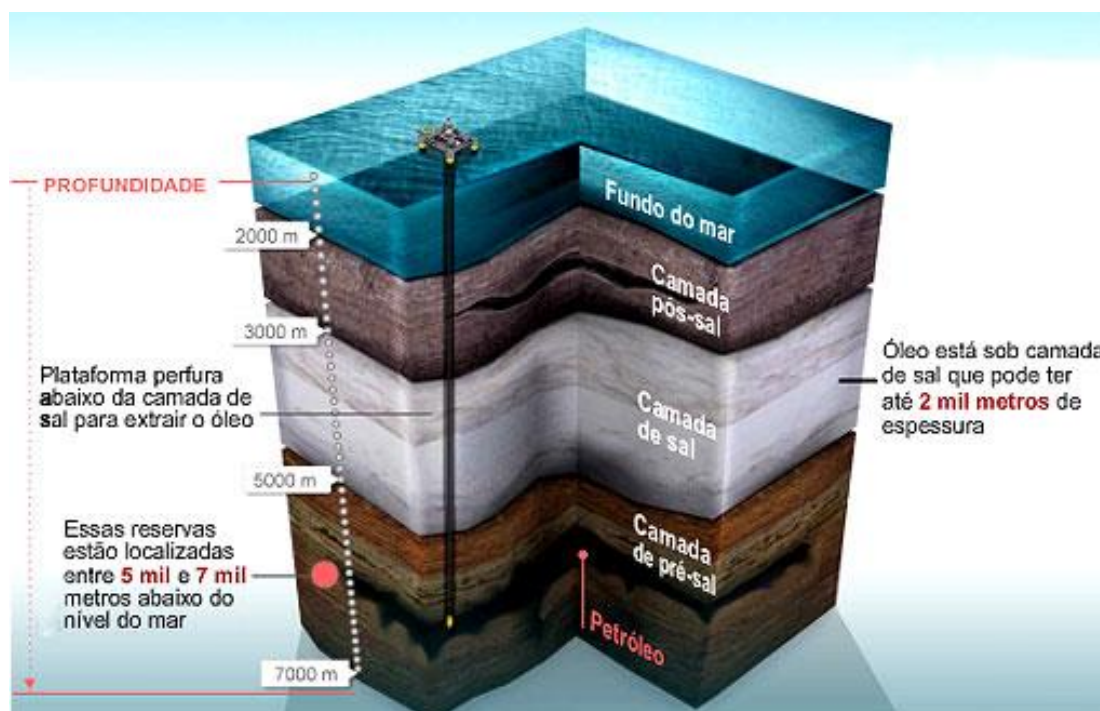


Figura 1.5. Camadas de sal no oceano e o pré-sal [17].

A tecnologia para a perfuração desta camada já está em desenvolvimento e, se alcançada, os 600 milhares de milhões de dólares investidos darão retorno financeiro até ao ano de 2020, segundo estimativa realizada pela Petrobrás em 2013. Se confirmada as expectativas, o Brasil passaria a ser autossuficiente em petróleo, com uma produção total de 100 milhões de barris de petróleo por ano, o que colocaria o país entre os dez maiores produtores de petróleo do mundo [18]. A confirmar-se esta projeção, juntamente com o refinamento de petróleo a partir do xisto nos EUA, haveria um impacto positivo no preço e disponibilização de petróleo a nível mundial, mas por

outro lado, caso o Brasil passe a usar toda a reserva estimada do pré-sal nos próximos 40 anos, cerca de 1,3 milhares de milhões de toneladas de CO₂ seriam emitidos por ano durante a refinação [17]. Pela incerteza dos resultados e os problemas ambientais, a melhor opção ainda é buscar formas alternativas de energia, como os biocombustíveis.

1.3. Biocombustíveis

Os biocombustíveis são definidos como combustíveis produzidos a partir de matéria-prima renovável, tais como biomassa vegetal, resíduos urbanos e resíduos industriais tratados. A sua maior vantagem, do ponto de vista ambiental, é a possibilidade de incorporação de parte das emissões de CO₂ libertados na sua queima, no período de crescimento da biomassa, reintegrando de forma ecológica o ciclo biológico do carbono.

A lista de biocombustíveis existentes é extensa, diferenciando-se entre combustíveis sólidos, como a biomassa em si, líquidos e gasosos. Entretanto, a sua utilização ainda é limitada, pois existe ainda uma utilização preferencial dos combustíveis tradicionais. Na Tabela 1.1 e na Tabela 1.2 são apresentados vários tipos de biocombustíveis gasosos e líquidos [19].

Tabela 1.1. Proveniência dos biocombustíveis gasosos [19].

Biocombustível	Proveniência
Bio-hidrogénio	Hidrogénio (H ₂) 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 de processos de gaseificação.

Tabela 1.2. Proveniência dos biocombustíveis líquidos [19].

Biocombustível	Proveniência
Bioetanol	Etanol produzido a partir de biomassa ou de resíduos biodegradáveis, sendo um possível substituto da gasolina.
Biodiesel	Ésteres metílicos e/ou etílicos produzidos a partir de óleos vegetais ou animais, sendo um possível substituído do <i>diesel</i> .
Biometanol	Metanol (CH_3OH) produzido a partir de biomassa usado como combustível e como reagente na produção de biodiesel.
Bioéter dimetílico	Éter dimetílico (CH_3OCH_3) produzido a partir de biomassa sendo um possível substituto do GPL.
Bio-ETBE	Bioéter etil-terc-butílico, combustível produzido com base no bioetanol
Bio-MTBE	Bioéter metil-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.
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. É utilizado como combustível de aquecimento e para produção de eletricidade.

Um meio alternativo para a diminuição das emissões de GEE para o ambiente, que já está sendo posto em prática, é a adição de percentagens de biocombustível em combustíveis fósseis, derivados do petróleo, diminuindo o impacto das mudanças climáticas, e ajudando a diversificar e a melhorar a segurança do abastecimento de energia, bem como o desenvolvimento de populações rurais [20]. As políticas mundiais vêm estimulando essa prática pela definição de metas para percentagens de mistura, criando mecanismos de suporte, como subsídios e isenção de taxas para agricultores iniciantes [21].

Em Portugal, o Decreto-lei nº 117/2010, transpõe a Diretiva nº 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de abril (em correlação à Diretiva nº 2003/30/CE), para o âmbito nacional, definindo as percentagens de incorporação de biocombustíveis em combustíveis fósseis, segundo a Tabela 1.3 [22].

Tabela 1.3. Percentagens de incorporação de biocombustível em combustíveis fósseis [22].

Anos	Biocombustível incorporado (%)
2011 e 2012	5
2013 e 2014	5,5
2015 e 2016	7,5
2017 e 2018	9
2019 e 2020	10

No Brasil, através da Lei 11.097/05 ditada pela Secretaria de Petróleo, Gás Natural e Combustíveis Renováveis, do Ministério de Minas e Energia (MME), foi estabelecido uma percentagem obrigatória de 5% de adição de biocombustível ao combustível comercializado a partir de 2013. Mas devido aos incentivos tributários na área de investigação e produção, onde mesmo pequenos agricultores passaram a contribuir com o crescimento do espaço que o biocombustível recebe hoje no país, a percentagem obrigatória de biocombustível foi revogada pela Lei 13.033/14, passando a ser de 7% desde novembro de 2014 [23].

2. Biodiesel

2.1. Enquadramento

Sendo uma das principais alternativas para a substituição de combustíveis não-renováveis, o biodiesel é uma fonte de energia renovável obtida a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Quimicamente, o biodiesel é definido como um éster monoalquílico de ácidos gordos de cadeia longa, derivados de lípidos de ocorrência natural, ricos em triglicerídeos, como o óleo vegetal ou a gordura animal. Através da reação de transesterificação, as moléculas de ácidos gordos são quebradas, produzindo biodiesel e glicerol.

A história do biodiesel é tão antiga quanto a história do próprio motor diesel. Em 1853, dois químicos, E. Duffy e J. Patrick, conduziram os primeiros ensaios de produção de biodiesel com a intenção de estudar a reação de transesterificação para a produção de sabão [24]. Mais tarde, Rudolf Diesel (1858-1913), o inventor do motor diesel de 1893, realizou testes com óleo de amendoim como combustível para o seu motor, além de vários outros estudos incluindo óleos de palma, soja e algodão, mostrando resultados satisfatórios e promissores nas suas primeiras publicações [25]. Entretanto, o uso do diesel, com custo-eficiência e subsídios governamentais maiores, e as dificuldades provocadas pelos combustíveis vegetais devidas à falta de refinação, principalmente na aplicação em motores de injeção direta, fizeram a utilização de combustíveis derivados de fontes renováveis cair em desuso, até ao seu retorno nos tempos modernos.

O biodiesel é caracterizado como um líquido amarelo, imiscível com água e de elevado ponto de ebulição. É um combustível não tóxico quando purificado, pouco inflamável e, apesar de não conter nenhum componente derivado do petróleo, pode ser incorporado em gasóleos. Por ser produto da reação de transesterificação, o biodiesel é constituído por cadeias de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, se o álcool usado for metanol ou etanol, respetivamente. Devido a fatores como o clima e as atividades agrícolas do país, cada biodiesel pode ter características distintas, dependendo do potencial das matérias-primas de cada região produtora [25].

A escolha do biodiesel como substituto do diesel tradicional dá-se pela miscibilidade e semelhança físico-química dos dois, sendo ambos combustíveis constituídos por cadeias longas de átomos de carbono e hidrogénio. A única diferença nas moléculas de biodiesel e do alcano do diesel é o grupo funcional éster, como é mostrado na Figura 2.1.

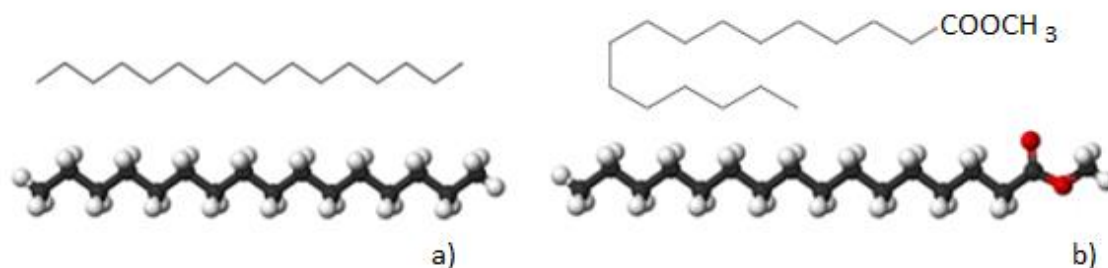


Figura 2.1. Comparação entre um a) alcano (diesel) e um b) éster metílico de ácido gordo (biodiesel) [26].

2.2. Matérias-primas

A ideia de combustíveis renováveis vem do princípio de que são combustíveis provenientes de recursos infinitos e ecologicamente favoráveis. Assim, as matérias-primas para a produção de biocombustíveis abrangem um enorme número de plantas oleaginosas, utilizadas na alimentação ou não, tais como soja, colza, girassol, mamona, tungue e cambre, em forma de óleo vegetal. A produção de resíduos agrícolas (de origem animal e vegetal), a silvicultura e o setor industrial também poderão fornecer recursos para a produção de biodiesel. A nível doméstico podemos citar os óleos alimentares usados como uma excelente fonte de matéria-prima [24].

2.2.1. Óleo vegetal

Por ser uma matéria-prima limpa, com composição constante, de fácil filtração e praticamente isenta de água, o óleo vegetal é o óleo tecnicamente mais desejável para a produção de biodiesel. Estes óleos podem ser produzidos a partir de várias espécies oleaginosas, utilizadas na alimentação, como a colza, girassol, soja e amendoim, ou não-alimentares, com o caso do algodão e da mamona [27]. A escolha do óleo vegetal utilizado é altamente dependente do clima da região, sendo o óleo de colza o principal óleo usado na Europa e no

Canadá, o óleo de soja nos EUA e Brasil, e o óleo de palma em países tropicais como Indonésia e Malásia [28]. Outros parâmetros importantes na escolha do óleo vegetal a utilizar estão representados na Tabela 2.1.

Tabela 2.1. Parâmetros de escolha de oleaginosas como matéria-prima de biodiesel (mundialmente) [29].

Oleaginosa	Conteúdo em óleo (%)	Produção (milhões ton métricas)	Preço médio (USD/ton métricas)	Rendimento (kg/ha)
Colza	35	46,72	375	852
Soja	21	235,77	254	684
Girassol	44 – 51	30,15	n/a	n/a
Palma	40	10,27	n/a	655
Algodão	18	46,02	n/a	787
Amendoim	36 – 56	32,36	395	1253

*n/a: informações não fornecidas

O óleo de soja é a principal matéria-prima para a produção de biodiesel no Brasil e EUA, apesar de conter pouco conteúdo em óleo na sua composição. No entanto o seu sub-produto, o farelo, é também utilizado para produção de ração animal, agregando ainda mais valor económico para a prática do cultivo dessa oleaginosa [30].

No Brasil, apesar da predominância da soja na extração de óleo vegetal, vêm sendo investigado novas plantas com potencial para matrizes energéticas, em específico uma espécie de mamona chamada de Pinhão-manso (*Jatropha Curcas*). Essa oleaginosa possui cerca de 38% de óleo em sua composição e apresenta resistência a variações edafoclimáticas, mostrando ter um grande potencial de produção e adaptação em diversas regiões do país [31]. Contudo, seu cultivo ainda não atende critérios técnicos de sustentabilidade, não possuindo tecnologia agrônômica e industrial consolidada, logística e infraestrutura para a indústria e volume de produção para garantia de suprimento da procura [32].

A Figura 2.2 contém um gráfico de análise da evolução na produção mundial de óleo vegetal entre 1975 e 2007. No último ano analisado a produção já ultrapassava a fasquia dos 120 milhões de toneladas por ano, distribuindo-se maioritariamente em 30% de óleo de palma, 28% de óleo de soja, 15% de óleo de colza e 9% de óleo de girassol. Os restantes 18% dividem-se entre óleo de algodão, semente de palma (kernel), coco e azeitona [26].

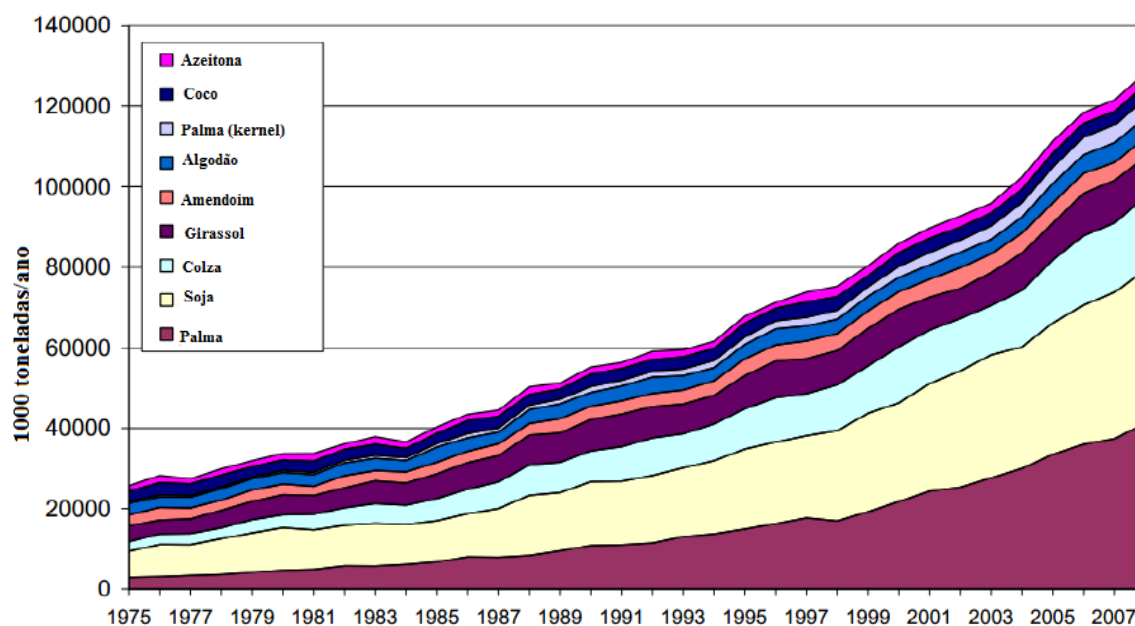


Figura 2.2. Produção mundial de óleo vegetal entre 1975 e 2007 [26].

A extração do óleo vegetal bruto pode ser feita por processos mecânicos ou químicos, seguida da remoção de compostos indesejáveis (proteínas, gomas, resinas, fosfatos, cetonas e aldeídos), partículas de grande dimensão em suspensão (pedaços de tecido da planta e produtos resinosos), partículas finas coloidais, ácidos gordos livres, pigmentos e semi-voláteis dissolvidos no óleo. Estes compostos são removidos por meio de tratamentos de purificação, remoção da goma, redução do potencial ácido, branqueamento e desodorização [33].

2.2.2. Óleos Alimentares Usados (OAU's)

Óleos alimentares provenientes de atividades domésticas, de hotelaria e da indústria alimentar. Uma vez usados, podem ser reutilizados para a produção

de biodiesel, após tratamento adequado. Em 2010, a produção nacional de OAU's era em torno de 43 a 65 mil toneladas por ano, das quais 62% foram geradas no setor doméstico, 37% no setor de hotelaria/restauração e uma fração residual de 1% na indústria alimentar [34].

Como os OAU's são comumente tidos como resíduos sem outros fins, a sua utilização para a produção de biodiesel acaba sendo uma opção extremamente atraente, uma vez que dispensa investimentos para o tratamento e armazenamento desses óleos (lembrando que os OAU's são resíduos ecologicamente muito prejudiciais). Por outro lado, chegam a custar metade do preço dos demais óleos vegetais, fator extremamente importante já que o preço do biodiesel pode incorporar em 70% a 95% o custo da matéria-prima. Além disso, os óleos alimentares podem colmatar a falta de matéria-prima para a produção de biodiesel durante o período de colheita de outros óleos vegetais, exigindo menos terras de cultivo e menos fertilizantes [26].

Com o começo da utilização dos OAU's na produção de biodiesel, uma boa parte dos óleos usados deixaram de ser despejados em esgotos domésticos, com posterior tratamento em ETAR, onde esses resíduos provocam mau funcionamento dos equipamentos e obstrução de tubagens. Parte desses resíduos podem ainda parar em leitos de água naturais, acarretando um grave problema ambiental (um litro de óleo contamina cerca de um milhão de litros de água) [35].

Os OAU's passam por um processo de purificação antes de serem transesterificados, sendo inicialmente pré-filtrados para a remoção de partículas em suspensão, seguido de filtrações para a remoção de impurezas sólidas com tamanhos na ordem dos 10-100 μm . Posteriormente sofrem uma desidratação para remover a água presente e uma última filtração para a remoção de impurezas sólidas ainda presentes, de tamanhos superiores a 1 μm [26].

2.2.3. Gordura Animal

Por ser rica em triglicerídeos e possuir uma estrutura química semelhante aos óleos vegetais, a gordura animal, como sebo bovino, banha de porco, gordura de porco e outros resíduos da indústria alimentar de origem

animal, também é uma opção alternativa para a produção de biodiesel [35]. O custo dessa gordura animal é consideravelmente baixo, uma vez que grande parte dessa gordura não é utilizada na alimentação humana.

Em países com grande produção de carne, a opção de destinar parte desse resíduo animal para a produção de biodiesel, além da produção de sabões, é bastante atrativa. Como exemplo temos o Brasil, onde 13% da produção nacional de biodiesel provém de gorduras animais [36]. Apesar do resíduo animal não ter sido sempre utilizado para esse fim, em 2007 o uso da gordura animal para produção de biodiesel aumentou 12% e em 2010 72% do resíduo animal já era destinado à produção de biodiesel, sendo o restante destinado à produção de sabões e de rações animais [30].

2.2.4. Algas e Microalgas

Uma outra fonte alternativa com grande potencial para a produção de biodiesel são as algas (micro e macro), sendo uma das melhores fontes de óleo graças ao seu elevado rendimento. Existem mais de 2500 espécies de algas, das quais 15 são utilizadas para a produção de biodiesel e outros fins, o que faz da produção por algas uma prática ainda com grande potencial de desenvolvimento [37].

De acordo com Sorguven e Özilgen, existem espécies de microalgas com capacidade de produção de óleo até 30 vezes maior do que as plantas terrestres, por unidade de área. Adicionalmente esta alternativa é ainda mais vantajosa pelo fato de não necessitar de áreas de cultivo tradicionais. Essas algas são geralmente cultivadas a partir do valor nutricional de alguns resíduos líquidos industriais, fornecendo assim uma base ambiental sólida para a sua comercialização e permitindo um aumento no retorno energético [38].

Apesar de ser uma matéria-prima de grande valia, o processo de produção de biodiesel por microalgas, a partir da colheita, secagem e extração do óleo, ainda possui um custo muito elevado, por ser uma área de investigação ainda recente. Outra desvantagem desta prática são os baixos índices de rendimento encontrados no processo de transesterificação. No entanto, existem

já estudos baseados em catálise enzimática a partir de enzimas lipase, com o objetivo de melhorar essa eficiência [39] [40].

2.3. Álcool

Na reação de transesterificação para a produção de biodiesel são necessários basicamente dois compostos: os triglicerídeos, obtidos a partir das matérias-primas já citadas, e um álcool. Existem vários tipos de álcool que podem ser utilizados, como etanol, metanol, propanol e butanol. No entanto os mais utilizados são o etanol e o metanol. A utilização de cada álcool depende das características de cada local, por exemplo, no Brasil o etanol é o mais utilizado, pela sua grande disponibilidade devida à sua produção a partir da cana-de-açúcar. Já em Portugal, os baixos custos do metanol e a vantagem associada a uma maior velocidade de reação, fazem com que esse álcool seja mais atrativo [35]. A Tabela 2.2 apresenta as principais vantagens e desvantagens relacionadas com a utilização de etanol e de metanol.

Tabela 2.2. Comparação entre o metanol e etanol [26].

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	<p>O metanol é mais barato e não necessita de tanta quantidade de álcool como o etanol;</p> <p>Apresenta uma velocidade de reação duas vezes maior em condições idênticas que o etanol (consequentemente apresenta menores custos energéticas)</p>	<p>A sua principal fonte é não renovável (gás natural);</p> <p>É mais tóxico e mais volátil que o etanol, apresentando maiores riscos de toxicidade e de incêndio.</p>
Etanol	<p>Produz um biodiesel com maior índice de cetano e maior lubricidade;</p> <p>A sua principal fonte pode ser 100% renovável (ex. cana-de-açúcar);</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>

2.4. Processo de produção do Biodiesel

2.4.1. Transesterificação

A transesterificação, pela sua eficiência e simplicidade, é o método mais utilizado em todo mundo para a produção de biodiesel. Consiste num processo de reação entre os triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou em gorduras animais, com um álcool em excesso, na presença de um catalisador, formando ésteres (o biodiesel) e glicerol (matéria-prima para a produção de sabões), como mostra a Figura 2.3.



Figura 2.3. Reação de transesterificação com metanol e catalisador básico [26].

A Figura 2.4 apresenta a reação completa de transesterificação. A primeira etapa da reação é a transformação dos triglicerídeos (TAG) em diglicerídeos (DAG), seguida da conversão de DAG em monoglicerídeos (MAG) e por fim a conversão de MAG numa molécula de glicerol e numa de éster. Geralmente esta reação é influenciada por vários fatores como o tipo do álcool, os ácidos gordos livres presentes na mistura reacional, o teor de água nos reagentes e o tipo de catalisador [29].

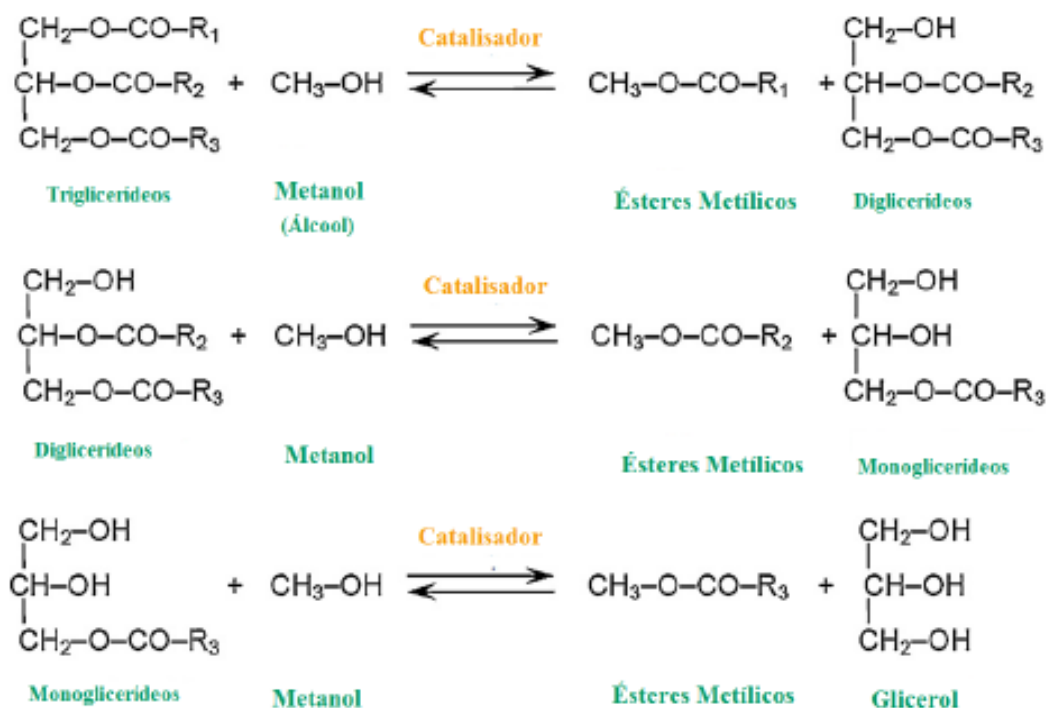


Figura 2.4. Etapas da reação de transesterificação [26].

2.4.1.1. Transesterificação por catálise básica

A reação de transesterificação pode ser classificada pelo tipo de catalisador que é usado, sendo básica quando se utiliza um catalisador básico, e ácida no caso de se usar um catalisador ácido. Na transesterificação por catálise básica, os catalisadores comumente usados são o hidróxido de sódio (NaOH) ou o hidróxido de potássio (KOH), e é preferível produzir um alcóxido (mistura de base com um álcool) antes da reação para se obter uma melhor eficiência global. As condições ótimas de operação apontam para cerca de 60°C e pressão de 1 atm, mas a temperatura pode variar entre 25 e 120°C, dependendo do catalisador usado e de como o mesmo afeta o rendimento da reação. Uma reação de transesterificação básica apresenta um tempo de duração médio entre 1 e 2 horas. No final da reação formam-se duas fases líquidas de biodiesel e glicerol, que levam até mais de 2 horas para se separar por gravidade [41].

A transesterificação básica é a mais usada industrialmente, pelo seu rendimento elevado (97%) e por colocar menos problemas de corrosão. Porém, é limitada pela qualidade das matérias-primas utilizadas, principalmente no que diz respeito ao conteúdo em AGL e ao teor de água nos óleos, e por isso todos os materiais devem ser substancialmente anidros. O alto teor de água pode provocar, em paralelo com a transesterificação, uma reação de saponificação e gerar sabões, formando uma emulsão com o meio reacional que dificulta a separação do biodiesel e do glicerol. Já no caso de conteúdos em AGL's superiores a 2,5% em massa, recomenda-se um pré-tratamento por esterificação com álcool e com ácido sulfúrico [29,41]. A Figura 2.5 apresenta, através de um fluxograma processual, a o processo de produção de biodiesel por transesterificação básica.

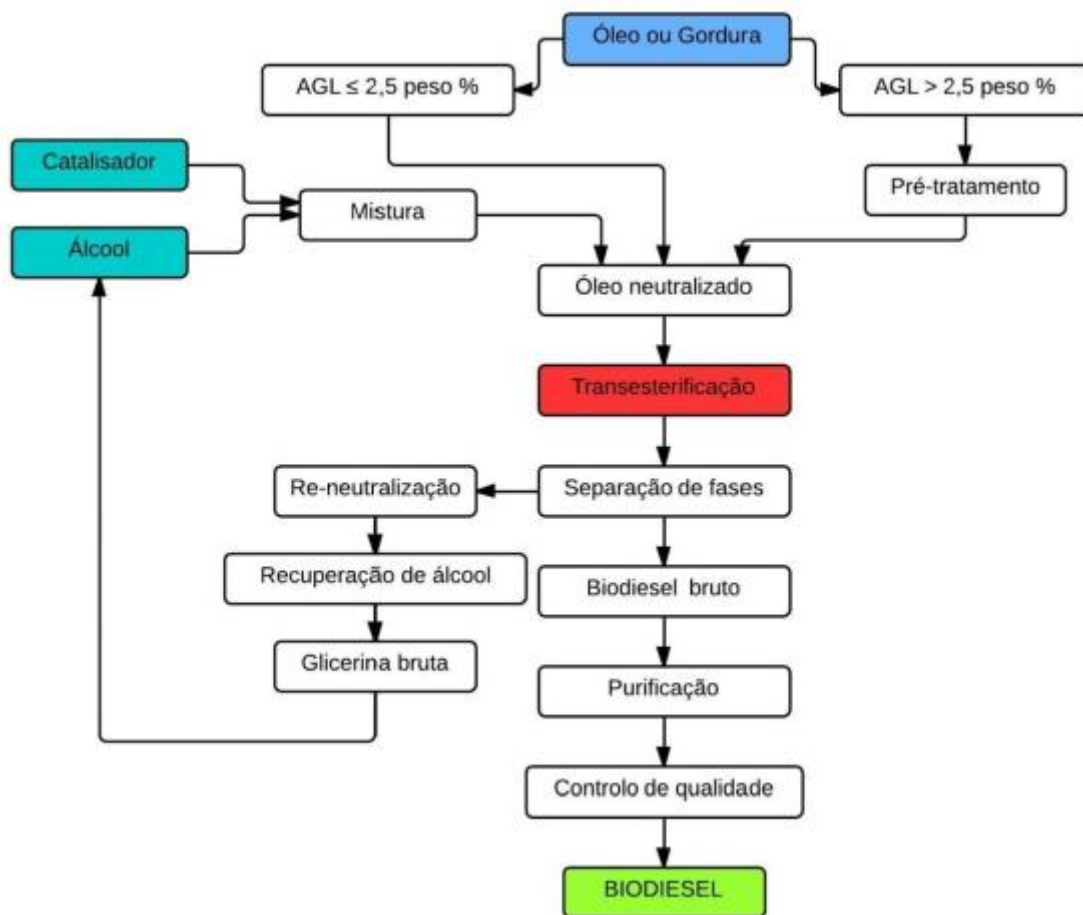


Figura 2.5. Fluxograma processual da transesterificação básica [26].

Como dito anteriormente, o conteúdo em AGL e teor de água em excesso nos óleos vegetais causam alguns problemas no processo de transesterificação por catálise básica, tais como formação de sabões, por saponificação, e a necessidade de várias lavagens com água no final do processo para sua remoção. Uma alternativa para contornar estes problemas é a utilização de catalisadores básicos no estado sólido, que não se dissolvem na mistura reacional, processo conhecido como transesterificação por catálise heterogénea. Estudos indicam que a transesterificação usando catalisadores heterogéneos funcionam tão bem quanto a utilização de catalisadores homogéneos. Bournay (2005) estudou um processo contínuo, utilizando uma mistura de óxidos de zinco e alumínio como catalisador, o qual promoveu a reação de transesterificação com um excesso de metanol, a pressão atmosférica e 60°C, por 7 horas, obtendo uma conversão máxima de 95,1% de conteúdo em FAME [42].

2.4.1.2. Transesterificação por catálise ácida

É o mesmo processo de transesterificação, porém com o uso de catalisadores ácidos, geralmente ácido sulfúrico (H_2SO_4). O uso de um catalisador ácido permite obter altos rendimentos, já que matérias-primas ricas em AGL's podem ser convertidas totalmente em ésteres, quer os AGL's por esterificação, como os triglicerídeos por transesterificação, evitando-se a formação de sabões através de reações de saponificação. É aconselhável também o uso de catalisadores ácidos para matérias-primas com alto teor de água, como no caso de OAU's. Para se obter um produto final com 99% de pureza, deve-se considerar uma temperatura na ordem dos $60^{\circ}C$, porém o processo de produção de biodiesel por catálise ácida pode ser conduzido num intervalo entre 55 e $80^{\circ}C$. A grande desvantagem desta opção, face ao processo com catálise básica, é o elevado tempo que a etapa necessita, em média 50 horas à pressão atmosférica. Caso seja usado álcool em excesso, apesar de altos rendimentos, a extração do glicerol torna-se difícil, sendo obrigatória a determinação da razão ideal de álcool e matéria-prima em cada repetição do processo. Na catálise ácida, o catalisador pode ser adicionado ao mesmo tempo que o álcool e a fonte de triglicerídeos, já que o álcool não reage com o ácido sulfúrico [29,41]. A Figura 2.6 apresenta um fluxograma processual da transesterificação ácida.

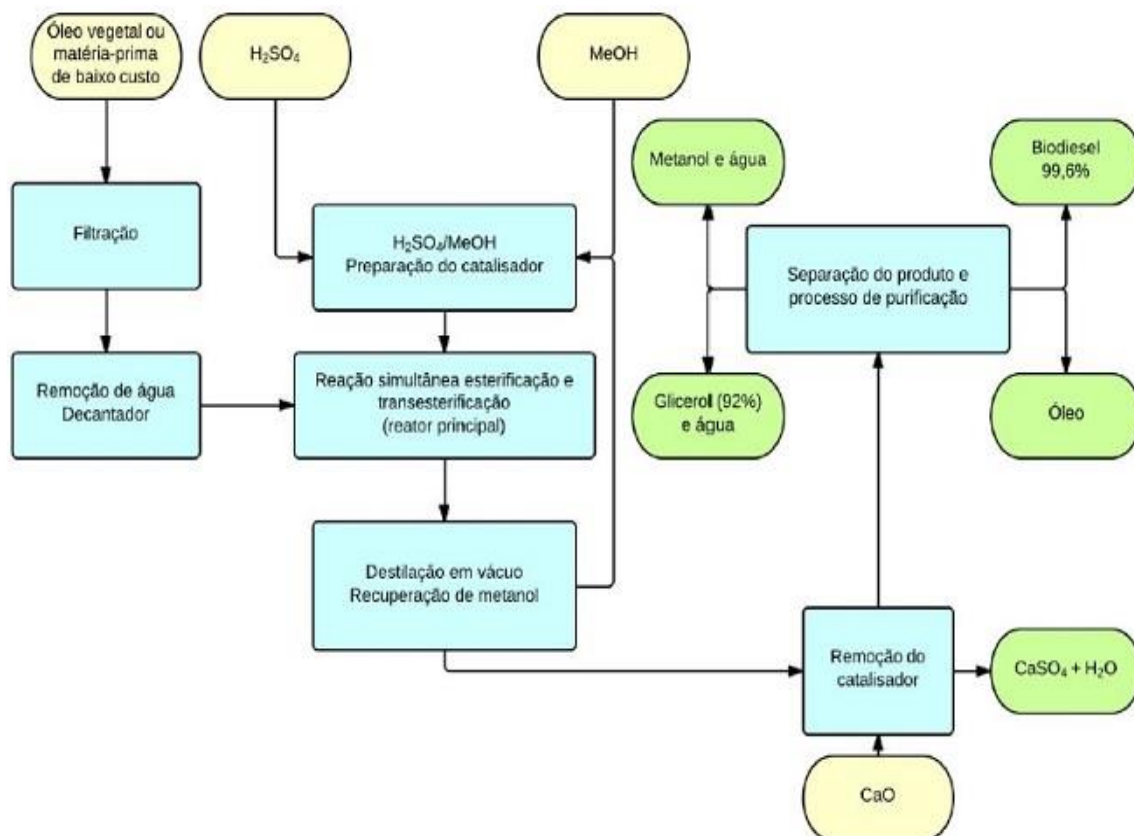


Figura 2.6. Fluxograma processual da transesterificação ácida [26].

Assim como na transesterificação básica, a transesterificação ácida também pode se dar catalisadores ácidos em sua forma sólida, ou seja, por transesterificação ácida de catálise heterogênea. Furuta, Matsushashi e Arata (2004) testaram, em diversos trabalhos, catalisadores ácidos heterogêneos para a produção de biodiesel por transesterificação, tais como Zircônia-Alumina dopada com tungstênio (WZA) e óxido de estanho sulfatado (STO), obtendo conversões a 300°C de aproximadamente 90% e 75%, respectivamente [43].

2.4.1.3. Transesterificação por catálise enzimática

Uma opção alternativa para a obtenção de biodiesel através da reação de transesterificação é a utilização de lipases como catalisadores. Embora não haja muita exploração comercial desta alternativa, vêm sendo feitos esforços para a implementação do processo enzimático. Para este processo, fatores como a origem e quantidade de enzima, a razão molar entre os reagentes óleo

e álcool, o uso de solventes orgânicos na reação, o teor de água, a temperatura de reação e a reutilização das enzimas devem ser levados em consideração [44].

A transesterificação por catálise enzimática é vantajosa por não necessitar de excesso de solução alcalina, e pela menor produção de outros contaminantes, maior seletividade e rendimentos superiores a 90% (para matérias-primas com alto conteúdo em AGL), com temperaturas amenas e facilidade de recuperação do glicerol. No entanto, o alto custo de operação, principalmente o custo de enzimas puras, ainda são um obstáculo para a popularização deste método [27].

2.4.1.4. Transesterificação utilizando fluidos supercríticos

Com o intuito de solucionar o problema da demora nos processos de produção do biodiesel, foram realizados estudos envolvendo a utilização de metanol supercrítico na reação de transesterificação, de modo a superar a limitação causada pela baixa solubilidade na fase rica em triglicerídeos. Quando um fluido passa o seu ponto crítico, através do aumento da pressão e da temperatura, o equilíbrio líquido-vapor deixa de existir e surge um fluido de fase única. Em ensaios realizados com metanol em fase supercrítica (temperaturas entre 350 e 400°C e pressões superiores a 80 atm) e com elevadas proporções de metanol: óleo (42:1), pode-se observar uma reação completa num intervalo de tempo entre 2 e 4 minutos. Além disso, a ausência de catalisadores no processo torna mais fácil a recuperação do biodiesel e do glicerol [27].

No entanto, pelo fato da reação exigir elevadas temperaturas e pressões, e uma grande quantidade de metanol, são necessários equipamentos apropriados para suportar tais condições, fazendo com que a produção de biodiesel utilizando fluidos supercríticos seja possível apenas em larga escala [35].

2.4.1.5. Comparação entre reações de transesterificação

A Tabela 2.3 apresenta uma comparação exemplificada dos processos de produção de biodiesel através das diversas reações de transesterificação descritas anteriormente.

Tabela 2.3. Comparação entre as reações de transesterificação [26].

Variáveis	Catálise básica	Catálise ácida	Fluidos supercríticos	Catálise por enzimas
Temperatura (°C)	60-70	50-80	200-350	30-50
Produtos dos AGL's	Sabões	Ésteres	Ésteres	Ésteres
Purificação do glicerol	Difícil	Difícil	Simple	Simple
Tempo de reação	1-2h	4-70h	4-10min	8-70h
Purificação dos ésteres	Difícil	Difícil	Simple	Simple
Custos de produção	Menor custo	Baixo custo	Alto custo	Alto custo
Quantidade de equipamentos	Alta	Alta	Baixa	Baixa

2.4.2. Outros processos

Além da reação de transesterificação, que é o processo mais comumente usado, existem outras possibilidades no processo de produção de biodiesel através de óleo vegetal ou gordura animal. Um deles é a utilização de microemulsões com solventes como o metanol, etanol e 1-butanol, usadas para superar os problemas de viscosidade elevada dos óleos vegetais. As microemulsões são dispersões isotrópicas, termodinamicamente estáveis, de óleo, água e geralmente de uma pequena molécula anfifílica, ou seja, uma molécula que possui partes solúveis em água [45].

3. Controle de qualidade do biodiesel

Para que o biodiesel consiga atender as expectativas esperadas e se tornar, de fato, o combustível do futuro, torna-se fundamental e incontornável um controle rígido da qualidade do mesmo. Tratando-se de um produto obtido de matérias-primas diversas e com várias concentrações e compostos indesejados, o controle de qualidade do biodiesel assume a função de manter o combustível dentro de padrões que não sejam prejudiciais para qualquer motor ou mesmo para outros componentes do sistema de distribuição do combustível.

Assim, com o intuito de proteger os consumidores de um biodiesel abaixo do padrão de qualidade esperado, foram adotados vários parâmetros com limites de qualidade, de acordo com a região em que é produzido. Dentre os parâmetros de qualidade existentes, a norma em vigor atualmente em Portugal é a EN 14214, de novembro de 2008, versão mais recente da norma europeia, que descreve os requisitos e métodos de ensaio aos quais se deve submeter todo o biodiesel. As versões homólogas dessa norma nos Estados Unidos e no Brasil são, respectivamente, a ASTM D6751-12 e a ANP 45/2014 [29,35]. A Tabela 3.1 faz uma comparação entre as três normas citadas acima.

Tabela 3.1. Parâmetros de qualidade do biodiesel [46,47].

Característica	Unidade	ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751
Aspecto	-	Límpido e isento de impurezas	-	-
Massa específica	kg/m ³	850-900 a 20°C	860-900 a 15°C	-
Viscosidade cinemática a 40°C	mm ² /s	3,0-6,0	3,5-5,0	1,9-6,0
Água e sedimentos, máx.	% volume	-	-	0,05
Ponto de fulgor, min.	°C	100	120	130
Destilação; 90% vol. Recuperados, máx.	°C	-	-	360
Resíduos de carbono, máx.	% massa	Em 100% da amostra, 0,05	10% residual da destilação, 0,3	Em 100% da amostra, 0,05
Cinzas sulfatadas, máx.	% massa	0,02	0,02	-

Tabela 3.1. Parâmetros de qualidade do biodiesel (continuação) [46,47].

Característica	Unidade	ANP 45/2014	EN 14214	ASTM D6751
Enxofre total, máx.	mg/kg	10	10	15
Corrosividade ao cobre, 3h a 50°C, máx.	-	1	1	3
Número de cetanos	-	Anotar*	51 (min.)	47 (min.)
Ponto de entupimento de filtro a frio, máx.	°C	19	Por região	-
Ponto de fluidez (<i>pour point</i> – PP)	°C	-	Por região	-
Ponto de nuvem (<i>cloud point</i> – CP)	°C	-	-	Registrar
Sódio + Potássio, máx.	mg/kg	5	5	-
Cálcio + Magnésio, máx.	mg/kg	5	5	-
Fósforo, máx.	mg/kg	10	10	10
Contaminação total, máx.	mg/kg	24	24	-
Teor de éster, min.	% massa	96,5	96,5	-
Índice de acidez, máx.	mgKOH/g	0,5	0,5	0,5
Glicerina livre, máx.	% massa	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	% massa	0,25	0,25	0,24
Monoglicerídeos	% massa	Anotar	0,8 (máx.)	-
Diglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Triglicerídeos	% massa	Anotar	0,2 (máx.)	-
Metanol ou Etanol, máx.	% massa	0,2	0,2	-
Índice de iodo	g I ₂ /100g	Anotar	120 (máx.)	-
Estabilidade à oxidação a 110°C, mín.	h	6	6	-
Água, máx.	mg/kg	200 (+150)	500	500
FAME de ácido linolénico	% massa	-	12 (máx.)	-
Metil ésteres com mais que 4 insaturações	% massa	-	1 (máx.)	-
*Esta característica é analisada em conjunto com as demais constantes da tabela de especificação e enviada para a ANP para cada trimestre.				

3.1. Comercialização do Biodiesel

O biodiesel pode ser comercializado tanto no estado puro ou, na maioria dos casos, incorporado em diesel convencional, exigindo o estabelecimento de uma nomenclatura para especificar a percentagem de biodiesel na mistura. A identificação da percentagem de biodiesel é estabelecida com a letra B, identificando a presença de biodiesel, e em seguida o número da percentagem incorporada. Por exemplo, num biodiesel puro a identificação é B100 (100% de biodiesel). Já uma mistura de 50% de diesel e 50% de biodiesel é denominada B50.

Atualmente, todo o gásóleo vendido na União Europeia tem a sua composição entre B5 e B7. Segundo a DGEG, em Portugal é possível encontrar alguns postos de abastecimento com B10 e até ao momento apenas uma rede de postos disponibiliza a venda de um B15 [26]. No Brasil, a lei nº 13.033, de setembro de 2014, decreta a obrigatoriedade da venda de combustível B7 a partir de novembro do mesmo ano [48].

Tanto na percentagem de biodiesel incorporado no diesel, como nos parâmetros de qualidade de ambas as normas ANP 07/2008 e EN 14214, podemos ver uma grande semelhança que se deve ao fato do governo brasileiro pretender adequar-se aos padrões europeus, já que o comércio de combustíveis entre o Brasil e os países da União Europeia é um dos mais importantes no Brasil.

4. Procedimento experimental

Como já visto no enquadramento teórico da tese, existe uma grande variedade de matérias-primas para a produção de biodiesel, resultando de cada um produto com diferentes propriedades físico-químicas, o que pode acarretar problemas técnicos no processo produtivo ou mesmo no seu uso final. Para a correta produção do biodiesel, é necessário conhecer a sua matéria-prima e quais os métodos e resultados de análises a obter.

Para o trabalho de mestrado apresentado nesta tese, foram produzidos duas amostras de biodiesel em duplicado, utilizando exclusivamente óleo vegetal como matéria-prima. Nos lotes 1 e 2 foi utilizado óleo vegetal de soja virgem (ou seja, sem uso) da marca Apetite. Para os lotes 3 e 4 foi utilizado óleo alimentar usado e posteriormente filtrado; como o óleo vegetal usado foi disponibilizado já filtrado, não é conhecida sua marca.

Na segunda fase da tese, procedeu-se à caracterização da qualidade dos lotes de biodiesel produzido, através da determinação de alguns parâmetros escolhidos a partir da norma EN 14214:2008 vigente em Portugal, mais concretamente: conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos (FAMES) e ácidos linolénicos, massa volúmica a 15°C, conteúdo em água, índice de acidez e índice de iodo.

A diferença entre a matéria-prima nova e usada, no caso o óleo alimentar, é esperada principalmente na sua composição de ácidos gordos, sendo que o segundo já teve contato com outras substâncias e processos. Porém, independentemente de sua procedência, a caracterização da qualidade de todos os quatro lotes deverá obedecer aos limites da norma vigente.

4.1. Produção de biodiesel em laboratório

A produção dos quatro lotes de biodiesel, em escala laboratorial, foi realizada por transesterificação básica, processo já referido no enquadramento teórico da tese, a partir da reação do óleo vegetal com metanol e uma base como catalisador. A base utilizada foi hidróxido de sódio e, na prática, foi produzido uma mistura da base com o álcool utilizado, formando metóxido de sódio, para

melhorar a eficiência global do processo. Foi usado como referência para a produção do biodiesel em escala laboratorial o procedimento descrito por Silva (2014) e os passos são descritos em seguida [19].

4.1.1. Preparação de solução NaOH

Antes de começar o processo de produção em si, foi necessário preparar as soluções necessárias, entre elas a solução de NaOH, utilizada para obtenção da acidez do óleo e catalisador da reação de transesterificação. Para a preparação de 0,5 litros de uma solução de aproximadamente 1 g/L, foi pesado 0,622 g de NaOH sólido, adicionando em seguida 0,5 litros de água no recipiente, obtendo uma solução de concentração 1,244 g/L.

4.1.2. Titulação dos AGL's

Para a correção da acidez presente no óleo vegetal utilizado como matéria-prima, mediu-se a acidez por titulação volumétrica, tendo como titulado uma mistura de 2 mL de óleo vegetal, 20 mL de 2-propanol como solvente e 3 gotas de fenolftaleína como indicador, e titulante a solução de NaOH 1,244 g/L. A titulação foi então iniciada, vertendo a solução de NaOH sobre o titulado até que se assumisse uma coloração ligeiramente rosa, que se mantivesse após agitação durante 10 segundos (como observado na Figura 4.1), indicando a neutralização de todos os AGL's. Com o volume de base suficiente para a neutralização da acidez do óleo, foi possível calcular o volume necessário de catalisador para neutralizar os AGL's presentes em 250 mL de óleo, volume de óleo usado na reação de transesterificação. Realizaram-se dois ensaios concordantes e fez-se a média dos volumes obtidos.



Figura 4.1. Titulação dos AGL's.

4.1.3. Preparação do metóxido de sódio

Para a preparação do metóxido de sódio, primeiramente mediu-se 50 mL de metanol para um goblé de 100 mL, correspondente a 20% do volume de óleo utilizado (250 mL). Adicionou-se de seguida, sob agitação a 100 rpm, a quantidade de NaOH sólido previamente calculada e esperou-se até à sua total dissolução. A Figura 4.2 apresenta o processo de preparação do metóxido de sódio.



Figura 4.2. Procedimento de preparação do metóxido de sódio.

4.1.4. Reação de transesterificação

Para a reação de transesterificação, aqueceu-se 250 mL de óleo vegetal num goblé de 500 mL, sob agitação a 300 rpm, até uma temperatura de 55°C por controle automático. Após estabilização da temperatura, adicionou-se rapidamente a solução de metóxido de sódio produzida, mantendo a reação sob agitação durante 60 minutos. Concluída a reação, deixou-se arrefecer a mistura durante cerca de 30 minutos, mantendo uma agitação a 100 rpm. A Figura 4.3 apresenta uma reação de transesterificação em curso.



Figura 4.3. Reação de transesterificação.

4.1.5. Decantação da glicerina

Após arrefecer o produto da reação de transesterificação, a mistura foi transferida para uma ampola de decantação, a fim de separar a glicerina produzida durante a reação. A mistura permaneceu na ampola de decantação durante 24 horas, observando-se no final desse tempo duas fases distintas: uma fase leve rica em biodiesel (superior) e uma fase pesada rica em glicerina (inferior), retirada pela válvula de escoamento na parte inferior. A Figura 4.4 apresenta a decantação da glicerina, onde se observam as duas fases distintas na ampola de decantação.



Figura 4.4. Decantação da glicerina.

4.1.6. Lavagem do biodiesel

Nesta etapa mediu-se o volume do biodiesel obtido após separação da glicerina, e adicionou-se 50% desse valor em água destilada. A mistura resultante foi de seguida agitada com o auxílio de um agitador magnético durante 5 minutos a 100 rpm e depois transferida para uma ampola de decantação, pretendendo-se obter duas fases: uma fase leve rica em biodiesel (superior) e uma fase pesada rica em água (inferior). Foram realizadas três lavagens em cada ensaio de biodiesel produzido, sendo que a 1ª lavagem permaneceu em repouso durante 24 horas, a 2ª lavagem permaneceu em repouso cerca de 8 horas e a 3ª lavagem 60 minutos. No final das lavagens, é possível observar um biodiesel relativamente límpido, indicando o fim desta etapa. A Figura 4.5 apresenta a lavagem do biodiesel, onde se observam as duas fases distintas na ampola de decantação.



Figura 4.5. Lavagem do biodiesel (3ª lavagem).

4.1.7. Secagem do biodiesel

Após as lavagens do biodiesel, parte da água utilizada encontra-se na fase rica em biodiesel, por serem compostos parcialmente miscíveis, sendo necessária uma secagem do biodiesel produzido. Para isso, o biodiesel das lavagens foi transferido para um goblé de 500 mL e aquecido a uma temperatura controlada de 105°C, sob agitação a 100 rpm, durante 30 minutos. No final desse tempo a água presente no biodiesel foi removida por evaporação e obteve-se finalmente o biodiesel pronto a utilizar. A Figura 4.6 apresenta um processo de secagem do biodiesel em curso.



Figura 4.6. Secagem do biodiesel.

Os quatro lotes de biodiesel produzidos foram então transferidos para recipientes com tampa e armazenados em local fechado, sem a presença de luz. A temperatura média de armazenamento foi de 20°C.

4.2. Caracterização do biodiesel produzido

4.2.1. Conteúdo em Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (FAME) e conteúdo em FAME de Ácido Linolénico

O conteúdo em FAME de um biodiesel é importante para se ter uma análise do perfil da matéria-prima utilizada na produção do biodiesel, seja óleos vegetais ou gordura animal. Este parâmetro pode-se considerar como um dos mais importantes na análise do biodiesel, já que o biodiesel é basicamente caracterizado por ácidos gordos de ésteres metílicos na sua composição. Por assim dizer, o conteúdo em FAME do biodiesel mede a sua pureza em ésteres metílicos.

Em conjunto com o conteúdo em FAME, a norma também especifica o conteúdo em éster metílico de ácido linolénico e seus isômeros (C18:3), particularmente encontrado em biodiesel de origem animal. O conteúdo em FAMES de ácidos linolénicos de um biodiesel resultante de óleos vegetais, mostra a qualidade da matéria-prima.

Para a análise do conteúdo em FAME dos lotes de biodiesel produzido, a partir do método descrito na norma EN 14103, foi utilizado um cromatógrafo em fase gasosa (Varian 3800GC-FID, Figura 4.7), equipado com detetor de ionização de chama (GC-FID) e uma coluna Supelcowax 10 (30 m x 0.25 mm x 0.25 µm). As especificações do método analítico foram as seguintes:

Caudal de gás de arraste (Hélio): 1 mL/min;

Injetor: 250°C (80 min) / razão de split 1:50;

Forno: 50°C (2 min); degrau 4°C/min - até 220°C (35,5 min);

Volume de análise: 1 µL.



Figura 4.7. Equipamento Varian 3800 GC-FID.

O primeiro passo foi a análise de uma amostra de uma mistura padrão contendo 36 FAMES conhecidos, para que fosse possível a comparação com os resultados obtidos nas análises dos lotes de biodiesel produzidos. A mistura padrão utilizada tem a referência 47885-U Supelco, contendo diclorometano como solvente, com uma diluição 1:10 (C = 1000 ppm) da concentração inicial de 10 mg/mL. O tempo de corrida da análise foi de 80 minutos. A Figura 4.8 apresenta o cromatograma com os resultados da mistura padrão.

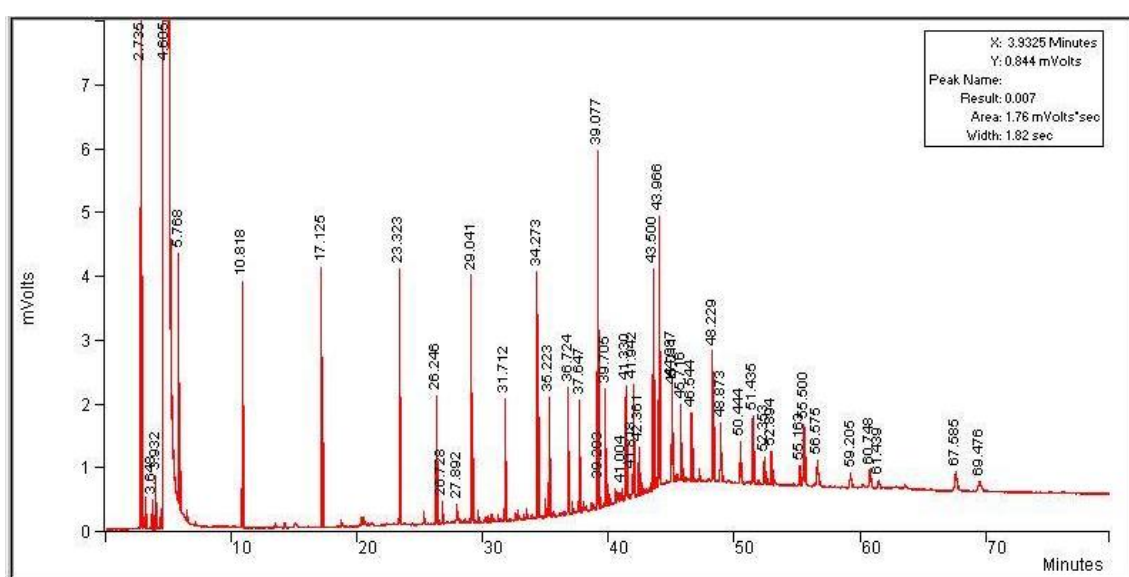


Figura 4.8. Cromatograma da mistura padrão 47885-U Supelco.

A Tabela 4.1 apresenta todos os componentes presentes na mistura padrão e os respectivos tempos de retenção, área no cromatograma e suas áreas percentuais em termos de concentração.

Tabela 4.1. Compostos presentes na mistura padrão.

Componente (éster metílico de ácido)	Tempo (min)	Área	% Área
Butírico (C4:0)	5,768	8723	4
Caproico (C6:0)	10,818	10452	4
Caprílico (C8:0)	17,125	11555	5
Cáprico (C10:0)	23,323	11590	5
Undecanoico (C11:0)	26,246	6320	3
Dodecanoico (C12:0)	29,041	11965	5
Tridecanoico (C13:0)	31,712	5650	2
Tetradecanoico (C14:0)	34,273	11212	5
Cis-9-Tetradecanoico (C14:1)	35,223	6141	3
Pentadecanoico (C15:0)	36,724	5959	2
Cis-10-Pentadecanoico (C15:1)	37,647	5285	2
Palmítico (C16:0)	39,077	16826	7
Palmitoleico (C16:1)	39,705	5780	2
Heptadecanoico (C17:0)	41,33	5544	2
Estereárico (C18:0)	43,5	10307	4
Oleico (C18:1n9c)	43,966	15946	7
Elaídico (C18:1n9t)	43,966	15946	7
Linoleico (C18:2n6c)	44,987	5015	2
Linolelaídico (C18:2n6t)	45,011	3533	1
γ -Linolénico (C18:3n6)	45,716	4087	2
α -Linolénico (C18:3n3)	46,544	3849	2
Araquídico (C20:0)	48,229	8972	4
Cis-11-Eicosenóico (C20:1n9)	48,873	4726	2
Cis-11,14-Eicosadienóico (C20:2)	50,444	3523	1
Cis-8,11,14-Eicosatrienóico (C20:3n6)	51,435	6191	3
Heneicosanóico (C21:0)	51,868	374	0
Cis-11,14,17-Eicosatrienóico (C20:3n3)	52,353	2612	1
Araquidônico (C20:4n6)	52,894	3203	1
Cis-5,8,11,14,17-Eicosapentanóico (C20:5n3)	55,163	2032	1
Behênico (C22:0)	55,5	7146	3
Erúcico (C22:1n9)	56,575	3922	2
Cis-13,16-Docosadienóico (C22:2)	59,205	2105	1
Tricosanóico (C23:0)	60,748	2806	1
Lignocérico (C24:0)	67,585	3975	2
Cis-4,7,10,13,16,19-Docosahexanóico (C22:6n3)	69,476	2385	1
Nervônico (C24:1n9)	69,476	2385	1

A identificação dos 36 FAMES contidos na mistura padrão é obtida por comparação com os resultados apresentados na literatura com a coluna capilar Omegawax 250 [49].

Para a análise dos lotes de biodiesel produzido, primeiro foi necessário a preparação das amostras com heptano, uma alternativa ao metil heptadecanoato descrito na norma, como solvente. Foi medido aproximadamente 250 mg de cada lote de biodiesel para um frasco de 10 mL, e adicionado 5 mL do solvente, obtendo uma concentração aproximada do biodiesel de 50 mg/mL.

Para a secagem das quatro amostras, adicionou-se uma pequena porção de sulfato de sódio, utilizando uma micro-espátula, agitando o frasco para que a secagem ocorresse. As amostras não utilizadas no momento foram guardadas em local refrigerado.

As amostras foram então analisadas no GC, injetando 1 μ L da amostra no equipamento, com uma seringa específica de volume 1 μ L, tendo o cuidado necessário para que não recolhesse o sulfato de sódio sólido depositado no fundo do frasco.

4.2.2. Massa volúmica a 15°C

Para a obtenção da massa volúmica do biodiesel produzido foi utilizado um método alternativo aos descritos na norma EN 14214, encontrado na norma portuguesa NP 938:1998, a qual descreve a obtenção da massa volúmica do biodiesel a 15°C através do método de picnometria. Este método exprime os valores da densidade do biodiesel em kg/m^3 à temperatura ambiente. Para a apresentação final dos resultados a 15°C, é utilizado um fator de correção apresentado no anexo C da EN 14214.

Primeiro foi realizada a determinação da massa de quatro picnómetros de 5 mL conhecidos e vazios, obtendo a massa m_1 , e em seguida dos picnómetros cheios com água destilada, a massa m_2 .

Após 24 h de secagem, os picnómetros foram enchidos com os lotes de biodiesel produzidos e identificados para cada lote presente nos picnómetros. A Figura 4.9 apresenta os picnómetros preenchidos com os quatro lotes de biodiesel produzido.



Figura 4.9. Picnómetros cheios com os lotes de biodiesel produzido.

Como cuidado adicional, limpou-se com acetona a superfície externa dos picnómetros, a fim de retirar algum resquício de biodiesel existente fora do recipiente que pudesse interferir nas medidas da sua massa. Após 6 horas, com os picnómetros já secos e cheios de biodiesel, mediu-se as massas, obtendo o valor m_3 .

Após a obtenção das três diferentes massas de picnómetro (vazio, com água e com biodiesel), calculou-se a impulsão a fim de se determinar a capacidade do picnómetro. Por fim, determinou-se a massa volúmica do biodiesel, corrigindo seu valor para 15°C. Os cálculos para a impulsão, massa volúmica e correção para 15°C são apresentados no capítulo seguinte.

O procedimento foi realizado duas vezes, obtendo então os resultados em duplicado.

4.2.3. Conteúdo em água

O método utilizado para a obtenção do conteúdo em água, descrito pela norma EN ISO 12937, contido na norma EN 14214, baseia-se na utilização de um titulador automático Karl Fischer (METROHM modelo 736 GP TITRINO, Figura 4.10), utilizando como reagente o composto *Hydranal composite 5*. A água no biodiesel é considerada como impureza, influenciando a estabilidade oxidativa do combustível. Portanto, quanto menor o conteúdo em água presente no biodiesel, maior é a sua estabilidade oxidativa [50].



Figura 4.10. Titulador automático Karl Fischer Metrohm, modelo 736 GP Titrino.

Primeiro mediu-se a massa de uma seringa com aproximadamente 1 mL de amostra, numa balança analítica, injetando de seguida a amostra no titulador automático Karl Fischer. Após a titulação automática, mediu-se o volume gasto na titulação e, por fim, mediu-se a massa da mesma seringa utilizada para a injeção da amostra, agora vazia, a fim de se obter a massa exata de amostra injetada.

Os quatro lotes de biodiesel produzido foram analisados em triplicado, em duas análises com três semanas de intervalo entre elas, a fim de se verificar a incorporação de água no biodiesel pela humidade do ar.

4.2.4. Índice de acidez

O valor de acidez do biodiesel é um parâmetro de soma que compreende todos os componentes ácidos, servindo como uma medida da estabilidade e corrosividade do biodiesel. Quanto menor o valor de acidez, maior a qualidade do biodiesel. O método sugerido, descrito pela norma EN ISO 14104, contido na

norma EN 14214, estipula uma titulação não-aquosa ácido-base para a determinação do valor de acidez.

Primeiro foi realizada a correção do valor de acidez do solvente, já disponibilizado pronto, uma mistura 1:1 etanol/éter dietílico, através de uma titulação ácido-base. Para isso, foi usado como titulado 50 mL de solvente com 5 gotas de fenolftaleína e como titulante uma solução padrão de KOH 0,1 mol/L.

Para a obtenção do valor de acidez, foram medidos aproximadamente 10 g de biodiesel e misturados com 50 mL de solvente 1:1 etanol/éter dietílico e 5 gotas de fenolftaleína numa proveta, como titulado. A titulação foi realizada com uma microbureta, usando KOH 0,1 mol/L como titulante, até que se chegasse a uma coloração rosada.



Figura 4.11. Ponto de viragem da titulação ácido-base.

Cada lote de biodiesel produzido foi analisado em duplicado.

4.2.5. Índice de iodo

O índice de iodo do biodiesel é uma medida para o número de ligações duplas na amostra. Ele especifica a quantidade de iodo em gramas que são consumidas por 100 gramas de biodiesel, nas condições dadas. Esse valor obtém-se por uma titulação redox com uma solução de tiosulfato de sódio, método descrito pela norma EN ISO 14111, contida na norma EN 14214, utilizando reagente de Wijs.

Primeiro foi realizada a preparação da solução de tiosulfato de sódio pentahidratado ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) 0,1 mol/L e, de seguida, a padronização da solução de tiosulfato de sódio com uma solução padrão de iodato de potássio, iodeto de potássio e ácido sulfúrico.

A preparação do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 0,1 mol/L foi começada primeiramente fervendo 1 litro de água destilada. Num erlenmeyer de 500 mL adicionou-se 12,4475 g de tiosulfato de sódio sólido e de seguida 250 mL de água destilada fervida, dissolvendo o sólido por agitação. Mediu-se depois 0,1075 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3), e adicionou-se à solução para a sua estabilização. Por fim completou-se o volume do recipiente com água destilada fervida, até perfazer um total de 500 mL de solução, obtendo a solução de tiosulfato de sódio pentahidratado 0,1 mol/L. A solução de tiosulfato de sódio foi guardada longe da luz, com papel alumínio envolto no erlenmeyer, até à sua utilização.

Para a preparação de 250 mL da solução padrão de KIO_3 , mediu-se uma massa de 0,7505 g de iodato de potássio sólido num Erlenmeyer de 250 mL. De seguida completou-se o volume do recipiente com água destilada fervida, obtendo uma solução padrão de KIO_3 0,01399 mol/L. A preparação de 500 mL de uma solução de KI 10% m/v foi feita medindo 50,330 g de iodeto de potássio sólido para um erlenmeyer de 500 mL, completando-se de seguida o volume do recipiente com água destilada e, por agitação, dissolvendo por completo o KI sólido.

O método de padronização da solução de tiosulfato de sódio com a solução padrão de iodato de potássio é uma titulação redox, tendo como titulante o tiosulfato de sódio. Para o titulado, adicionou-se num erlenmeyer de 250 mL: 20 mL da solução padrão de iodato de potássio, 12 mL da solução de iodeto de

potássio a 10% m/v e 3,5 mL de ácido sulfúrico 1 mol/L, para aumentar a acidez do meio.

Após o titulado ter adquirido uma coloração amarela, a titulação foi parada e adicionou-se 2 mL de amido à mistura, obtendo uma coloração azulada. O valor do titulante usado não é medido ainda, pois só é necessário o valor final da titulação. A Figura 4.12 apresenta o ponto de viragem da titulação, com a coloração amarelada. Já a Figura 4.13 apresenta a titulação de padronização após adicionado o amido à mistura.



Figura 4.12. Ponto de viragem da titulação de padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.



Figura 4.13. Titulação de padronização do $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ após adição de amido.

Continuou-se a titulação com tiosulfato de sódio até à viragem do titulado de azul para incolor. Finalizada essa etapa, o volume de titulante total gasto é então anotado para cálculos futuros. Repetiu-se esses passos para 4 ensaios, obtendo no final uma concentração da solução padronizada de tiosulfato de sódio de 0,09896 mol/L.

Após realizada a padronização do tiosulfato de sódio, é então iniciada a titulação do biodiesel para obtenção do índice de iodo. Primeiro foi produzido 500 mL de uma solução 1:1 de ciclohexano e ácido acético, adicionando 250 mL de cada composto num erlenmeyer de 500 mL. De seguida mediu-se a massa de 8 amostras de biodiesel, 2 amostras para cada lote de biodiesel produzido, considerando valores entre 0,13 g e 0,15 g, em erlenmeyers de 500 mL.

Para a preparação do titulado, adicionou-se em cada erlenmeyer contendo biodiesel 20 mL de solvente e 25 mL de reagente Wijs e guardado durante 1 hora em local escuro. Foram adicionados os mesmos compostos num

outro erlenmeyer sem o biodiesel, para o teste em branco. Passado 1 hora, adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio a 10% m/v e 150 mL de água destilada em todos os recipientes. O titulante utilizado foi a solução padronizada de tiosulfato de sódio.

A titulação do biodiesel procedeu-se de forma semelhante à titulação realizada na padronização, ocorrendo a titulação até que o titulado obtivesse uma coloração amarelo-escuro, adicionando então 4 gotas de amido, onde a solução obteve uma coloração azul-escuro. Dando continuidade à titulação, adicionou-se o titulante até que a solução obtivesse uma coloração branca. O volume total da titulação foi então anotado. O mesmo procedimento foi realizado para o teste em branco, obtendo um volume em branco de 44,6 mL.

O Anexo V apresenta os passos para a obtenção da padronização da solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, assim como a obtenção do índice de lodo do biodiesel, com os cálculos necessários.

5. Resultados e Discussão

Neste capítulo se resumem os resultados obtidos através trabalho experimental realizado no âmbito da tese, desde a produção do biodiesel até sua caracterização. Para a análise e discussão dos resultados obtidos, foi utilizado a norma EN 14214, vigente em Portugal, bem como suas referências.

5.1. Produção dos lotes de biodiesel

Na Tabela 5.1 estão apresentadas algumas especificações dos quatro lotes de biodiesel produzidos, as quais são: massa de NaOH necessária para neutralização dos AGL's presentes no óleo, conteúdo em ácido oleico (em referência ao conteúdo em AGL's), volume de biodiesel final obtido e o rendimento do processo. Os cálculos para obtenção da quantidade de NaOH necessária para neutralizar os AGL's do óleo vegetal e rendimento da reação são apresentados no Anexo I.

Tabela 5.1. Resultados da produção dos quatro lotes de biodiesel.

	Lote 1	Lote 2	Lote 3	Lote 4
massa NaOH para neutralização do óleo (g)	0,343	0,404	0,772	0,759
Conteúdo em ácido oleico (%)	1,05	1,27	2,34	2,2
Volume de biodiesel obtido (mL)	188	208	140	170
Rendimento da reação (%)	75,2	83,2	56	68

Através do rendimento da reação em relação ao volume de óleo usado (250 mL), é possível observar uma diferença de rendimento entre os lotes produzidos a partir de óleo vegetal virgem (lotes 1 e 2), com rendimento superior a 75%, e os lotes produzidos a partir de óleo vegetal usado (lotes 3 e 4), com rendimentos entre 55% e 70%.

Em questão ao conteúdo em AGL, os cálculos foram realizados com referência à percentagem de ácido oleico nos óleos analisados. Como esperado, os lotes de OAU obtiveram maiores valores de conteúdo em AGL, sendo quase o dobro do conteúdo encontrado no óleo de soja virgem. A diferença desses

resultados é visualizada no rendimento do biodiesel produzido, sendo um menor rendimento nos lotes 3 e 4 devido ao maior conteúdo em AGL presente nesses lotes. Também, foi possível notar uma maior produção de glicerina nesses lotes, o que causa a diminuição do percentual de ésteres metílicos de ácidos gordos produzidos na reação de transesterificação.

Os cálculos para a determinação do conteúdo em AGL nos óleos em questão são apresentados no Anexo I.

5.2. Caracterização do biodiesel produzido

5.2.1. Conteúdo em FAME e Ácido Linolénico através da análise cromatográfica (GC)

Os cromatogramas obtidos a partir da análise em GC-FID foram analisados com uma razão integral dos picos de, no mínimo, 1000, para que se pudesse identificar picos suficientes para a análise e, ainda assim, desprezar pequenas interferências de compostos indesejáveis.

Seguindo o método de cromatografia de gás usado para a mistura padrão, descrito na seção anterior, foram realizadas as análises de todos os lotes de biodiesel, obtendo-se como resultado os cromatogramas apresentados a seguir (vd. Figuras 5.1 a 5.4).

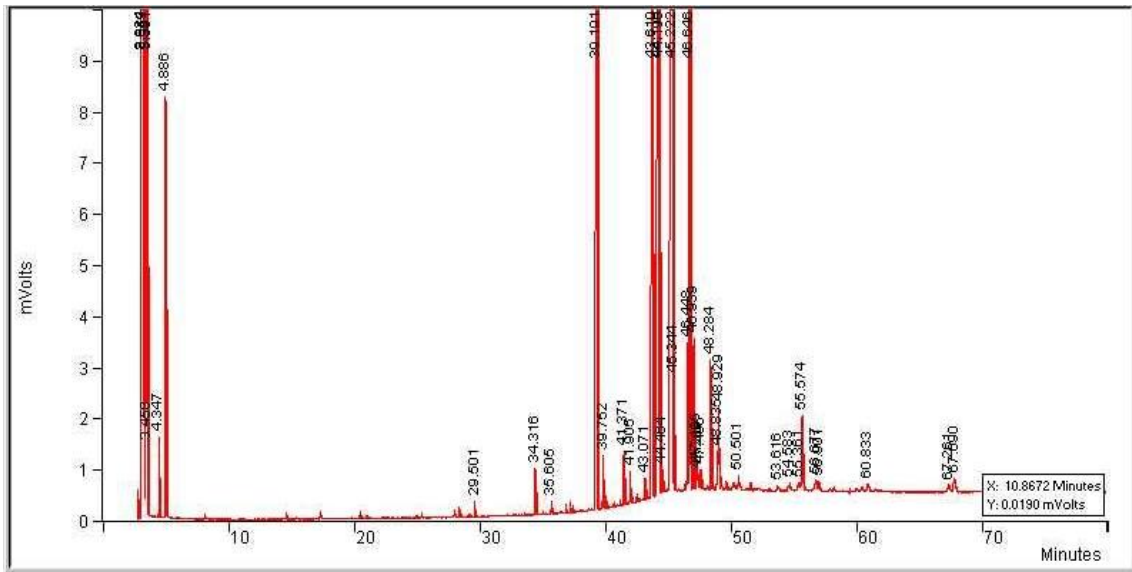


Figura 5.1. Cromatograma da amostra contendo o lote 1 de biodiesel.

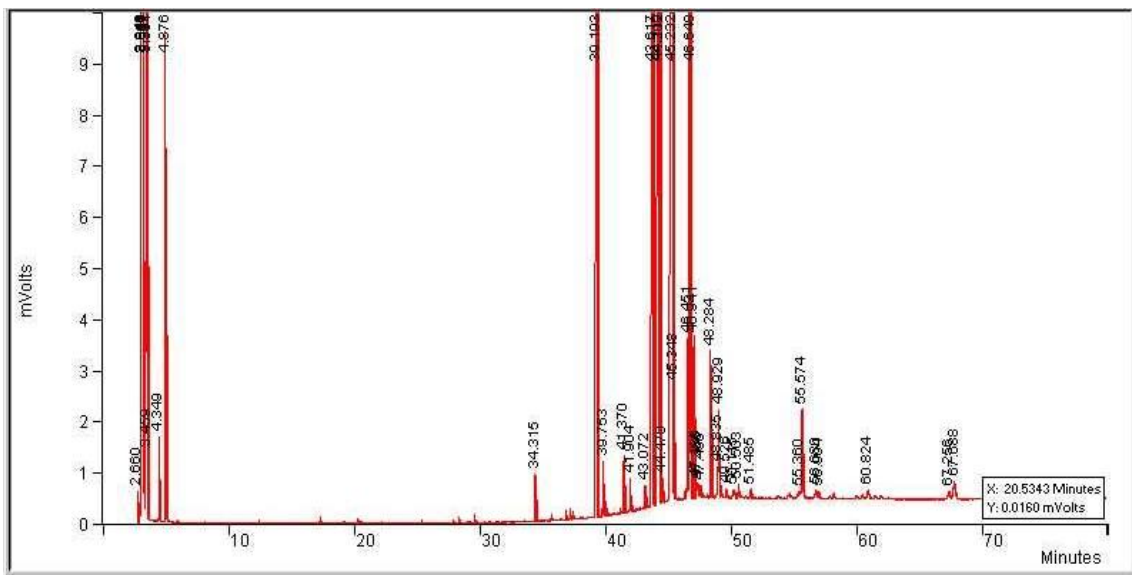


Figura 5.2. Cromatograma da amostra contendo o lote 2 de biodiesel.

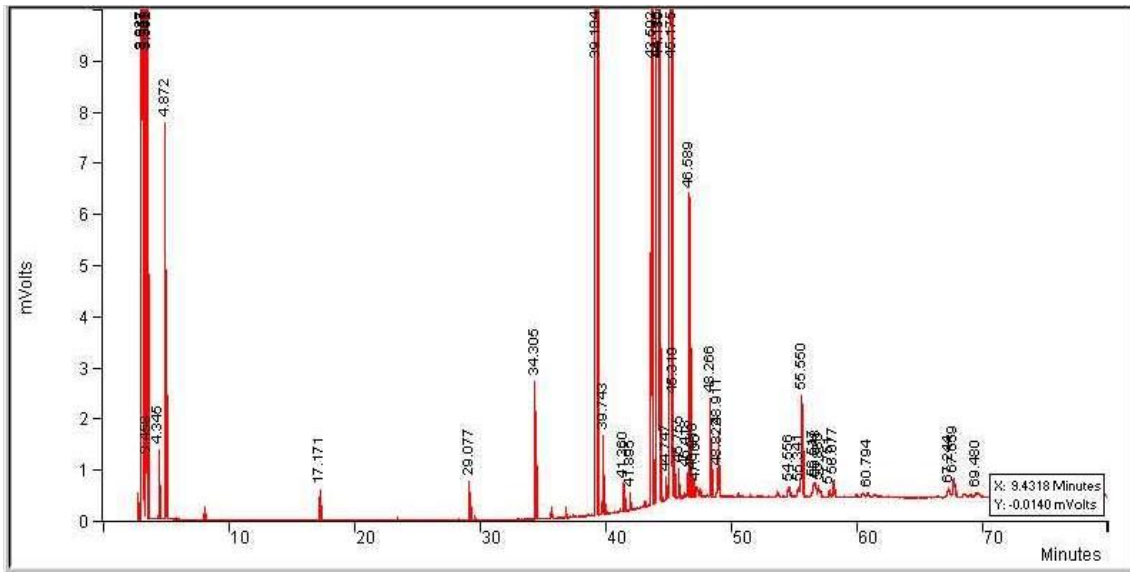


Figura 5.3. Cromatograma da amostra contendo o lote 3 de biodiesel.

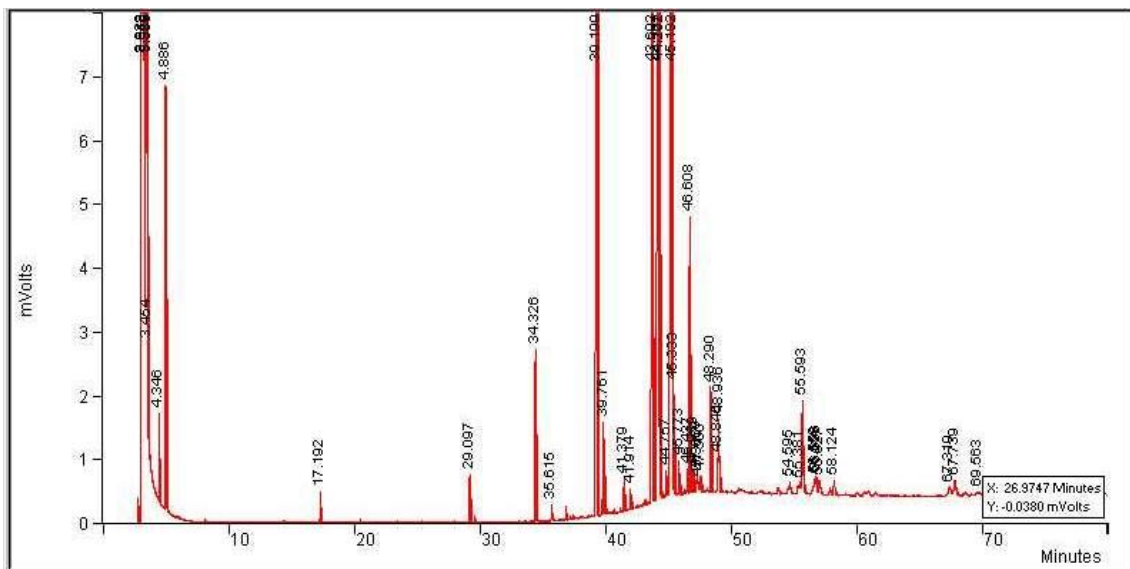


Figura 5.4. Cromatograma da amostra contendo o lote 4 de biodiesel.

Para a análise dos resultados obtidos através de cromatografia de gás, foi comparado cada pico do cromatograma obtido para cada lote de biodiesel analisado, com os picos dos FAMES conhecidos no cromatograma da mistura padrão. Cada pico corresponde a um FAME em seu tempo de retenção específico.

Houve tempos de retenção em que não foi possível identificar o composto, uma vez que não se assemelhava a nenhum FAME encontrado nos

resultados da mistura padrão. Esses compostos foram classificados como “Desconhecido” e equivalem a frações de compostos não FAMES, presentes nas amostras analisadas.

Cada pico apresenta uma área que deverá ser proporcional à quantidade do componente associado presente na amostra. De forma a estimar o conteúdo em FAME's da amostra respetiva, foi calculada a área total de todos os picos da amostra (FAMES identificados e desconhecidos) e as áreas correspondentes aos picos de FAMES identificados. Assim, o teor mássico total de FAMES em cada amostra foi calculado por:

$$\%_{FAME} = \frac{\text{Área de FAMES}}{\text{Área total}} \times 100 \quad [1]$$

No caso específico do conteúdo em FAME de ácido linolénico, tem-se:

$$\%_{C18:3} = \frac{\sum \text{Áreas de C18:3}}{\text{Área total}} \times 100 \quad [2]$$

Os resultados das análises do biodiesel estão descritos na Tabela 5.2 a seguir.

Tabela 5.2. Resultados do conteúdo em FAME e ácido linolénico.

Lote	Conteúdo em FAME (% m/m)	Conteúdo de éster metílico de ácido linolénico (% m/m)
L1	98,9	6,41
L2	99,1	6,60
L3	99,3	0,92
L4	99,1	0,84

O Anexo II contém os tempos de retenção e todos os FAMES identificados nas amostras de biodiesel analisadas, assim como os detalhes do procedimento seguido.

A norma EN 14214 especifica o valor mínimo de 96,5%, para o conteúdo em FAMES de um biodiesel comercial. Perante a norma, pode-se dizer que os resultados de conteúdo em FAME foram satisfatórios, mostrando que todos os lotes de biodiesel produzidos possuem, praticamente, apenas ácidos gordos de ésteres metílicos em sua composição.

Para o conteúdo de éster metílico de ácido linolénico (C18:3), a norma fixa um valor máximo de 12% (m/m), obtendo-se igualmente valores satisfatórios também para esta propriedade. É possível identificar uma percentagem maior nos lotes de biodiesel produzidos a partir de óleo de soja virgem (lotes 1 e 2). Os lotes 3 e 4 foram produzidos a partir de óleo alimentar usado e filtrado, e deste modo supõe-se que parte do ácido linolénico tenha sido degradado com o uso.

Em algumas versões anteriores e alternativas a norma EN 14214, os limites para o conteúdo em éster metílico de ácido linolénico varia entre 1 – 15 (% m/m), o que seria um problema para a caracterização dos lotes 3 e 4 de biodiesel produzido. Entretanto, na versão atualizada da norma, de 2008, não é descrito um valor mínimo de C18:3 para o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais (caso da norma referencial EN 14103), colocando todos os resultados obtidos na análise de cromatografia de gás dentro da norma vigente.

Adicionalmente a esta análise, foi verificado a percentagem referida a 4 FAME's em específico, sendo eles o palmitato (C16:0), estearato (C18:0), oleato (C18:1) e linoleato (C18:2) de metilo. Os resultados são apresentados na Tabela 5.3 seguinte.

Tabela 5.3. Percentagens dos FAME's C16:0, C18:0, C18:1 e C18:2 (em % m/m).

Lote	% C16:0	% C18:0	% C18:1	% C18:2
L1	10,64	4,15	23,41	52,74
L2	10,42	4,12	23,27	53,11
L3	14,00	3,83	33,20	45,14
L4	14,53	3,80	33,32	44,51

Estes FAME's são comumente os mais abundantes em óleos vegetais, servindo como referência para a identificação da proveniência dos mesmos. A

Tabela 5.4 seguinte apresenta a composição dos óleos de soja e milho, referentes aos quatro FAME's em questão, segundo Fuentes (2011) [51].

Tabela 5.4. Composição dos óleos de soja e milho (em % m/m) [55].

Óleo vegetal	% C16:0	% C18:0	% C18:1	% C18:2
Soja	10,8	4	26,8	50,4
Milho	12	2,3	35,5	47,7

Segundo os dados apresentados, pode-se afirmar que a origem do óleo de soja virgem utilizado nos lotes 1 e 2 é comprovada. Já o OAU utilizado nos lotes 3 e 4 se assemelha ao óleo vegetal de milho em sua composição, o que pressupõe uma presença importante do óleo de milho na mistura de OAU usada. Entretanto, esse resultado não pode ser comprovado com certeza, já que não se sabe a procedência do OAU utilizado, além de que a composição em FAME dos óleos vegetais pode ser alterada, dependendo de sua região, clima e modo de cultivo [51].

5.2.2. Massa Volúmica a 15°C

Através da norma NP 938:1998, conseguimos determinar em primeiro lugar a impulsão sofrida no ambiente pelo picnómetro, em gramas, através da equação:

$$A = 0.0012x(m_2 - m_1) \quad [3]$$

E também a capacidade do picnómetro, em cm³, pela equação:

$$Vt = \frac{m_2 - m_1 + A}{\rho_{H_2O}^T} \quad [4]$$

sendo $\rho_{H_2O}^T$ a massa volúmica da água à temperatura ambiente T. As temperaturas ambientes medidas no dia da pesagem da água destilada foram de 21,5°C e 20,6°C, na primeira e segunda análises realizadas, respetivamente.

A partir de Vt é possível então realizar o cálculo da densidade do biodiesel à temperatura ambiente, em g/cm³, através da equação:

$$\rho_{biodiesel}^T = \frac{m_3 - m_1 + A}{V_t} \quad [5]$$

Com o fator de correção descrito no Anexo C da norma EN 14214, podemos obter finalmente a densidade do biodiesel à temperatura de 15°C.

$$\rho_{biodiesel}^{15} = \rho_{biodiesel}^T + 0.723(T - 15) \quad [6]$$

em que T é a temperatura medida durante na pesagem do picnómetro com biodiesel. Na primeira e segunda análises a temperatura foi de 21,5°C e 21°C, respetivamente.

A Tabela 5.5 apresenta os resultados finais para a densidade a 15°C dos lotes de biodiesel produzidos, em kg/m³.

Tabela 5.5. Caracterização da densidade do biodiesel a 15°C (em kg/m³).

Lotes	Ensaio 1	Ensaio 2	Média	Coef. de Variação (%)
L1	888	888	888	0,03
L2	890	887	889	0,22
L3	889	887	888	0,16
L4	889	887	888	0,19

Como o intervalo de massa volúmica a 15°C, especificado pela norma EN 14124 para o biodiesel comercial, é de 860-900 kg/m³, é notório que os lotes produzidos cumprem essa especificação. Por outro lado, o método adotado para a medição desta propriedade revela-se bastante fiável e reprodutível. De facto, constata-se que o coeficiente de variação nas réplicas foi muito baixo, observando-se percentagens mínimas de variação devidas a possíveis resquícios de biodiesel ou outro componente indesejado na superfície externa dos picnómetros no momento da pesagem.

O Anexo III apresenta os resultados de cada etapa dos cálculos e as massas individuais pesadas em ambas as réplicas.

5.2.3. Conteúdo em água

A obtenção do conteúdo em água, segundo o método de titulação Karl Fischer, descrito pela norma EN ISO 12937, foi realizada através do procedimento de cálculo apresentado no Anexo IV.

Na Tabela 5.6 seguinte apresentam-se os resultados do conteúdo em água presente nos quatro lotes de biodiesel produzido, obtidos pelas duas análises realizadas, ambas em triplicado.

Tabela 5.6. Caracterização do conteúdo em água do biodiesel (em $\text{mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{biodiesel}}$).

Lote	Análise 1 (média)	Análise 2 (média)
1	1718	1861
2	869	905
3	777	1011
4	384	382

A norma EN 14214 estabelece para o conteúdo em água presente no biodiesel, o valor máximo de $500 \text{ mg}_{\text{H}_2\text{O}}/\text{kg}_{\text{biodiesel}}$. Perante a norma, conclui-se que apenas com o lote 4 se obteve um valor satisfatório para a propriedade em questão.

Os valores elevados de conteúdo em água encontrados nos lotes 1, 2 e 3, podem ter origem tanto no óleo vegetal de partida, quanto numa má secagem do biodiesel. Uma forma de se ultrapassar esta questão seria a realização de uma nova secagem dos lotes de biodiesel produzido pelo procedimento descrito anteriormente. Por outro lado, é possível re-avaliar o processo de secagem pelo recurso a estratégias alternativas como a secagem por vácuo. Porém, segundo outros trabalhos realizados com as mesmas características, é comprovado que uma segunda secagem não seria eficiente para a diminuição dos valores de conteúdo em água suficiente para aceitação perante a norma, além de comprometer a estrutura do biodiesel (exemplo a configuração em FAMES) [19].

Uma outra questão a ser analisada é a influência da humidade do ar nas condições em que o biodiesel foi armazenado. É possível visualizar uma diferença dos resultados com o decorrer do tempo de armazenamento do biodiesel. De facto o lote 1, que foi o primeiro a ser produzido, apresenta o maior

conteúdo em água, e verifica-se que esse valor vai decaindo ao longo dos lotes com menor tempo de armazenamento. Também é possível verificar um aumento significativo do conteúdo em água obtido entre o tempo de realização das duas análises (3 semanas), nos lotes 1, 2 e 3.

No entanto, apesar de comprovada a influência da humidade do ar no conteúdo em água do biodiesel armazenado conclui-se não ser essa a causa principal, já que não explica na totalidade os altos valores obtidos.

O Anexo III apresenta os valores individuais de cada análise, realizada em triplicado, bem como as massas de amostra utilizadas.

5.2.4. Índice de acidez

Anteriormente à análise do índice de acidez do biodiesel produzido, realizou-se uma titulação para a avaliação da acidez do solvente utilizado (uma solução 1:1 de etanol/éter dietílico) e para posterior correção do valor de acidez das amostras testadas. Após titulação de cinco amostras do mesmo solvente, obteve-se um volume de titulante de 0,12 mL_{KOH}.

O então valor de acidez é dado através da equação abaixo.

$$AV = \frac{56.1 \times V \times c}{m} \quad [7]$$

onde:

AV é o índice de acidez do biodiesel (mg KOH/g biodiesel);

V é o volume gasto da solução padrão de hidróxido de potássio (mL) corrigido pela subtração do volume da correção, 0,12 mL_{KOH};

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

m é a massa de biodiesel utilizada na análise (g);

56.1 é a massa molar do hidróxido de potássio (g/mol).

A Tabela 5.7 seguinte, resume os resultados obtidos pela equação [7], do índice de acidez dos quatro lotes de biodiesel produzido, através da média das réplicas realizadas.

Tabela 5.7. Caracterização do valor de acidez do biodiesel (em mg_{KOH}/g_{biodiesel}).

Lote	Acidez média
L1	0,08
L2	0,07
L3	0,14
L4	0,06

A norma EN 14214 especifica para o índice de acidez do biodiesel comercial, o valor máximo de 0,5mg KOH/g biodiesel. Perante a norma, os resultados obtidos na análise mostram-se satisfatórios e indicam a adequação do biodiesel produzido relativamente à propriedade em questão.

O Anexo V apresenta os resultados de cada etapa dos cálculos e os valores detalhados das réplicas.

Houve variações consideráveis nas réplicas correspondentes aos lotes 3 e 4, que se justificam por dificuldades de visualização do ponto de viragem nas titulações, o que pode ter causado a sobreavaliação dos volumes medidos. Entretanto, como os resultados obtidos se mantêm em valores consideravelmente abaixo do limite máximo exigido pela norma, tal não implica que os resultados não sejam satisfatórios.

5.2.5. Índice de iodo

Para a obtenção do índice de iodo, segundo o método de titulação redox descrito na norma EN ISO 14111, foram utilizados os cálculos apresentados no Anexo VI.

Os valores finais do índice de iodo dos quatro lotes de biodiesel produzidos, analisados em duplicado, estão apresentados na Tabela 5.8.

Tabela 5.8. Caracterização do índice de iodo do biodiesel (em g_{iodo}/100g_{biodiesel}).

Lote	Índice de iodo	Coef. de Variação (%)
L1	93,0	8,4
L2	98,1	3,2
L3	82,5	3,3
L4	82,5	2,4

A norma EN 14214 fixa para o índice de iodo do biodiesel, o valor máximo de $120 \text{ g}_{\text{iodo}}/100 \text{ g}_{\text{biodiesel}}$. Como dito no capítulo anterior, o índice de iodo refere ao número de ligações duplas presentes na amostra, o que resulta em uma instabilidade do biodiesel. Esses ácidos gordos insaturados, quando aquecidos, resultam na polimerização de glicerídeos, levando a formação de depósitos e a deterioração do óleo lubrificante [52]. Sendo assim, em relação aos resultados obtidos na análise do índice de iodo, pode-se afirmar que o biodiesel produzido possui estabilidade satisfatória em sua composição, sendo seguro seu uso em motores diesel.

Foi possível notar um coeficiente de variação, mesmo que pequeno, em todos os lotes analisados. Os erros devem-se à dificuldade de visualizar o ponto de viragem na titulação, especialmente na primeira etapa que antecede a adição de amido, o que explica um coeficiente de variação maior do primeiro lote testado (lote 1). Apesar dos coeficientes de variação observados, os resultados da caracterização do índice de iodo não foram comprometidos, porque os valores obtidos são baixos quando comparados com o especificado pela norma.

O Anexo VI apresenta os valores individuais das titulações de todos os lotes de biodiesel, em duplicado, bem como os volumes obtidos na padronização do tiosulfato de sódio.

6. Conclusão e sugestões para trabalhos futuros

Sendo uma das principais alternativas para a procura de energia mundial, o estudo de biocombustíveis tornou-se uma prioridade no campo da síntese química. O biodiesel, por ter grande abrangência de matérias-primas para sua produção, deve ser rigorosamente caracterizado e possuir uma supervisão de sua qualidade para que seja comercialmente viável.

Como objetivo deste trabalho, foi realizada a produção de biodiesel em escala laboratorial, tendo como matéria prima óleos vegetais alimentares, sendo dois lotes produzidos (lotes 1 e 2) com óleo vegetal de soja em seu estado virgem (sem uso), e dois lotes produzidos (lotes 3 e 4) com óleo alimentar usado e filtrado. Posteriormente, fez-se a caracterização de seis parâmetros de qualidade dos lotes produzidos, usando como referência a norma europeia, vigente em Portugal, EN 14214.

A produção do biodiesel em laboratório foi realizada seguindo o mesmo procedimento para os quatro lotes de biodiesel, obtendo-se rendimentos em base volumétrica acima de 50% em todos os lotes produzidos. Foi possível observar um rendimento menor nos lotes produzidos a partir de óleo alimentar usado, o que indica uma menor eficiência na utilização dessa matéria-prima. No entanto, é necessário avaliar também, em casos específicos, a relevância financeira dessa matéria-prima, uma vez que o óleo vegetal usado tem menor custo de obtenção.

Durante o processo de produção do biodiesel foram também observadas algumas dificuldades na separação de fases entre o biodiesel e a glicerina, observando-se a formação de uma estreita camada de sabão entre as fases, comprovando a importância da qualidade da matéria-prima.

Utilizando o método de cromatografia de gás, foi analisado o conteúdo em ésteres metílicos de ácidos gordos presentes no biodiesel, bem como a identificação dos diversos FAMES presentes. Pelos resultados obtidos, concluiu-se que o biodiesel produzido possui percentagens mássicas em FAMES satisfatórias e aceitáveis para sua comercialização. Também foi possível observar, com base em quatro FAMES específicos, a semelhança da composição dos óleos utilizados com outros trabalhos, concluindo que o OAU

utilizado na produção dos lotes 3 e 4 possui composição semelhante ao do óleo vegetal de milho, acreditando-se que esse possui maior parte da percentagem mássica do OAU utilizado.

Em conjunto com a caracterização dos FAMEs, foi possível analisar também o conteúdo em éster metílico de ácido linolénico (C18:3) dos lotes produzidos. Os resultados para os lotes 3 e 4 mostram valores menores de conteúdo em FAME de ácido linolénico, o que pode ser devido à alteração na composição da matéria-prima, que se trata de óleos alimentares usados. Entretanto, perante a norma vigente, os quatro lotes de biodiesel produzidos obtiveram resultados satisfatórios, para essa propriedade.

Quanto ao conteúdo em água do biodiesel, os resultados de ambos os lotes 1, 2 e 3 exibiram um conteúdo em água muito maior do exigido pela norma EN 14214, e apenas o lote 4 obteve resultados satisfatórios perante a norma, concluindo-se ser o único lote produzido próprio para a comercialização e uso, nesse parâmetro. Foi demonstrado que a humidade do ar teve influência no aumento do conteúdo em água do biodiesel, devido às condições de armazenamento, apesar de não ser a causa principal dos resultados nos lotes 1, 2 e 3. Conclui-se então que a matéria-prima possui influência a qualidade do biodiesel produzido no que diz respeito ao conteúdo em água, assim como se revela necessária uma revisão dos processos de secagem utilizados na produção.

Em questão à massa volúmica a 15°C, o índice de iodo e o índice de acidez, ambas análises obtiveram resultados dentro da norma vigente, para os quatro lotes de biodiesel produzidos. Conclui-se então que o biodiesel produzido, além de sua produção eficiente, é próprio à comercialização e uso, no que diz respeito a essas propriedades.

Ainda sobre o índice de acidez, os lotes 3 e 4, produzidos a partir de óleo alimentar usado, obtiveram um coeficiente de variação das réplicas significativo, concluindo-se que a procedência da matéria-prima tem influência no índice de acidez do biodiesel final.

Conclui-se, então, que é possível a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgem e óleo alimentar usado, com boa qualidade para sua

comercialização, com exceção do conteúdo em água. Dos quatro lotes produzidos, apenas o lote 4, produzido a partir de óleo alimentar usado e filtrado, obteve resultados satisfatórios em todas as propriedades analisadas.

Relativamente ao controle de qualidade do biodiesel, não foram analisadas todas as propriedades contidas na norma EN 14214, ficando como sugestão para trabalhos futuros neste contexto, procurar maior disponibilidade para a realização da análise de todas as propriedades contidas na norma vigente. Serve também como sugestão estudar novos processos e métodos paralelos à norma vigente, que possam aumentar a eficiência do processo, como a utilização de catalisadores e um estudo aprofundado das condições físicas ideais de produção do biodiesel. Sendo assim, seria possível comprovar a qualidade total do biodiesel, no que condiz às propriedades exigidas e, assim, sua comercialização e uso legais.

Por fim, as evoluções de estudos na área de biocombustíveis é de extrema importância ambiental e económica para que seja possível uma maior presença dessas fontes de energia no mercado. No caso do biodiesel, além de ser uma fonte de energia renovável, a utilização de OAU como sua matéria-prima eleva ainda mais a importância ambiental e sustentável de combustíveis renováveis, uma vez que a descarga para o ambiente desses óleos pode causar problemas severos.

Referências bibliográficas

- [1] Tapanes, N. L. C. O.; Aranda, D. A. G.; Perez, R. S.; Cruz, Y. R. “Biodiesel in Brazil: Raw materials e production technology”. Acta Sci Tech. 2013. pag. 119-125.
- [2] Hubbard, W.; Biles, L.; Mayfield, C.; Ashton, S. “Sustainable forestry for bioenergy and bio-based products: trainers’ pages curriculum notebook”. Southern Forest Research Partnership, Inc. Athens, GA. 2007. pag.189–192.
- [3] EIA. “International energy outlook 2013”. Washington, DC: U.S. Energy Information Administration. 2013.
- [4] IEA. “Resources to reserves 2013”. Paris, France. International Energy Agency. 2013.
- [5] IEA. “Key World Energy Stats 2012”. International Energy Agency. 2012.
- [6] Ribeiro, S. K.; Real, M. V. “Novos Combustíveis”. Rio de Janeiro: Editora E-papers. 2006.
- [7] Almeida, M. N. “O ozono troposférico (O₃) e partículas finas (PM₁₀): admissão hospitalar dos residentes nos concelhos de Amadora e Sintra” Dissertação de Mestrado. Universidade Aberta. 2013.
- [8] IPCC. “Climate change 2013 — the physical science basis”. Geneva, Switzerland: Intergovernmental Panel on Climate Change. 2013. Disponível em: http://www.climatechange2013.org/images/report/WG1AR5_ALL_FINAL.pdf. [Acedido em 28 de Novembro de 2014].
- [9] IPCC. “Quarto Relatório, Grupo de Trabalho I”. Fevereiro de 2007. Disponível em: www.ipcc.ch/pdf/reports-nonUN-translations/portuguese/ar4-wg1-spm.pdf. [Acedido em 24 de Novembro de 2014].
- [10] EIA. “Annual Energy Outlook 2014: Energy Information Administration 2014”. Disponível em: www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/appa.pdf e www.eia.gov/forecasts/aeo/er/pdf/tbla17.pdf. [Acedido em 28 de Novembro de 2014].
- [11] Holman, J.; Stone, P. “Chemistry, 2nd ed”. Nelson Thornes Ltd. United Kingdom. 2001.
- [12] Website: Diário do pré-sal. Disponível em: <https://diariodopresal.wordpress.com/o-que-e-o-pre-sal/torre-de-fracionamento-de-petroleo-2>. [Acedido em 28 de Novembro de 2014].
- [13] AREAM - Agência Regional da Energia e Ambiente da Região Autónoma da Madeira. “Introdução de novas tecnologias de transportes no Funchal”. 2005. Disponível em:

http://www.aram.pt/download/eramac1/ERAMAC_Transportes_Funchal.pdf.
[Acedido em 28 de Novembro de 2014].

[14] European Central Bank, “Statistical Data Warehouse: Oil Prices”. Disponível em: <http://sdw.ecb.europa.eu/browse.do?node=2120782>. [Acedido em 29 de Novembro de 2014].

[15] Anderson, R. “Independência energética dos EUA tem potencial para mudar o mundo”. 2014. Disponível em:
http://www.bbc.com/portuguese/noticias/2014/04/140403_energia_eua_rb
[Acedido em 29 de junho de 2015].

[16] Williams, S. “‘Boom’ do xisto fora dos EUA fica mais distante com o petróleo barato”. 2015. Disponível em:
<http://br.wsj.com/articles/SB12209092869933114318104580526760988263730>
[Acedido em 29 de junho de 2015].

[17] Siqueira, L.; Batista, R.; Oliveira, T. “A descoberta do Pré-sal e suas vantagens e desvantagens”. Universidade Pétrobras e IF Fluminense. Disponível em:
www.google.pt/url?sa=t&rct=j&q=&esrc=s&source=web&cd=3&cad=rja&uact=8&ved=0CDEQFjAC&url=http%3A%2F%2Fwww.essentiaeditora.iff.edu.br%2Findex.php%2FBolsistaDeValor%2Farticle%2Fdownload%2F2427%2F1315&ei=Pkt-VLCOOIPLaM-qgDA&usg=AFQjCNFShUDJNXCLMwl4Rtq1-J8G-xssA&bvm=bv.80642063,d.d2s. [Acedido em 2 de Dezembro 2014].

[18] Website: Camada pré-sal do Brasil. Disponível em:
http://www.trabalhosfeitos.com/ensaios/Camada-Pr%C3%A9-Sal-Do-Brasil/619081.html?_p=21. [Acedido em 2 de Dezembro de 2014].

[19] Da Silva, L. C. M. “Processo de Produção de Biodiesel e Análise de Parâmetros de Qualidade”. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia de Energias Renováveis. Instituto Politécnico de Bragança, Bragança. Julho de 2014. pag. 5-6.

[20] Hammond, G. P.; Seth, S. M. “Carbon and environmental footprinting of global biofuel production”. Applied Energy. 2013. pag. 547-559.

[21] Bringezu, S.; Schuetz, H.; Brien, O.; Kauppi, M.; Howarth, L.; McNeely, J. R. “Towards Sustainable Production and Use of Resources: Assessing Biofuels”. United Nations Environment Programme. Paris, France. 2009. pag. 102.

[22] Portal das Energias Renováveis. “Decreto-Lei nº 117/2010”. 25/10/2010. Disponível em:
<http://www.energiasrenovaveis.com/images/upload/DL1172010.pdf>. [Acedido em 2 de Dezembro de 2014].

[23] MME - Ministério de Minas e Energia. “Lei nº 13.033/2014”. 24/09/2014. Disponível em: www2.camara.leg.br/legin/fed/lei/2014/lei-13033-24-setembro-2014-779372-norma-pl.html. [Acedido em 2 de Dezembro de 2014].

- [24] Diya'uddeen, B. H.; Abdul Aziz, A.R.; Daud, W. M. A. W; Chakrabarti, M. H. "Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review". *Process Safety and Environmental Protection*. 2012. vol. 90, pag. 164–179.
- [25] Knothe, G. "The history of vegetable oil-based diesel fuels". In: Knothe G, Gerpen JV, Krahl J, editors. *The biodiesel handbook*. Champaign, Illinois: AOCS Press. 2005.
- [26] Almeida, Carlos Miguel Ferreira de. "Estudo do processo de produção de biodiesel para otimização de parâmetros de qualidade". *Dissertação - Curso de Engenharia de Energias Renováveis*. Instituto Politécnico de Bragança. Bragança. 2013.
- [27] Karmakar, A.; Karmakar, K.; Mukherjee, S. "Properties of various plants and animals feedstocks for biodiesel production". *Bioresource Technology*. 2010. vol. 101, pag. 7201-7210.
- [28] Sharma, Y. C.; Singh, B. "Development of biodiesel: current scenario". *Renew Sustain Energy Rev*. 2009. pag. 1646–51.
- [29] Issariyakul, Titipong; Ajayk, Dalai. "Biodiesel from vegetable oils: Renewable and sustainable energy reviews". Saskatoon, Sk, 17 jan. 2014. pag. 446-471.
- [30] Castanheira, E. G.; Grisoli, R.; Freire, F.; Pecora, V.; Coelho, S. T. "Environmental sustainability of biodiesel in Brazil". *Energy Policy*, 2014, pag. 680-91.
- [31] Batista, A. C. T.; Vieira, A. T.; Rodrigues, H. S.; Portela, F. M.; Lima, A. L.; Rodrigues, C. C.; Maia, F. M.; Hernandez-Terrones, M. G. "Caracterização físico-química do biodiesel de *Jatropha Curcas* pela rota metílica". *Bioeng*, v.5 n.2, pag. 89-93. Tupã-SP, Brasil. 2011. Disponível em: <http://seer.tupa.unesp.br/index.php/BIOENG/article/view/111/110> [Acedido em 29 de junho de 2015].
- [32] Ferreira, W. J.; Batista, G. T.; de Castro, C. M.; Devede, A. C. P. "Biodiesel de pinhão manso (*Jatropha curcas* L.) em países emergentes: alternativa para o desenvolvimento regional". *Revista Brasileira de Gestão e Desenvolvimento Regional*, v.9 n.1, pag. 3-16. Taubaté-SP, Brasil. 2013. Disponível em: <http://www.rbgdr.net/revista/index.php/rbgdr/article/viewFile/868/314> [Acedido em 29 de junho de 2015].
- [33] Santori, G.; Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F. "A review analyzing the industrial biodiesel production practice starting from vegetable oil refining". *Applied Energy*. 2012. vol. 92, pag. 109-132.
- [34] APA - Agência Portuguesa do Ambiente, "Óleos Alimentares Usados," Outubro 2010. Disponível em: http://www.apambiente.pt/_zdata/Políticas/Resíduos/FluxosEspecificosResíduos/OAU/TextoIntegral.pdf. [Acedido em 05 de Janeiro de 2015].
- [35] Corgo e Silva, S. "Breve enciclopédia do biodiesel", Maia: Vida Económica, 2009.

- [36] ANP – Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis, 2010. Disponível em: <http://www.anp.gov.br>. [Acedido em 05 de Janeiro de 2015].
- [37] Borugadda, V. B.; Goud, V. V. “Biodiesel production from renewable feedstocks: Status and opportunities”. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. vol. 16, pag. 4763-4784.
- [38] Sorguven, E.; Özilgen, M. “Thermodynamic assessment of algal biodiesel utilization”. *Renew Energy* 2010, pag. 1956-66.
- [39] Halim, R.; Gladman, B.; Danquah, M. K.; Webley, P. A. “Oil extraction from microalgae for biodiesel production”. *Bioresour Technol* 2011, pag. 178–85.
- [40] Teo, C.L.; Jamaluddin H.; Zai, N. A. M.; Idris, A. “Biodiesel production via lipase catalyzed transesterification of microalgae lipids from *Tetraselmis* sp”. *Renew Energy* 2014, pag. 1–5.
- [41] Marchetti, J.M.; Miguel, V.U.; Errazu, A.F., “Possible methods for biodiesel production,” *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2007, vol. 11, pag. 1300-1311.
- [42] Ramos, M. J.; Casas, A.; Rodríguez, L.; Romero, R.; Pérez, Á. “Transesterification of sunflower oil over zeolites using different metal loading: A case of leaching and agglomeration studies”. Editora Elsevier. 2008. vol. 346, pag. 79-85.
- [43] Marciniuk, L. L. “Formação do biodiesel via catálise ácida”. 2º Curso sobre biodiesel. Departamento de Engenharia Química da Universidade Federal de São Carlos. São Carlos-SP, Brasil. 2007. Disponível em: <http://www.labcat.org/ladebio/pub/MiniBiodiesel-ufscar-Leticia.pdf> [Acedido em 29 de junho de 2015].
- [44] Costa, Rodrigues Rafael. “Síntese de Biodiesel através da transesterificação enzimática de óleos vegetais catalisada por lipase imobilizada por ligação covalente multipontual”. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2009.
- [45] Santos, A. F. “Catalisadores Heterogêneos para a Produção de Biodiesel”. Tese de mestrado na Universidade Técnica de Lisboa. 2007.
- [46] Lôbo, Ivon Pinheiro; Ferreira, Sérgio Luis Costa; Cruz, Rosenira Serpa da. “Biodiesel: Parâmetros de qualidade e métodos analíticos”. Salvador. Química Nova. 2009.
- [47] ANP - Agência Nacional do Petróleo. “Resolução nº 45/2014”. 2014. Disponível em: www.legisweb.com.br/legislacao/?id=274064. [Acedido em 25 de Fevereiro 2015].
- [48] Governo Federal. “Lei nº 13.033”. 2014. Disponível em: www.planalto.gov.br/ccivil_03/_Ato2011-2014/2014/Lei/L13033.htm. [Acedido em 01 de Fevereiro de 2015].

- [49] Sigma-Aldrich. "SUPELCO: Comparison of 37 Component FAME Standard on Four Capillary GC Columns". 1996. Disponível em: www.sigmaaldrich.com/content/dam/sigma-aldrich/docs/Supelco/Application_Notes/8046.pdf [Acedido em 20 de maio de 2015].
- [50] Trevisan, N. M.; Oliveira, J. C. M.; Silva, E. J.; Terezo, A. J.; Goulart, L. A.; Fernandes, C. H. M.; Couto, E. M.; Hoshino, T. T. "Influência da retenção de água na estabilidade oxidativa do biodiesel". 51º Congresso Brasileiro de Química. São Luis-MA. 2011. Disponível em: <http://www.abq.org.br/cbq/2011/trabalhos/4/4-544-6642.htm> [Acedido em 18 de junho de 2015].
- [51] Fuentes, P. H. A. "Avaliação da qualidade de óleos de soja, canola, milho e girassol durante o armazenamento". Tese (Mestrado) – Curso de Ciência dos Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina. Florianópolis-SC, Brasil. 2011.
- [52] Kazitoris, B.; Aricetti, J. A.; Tubino, M. "Controle de qualidade do biodiesel: determinação do índice de iodo e a sua relação com o grau de instauração". Instituto de Química, Universidade Estadual de Campinas. Campinas-SP, Brasil. Disponível em: <http://www.prp.rei.unicamp.br/pibic/congressos/xviii-congresso/paineis/072841.pdf> [Acedido em 29 de junho de 2015].
- [53] Brock, J.; Nogueira, M. R.; Zakrzewski, C.; Corazza, F. de C.; Corazza, M. L.; Oliveirda, J. V. "Determinação experimental da viscosidade e condutividade térmica de óleos vegetais". Departamento de Engenharia de Alimentos, Universidade Regional Integrada. Erechim-RS, Brasil. 2008. Disponível em: http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0101-20612008000300010 [Acedido em 26 de junho de 2015].
- [54] Carrapato, R. M. G. "Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL". Tese (Mestrado) - Curso de Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa. Lisboa. 2010.
- [55] Ramos, L. P.; Kucek, K. T.; Domingos, A. K.; Wilhelm, H. M. "Biodiesel: Um Projeto de Sustentabilidade Econômica e Sócio-Ambiental para o Brasil". Revista Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento. 2003.

Anexo I – Cálculos para a determinação de base de neutralização, conteúdo em AGL e rendimento da reação

I.A – 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 1,244 g_{NaOH}/L:

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

$$\text{Cálculo 1: } z = \frac{y}{2} = [\text{mL NaOH a } 1,244 \text{ g/L}] \quad (1)$$

- Volume de solução em mL (w), de NaOH 1,244 g/L necessário para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1L de óleo.

$$\text{Cálculo 2: } w = z \times 1000 = [\text{mL NaOH a } 1,244 \text{ g/L}] \quad (2)$$

- Volume de solução em L (u), de NaOH 1,244 g/L necessário para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1L de óleo.

$$\text{Cálculo 3: } u = \frac{w}{1000} = [\text{L NaOH a } 1,244 \text{ g/L}] \quad (3)$$

- Massa de NaOH 1,244 g/L, em g (x), necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 1L de óleo.

$$\text{Cálculo 4: } x = w \times 1,244 = [\text{g NaOH}] \quad (4)$$

- Massa de NaOH em g (x'), necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes em 250 mL de óleo:

$$\text{Cálculo 5: } x' = \frac{x}{4} = [\text{g NaOH}] \quad (5)$$

- 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 um 250 mL de óleo vegetal virgem (1,25 g).

$$\text{Cálculo 6: } x'' = x' + 1,25 = [\text{g NaOH}] \quad (6)$$

I.B – Determinação do conteúdo em ácido oleico (equivalente ao AGL)

- Cálculo do número de moles do óleo analisado.

$$n = M \times V \times f$$

Onde:

M = molaridade da base (mol/L)

V = volume de base gasto na titulação (V)

f = fator de correção = 1

- Cálculo da massa de ácido gordo presente no óleo.

$$m = n \times P_{Meq}$$

Onde:

P_{Meq} = peso molar do ácido oleico = 282,46 g/mol

- Cálculo do conteúdo em ácido oleico

$$\% AGL = \frac{m}{m_{\text{óleo}}} \times 100$$

Onde:

m óleo = massa de óleo usada na titulação (g) ≈ 1,8 g*

*A massa de óleo utilizada nos cálculos foi estimada a partir de uma densidade média para o óleo de soja de 0,9 g/ml [53] [54].

I.C – Cálculo do rendimento da reação de transesterificação

$$Rendimento = \frac{\text{Volume de biodiesel obtido (mL)}}{\text{Volume de óleo usado (mL)}} \times 100$$

Onde:

Volume de óleo usado = 250 mL

Anexo II – Determinação do conteúdo em FAME e éster metílico de ácido linolénico

Tabela II.1. Detalhes da análise em FAME do Lote 1.

LOTE 1				
Componente	Tempo	Área	Área FAMEs	% cada FAME
Desconhecido	29,501	1013		
C14:0	34,316	2581	2581	0,08
Desconhecido	35,605	1026		
C16:0	39,191	364458	364458	10,64
C16:1	39,752	3238	3238	0,09
C17:0	41,371	3177	3177	0,09
C17:1	41,905	2214	2214	0,06
Desconhecido	43,071	1274		
C18:0	43,610	141938	141938	4,15
C18:1n9c	44,114	752735	752735	21,98
C18:1n9t	44,198	48867	48867	1,43
Desconhecido	44,464	1660		
C18:2n6t	45,222	1806013	1806013	52,74
Desconhecido	45,344	6151		
C18:3n3	46,448	12157	12157	0,36
C18:3n3	46,646	207448	207448	6,06
Desconhecido	46,939	12111		
Desconhecido	47,185	2171		
Desconhecido	47,289	1970		
Desconhecido	47,495	1767		
C20:0	48,284	11291	11291	0,33
C20:1n9	48,835	3680	3680	0,11
C20:1n9	48,929	7965	7965	0,23
C20:2	50,501	1718	1718	0,05
Desconhecido	53,616	1044		
Desconhecido	54,583	1251		
Desconhecido	55,361	1144		
C22:0	55,574	10936	10936	0,32
C22:1n9	56,677	2335	2335	0,07
Desconhecido	56,901	1519		
C23:0	60,833	1943	1943	0,06
Desconhecido	67,261	1922		
C24:0	67,690	3384	3384	0,10
Total:		3424101	3388078	

Tabela II.2. Detalhes da análise em FAME do Lote 2.

LOTE 2				
Componente	Tempo	Área	Área FAMEs	% cada FAME
C14:0	34,315	2633	2633	0,07
C16:0	39,193	381985	381985	10,42
C16:1	39,753	3263	3263	0,09
C17:0	41,370	3333	3333	0,09
C17:1	41,904	2180	2180	0,06
Desconhecido	43,072	1355		
C18:0	43,617	150969	150969	4,12
C18:1n9c	44,119	800979	800979	21,85
C18:1n9t	44,202	52182	52182	1,42
Desconhecido	44,470	1794		
C18:2n6t	45,232	1947098	1947098	53,11
Desconhecido	45,348	6307		
C18:3n3	46,451	13290	13290	0,36
C18:3n3	46,648	228747	228747	6,24
Desconhecido	46,941	12999		
Desconhecido	47,186	1431		
Desconhecido	47,285	1852		
Desconhecido	47,496	1234		
C20:0	48,284	12291	12291	0,34
C20:1n9	48,835	2703	2703	0,07
C20:1n9	48,929	8594	8594	0,23
Desconhecido	49,526	1176		
Desconhecido	50,115	1276		
C20:2	50,503	1557	1557	0,04
C20:3n6	51,485	1034	1034	0,03
Desconhecido	55,360	1075		
C22:0	55,574	12448	12448	0,34
C22:1n9	56,680	1859	1859	0,05
Desconhecido	56,904	1115		
C23:0	60,824	2033	2033	0,06
Desconhecido	67,256	1600		
C24:0	67,688	4081	4081	0,11
Total:		3666473	3633259	

Tabela II.3. Detalhes da análise em FAME do Lote 3.

LOTE 3				
Componente	Tempo	Área	Área FAMEs	% cada FAME
C8:0	17,171	1743	1743	0,06
C12:0	29,077	2194	2194	0,08
C14:0	34,305	7933	7933	0,28
C16:0	39,184	393555	393555	14,00
C16:1	39,743	4578	4578	0,16
C17:0	41,360	1582	1582	0,06
C17:1	41,895	1025	1025	0,04
C18:0	43,592	107666	107666	3,83
C18:1n9c	44,116	912873	912873	32,47
C18:1n9t	44,189	20637	20637	0,73
Desconhecido	44,747	1887		
C18:2n6t	45,175	1268976	1268976	45,14
Desconhecido	45,319	5645		
C18:3n6	45,755	2073	2073	0,07
C18:3n3	46,418	1733	1733	0,06
C18:3n3	46,589	22047	22047	0,78
Desconhecido	46,918	1757		
Desconhecido	47,166	1196		
C20:0	48,266	8306	8306	0,30
C20:1n9	48,822	1945	1945	0,07
C20:1n9	48,911	6223	6223	0,22
Desconhecido	54,556	1260		
Desconhecido	55,341	1197		
C22:0	55,550	14254	14254	0,51
C22:1n9	56,517	2931	2931	0,10
C22:1n9	56,648	2259	2259	0,08
Desconhecido	56,880	1849		
Desconhecido	57,751	1038		
Desconhecido	58,077	2731		
C23:0	60,794	1012	1012	0,04
Desconhecido	67,244	1794		
C24:0	67,659	4311	4311	0,15
C22:6n3	69,480	1178	1178	0,04
Total:		2811388	2791034	

Tabela II.4. Detalhes da análise em FAME do Lote 4.

LOTE 4				
Componente	Tempo	Área	Área FAMEs	% cada FAME
C8:0	17,192	1565	1565	0,06
C12:0	29,097	2279	2279	0,09
C14:0	34,326	7905	7905	0,31
Desconhecido	35,615	1051		
C16:0	39,199	365924	365924	14,53
C16:1	39,761	4391	4391	0,17
C17:0	41,379	1524	1524	0,06
C17:1	41,914	1008	1008	0,04
C18:0	43,602	95560	95560	3,80
C18:1n9c	44,127	820501	820501	32,59
C18:1n9t	44,202	18458	18458	0,73
Desconhecido	44,757	1594		
C18:2n6t	45,182	1120719	1120719	44,51
Desconhecido	45,333	5146		
C18:3n6	45,773	1915	1915	0,08
C18:3n3	46,437	1457	1457	0,06
C18:3n3	46,608	17879	17879	0,71
Desconhecido	46,939	1425		
Desconhecido	47,189	1701		
Desconhecido	47,305	1037		
Desconhecido	47,500	1217		
C20:0	48,290	7028	7028	0,28
C20:1n9	48,845	2291	2291	0,09
C20:1n9	48,936	5593	5593	0,22
Desconhecido	54,595	1224		
Desconhecido	55,381	1103		
C22:0	55,593	11216	11216	0,45
C22:1n9	56,559	2255	2255	0,09
Desconhecido	56,696	2171		
Desconhecido	56,927	1872		
Desconhecido	58,124	2035		
Desconhecido	67,319	2132		
C24:0	67,739	2903	2903	0,12
C22:6n3	69,563	1564	1564	0,06
Total:		2517643	2493935	

Tabela II.5. Massas de biodiesel usado nas amostras.

Massas de biodiesel	
Lote	massa (mg)
L1	260,7
L2	258,8
L3	260,6
L4	256,2

Anexo III – Determinação da massa volúmica a 15°C

Ensaio 1:

Tabela III.1. Detalhes da análise de massa volúmica a 15°C (1º Ensaio).

Lotes	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	A (g)	Vt (cm ³)	ρ at 21,5°C (Kg/m ³)	ρ at 15°C (Kg/m ³)
L1	14,5799	23,4187	22,4072	0,01061	8,86645	884	888
L2	13,9453	23,229	22,1828	0,01114	9,31274	886	890
L3	12,9143	22,4582	21,3704	0,01145	9,57375	884	889
L4	14,367	23,4107	22,3861	0,01085	9,07199	885	889

Temperatura de pesagem da água (T_{H2O}) = 21,5°C

ρ_{H2O} a 21,5°C = 997,883 kg/m³

Temperatura de pesagem do biodiesel (T_{bio}) = 21,5°C

Ensaio 2:

Tabela III.2. Detalhes da análise de massa volúmica a 15°C (2º Ensaio).

Lotes	m1 (g)	m2 (g)	m3 (g)	A (g)	Vt (cm ³)	ρ at 21°C (Kg/m ³)	ρ at 15°C (Kg/m ³)
L1	14,5826	23,4039	22,3915	0,01059	8,84889	884	888
L2	13,9473	23,2355	22,1632	0,01115	9,31725	883	887
L3	12,9159	22,455	21,3489	0,01145	9,56894	882	887
L4	14,3714	23,4047	22,3595	0,01084	9,06156	883	887

Temperatura de pesagem da água (T_{H2O}) = 20,6°C

ρ_{H2O} a 20,6°C = 998.078 kg/m³

Temperatura de pesagem do biodiesel (T_{bio}) = 21°C

Anexo IV – Determinação do conteúdo em água

IV.1 – Determinação do título do reagente

Na titulação Karl Fischer, introduz-se na célula de titulação uma quantidade, rigorosamente conhecida, de água pura e registra-se o volume de reagente necessário para a titulação. O título do reagente exprime-se em mg água/ mL de reagente e calcula-se pela expressão seguinte:

$$\text{Título, } T \left(\frac{\text{mg H}_2\text{O}}{\text{mL reagente}} \right) = \frac{m_w}{V_{r0}}$$

Onde:

m_w é a massa de água introduzida (mg);

V_{r0} é o volume de reagente gasto da titulação da amostra de água (mL).

Observação: Para a análise realizada, descrita nesse documento, o título foi previamente concedido, com o valor de 5 mg água/ mL de reagente.

IV.2 – Determinação do teor de água na amostra

O doseamento de água na amostra é realizado, introduzindo uma massa rigorosamente conhecida na célula de titulação e verificando qual o volume de reagente necessário para o ponto de equivalência. Para se determinar o teor de água na amostra (mg água/kg amostra), utiliza-se a seguinte equação:

$$W = \frac{T \times V_{r1}}{m \times 10^{-3}}$$

Onde:

W é o teor de água na amostra (mg H₂O/kg amostra);

T é o título do reagente (mg H₂O/ mL reagente);

V_{r1} é o volume de reagente gasto na titulação da amostra (mL);

m é a massa de água introduzida (g).

Tabela IV.1. Detalhes da análise de conteúdo em água (1º análise).

Amostra	peso inicial (g)	peso final (g)	massa de amostra (g)	vol. Titulante (mL)	Conteúdo em água (mg _{H2O} /kg)
1.1	4,6896	3,7011	0,9885	0,368	1861
1.2	4,5559	3,7129	0,843	0,3	1779
1.3	4,537	3,6911	0,8459	0,256	1513
2.1	4,5724	3,7035	0,8689	0,16	921
2.2	4,5857	3,7053	0,8804	0,152	863
2.3	4,5511	3,7132	0,8379	0,138	823
3.1	4,4944	3,6999	0,7945	0,134	843
3.2	4,5732	3,6753	0,8979	0,138	768
3.3	4,5008	3,6529	0,8479	0,122	719
4.1	4,5726	3,7127	0,8599	0,054	314
4.2	4,6104	3,7132	0,8972	0,084	468
4.3	4,5825	3,6872	0,8953	0,066	369

Tabela IV.2. Detalhes da análise de conteúdo em água (2º análise).

Amostra	peso inicial (g)	peso final (g)	massa de amostra (g)	vol. Titulante (mL)	Conteúdo em água (mg _{H2O} /kg)
1.1	4,4873	3,6736	0,8137	0,332	2040
1.2	4,4677	3,6871	0,7806	0,284	1819
1.3	4,5675	3,7203	0,8472	0,292	1723
2.1	4,5334	3,6827	0,8507	0,158	929
2.2	4,5049	3,7131	0,7918	0,144	909
2.3	4,5657	3,6767	0,889	0,156	877
3.1	4,5267	3,6831	0,8436	0,212	1257
3.2	4,5406	3,7056	0,835	0,096	575
3.3	4,5807	3,7151	0,8656	0,208	1201
4.1	4,5785	3,6733	0,9052	0,068	376
4.2	4,5842	3,7158	0,8684	0,07	403
4.3	4,5933	3,6929	0,9004	0,066	367

Anexo V – Determinação do índice de acidez

Concentração do titulante KOH: 0,1 mol/L.

Volume de correção do solvente: 0,12 mL.

Tabela V.1. Detalhes da análise de índice de acidez.

Amostra	massa bio (g)	Vol KOH (ml)	Acidez (mg KOH/g biod)
1.1	10,0282	0,26	0,08
1.2	10,0637	0,26	0,08
2.1	10,0006	0,24	0,07
2.2	10,0029	0,24	0,07
3.1	10,0523	0,38	0,15
3.2	10,0096	0,35	0,13
4.1	10,0127	0,24	0,07
4.2	10,0132	0,2	0,04

Valor de acidez calculado pela equação:

$$AV = \frac{56.1 \times V \times c}{m}$$

Onde:

AV é o índice de acidez do biodiesel (mg KOH/g biodiesel);

V é o volume gasto da solução padrão de hidróxido de potássio (mL);

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

m é a massa de biodiesel utilizada na análise (g);

56.1 é a massa molar do hidróxido de potássio (g/mol).

Correção da acidez do solvente, substituir o valor V por V':

$$V' = V - 0,12$$

Onde:

V' é o valor corrigido de titulante gasto (mL);

V é o volume gasto de titulante (mL);

0,12 é o volume de titulante gasto na correção do solvente (mL).

Anexo VI – Obtenção do índice de iodo

A – Preparação de 500 mL de uma solução de tiosulfato de sódio pentahidratado $\approx 0,1$ mol/L

- A1. Preparar cerca de 1 L de água fervida.
- A2. Pesar num goblé de 250 mL 12,4 g de sódio (MM=248,18 g/mol) e adicionar cerca de 150 mL de água fervida dissolvendo com a ajuda de uma veta.
- A3. Adicionar ao matraz cerca de 0,1 g de carbonato de sódio (Na_2CO_3) ou três gotas de clorofórmio (CHCl_3) para estabilizar a solução.
- A4. Transferir para um balão de 500 mL e completar com água fervida.
- A5. Guardar a solução num frasco devidamente rotulado e longe da luz até ao momento da sua utilização.

$$C_{\text{TIO}} \cong \frac{12,4475}{0,5 \times 248,18} = 0,1 \text{ mol/L}$$

Onde:

C_{TIO} é a concentração da solução de tiosulfato de sódio (mol/L);

12,4475 é a massa de tiosulfato de sódio sólido (g);

248,18 é a massa molar do tiosulfato de sódio (g/mol);

0,5 é o volume total da solução (L).

B – Preparação de 100 mL de uma solução padrão de iodato de potássio

- B1. Pesar rigorosamente ceca de 0,3000 g de iodato de potássio (MM=214,6 g/mol) para um vidro de relógio (anotar a massa de iodato com 4 casas decimais).
- B2. Transferir o sólido para um balão volumétrico de 100 mL e perfazer o volume do balão com água destilada recentemente fervida. Lavar, várias vezes, o vidro de relógio e o funil. Completar o volume do balão volumétrico e agitar para homogeneização completa.

$$C_{\text{KIO}_3} = \frac{0,7505}{214,6 \times 0,25} = 0,01399 \text{ mol/L}$$

Onde:

C_{KIO_3} é a concentração da solução padrão de iodato de potássio (mol/L); 0,7505 é a massa pesada de iodato de potássio sólido (g);

214,6 é a massa molar do iodato de potássio (g/mol);

0,25 é o volume total da solução (L).

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

C1. Pesar num goblé de 100 mL 10g de KI e adicionar cerca de 50 mL de água destilada dissolvendo com a ajuda de uma vareta.

C2. Transferir para um balão de 100 mL e completar com água destilada.

C3. Guardar a solução num frasco devidamente rotulado.

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

D1. Preparar uma bureta de 25 mL com a solução de tiosulfato.

D2. Para um matraz de 250 mL de boca larga medir com pipeta volumétrica 20 mL da solução padrão de iodato de potássio.

D3. Adicionar ao matraz 12 mL de solução de iodeto de potássio a 10%.

D4. Adicionar ao matraz (na hotte) 3.5 mL de ácido sulfúrico a 1M.

D5. Adicionar o tiosulfato da bureta, à solução do matraz até o líquido ficar com cor amarelo (deve gastar cerca de 15 mL).

D6. 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 (pipeta graduada) de solução de cozimento de amido.

D7. Prosseguir a titulação, com o mesmo matraz, até viragem da cor da solução de azul para incolor. Registrar no diário de laboratório o volume total de tiosulfato gasto.

D8. Com esse volume é possível então calcular a concentração final exata da solução padrão de tiosulfato de sódio, pela fórmula seguinte:

$$C_{S_{2O_3^{2-}}} = \frac{6 \times 0,01399 \times 20}{16,6} = 0,09896 \text{ mol/L}$$

Onde:

$C_{S_{2O_3^-}}$ é a concentração da solução padronizada de tiosulfato de sódio (mol/L);

6 é o coeficiente estequiométrico da equação global;

0,01399 é a concentração da solução padrão de iodato de potássio (mol/L); 20 é o volume da solução padrão de iodato de potássio utilizado (mL);

16,6 é o volume de tiosulfato de sódio da titulação (mL).

E – Determinação do índice de iodo

E1. Pesar entre 0.13 g e 0.15 g de biodiesel para um Erlenmeyer e deixar outro vazio para ser o branco.

E2. Adicionar 20 mL de solvente (ciclohexano e ácido acético na razão 1:1).

E3. Adicionar 25 mL de reagente de Wijs.

E4. Tapar o Erlenmeyer e guardar durante 1 hora em lugar escuro.

E5. Adicionar 20 mL de iodeto de potássio (100g/L).

E6. Adicionar 150 mL de água destilada.

E7. Titular com tiosulfato de sódio 0.1 mol/L padrão até a solução ficar amarelo.

E8. Adicionar umas gotas de amido até escurecer bastante a solução.

E9. Continuar a titulação até a solução apresentar uma coloração branca.

O volume de iodo é obtido pela seguinte equação:

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

Onde:

IV é o índice de iodo do biodiesel (g iodo/100 g biodiesel);

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 padrão (mol/L);

m é a massa de biodiesel (g).

F – Detalhes da determinação do índice de iodo

Volume do ensaio em branco: 44,6 mL

Concentração do tiosulfato de sódio padrão: 0,09896 mol/L

Tabela VI.1. Volume da titulação para padronização do tiosulfato de sódio.

Amostra	V titulante (mL)
b1	16,6
b2	16,6
b3	16,7
b4	16,5

Tabela VI.2. Detalhes da titulação do biodiesel para determinação do índice de iodo.

Amostra	V titulante (mL)	m biodiesel (g)	Índice de Iodo ($\text{g}_{\text{iofo}}/\text{100g}_{\text{biodiesel}}$)
1.1	33,8	0,1376	98,6
1.2	34,8	0,1407	87,5
2.1	34,6	0,1309	95,9
2.2	33,8	0,1352	100,3
3.1	35,5	0,1419	80,5
3.2	34,6	0,1488	84,4
4.1	35,2	0,1408	83,8
4.2	36,2	0,1301	81,1