

Produção de Biodiesel por via catalítica e indução de microondas

Pedro Tiago de Jesus Oliveira

Dissertação apresentada à Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Química

Orientado por

Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio (U.F.M.T.-Brasil)

Prof. Dr. Helder Teixeira Gomes (I.P.B.-Portugal)

Esta dissertação não inclui as críticas e sugestões feitas pelo Júri

**Bragança
2008**

Agradecimentos

Ao longo deste trabalho muitos foram os que me incentivaram e ajudaram a atingir os meus objectivos, a todos eles o meu muito obrigado, principalmente a meu pai, Leonel.Piedade Oliveira, que me financiou a ida para o Brasil.

Quero agradecer aos professores Helder Gomes e Manoel de Andrade do I.P.B. e ao professor Evandro Dall'Oglio da U.F.M.T., o apoio e dedicação prestados ao longo destes meses de trabalho.

Ao Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais da Universidade Federal de Mato Grosso de Cuiabá-Brasil pelos meios concedidos para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de Portugal e do Brasil, pela sua compreensão e apoio ao longo do meu trabalho.

Resumo

Este trabalho realizou-se no âmbito protocolar entre a U.F.M.T. e o I.P.B., tendo-se estudado a viabilidade da produção de biodiesel de óleo de fritura por acção de microondas, processos de purificação desse biodiesel com diatomita, sílica e carvão activado para obtenção da cor e acidez imposta pelas normas internacionais, e a produção de biodiesel por catálise heterogénea.

Na produção de biodiesel de óleo de fritura com microondas obteve-se uma conversão perto dos 91% com um tempo reaccional de irradiação de 390 segundos, tendo sido a sua conversão determinada por espectroscopia RMN ^1H .

Nos testes de purificação determinou-se que a sílica é uma boa solução para a remoção de compostos ácidos em relação à diatomita, devido ao seu tempo de escoamento. O carvão activo é também uma boa solução para o clareamento do biodiesel, no entanto apresenta alguns problemas se for adicionado na sílica ou se não tiver um bom sistema de separação do biodiesel filtrado. A sílica para além de ser utilizada para a remoção de compostos ácidos do biodiesel, pode também ser utilizada para concentrar ácidos gordos de modo a serem esterificados em biodiesel.

Os testes com catalisadores heterogéneos visaram a utilização de catalisadores que ainda não tivessem sido estudados na produção de biodiesel com indução de microondas, tendo-se determinado que $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ é melhor que o CaO , uma vez que apresentou uma conversão de 98% e baixa quantidade de sabão em relação ao CaO .

Palavras-chave: Biodiesel, Catálise, Microondas e Purificação

Abstract

This work was made under the protocol between U.F.M.T. and I.P.B., it was studied the viability of producing biodiesel from frying oil with microwaves induction, then it was studied the processes of purification that biodiesel with diatomite, silica and activated carbon to obtain the color and acidity imposed by international standards laws, finally it was study the production of biodiesel by heterogeneous catalysis.

The biodiesel produced with frying oil with microwave induction obtained a conversion close to 91% with a reaction time of irradiation of 390 seconds, determined by ^1H NMR spectroscopy.

In the tests of purification with silica, diatomite and coal, it was determined that the silica is a good solution for the removal of acidic components in relation to diatomite, due to their disposal time, and the activated carbon is a good solution for the clearance of biodiesel, however presents some problems if you add in silica, or else have a good system of separation of biodiesel filtered. The silica used to remove acidic components of biodiesel can be also used to concentrate fatty acids in order to send them to the production of biodiesel.

The tests with heterogeneous catalysts concerned the use of catalytic which had not been used in the production of biodiesel with the induction of microwave and it was determined that $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ is better than the CaO for the production of biodiesel with the induction of microwave, because it had a conversion of 98% and low amount of soap in relation to the CaO.

Keywords: Biodiesel, Catalysis, Microwave and Purification

Índice Geral

1. Introdução	1
1.1. Biodiesel	1
1.1.1. Biodiesel ao longo da história	3
1.1.2. Produção mundial do biodiesel	4
1.1.3. Matérias-primas	5
1.1.3.1. Álcool	6
1.1.3.2. Óleos e gorduras	6
1.1.4. Processos de fabricação do biodiesel	8
1.1.5. Método Instrumental de análise do Biodiesel	10
1.2. Microondas	12
1.2.1. Microondas na produção de biodiesel	12
1.2.2. Equipamento das Microondas	14
1.2.3. Propriedades das microondas na Química	14
2. Objectivo	17
3. Protocolo experimental	18
3.1. Material e reagentes	18
3.2. Produção e purificação de biodiesel de óleos usados por rota homogénea ácida	21
3.3. Produção de biodiesel catálise heterogénea em microondas	22
3.4. Métodos para a determinação da conversão, acidez e quantidade de sabão formado na produção de biodiesel.	22
4. Resultados	24
4.1. Determinação da potência do reactor de microondas	24
4.2. Produção de biodiesel em catálise ácida	25
4.3. Purificação de biodiesel ácido	26
4.4. Testes de sílica com óleos ácidos	32
4.5. Produção de biodiesel em catálise heterogénea	33
5. Conclusão	41
6. Bibliografia	43

Índice de Figuras

Figura 1.1 – O futuro mercado da glicerina	2
Figura 1.2 – O glicerol como plataforma para a química funcional	2
Figura 1.3 – Rudolph Christian Karl Diesel	3
Figura 1.4 – Motor a diesel de Rudolph Diesel	3
Figura 1.5 – Reacções de produção de combustíveis líquidos a partir de ácidos gordos e triglicerídeos	3
Figura 1.6 – Matérias-primas utilizadas no Brasil	4
Figura 1.7 – Capacidade produtiva a nível mundial entre 1991 a 2003	5
Figura 1.8 – Soja	6
Figura 1.9 – Girassol	6
Figura 1.10 – Amendoim	6
Figura 1.11 – algas	6
Figura 1.12 – Efeitos da contaminação no meio ambiente	7
Figura 1.13 – Resultados da deposição de óleos nas condutas de esgotos	7
Figura 1.14 – Comparação de esgotos sem e com óleos	8
Figura 1.15 – Aparelho de RMN composto por: aparelho de ressonância e um computador	10
Figura 1.16 – Espectro RMN- ¹ H na região de 4,0 a 4,4 ppm do éster etílico e do triglicerídeo	11
Figura 1.17 – Representação de alguns hidrogénios do RMN nos triglicerídeos	11
Figura 1.18 – Espectro RMN- ¹ H da conversão de óleo rico em triglicerídeos em biodiesel metílico	11
Figura 1.19 – Onda electromagnética	12
Figura 1.20 – Reactor Microondas Monomodo	13
Figura 1.21 – O magnetrão	14
Figura 1.22 – Guia de Onda	14
Figura 1.23 – Comportamento dos diferentes tipos de materiais diante das microondas	16
Figura 1.24 – Propagação de uma onda plana em um meio com perdas	16
Figura 3 – Calculo da conversão do biodiesel pelo espectro RMN- ¹ H	22
Figura 4.1 – Produção de biodiesel em função da quantidade de H ₂ SO ₄ utilizado	25
Figura 4.2 – Produção de biodiesel em função da razão molar metanol/óleo	25
Figura 4.3 – Produção de biodiesel ao longo do tempo de irradiação	26
Figura 4.4 – Remoção da cor do biodiesel ácido: biodiesel por purificar, biodiesel tratado com carvão e biodiesel tratado com sílica pura	28
Figura 4.5 – Relação do volume de biodiesel filtrado com a acidez para diferentes tipos de acidez	28
Figura 4.6 – Esquematização da coluna de filtração	29
Figura 4.7 – Acidez de biodiesel por volume	29
Figura 4.8 – Acidez de biodiesel por número de filtrações	29
Figura 4.9 – Esquematização de três colunas em série	30
Figura 4.10 – Acidez do biodiesel em função do volume filtrado de biodiesel com colunas em série	30
Figura 4.11 – Acidez acumula do biodiesel em função do volume filtrado de biodiesel com colunas em série	31
Figura 4.12 – Esquematização do processo de purificação e produção do biodiesel	31
Figura 4.13 – Relação da formação biodiesel com a quantidade de álcool	33
Figura 4.14 – Conversão do óleo em biodiesel em função do tempo de reacção e da percentagem massica dos catalisadores heterogéneos: KOH/Al ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ , KI/Al ₂ O ₃ e CaO	35
Figura 4.15 – Formação de sabão em função do tempo de reacção para diferentes percentagens massicas de catalisadores heterogéneos: KOH/Al ₂ O ₃ , K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃ , KI/Al ₂ O ₃ e CaO	36
Figura 4.16 – Conversão de óleo em biodiesel ao longo do tempo de reacção para cada catalisador e com % massica de 2,5% (a), 5% (b) e 10% (c)	37

Figura 4.17 – Formação de sabão ao longo do tempo de reação para cada catalisador e com % massica de 2,5% (a), 5% (b) e 10% (c)	38
Figura 4.20 – Reutilização do K_2CO_3/Al_2O_3 na produção de biodiesel em microondas	40

Índice de Tabelas

Tabela 1.1 – Emissão de poluentes em motores diesel	2
Tabela 1.2 – Metas para a mistura biodiesel com diesel do petróleo a serem atingidas pelos estados membros da União Europeia	5
Tabela 1.3 – Produção média de óleos de cada matéria-prima por área de cultivo	5
Tabela 1.4 – Fontes de produção do Metanol e do Etanol	6
Tabela 1.5 – Vantagens e desvantagens dos principais álcoois	6
Tabela 1.6 – Definição do processo em função da acidez	8
Tabela 1.7 – Tabela comparativa de processos de fabricação do biodiesel	9
Tabela 1.8 – Sinais comuns a todos triglicerídeos	11
Tabela 1.9 – Microondas na produção de biodiesel com NaOH	13
Tabela 1.10 – Microondas na produção de biodiesel com KOH	13
Tabela 1.11 – Microondas na produção de biodiesel com H ₂ SO ₄	13
Tabela 1.12 – Catalisadores heterogêneos utilizados na produção de biodiesel por microondas	13
Tabela 1.13 – Catalise em microondas com grande volume	13
Tabela 1.14 – Factores de perda dieléctricos e de dissipação de algumas substâncias a 25° C e 3GHz	15
Tabela 4.1 – Determinação da potência e eficiência em cada experimento	24
Tabela 4.2 – Testes de comparação da diatomita com a sílica	27
Tabela 4.3 – Testes de com diatomita	27
Tabela 4.4 – Testes da influência do biodiesel com a sílica	27
Tabela 4.5 – Acidez de biodiesel filtrado e compostos ácidos na sílica	32
Tabela 4.6 – Testes de remoção de compostos ácidos na sílica	32
Tabela 4.7 – Formação de biodiesel nos catalisadores testados	34
Tabela 4.8 – Catalisadores heterogêneos testados na produção de biodiesel	34
Tabela 4.9 – Determinação da quantidade de sabão de diferentes suportes para CaO	39
Tabela 4.10 – Determinação da influência do suporte no catalisador K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	40
Tabela 4.11 – Determinação da redução da formação de sabões do K ₂ CO ₃ para o K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	40

Lista de abreviaturas

Dp	Profundidade de penetração das ondas electromagnéticas
m	massa (g)
M	molaridade (g/mol)
ma	massa de água
N	normalidade (mol/L)
P	Potência (w)
RMN	Ressonância Magnética Nuclear
RMN ¹ H	Ressonância Magnética Nuclear do isotopo de hidrogénio 1H
T	Temperatura (°C)
t	Tempo de reacção
V	Volume (ml)

Lista de letras gregas

ϵ'	Constante dieléctrica
ϵ''	Factor de perda dieléctrica
λ	Comprimento de onda (m)
tg δ	Capacidade das substâncias absorver calor de ondas electromagnéticas

1. Introdução

As energias renováveis estão hoje em voga devido à crescente preocupação do esgotamento das matérias energéticas não renováveis, tal como o petróleo, que hoje em dia atinge valores economicamente impensáveis no começo do século XX devido à sua futura escassez, pondo em causa a economia mundial e a dependência energética dos países sem petróleo, incentivando assim a procura de novas energias. [1] Para mais existe actualmente a preocupação ambiental, Protocolo de Quioto, cujo objectivo é diminuir o impacto da poluição provocada pelo homem, isto é, pretende levar a cabo a redução da poluição do homem, tendo-se para isso sido assinado e rectificado por diversos países, incluindo Portugal. [2] As fontes energéticas actualmente em estudo são fontes renováveis e que provocam a redução do impacto do homem na Natureza, sendo de destacar os biocombustíveis para os meios de transporte e as outras energias para a produção de energia eléctrica, como por exemplo a energia da biomassa, a energia eólica, a energia geotérmica, a energia hidráulica, a energia das ondas e a energia solar. [3]

Os biocombustíveis podem apresentar várias formas ou origens, isto é, os combustíveis renováveis para o uso nos transportes no presente e no futuro passam pela utilização de energia eléctrica, hidrogénio, biogás, bioetanol ou biodiesel, que tem como fonte de matéria-prima diversas fontes, tal como podemos ver no biodiesel, que pode depender da beterraba, cana-de-açúcar ou de restos de plantas para a produção de álcool que reage com óleos vegetais, óleos usados ou gorduras para a produção do mesmo. [4,5]

Actualmente está em voga o estudo do bioetanol e biodiesel para a substituição da gasolina e do diesel respectivamente, uma vez que para utilizar estes biocombustíveis não é necessário ocorrerem grandes alterações nos transportes rodoviários, para mais as pilhas energéticas dos outros biocombustíveis apresentam actualmente menor eficiência. Dos biocombustíveis actualmente em voga, foi escolhido o biodiesel, uma vez que parece ser uma boa fonte energética para os meios de transporte e porque o mesmo pode ser feito a partir de resíduos da acção do homem, isto é, óleos usados, gorduras e restos de celulose, que em contacto com a Natureza podem provocar grandes desequilíbrios ambientais, pondo em causa toda a biodiversidade. [6, 7, 8]

No presente, com a preocupação ambiental por processos limpos, rápidos e eficientes, bem como a procura de combustíveis limpos e renováveis, leva-nos a pesquisar a produção de biodiesel por microondas, uma vez que se pode obter velocidades superiores às velocidades dos métodos convencionais, bem como à utilização de catalisadores heterogéneos de modo a reduzir poluentes, bem como a utilização de óleo de fritura para a produção de biodiesel. [9]

1.1. Biodiesel

A definição do biodiesel apareceu pelas mãos de G. Chavanne, como mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, ou seja, ésteres alquílicos de cadeia longa de ácidos gordos formados a partir da transesterificação ou esterificação de óleos vegetais ou gorduras de animais com metanol ou etanol, [10], a partir de vários processos químicos ou biológicos, tendo aparecido para resolver os problemas da elevada viscosidade e aumentar a eficácia da combustão dos óleos que deixavam depósitos de carbono nos motores. [11]

O biodiesel é considerado como um elemento não tóxico, de base renovável, que não forma depósitos nos motores, sendo menos poluente com e sem misturar com diesel de base de petróleo, tabela 1.1, e mais lubrificante que o diesel normal, [12], apresentando características gerais similares ao diesel convencional. [13]

Tabela 1.1- Emissão de poluentes em motores diesel [12]

Poluente	Biodiesel puro (B100)	Mistura com 20% de biodiesel (B20)
Hidrocarbonetos	-52,4	-19,0
Monóxido de Carbono	-47,6	-26,1
Óxidos de Nitrogénio	-10,0	-3,7
Dióxido de Carbono	0,9	0,7
Partículas	9,9	-2,8

Apesar de apresentar grande redução nos principais poluentes, hidrocarbonetos, monóxidos de carbono e óxidos de nitrogénio e apresentar um pequeno aumento nas partículas emitidas, bem como no dióxido de carbono, apresenta um grande passivo ambiental no caso da glicerina devido à falta de escoamento de todo o seu estoque, no entanto esse passivo deixará de existir futuramente, uma vez que existem diversos estudos para a transformar em substância úteis para a sociedade, isto é, actualmente estuda-se a possibilidade de transformar a glicerina em vários produtos químicos de elevado custo, tal como polímeros, combustíveis, solvente, anticongelante, detergente, fibras têxteis, ou ainda medicamentos, figura 1.1, que iram baixar o custo da produção do biodiesel, tornando ainda mais competitivo em relação ao petróleo. [14]

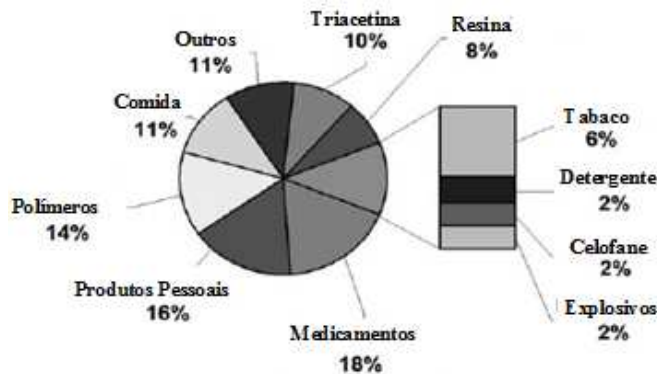


Figura 1.1 - O futuro mercado da glicerina. [14]

Nestes produtos podemos encontrar o etanol, o hidrogénio, o propileno glicol ou o 1,3-propanodiol que é obtido através da oxidação, fermentação, hidrólise, e outros que podemos ver na figura 1.2. [14]

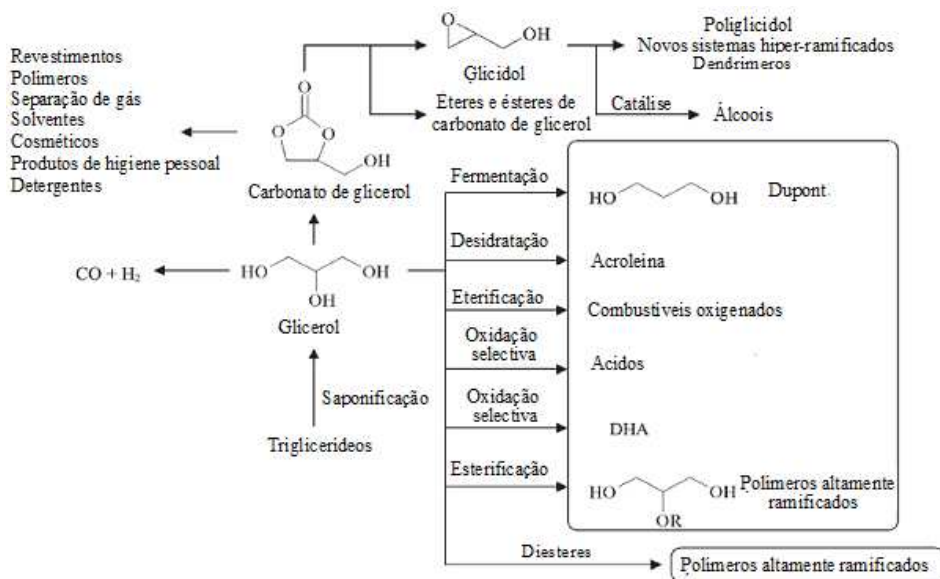


Figura 1.2 - O glicerol como plataforma para a química funcional. [14]

1.1.1. Biodiesel ao longo da história

O biodiesel tem poucos séculos de existência, tendo aparecido primeiramente como óleo vegetal pelas mãos de Rudolph Diesel, figura 1.3, na Feira Mundial de Paris, Exposição Universal, na qual testou um motor protótipo de combustão interna com óleo de amendoim, [15], figura 1.4, o que veria a ser concorrente com o petróleo que havia em grandes quantidades e a baixo preço, levando assim ao abandono do óleo vegetal como combustível. [10]



Figura 1.3 - Rudolph Christian Karl Diesel. [16]

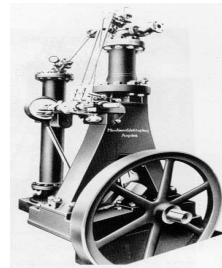


Figura 1.4 - Motor a diesel. [16]

No entanto os óleos vegetais voltaram a ser importantes aquando do fornecimento precário do petróleo gerado por conflitos armados na década de 1930 e durante a II Guerra Mundial, sendo de igual modo importante destacar a tentativa de alguns países europeus de desenvolverem alternativas energéticas para as suas colónias, por consequência realizaram-se a vários estudos do óleo vegetal como combustível, exemplo disso foi a França que na década de 1930 investigou o óleo de amendoim, tendo havido nessa altura a utilização de combustíveis de óleos vegetais nos transportes na África do Sul antes da II Grande Guerra e nos Autocarros que faziam a rota de Bruxelas para Louvain e vice-versa em 1941 e 1942, sendo que no caso dos autocarros de utilizou combustível obtido a partir do óleo de Palma. [11]

Posteriormente tudo isso foi abandonado após a normalização dos estoques petrolíferos, no entanto essas investigações levaram a processos de transformação de triglicerídeos e ácidos gordos em combustíveis líquidos, figura 1.5, tal como o craqueamento de óleos ou gorduras (I), craqueamento de ácidos gordos (II), transesterificação de óleos ou gorduras (III) e a esterificação de ácidos gordos (IV). Estes estudos visaram obter um combustível com as mesmas propriedades físico-químicas de combustíveis líquidos usados em motores a combustão, diesel e otto, tendo para isso sido estudada a viscosidade e a densidade de modo a substituir ou a misturar combustíveis de origem vegetal com combustíveis de origem fóssil sem a necessidade da alteração dos motores. [10]

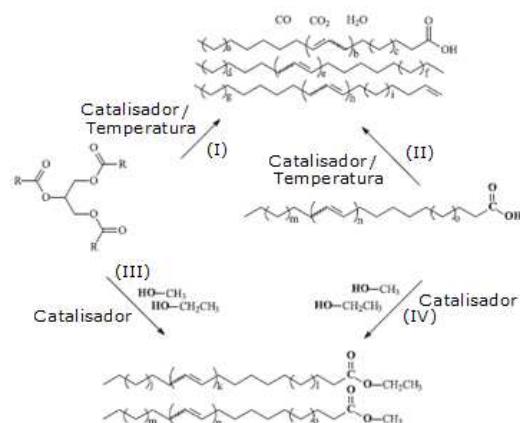


Figura 1.5 - Reações de produção de combustíveis líquidos a partir de ácidos gordos e triglicerídeos. [10]

Nessa mesma altura em 1937 a partir de investigações levadas a cabo pelo belga G. Chavanne aparece o biodiesel, que conhecemos actualmente como mistura de ésteres metílicos ou etílicos de ácidos gordos, podendo ser obtidos a partir da transesterificação de triglicerídeos ou da esterificação de ácidos gordos com metanol ou etanol, [10], e que seria um processo proposto para resolver os problemas de elevada viscosidade e aumentar a eficácia da combustão dos óleos que deixavam depósitos de carbono nos motores. [11] Tendo G. Chavanne sido o autor da primeira patente, ou seja, da transesterificação em catálise básica de vegetais em uma mistura de ésteres, metílicos ou etílicos de ácidos gordos, [10], pois o processo de transesterificação de óleo vegetais já tinha sido estudado E. Duffy e J. Patrick em 1853. [6] A partir dos estudos de Chavanne o Instituto Francês do Petróleo realizou em 1940 diversos testes para a produção de biodiesel a partir de dendê e etanol, que posteriormente testaram em caminhões. Posteriormente pesquisadores americanos desenvolveram a catálise ácida para evitar a formação de sabões e viabilizar a transformação de óleos brutos, com índices de acidez elevados, directamente em biodiesel. [10]

O biodiesel tornou-se novamente importante nas décadas de 1970 a 1990 durante as crises petrolíferas internacionais, primeiro com a descoberta na década de 1970 de que o petróleo não era eterno e também devido às guerras existentes nesses anos que levaram ao corte da produção de petróleo e conseqüentemente à ruptura dos estoques, resultando assim um aumento do preço do petróleo e levantando também a preocupação do esgotamento dos recursos não renováveis do mundo, despertando assim as economias dependentes da importação do petróleo para outras fontes de energia como o biodiesel. [17]

1.1.2. Produção mundial do biodiesel

O biodiesel é um combustível de crescimento mundial, sendo elemento muito importante para acabar a dependência de vários países em relação ao petróleo, de crescimento económico e de abaixamento da produção de poluentes atmosféricos de modo a ir de acordo com as metas do Protocolo de Quioto. Os principais responsáveis pela produção do biodiesel são o Brasil, Estados Unidos da América e União Europeia, contudo a sua produção baseia-se em materiais diferentes, isto é, enquanto a União Europeia depende principalmente da canola (colza), os Estados Unidos da América dependem da soja e da colza, enquanto o Brasil pela sua vasta área depende de vários óleos, figura 1.6, isto é, depende da soja, algodão, girassol e outros [18, 19]



Figura 1.6 - Matérias-primas utilizadas no Brasil. [19]

A nível europeu, podemos dizer que o biodiesel é produzido à escala industrial desde 1992, tendo atingido 1720 milhões de litros em 2003, sendo os principais fabricantes a Alemanha, a França e a Itália. [12] Em 2006 a União Europeia contava com 120 indústrias espalhadas por 24 países e com uma produção de 5630 milhões de litros, passando já em 2007 para 11700 milhões de litros e com 183 indústrias. [18]

Nos Estados Unidos da América a produção em 2007 foi de 1,5 bilhões de litros, enquanto em 2006 foi de 950 milhões de litros, com base nas novas leis americanas a produção de biodiesel tendera a aumentar. [20]

O Brasil desde 1960 está interessado no desenvolvimento e produção de biodiesel, de modo a atingir a sua segurança nacional, bem como a sua independência energética, tendo para isso criado o PROÁLCOOL nos anos 70 e 80 e o Plano PRO-ÓLEO para ter um constante fornecimento de energias. A Produção no Brasil atingiu em 2005 a quantidade de 0,736 milhões de litros, em 2006 o valor de 69 milhões de litros e em 2007 os 400 milhões de litros. [21]

Futuramente estes números tenderão a aumentar, tal como aconteceu no passado, figura 1.7, sendo beneficiados pelas diferentes leis ambientais e energéticas espalhadas pelo mundo, como é o caso do B5 na Europa e no Brasil, como podemos verificar a nível europeu através da tabela 1.2. [12]

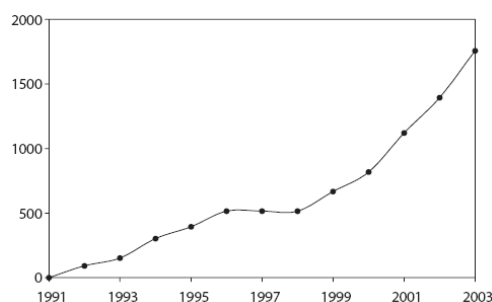


Figura 1.7 - Capacidade produtiva a nível mundial entre 1991 a 2003. [12]

Tabela 1.2 - Metas para a mistura biodiesel com diesel do petróleo a serem atingidas pelos estados membros da União Europeia. [12]

Ano	2005	2006	2007	2008	2009	2010
% Mistura	2	2,75	3,5	4,25	5	5,75

1.1.3. Matérias-primas

As matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel podem ser divididas em dois grandes grupos, isto é, o grupo dos álcoois de cadeia curta e o grupo dos óleos e gorduras, contudo o tipo de matéria-prima deve atender ao seu custo de obtenção e o custo da sua transformação em biodiesel.

As matérias-primas para serem utilizadas na produção do biodiesel, devem ser constituídas por grande teor de óleo ou de álcool de modo a ter maior quantidade de óleo por área de cultivo, tabela 1.3, ter pequeno período de germinação, poder ser cultivada todo o ano e apresentar baixo preço de aquisição de modo a obter-se maior lucro com a venda do biodiesel. [22]

Tabela 1.3 - Produção média de óleos de cada matéria-prima por área de cultivo. [22]

Óleo	Algodão	Amendoim	Babaçu	Canola	Girassol	Macaúba
m³/ha	0,25 a 0,5	0,8 a 1,2	1,5 a 2	0,65 a 1	0,8 a 1	3,5 a 4
Óleo	Mamona	Palma	Pequi	Pinhão-manso		Soja
m³/ha	0,4 a 1	5,5 a 8	2,6 a 3,2	3 a 3,6		0,4 a 0,65

1.1.3.1. Álcool

Os álcoois podem ser o metanol, o etanol, o propanol e o butanol, sendo o metanol e o etanol os principais álcoois deste grupo, embora tenham diferentes origens, tabela 1.4, apresentando o etanol a principal vantagem de ser de origem renovável, estando de acordo com o Protocolo de Quioto, no entanto apresenta problemas na separação da água, o que torna menos viável em óleo ou gorduras com água, tabela 1.5. [6]

Tabela 1.4 - Fontes de produção do Metanol e do Etanol. [6]

Álcool	Metanol	Etanol
Fonte	Gás Natural; Petróleo; Produto gasoso da gasificação da biomassa; Destilado da pirólise do carvão; Sintetizado a partir da biomassa e do carvão;	Fermentação de açúcares; Hidratação de alcanos; Conversão enzimática de gás sintético; Sintetizado a partir do petróleo e do carvão; Conversão biológica da biomassa celulósica;

Tabela 1.5 - Vantagens e desvantagens dos principais álcoois. [23]

Álcool	Vantagens	Desvantagens
Metanol	O metanol é mais barato, mais activo e utiliza menos álcool que a reacção com etanol, apresentando uma reacção duas vezes mais rápida que o etanol em condições idênticas e consequentemente apresenta menores custos energéticos; Os equipamentos apresentam ¼ do volume utilizado na reacção etílica;	A sua principal fonte é não renovável; É mais tóxico e mais volátil que o etanol, e consequentemente apresenta maiores riscos de toxicidade e de incêndio;
Etanol	Produz biodiesel com um maior índice de cetano e maior lubricidade; A sua principal fonte é renovável, o que torna 100% renovável; Gera renda agrícola e mais-valias económicas; É menos tóxico e menos volátil que o metanol, apresenta menor risco de incêndio;	Os seus ésteres apresentam maior afinidade com a glicerina e também possui azeotropia quando misturado com água, o que dificulta o processo de separação, requerendo desidratação, consequentemente apresenta maiores gastos energéticos e de investimento em equipamento;

1.1.3.2. Óleos e gorduras

Os óleos e gorduras podem ter diversas origens, sendo constante em todos eles a apresentação de ácidos gordos na sua constituição, no entanto estão divididos em dois grupos, uma vez que os óleos são líquidos a temperaturas inferiores a 20°C e as gorduras apresentam-se no estado sólido, pois os óleos são ricos em ácidos insaturados e as gorduras ricas em ácidos saturados. [7]

Os óleos vegetais para a produção de biodiesel podem ser refinados ou usados, no entanto o seu pré-tratamento é diferenciado, uma vez que os óleos usados são ricos em impurezas e compostos que formam sabão, quando utilizados na catálise básica. Os óleos vegetais refinados utilizados para a fabricação do biodiesel podem ser obtidos a partir de frutos, sementes e de outras partes vegetais de plantas ricas em óleos, das quais se pode destacar os óleos do algodão, do amendoim, da canola, do girassol, da soja, da mamona e do milho, bem como futuramente o óleo das algas, uma vez que esse óleo apresenta características semelhantes aos óleos utilizados actualmente na produção de biodiesel. [7,24]



Figura 1.8 – Soja



Figura 1.9 – Girassol



Figura 1.10 – Amendoim



Figura 1.11 – algas

Os óleos vegetais usados ou residuais, são óleos que tiveram como origem os respectivos óleos vegetais, no entanto ao serem utilizados em frituras se degradaram com o calor, água de alimentos e do oxigênio da atmosfera, formando assim novos compostos, compostos estes que dão má qualidade ao óleo, maus sabores ao alimento, provocam a libertação de maus odores e são prejudiciais à nutrição humana, devendo serem descartados quando os compostos polares forem iguais ou superiores a 25% do óleo, bem como a percentagem do ácido gordo ultrapassar 1 a 2,5% do mesmo. [8]

Os óleos usados devem ser descartados e recolhidos em sistemas municipais para tratamento ou produção de biodiesel em vez de serem incinerados ou serem lançados em sistemas aquáticos ou de esgotos, uma vez que um litro de óleo pode contaminar cerca de um milhão de litros de água, [25], bem como o óleo ao ser lançado no meio ambiente forma barreiras à troca de oxigênio entre o ar e a água na superfície de lagos e rios, bem como os compostos degradáveis do óleo consomem o oxigênio da água, levando assim à formação de pântanos, figura 1.12, para além disso prejudicam os campos de cultivo e a Natureza, uma vez que tornam os solos impermeáveis, o que contribui para enchentes em tempo de chuva, bem como a morte da fauna e da flora de zonas contaminadas. [8]



Figura 1.12- Efeitos da contaminação no meio ambiente. [26]

Os óleos usados para além de causarem prejuízos na Natureza e contribuírem para enchentes nas cidades, provocam ainda prejuízos nas canalizações, pois quando lançados nos esgotos tendem a aderir às paredes das condutas de esgoto, formando assim depósitos de gordura, e conseqüentemente levam ao entupimento e ruptura dos canos, figura 1.13, para além disso encarecem os processos de tratamento de esgotos nas estações de tratamento de esgotos, levando assim ao investimento em processos de extracção de óleos e gorduras nas entradas dos esgotos nas estações de tratamento, figura 1.14. [8]



Figura 1.13 - Resultados da deposição de óleos nas condutas de esgotos. [26]



Figura 1.14 - Comparação de esgotos sem e com óleos [26]

O tratamento dos óleos residuais para a produção de biodiesel consiste em decantações e neutralizações na qual se pretende no primeiro caso o abaixamento da quantidade de impurezas e no segundo o abaixamento da acidez, uma vez que a maioria dos processos actualmente utilizados nas indústrias baseiam-se na catálise homogénea básica. Contudo existem ainda outros problemas técnicos actualmente em estudo como a heterogeneidade da matéria-prima, com respeito ao grau de acidez, teor de humidade e seus contaminantes. Os óleos residuais apresentam assim muitos problemas no seu tratamento, contudo eles apresentam a vantagem de não competir com os óleos vegetais utilizados na alimentação humana e um menor custo de aquisição, o que por si só é uma vantagem para a sua utilização na produção de biodiesel, uma vez que aumenta os lucros na produção do biodiesel. [8, 27]

A nível das gorduras, pode-se dizer as mesmas podem vir de matadouros ou indústrias de pescado, podendo ser obtidas a partir das peles e ossos de aves, suínos, bovinos, ovinos, bem como de peixes, apresentando actualmente problemas devido à sua constituição química, bem como ao meio ambiente, no entanto quando esses problemas forem ultrapassados as gorduras serão uma boa matéria-prima para a produção de biodiesel, por serem baratas, consequentemente iram abastecer os próprios transportes das indústrias de confecção de carne e peixe. [7]

1.1.4. Processos de fabrico do biodiesel

O biodiesel terá futuramente várias formas de produção, havendo actualmente só algumas viáveis, apesar de apresentarem alguns problemas ambientais e processuais durante a produção do biodiesel, isto é, actualmente a catálise homogénea básica e a catálise homogénea ácida são as mais viáveis, sendo o seu uso determinado com base na acidez da matéria-prima, tal como é apresentado na tabela 1.6. [28]

Tabela 1.6 - Definição do processo em função da acidez. [28]

Acidez (%)	Processo	Catalisador
<1%	Transesterificação directa	Básico
1 % - 5 %	Neutralização da acides e transesterificação	Básico
6% - 20%	Esterificação / Transesterificação	Ácido / Básico
> 20%	Transesterificação e esterificação simultâneas	Ácido

Futuramente teremos a catálise heterogénea básica e ácida como viáveis, para além de outras que não recorrerem a catalisadores, como é o caso da catálise enzimática, fluido supercrítico, pirólise e troca iónica de resinas, tabela 1.7.

Tabela 1.7 - Tabela comparativa de processos de fabricação do biodiesel

Processos	Vantagens	Desvantagens
Catálise homogénea ácida	Apresenta rendimentos próximos de 100%, pode utilizado à pressão atmosférica e temperaturas entre 55-80°C, não forma sabões e pode ser utilizado com óleos residuais, óleos de elevada acidez. [16, 22]	Reacção 6 vezes mais lenta que a homogénea básica, apresenta dificuldades na separação da glicerina, corrói equipamentos e requer neutralização. [16, 22]
Catálise homogénea Básica	Processo barato, com altos rendimentos e não corrosivo, tendo uma reacção 4000 vezes superior à homogénea ácida, sendo ideal para óleos virgens, podendo efectuar-se a 1:1 a 1:6 de óleo/álcool. [22, 29, 30]	Na reacção pode ocorrer a formação de água e sabão, não sendo indicada para óleos ácidos e apresenta dificuldade na separação da glicerina quando a reacção rápida. [29, 30]
Catálise heterogénea	Catalisador sólido, de fácil separação, regenerável, reutilizável e não reactivo. Não forma sabões e não corrói os equipamentos. Podem ser obtidos por impregnação ou precipitação, baseando-se o primeiro na calcinação de um catalisador num suporte e a segunda da junção de dois catalisadores. [30, 31]	Produz efluentes na sua regeneração. [30]
Catálise enzimática	Catalisador biológico, enzimas, não poluente, de fácil separação, produz materiais de elevada pureza e na qual se pode utilizar etanol. Necessita de temperaturas entre 30 e 40°C. [22]	Operações instáveis, demoradas e com elevado custo económico, requerendo purificação e imobilização das enzimas nos reactores biológicos. [22]
Catálise com argilominerais	Materiais baratos e de fácil filtração, não requer neutralização e não forma sabões, produzindo Glicerina com maior pureza. [22]	A sua regeneração requer muita energia e solventes. [22]
Craqueamento térmico	Não requer álcool e catalisadores. [22]	Reacção em elevadas temperaturas e com rendimentos de 60%. Produz substâncias químicas não desejadas e que podem corroer o equipamento. [22]
Fluído supercrítico	Reacção sem catalisador, consequentemente sem filtração e neutralização, rápida e com rendimentos perto dos 100%. [22]	Requer pressões e temperaturas elevadas, bem como uma grande quantidade de álcool. [22]

1.1.5. Método Instrumental de análise do Biodiesel

Na literatura podem-se encontrar vários métodos quantitativos e qualitativos para a qualificação do biodiesel, sendo utilizados para a determinação dos óleos em biodiesel métodos cromatográficos, por exemplo HPLC (Cromatografia Líquida de Alta Performance), CG (Cromatografia Gasosa) e espectrométricos, como RMN (Ressonância Magnética Nuclear), figura 1.15, entre outros. Neste trabalho foi utilizado espectrometria de RMN ^1H , uma vez que apresenta a vantagem de ser rápido, simples, confiável, que dispensa padrões de referência e curvas de calibração, bem como necessita pouca amostra. [33]



Figura 1.15 - Aparelho de RMN composto por: aparelho de ressonância (a) e um computador (b). [34]

A ressonância magnética nuclear (RMN) é uma técnica de espectrometria de absorção, na qual a amostra sofre a acção de um campo magnético, sofrendo radiação electromagnética na região de radiofrequências. Nesta técnica a absorção é em função do tipo dos núcleos da molécula, obtendo-se o seu registo espectral na forma gráfica das frequências dos picos de absorção e suas intensidades. [28]

O espectro do RMN é obtido pelos níveis da energia nuclear resultantes da acção do campo magnético externo com os electrões, que circulam os núcleos atómicos das moléculas, bem como da acção dos átomos entre si que provocam modificações no campo externo. Os núcleos moleculares apresentam diferentes campos externos e consequentemente níveis de energia ligeiramente modificados ou deslocados, conforme os ambientes químicos presentes. Essas modificações ou deslocamentos são lidas por RMN, sob a forma de frequências e consequentemente relacionadas pelas transformadas de Fourier as repostas repostas dos núcleos perturbados a partir do equilíbrio de pulsos de radiofrequência curtos e intensos.

Em condições idênticas e em átomos idênticos ocorrem respostas iguais, as mesmas frequências, cuja intensidade do sinal é directamente relacionada com o seu número de núcleos. A posição no sinal de ressonância no espectro, chamado deslocamento químico, a intensidade e a multiplicidade das linhas de ressonância contém informação sobre cada tipo de núcleo presente na amostra [28]

De modo a haver validação nos resultados do RMN, as amostras devem ser lidas sem interferências no espectro sob a forma de distorções ou distorções na intensidade do sinal, sendo que as intensidades dos sinais são directamente proporcionais aos núcleos, contudo a constante de proporcionalidade é a mesma para todas as ressonâncias. Após a leitura efectuada pelo RMN, efectua-se a interpretação dos resultados, na qual são identificadas as substâncias presentes na amostra. [28]

O RMN é uma boa ferramenta para calcular a conversão dos óleos em biodiesel, apresentando bons resultados no biodiesel metílico, no entanto isso não acontece com o biodiesel etílico, uma vez que ocorre sobreposição de sinal do óleo com o sinal do biodiesel etílico, figura 1.16. [28]

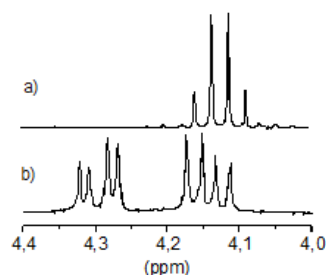


Figura 1.16 – Espectro RMN-¹H na região de 4,0 a 4,4 ppm do éster etílico (a) e do triglicerídeo (b). [28]

⇒ **Identificação do sinal do biodiesel metílico e dos triglicerídeos**

Geralmente os espectros RMN-¹H de triglicerídeos, saturados e insaturados, apresentam sinais referentes aos hidrogénios presentes na tabela 1.8 e figura 117.

Tabela 1.8 – Sinais comuns a todos triglicerídeos [28]

Sinal δ (ppm)	Hidrogénio	Composto	Triglicerídeo
5,15	CH OCOR	Glicerol (β -triglicerídeo)	
4,19	CH 2OCOR	Glicerol (α -triglicerídeo)	
2,30	CH 2COOH	Cadeia alquila	
1,60	CH 2CH2COOH	Cadeia alquila	
1,20	(CH 2) _n	Cadeia alquila	

A reacção de transesterificação do biodiesel leva ao desaparecimento das moléculas de triglicerídeos, pela quebra das suas ligações, bem como ao aparecimento da glicerina e dos ésteres metílicos do triglicerídeo, ou do ácido gordo, consequentemente provocando uma mudança no espectro do RMN ¹H, isto é, ocorre o desaparecimento dos sinais referentes aos hidrogénios glicerídicos e aparecimento do sinal do éster metílico, que ocorre em torno dos 3.60 ppm, figura 1.18. [33]

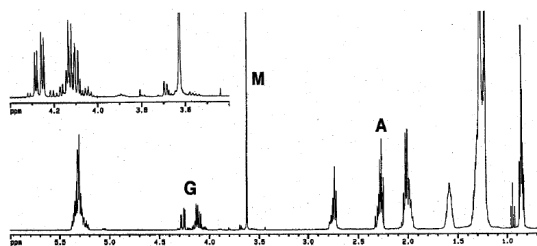


Figura 1.18 – Espectro RMN-¹H da conversão de óleo rico em triglicerídeos em biodiesel metílico. [33]

O rendimento da transesterificação de óleos ricos em triglicerídeos em ésteres metílico é dada pela integração dos hidrogénios glicerídicos (*G*), que aparecem entre 4,08 e 4,40 ppm, e dos hidrogénios metílicos (*M*), que aparecem em torno de 3,60 ppm, destacados na figura, sendo que o valor da integração dos hidrogénios metílicos é a percentagem de conversão dos óleos em biodiesel. [28]

1.2. Microondas

As microondas apareceram na forma teórica pelas mãos de Maxwell em 1873, na publicação “Tratado sobre Electricidade e Magnetismo”, no entanto foi Hertz que em 1887 as constatou na prática. As microondas ou ondas electromagnéticas podem ser definidas como ondas não ionizantes e que apresentam fenómenos de propagação, sem que haja a necessidade de suporte material, nas quais estão associados campos eléctricos e campos magnéticos com variação temporal e espacial, figura 1.19, bem como apresentam propriedades como reflexão, refacção, difracção e polarização, as mesmas propriedades que outras frequências ópticas. [35, 9, 36]

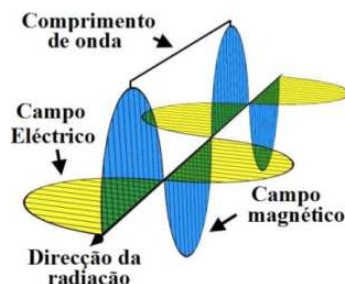


Figura 1.19 - Onda electromagnética. [37]

As microondas apresentam uma banda de frequências entre os 300MHz e os 300GHz, no entanto como podem ser utilizadas como fontes de aquecimento, de detecção, de telecomunicações e para outras situações criam interferências na sua utilização, pela qual se convencionou que as ondas devem ser divididas conforme o seu uso, ou seja, as ondas formas são divididas em 433.9, 915, 2.450 e 5.800 MHz conforme são de domínio científico, industrial e médico, sendo a frequência de 2.450 MHz a mais utilizada, pois é utilizada nos fornos domésticos de microondas difundida. [35, 9, 38]

1.2.1. Microondas na produção de biodiesel

O uso da energia de microondas na Química teve início em 1969 com um processo de polimerização, actualmente as microondas são utilizadas na secagem de sais e reagentes sólidos, sínteses inorgânicas e orgânicas, reacções de substituição nucleofílica, esterificações, hidrólises, oxidações, rearranjos, síntese de fármacos, sulfonações, racemizações e ciclizações, etc., apresentando diversas potencialidades e vantagens quando comparada com os métodos convencionais, uma vez que é possível atingir-se velocidades de reacção em microondas até 1240 vezes superior às velocidades obtidas por métodos convencionais. As microondas foram testadas em sistemas fechados, semi-fechados e abertos. [35, 39, 9]

Actualmente as ondas electromagnéticas têm vindo a ser estudadas para a produção do biodiesel, pois permitem obter tempos reaccionais inferiores aos convencionais, para além de reduzir a quantidade de compostos prejudiciais na reacção e a quantidade de efluentes na natureza pela purificação do biodiesel, bem como atingir elevadas conversões e menores gastos energéticos. [39, 9]

As microondas já foram testadas no processo de produção de biodiesel com catalisadores heterogéneos e homogéneos, ácidos e básicos, na qual se obtiveram produtos com elevada pureza e conversão, bem como menores tempos de reacção a temperaturas entre 50 a 100°C, exemplo disso foi o teste levado a cabo por Leung e Guo , [40], que obtiveram com óleo da fritura a conversão de 87,5 em 15 a 70°C com NaOH, enquanto Saifuddin e Chua , [41], obtiveram conversões superiores a 90 em 3 Minutos a 60°C e com etanol, normalmente menos reactivo que o metanol.

Na catálise homogênea induzida por microondas, encontramos muitas vezes NaOH, KOH e H₂SO₄, tabela 1.9, 1.10 e 1.11 respectivamente, no entanto são poucos os trabalhos com catalisadores heterogêneos na produção de biodiesel por microondas, tabela 1.11.

Tabela 1.9 - Microondas na produção de biodiesel com NaOH

Autor	Ano	Óleo	Conversão	Reacção
J. Hernando et all [42]	2006	Soja	97%	1minuto a 60°C, 2,3g:1.27ml de metanol e 0,03g de NaOH

Tabela 1.10 - Microondas na produção de biodiesel com KOH

Autor	Ano	Óleo	Conversão	Reacção
Nicholas E. L. et all [43]	2006	Trioleína	98%	1 Minuto a 50°C e 1:6 de metanol e 5% de KOH
Nezihe Azcan et all [44]	2007	Canola	93,7%	5 Minuto a 50°C, metanol e 1% de KOH

Tabela 1.11 - Microondas na produção de biodiesel com H₂SO₄

Autor	Ano	Óleo	Conversão	Reacção
Dall'Oglio, Evandro et all [45]	2006	Gordura animal	>95%	1:9 de metanol e 15minutos

Tabela 1.12 - Catalisadores heterogêneos utilizados na produção de biodiesel por microondas

Autor	Ano	Óleo	Conversão	Reacção
Portnoff, M. A. et all [46]	2006	Mamona	70%	10 Minutos e 1:6 de metanol
Portnoff, M. A. et all [46]	2006	Mamona	100%	10minutos a 120°C, 1:19 de metanol e 1,5% de Silicato de sódio
Mazzocchia, C. et all [46]	2004	Canola	98%	15 Minutos, 1:9 de metanol e 0,5% de Ba(OH) ₂
Portnoff, M. A. et all [46]	2006	Soja	81%	20minutos a 100°C, 1:6 de metanol 2% Ca(OH)

Os anteriores processos dizem respeito a reacções em micro escala, figura 1.20, no entanto já foram realizados experimento em média escala, ou seja, em unidades de 5L e 100L em sistema batch ou fluxo contínuo de até 7,2L/min, na qual se obtiveram valores idênticos aos de micro escala, tabela 1.13.



Figura 1.20 - Reactor Microondas Monomodo. [45]

Tabela 1.13 – Catalise em microondas com grande volume

Autor	Ano	Óleo/gordura	Conversão	Reacção
T. Michael Barnard et all [46]	2006	Soja	98.9%	7.2L/min, reactor de 4L, 1:6 metanol, 1% de KOH
Dall'Oglio, Evandro et all [45]	2006	Gordura animal	>95%	1:9 de metanol e 15minutos e em reactor de 5 e 100L
V. Lertsathapornsuk et all [47]	2007	Óleo usado	97%	30 segundos de residência , 1:12 de etanol e 3% NaOH

1.2.2. Aplicação das microondas

O processo de aplicação das microondas na produção de biodiesel está dividido em três partes, sendo que a primeira é o mecanismo de geração de ondas, a segunda o mecanismo de transporte de ondas entre o mecanismo de geração e o reactor, e finalmente a terceira parte é o reactor, que é a parte mais importante, uma vez que é nele que ocorrem as reacções.

O mecanismo de geração de ondas é constituído por um gerador de hiperfrequências chamado magnetrão, na qual a energia eléctrica é transformada em energia electromagnética, ou seja, transforma em microondas, figura 1.21, na qual ocorre emissão de electrões no cátodo, fio de níquel, dentro de um tubo de vácuo, sendo posteriormente transferidos para o ânodo, cilindro não magnético de cobre, provocando assim campos eléctricos e magnéticos das ondas electromagnéticas. [48]

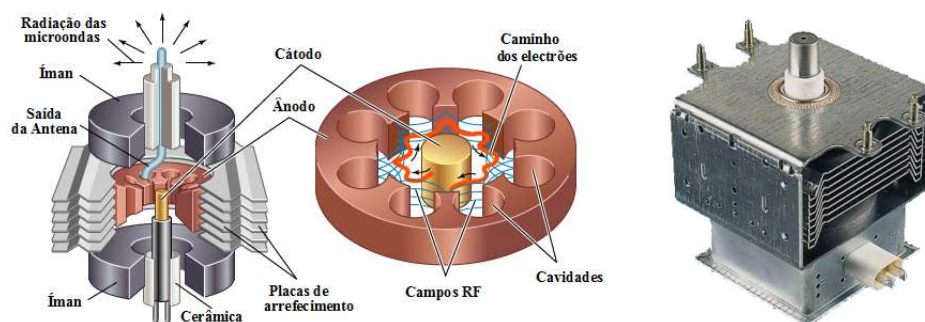


Figura 1.21 - O magnetrão [49, 50]

O mecanismo de transporte de ondas, chamado de guia de onda, figura 1.22, tem como função a transferência das ondas electromagnéticas do magnetrão para o reactor, bem como a função de proteger o magnetrão das ondas reflectidas, sendo por isso importante o seu dimensionamento para cada situação, de modo a atingir o máximo de energia no reactor sem prejudicar o magnetrão. Normalmente o guia de onda tem como dimensões 43,18mm de altura, 86,36mm de largura e 172,7mm de comprimento para 2,45GHz. [35, 9]

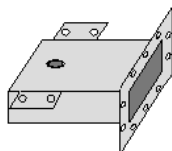


Figura 1.22 – Guia de Onda

A última parte é a parte do reactor, área a onde ocorrem as reacções, sendo muito importante que as microondas cheguem a ele e sejam em seguida projectadas nos compostos químicos a serem irradiados, sem ocorrer perdas energéticas para as paredes do reactor e da guia de onda, obtendo-se assim o rendimento máximo de cada onda electromagnética, sendo necessário para isso que o reactor seja projectado com base no tipo de radiação, comprimento de onda, o tipo de material utilizado na sua construção e nas substâncias químicas a serem colocadas no seu interior. [9]

1.2.3. Propriedades das microondas na Química

As microondas na química podem ser utilizadas para efeitos de aquecimento ou indução de reacções na presença de catalisadores, estando a sua contribuição limitada a perdas de energia por condução iónica ou molecular, bem como da passagem e absorção do meio.

⇒ Aquecimento por microondas

O aquecimento convencional difere do aquecimento por microondas por não apresentar efeito dielétrico, uma vez que apresenta no seu aquecimento o efeito de condução ao longo de um material, a irradiação e a convecção, para além desta diferença é de destacar que no aquecimento convencional, o aquecimento ocorre primeiramente no recipiente e posteriormente do alimento com a passagem do calor do recipiente para a matéria a aquecer, enquanto nos microondas o aquecimento ocorre directamente no material a aquecer e do dentro para a fora, tornando conseqüentemente o aquecimento mais rápido, sendo o seu principal responsável o efeito dielétrico. [51]

O aquecimento a partir dos microondas é efectuado principalmente a partir de dois mecanismos, sendo o primeiro deles a rotação dipolar, na qual se relaciona o alinhamento molecular nas moléculas, que apresentam dipolos permanentes ou induzidos, com o campo eléctrico, sendo que quando o campo é removido, as moléculas voltam ao seu estado desordenado e a energia que foi absorvida para a sua orientação é dissipada na forma de calor, enquanto no segundo mecanismo ocorre a condução iónica, onde o calor é gerado através de perdas por fricção na sequência da migração de iões dissolvidos sob a acção do campo electromagnético. O aquecimento dipolar é dependente da frequência do campo eléctrico e do tempo necessário para que as moléculas organizadas voltem ao seu estado inicial. [9,51]

A eficiência da transformação da energia electromagnética em calor é dada pelo factor de perda dielétrica, ϵ'' , sendo que cada substância química apresenta uma constante dielétrica, ϵ' , estando esta dependente da sua polaridade molecular, tabela 1.14, conseqüentemente com estes dois termos obtemos o factor de dissipação, tangente $\delta = \epsilon''/\epsilon'$, indicando a capacidade de uma dada amostra converter radiação electromagnética em calor, isto é, quanto maior o seu valor, maior é o seu aquecimento por microondas. [9,52]

Tabela 1.14 – Constantes, factores de perda dielétricos e de dissipação de algumas substâncias a 25° C e 3GHz. [52]

Material	ϵ'	ϵ''	ϵ''/ϵ'
Metanol	32,6	21,483	6590
Etanol	24,3	22,866	9410
Água (25°C)	76,7	12,0419	1570
Gelo	3,2	0,00288	9
NaCl a 0,1M	75,5	18,12	2400
NaCl a 0,5M	67	41,875	6250
Propanol	3,7	2,479	6700
Etilenoglicol	12	12	10000
Heptano	1,9	0,00019	1
CCl ₄	2,2	0,00088	4

A partir da tabela 1.14, podemos constatar que: [52]

- ⇒ A mesma substância química cristalina e não cristalina, como é o caso da água, apresenta diferentes capacidades de calor, isto é, a cristalina apresenta a mais baixa capacidade de aquecimento em relação a não cristalina;
- ⇒ Soluções electrolíticas como o NaCl sofrem os dois mecanismos de aquecimento, estando estas dependentes da concentração;
- ⇒ Substâncias polares, como a água e álcoois, são rapidamente aquecidas, enquanto as apolares, Heptano e CCl₄, ou menos polares, hidrocarbonetos alifáticos ou aromáticos, absorvem pouco as microondas e conseqüentemente demoram mais tempo a aquecerem;

No caso de misturas, o aquecimento por microondas não ocorre de modo igual, uma vez que diferentes substâncias químicas tem diferentes capacidades de aquecimento, tal como podemos verificar na tabela 1.13, deste modo pode ocorrerem diferenças térmicas ao longo de todo o volume de mistura.

As microondas para além de serem responsáveis pela variação térmica de uma substância ao longo do seu volume, possibilitam o aumento da temperatura de ebulição, maior velocidade de reacção em algumas reacções, podendo ser utilizadas em reacções catalíticas sobre suportes sólidos com a ausência de solventes devido à sua selectividade, podendo ainda apresentar deste modo menor degradação térmica nos suportes com baixa adsorção e conseqüentemente diminuir a quantidade de poluentes gerados nas reacções, quando utilizadas em reacções que normalmente utilizem solventes, para além disso as microondas podem diminuir a energia livres de Gibbs, energia da activação de reacção, através da sua energia vibracional molecular ou do alinhamento molecular, que possibilita o aumento do número de colisões moleculares e a diminuição do tempo necessário para reagir. [29]

Resumindo, as ondas electromagnéticas apresentam como vantagens, a diminuição dos tempos de reacção, a facilidade de manipulação, trabalhar com altas concentrações, diminuição dos custos e possibilidade da não utilização de solventes. [53]

⇒ Reflexão e penetração das microondas

A reflexão das microondas, figura 1.23, tal como em todas as outras, depende da natureza química das substâncias, podendo ocorrer desde a absorção até a reflexão total da onda, ou seja, o material pode-se apresentar transparente, absorvente ou opaco conforme o tipo de onda. [9]

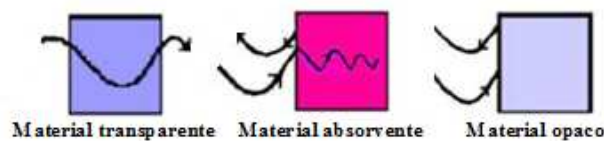


Figura 1.23 - Comportamento dos diferentes tipos de materiais diante das microondas. [9]

O tipo de comportamento óptico da absorção ou reflexão contribui para o processo de aquecimento, sendo que nos casos de penetração da onda existe aquecimento e quando ela é reflectida isso não acontece. A profundidade de penetração D_p da onda no material é calculada através da equação 1.1, para a qual contribuem as características dieléctricas e as permissividades do material, bem como o comprimento da onda λ no meio dieléctrico. [9]

$$D_p = \lambda(\epsilon'')^{1/2}/2\pi\epsilon'' \quad \text{Eq. 1.31}$$

Isso mostra que, para estudar as interações das ondas electromagnéticas com um objecto, é preciso observar a relação de suas dimensões geométricas com o comprimento de onda no meio. Assim, uma substância pouco sensível às microondas tem uma profundidade de penetração elevada, enquanto uma substância sensível, absorvente, a profundidade de penetração será pequena como ilustrado na figura 1.24. [9]

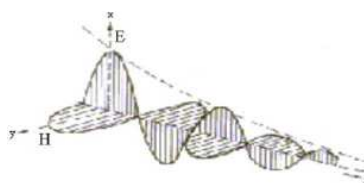


Figura 1.24 - Propagação de uma onda plana em um meio com perdas. [9]

2. Objectivo

A realização deste trabalho teve como principais objectivos o aproveitamento de óleos usados nas frituras para a obtenção de biodiesel através da catálise homogénea ácida em microondas, uma vez que os óleos usados são prejudiciais ao meio ambiente e a catálise ácida é barata e similar à catalise homogénea básica usada na maioria das empresas produtoras de biodiesel, e a purificação e clareamento do biodiesel produzido, de modo a remover compostos que prejudiquem os motores de diesel aquando da sua utilização, podendo destacar-se os ácidos gordos que não chegaram a ser convertidos em biodiesel, atingindo assim os níveis de acidez referidos em normas internacionais para a produção e venda de biodiesel. Outro dos objectivos foi testar catalisadores heterogéneos que ainda não tinham sido estudados no processo com indução de microondas, mas que anteriormente tinham sido testados na produção de biodiesel por meios convencionais.

3. Protocolo experimental

Este trabalho foi dividido em duas partes experimentais, uma de produção e purificação de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via homogênea ácida e outra envolvendo estudos com catalisadores heterogêneos sob irradiação de microondas na frequência de 2,45GHz, sendo que na primeira foi testado óleo usado colectado na cidade de Cuiabá ao abrigo do projecto de *DESENVOLVIMENTO DE NOVA TECNOLOGIA PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL EM MEIO ÁCIDO COM INDUÇÃO POR MICROONDAS* de Vaniomar Rodrigues sob orientação do Prof. Dr. Evandro Luiz Dall'Oglio na Universidade Federal de Mato Grosso, Instituto de Ciências Exactas da Terra, Laboratório de Pesquisa em Química de Produtos Naturais em Cuiabá-MT-Brasil.

3.1. Material e reagentes

⇒ Reagentes

Reagente	Marca	Lote
Ácido Sulfúrico (95-99%)	SPECTRUM	SG2069R
Açúcar		
Álcool Metílico 99,8%	FM	35787
Álcool Etilico 95%	SYNTH	102009
Azul de Bromofenol	NUCLEAR	06091264
Bicarbonato de Sódio P.A (99,5%)	DINÂMICA	20864
Carbonato de Potássio	CQ	C-3010
Carvão Activo P.A.	QUIMEX	QX 2600500
Clorofórmio Deuterado (CDCl ₃)	ISOTEC	CL 2541-1
Cloreto de Ferro	QEEL	S330304
Cloreto de Zinco		
Diatomita (pH 8,37)	DIATOM	
Éter Etilico 98%	SYNTH	79203
Fenoltaleína	NUCLEAR	05121575
Hidróxido de Potássio 85%	QUIMEX	30267
Iodeto de Potássio 99%	VETEC	0704750
Montmorillonite		
Óxido de Alumínio	VETEC	0602040
Óxido de Cálcio	SPECTRUM	QH1149
Óxido de Magnésio		
Óxido de Manganés		
Óxido de Titânio IV	VETEC	034255
Purolite (resina de troca iónica PD-206)		
Sílica (Filtervac P/N 17400)	FILTERVAC INTERNATIONAL INC	
Sulfato de Alumínio	REAGEN	890577
Sulfato de Cobre	CQ	
Sulfato de Zinco	MERCK	207108

⇒ Equipamentos

Agitador mecânico	Algodão
Balança analítica	Balança semi-analítica
Balões redondos de 50 e 250mL	Balões volumetricos de 500 e 1000ml
Banho do reactor	Barra magnética
Bastão de vidro	Buretas de 10ml
Cadinhos de porcelana	Capela
Cavidade Monomodo	Centrifugadora
Colunas de vidro	Cronometro
Condensador de bola	Condensador tipo Liebig
Erlenmeyeres de 125 e 250mL	Espátulas
Espectrófotómetro Varian Mercury 300MHZ	Estufa
Evaporador (Rota-vapor)	Fitas de pH
Funil de decantação de 50 e 250mL	Funil de vidro
Gobelés 10, 50, 100 e 3000mL	Micropipetas automáticas de 200 e 1000µL
Mufla	Pipetas de 5ml
Placa de aquecimento	Pompete
Provetas de 25, 50, 250 e 1000mL	Reactor de teflon
Suporte Universal	Termómetro
Tubos de centrifugação	Tubos de RMN

⇒ Preparação das soluções

As análises efectuadas a nível da determinação da acidez e da formação de sabão foram efectuadas com a utilização de soluções preparadas de 50% Etanol-50% Éter Etílico, NaOH e de HCl, sendo que a solução de 50% Etanol-50% Éter Etílico foi utilizada para diluir as amostras de biodiesel, uma vez que o éter etílico dilui óleo e biodiesel à temperatura ambiente e não dilui a fenolftaleína, acontecendo o inverso para o etanol, enquanto as soluções de NaOH e de HCl foram utilizadas para a determinação da acidez e da formação de sabão respectivamente.

⇒ 50% Etanol-50% Éter Etílico

Mediu-se 500mL de etanol e 500mL de éter etílico com o auxílio de provetas para dentro de um balão volumétrico a ser armazenado no frigorífico.

⇒ NaOH a 0,1M

Pesou-se 4g de NaOH num gobelé, diluiu-se em pouca água, depois passou-se para um balão de 1000mL e acertou-se o volume. A sua padronização foi feita através do biftalato de sódio, pela colocação de 0,5-0,6g de biftalato de sódio num Erlenmeyer de 200mL, na qual se adicionou 25mL de água de forma a dissolver o biftalato de sódio, adicionou-se seguidamente 3gotas de fenolftaleína e posteriormente titulou-se com NaOH até ao aparecimento de um tom rosa claro.

⇒ HCl a 0,1M

Mediu-se numa proveta 8,5ml de HCl comercial para um balão volumétrico de 1000ml e acrescentou-se água destilada. A padronização do HCl foi obtida foi conseguida pela titulação do HCl com o NaOH padronizado a 0,1M, na qual se mediu 10mL de HCl a ser padronizado para um Erlenmeyer, tendo-se adicionado 3 gotas de fenolftaleína e adicionado NaOH de uma bureta até a solução ficar incolor.

⇒ **Preparação dos catalisadores heterogéneos**

⇒ KI/Al₂O₃ e KOH/Al₂O₃

Pesou-se num gobelé 10g de base e diluiu-se em água suficiente para obter uma solução saturada, de seguida colocou-se num gobelé com 50g de Al₂O₃ e agitou-se de forma a homogeneizar. Posteriormente secou-se em estufa a 120°C por 12h e em seguida calcinou-se numa mufla a 500°C por 3 horas.

⇒ K₂CO₃/Al₂O₃

Pesou-se num gobelé 10g de K₂CO₃ e diluiu-se em água, de seguida colocou-se num gobelé com 50g de Al₂O₃ e agitou-se de forma a homogeneizar. Posteriormente colocou-se numa estufa a secar a 120°C por 12h e conseqüentemente calcinou-se numa mufla a 550°C por 2 horas.

⇒ H₂SO₄/TiO₂

Preparou-se uma solução de 0.5 mol/L de H₂SO₄ num balão volumétrico de 500ml, tendo-se colocado 1/3 de água antes de adicionar o ácido e depois acertou-se o volume da água, e colocou-se num gobelé em contacto com 50g de TiO₂ por 24h. Após essas 24h, filtrou-se a mistura e calcinou-se por 3h a 550°C numa mufla.

⇒ H₂SO₄/ Açúcar

Num gobelé colocou-se 10g de açúcar e cobriu-se com H₂SO₄ concentrado, tendo-se efectuado esta reacção dentro de uma capela, uma vez que há libertação de vapores. Após a reacção lavou-se a mistura com água, de modo a remover o excesso de H₂SO₄, ou seja, a água da lavagem apresentar um pH próximo dos 7 e finalmente secou-se a 150°C por 3h.

⇒ K₂CO₃/ZnSO₄ e KOH/ZnSO₄

Pesou-se num gobelé 10g de base e diluiu-se em água, de seguida colocou-se num gobelé com 50g de Al₂O₃ e agitou-se de forma a homogeneizar. Posteriormente colocou-se num cadinho numa estufa a secar a 120°C por 24h e conseqüentemente calcinou-se numa mufla a 550°C por 5 horas.

⇒ CaO/MnO₂

Preparou-se pela mistura de 7,84g de CaO e 12,16g MgO₂ com água, na qual foi calcinado a 1050°C por 2h na mufla.

⇒ CaO/TiO₂

Preparou-se pela mistura de 10,63 de TiO₂ e 9,35g de CaO com água, na qual foi calcinado a 1050°C por 2h na mufla.

⇒ CaO/Al₂O₃

Colocou-se 2,5g de CaO e 7,5 g de Al₂O₃ em água, tendo-se levado à mufla por 2h a 1050°C.

⇒ Outros

TiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO₂, K₂CO₃, CaO, Montmorillonite, Purolite, ZnCl₂, CuSO₄, Al₂(SO₄)₃, FeCl₂ e ZnSO₄ foram secos na mufla a 150°C por 2 h.

3.2. Produção e purificação de biodiesel a partir de óleos usados por via homogénea ácida

⇒ **Catálise homogénea ácida em microondas**

- 1) Pipetou-se H₂SO₄ para dentro de um gobelé e juntou-se a respectiva quantidade de metanol para cada experiência;
- 2) Colocou-se o ácido e o metanol numa placa de aquecimento em agitação moderada durante 3 minutos;
- 3) Mediu-se 41mL de óleo usado para dentro do reactor de teflon e acrescentou-se a mistura de H₂SO₄ - metanol;
- 4) Ligou-se o banho do reactor do microondas de modo a controlar a reacção, ou seja, ter uma temperatura inicial constante entre os 3°C e os 6°C e condensar o metanol evaporado durante a reacção;
- 5) Ligou-se o agitador e o microondas durante o tempo desejado para cada experiência;
- 6) Colocou-se o biodiesel produzido num balão e evaporou-se o álcool em excesso num rota-vapor a 50°C;
- 7) Finalmente transferiu-se para um funil de decantação, drenou-se a glicerina, e lavou-se o biodiesel com água (20% de volume) de modo a separar os ésteres e atingir um pH de 6;
- 8) Obteve-se o espectro de RMN ¹H;

⇒ **Testes de remoção de compostos polares, que dão acidez e cor ao biodiesel e ao óleo usado**

- 1) Numa coluna de vidro foi colocado primeiramente algodão, de forma a filtrar possíveis passagens de sólidos;
- 2) Colocou-se de seguida na coluna de vidro uma das seguintes combinações:
 - ⇒ Sílica;
 - ⇒ Sílica e depois o carvão activado;
 - ⇒ Sílica e depois diatomita;
- 3) Adicionou-se o biodiesel a ser testado e retirou-se amostras;
- 4) Adicionou-se etanol na coluna de forma a testar a regeneração;
- 5) Recuperou-se o etanol da mistura óleo resultante da coluna por evaporação e determinou-se a acidez das amostras em ácido oléico;

3.3. Produção de biodiesel por catálise heterogénea em microondas

- 1) Pesou-se a massa desejada de catalisador heterogéneo num gobelé para cada experiência;
- 2) Mediu-se numa proveta 25mL de óleo de girassol e 16mL de metanol e transferiu-se para o reactor de teflon;
- 3) Colocou-se o catalisador heterogéneo na mistura óleo-metanol;
- 4) Ligou-se o banho do reactor do microondas de modo a controlar a reacção, ou seja, ter uma temperatura inicial constante entre os 3°C e os 6°C e condensar o metanol evaporado durante a reacção;
- 5) Ligou-se o agitador e o microondas durante o tempo desejado para cada experiência;
- 6) Após o tempo reaccional, centrifugou-se o biodiesel numa centrifugadora para a remoção do catalisador;
- 7) Evaporou-se o álcool em excesso num evaporador a 50°C;
- 8) Transferiu-se o biodiesel para um funil de decantação e separou-se o biodiesel da glicerina;

3.4. Métodos para a determinação da conversão, acidez e quantidade de sabão formado na produção de biodiesel.

⇒ Determinação da potência útil do reactor de microondas

- 1) Mediu-se 40ml de água para dentro do reactor e leu-se a sua temperatura;
- 2) Ligou-se o reactor por 20 segundos;
- 3) Leu-se novamente a temperatura e determinou-se a potência;

⇒ Procedimento para a leitura de amostras de biodiesel em RMN

- 1) Pipetou-se 50µL de amostra para um tubo de RMN e juntou-se 650µL de CDCl₃;
- 2) Inseriu-se o tubo de RMN no espectrómetro Varian Mercury 300MHZ, acertou-se para a temperatura de 30°C e para o método de análise de ¹H em CDCl₃;
- 3) Fez-se o ajuste do RMN, através do ajuste do solvente CDCl₃;
- 4) Integrou-se os hidrogénios glicéridicos (*G*), que aparecem entre 4,08 e 4,40 ppm, e os hidrogénios metílicos (*M*), que aparecem em torno de 3,60 ppm, figura 3.1, do espectro de cada amostra;

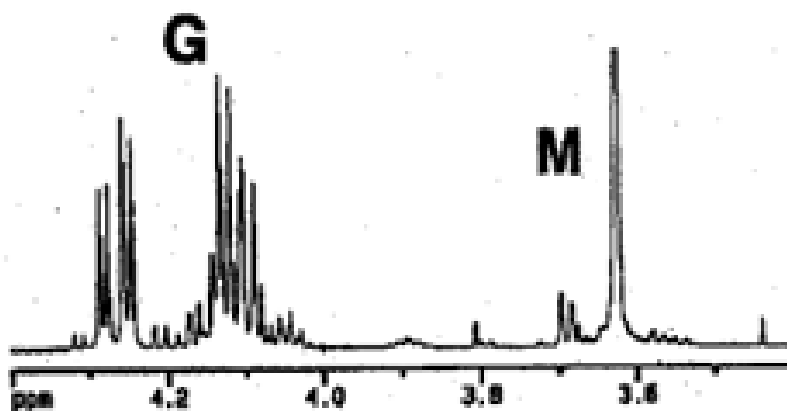


Figura 3 – Cálculo da conversão do biodiesel pelo espectro RMN-¹H. [33]

Nota: O valor da integração dos hidrogénios metílicos é a percentagem de conversão dos óleos em biodiesel.

⇒ **Determinação da acidez em ácido oléico baseada na EN14104**

- 1) Colocou-se NaOH a 0,1M numa bureta de 10mL e preparou-se os Erlenmeyeres adicionando 3 gotas de fenolftalaína e 50ml da mistura etanol:éter etílico;
- 2) Acertou-se o pH para o ponto de viragem da fenolftaleína, cor rosa claro, com NaOH;
- 3) Colocou-se 2,5 ou 5g de amostra nos Erlenmeyeres e determinou-se a acidez em ácido oléico com NaOH;

⇒ **Determinação dos sabões formados na catálise heterogénea alcalina**

- 1) Colocou-se HCl 0,1M e NaOH 0,1M em buretas de 10mL;
- 2) Mediu-se 50mL da solução éter etílico:etanol numa proveta para um Erlenmeyer;
- 3) Acrescentou-se 3 gotas de fenolftaleína e acertou-se o pH com NaOH para o ponto de viragem da fenolftaleína , cor rosa claro;
- 4) Adicionou-se ao Erlenmeyer 5g de biodiesel produzido e observou-se a seguinte mudança na cor da solução:
Incolor – não apresentava alcalinidade livre;
Rosa escuro – apresentava alcalinidade livre;
- 5) Com base na mudança de cor fez-se o seguinte:
Incolor – colocou-se novamente a solução do Erlenmeyer no ponto de viragem do indicador com NaOH;
Rosa escuro – adicionou-se HCl até ficar incolor e determinou-se a alcalinidade;
- 6) Após a determinação da alcalinidade livre determinou-se o teor de sabão, com a adição de Azul de bromofenol, e verificou-se novamente a cor da seguinte maneira:
Amarelo – não apresentava formação de sabão;
Azul – apresentava formação de sabão;
- 7) Nos casos em que se observou a cor azulada na solução do Erlenmeyer, acrescentou-se HCl e determinou-se o teor de sabões;

4.Resultados

Os dados experimentais descritos neste trabalho estão divididos de acordo com a metodologia aplicada para a sua realização, ou seja, a primeira parte aborda a produção e purificação de biodiesel por catálise ácida e induzida por microondas, enquanto a segunda aborda a produção de biodiesel por catálise heterogênea.

4.1. Determinação da potência do reactor de microondas

De forma a homogeneizar os testes experimentais foi determinada a potência e a eficiência do reactor de microondas para cada experiência, tabela 4.1., através da equação 4.1.

Tabela 4.1 - Determinação da potência e eficiência em cada experiência.

T inicial (°C)	T Final (°C)	Potência teórica do Magnetrão (W)	Potência lida (W)	Eficiência (%)
14	71	800	477	59,66
11	67	800	469	58,62
15	72	800	477	59,66
14	68	800	452	56,52
12	66	800	452	56,52
13	70	800	477	59,66
16	73	800	477	59,66
10	66	800	469	58,62
15	72	800	477	59,66

A potência, P, para cada experiência foi determinada a partir da equação 4.1, onde m é a massa da água utilizada, C_p é o calor específico da água, ou seja 4,187 kJ/kg.°C, T_0 e T são as temperaturas lidas no início e no fim, respectivamente, e t é o tempo de irradiação.

$$P = \frac{ma C_p (T - T_0)}{t} \quad \text{Eq. 4.1 [54]}$$

Pelos dados da tabela 4.1 pode-se observar que a potência útil, a potência lida, permaneceu constante. Consequentemente, a eficiência do reactor é constante ao longo das experiências, pelo que se manteve sempre a mesma intensidade das microondas.

4.2. Produção de biodiesel por catálise ácida

A produção de biodiesel por catálise ácida foi iniciada com o estudo da quantidade de catalisador a ser utilizada para a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, figura 4.1, sendo utilizado nesse estudo um volume de 41 mL de óleo e 11 mL de metanol e 1 minuto de reacção.

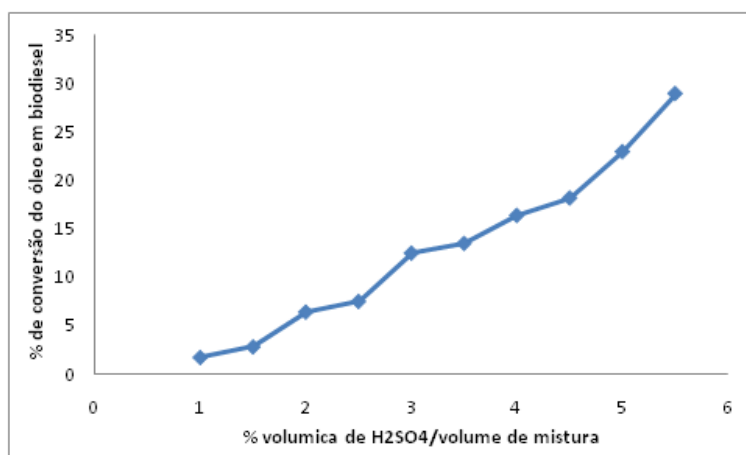


Figura 4.1 – Produção de biodiesel em função da quantidade de H_2SO_4 utilizado.

Pela análise da figura 4.1 podemos verificar um aumento na conversão do óleo em biodiesel com o aumento da quantidade de ácido utilizado, podendo-se relacionar de um modo directo a quantidade de biodiesel produzido e a quantidade de H_2SO_4 utilizado na reacção. No entanto, um aumento na quantidade de ácido utilizado levanta problemas a nível de corrosão na indústria e nos transportes que utilizam esse biodiesel, bem como leva ao aumento da quantidade de efluentes na etapa de purificação do biodiesel. Com base nessas desvantagens foi considerada a utilização de 3% de volume de H_2SO_4 por volume de mistura de óleo e metanol em estudos posteriores.

Após a determinação da percentagem de ácido a ser utilizado, foram realizados diversos testes com o objectivo de determinar a melhor conversão do óleo usado em biodiesel. A quantidade de metanol foi determinada pela variação da razão molar de metanol e óleo, isto é 1 mol de óleo com 4 a 6 moles de metanol, ou seja, 7, 9 e 11 mL de metanol em 41 mL de óleo usado para 3 minutos de irradiação das microondas, figura 4.2.

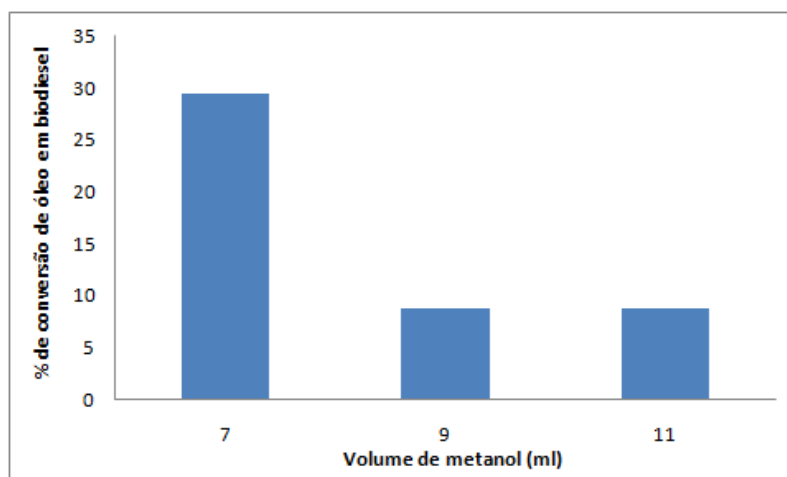


Figura 4.2 – Produção de biodiesel em função da razão molar metanol/óleo.

A partir da análise da figura 4.2, verificamos que a melhor proporção foi a utilização de 7mL de metanol em 41mL de óleo usado, o que corresponde à proporção de 4moles de metanol em 1 mole de óleo usado, o que se afasta um pouco dos dados da literatura, que apontam como ponto ideal a proporção de 1:6 de óleo:álcool para catálise homogénea básica, [55], podendo ser explicado com base nas permissividades dos elementos presentes na catálise ácida, ou seja, pela análise de $\epsilon_{\text{metanol}} = 32,6$, $\epsilon_{\text{H}_2\text{SO}_4} = 84$ e $\epsilon_{\text{óleo}} = 3$, [56], que nos diz que o ácido é o principal elemento de aquecimento e reacção, bem como ao mantermos a quantidade do óleo e do ácido, aumentando o metanol, diminuimos a permissividade do meio. Finalmente com base na determinação da melhor quantidade de H_2SO_4 , variou-se o tempo de irradiação, figura 4.3.

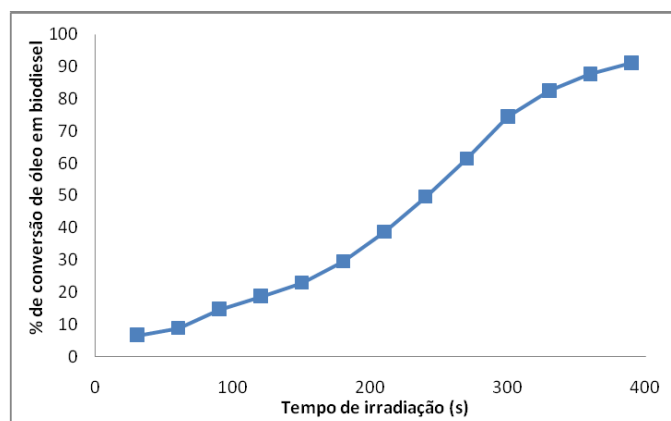


Figura 4.3 – Produção de biodiesel ao longo do tempo de irradiação.

A conversão máxima atingida com o estudo da produção de biodiesel a partir de óleos usados foi perto de 91% para 390 segundos de irradiação de microondas, figura 4.3, tendo-se tentado obter conversões superiores a 95% sem sucesso, uma vez que o processo com uma única fase não é fácil de controlar, pois atinge-se temperaturas superiores a 100°C dentro do reactor, bem como verifica-se o escurecimento do biodiesel pela queima da glicerina, sendo assim necessária mais uma etapa de conversão. Para além da queima da glicerina observou-se a sua deposição ao longo do tempo, uma vez que esta tem maior densidade que os triglicérides e o biodiesel formado, bem como é pouco solúvel neles. Com a deposição da glicerina constatou-se que o H_2SO_4 era arrastado pela mesma, bem como esta a decompunha, alterando o processo de fabrico do biodiesel e por consequência levava à formação de compostos de enxofre e escurecimento do biodiesel.

4.3. Purificação de biodiesel ácido

As normas internacionais de biodiesel, ABNT NBR 14448, ASTM D664 e EN 14104 apontam como máximo de índice de acidez 0,80 mg KOH/g de biodiesel, ou seja, uma acidez em ácido oléico inferior a 0,4%, uma vez que os compostos que dão origem à acidez podem provocar danos nos meios de transporte. Sendo assim foi testada uma metodologia para obter biodiesel com essa acidez ou com acidez inferior. Para isso foram utilizadas três substâncias químicas conhecidas: sílica comercial, utilizada para tratamento de óleos de motor, diatomita básica e carvão activado. Para a determinação da acidez do biodiesel foi utilizado o método EN 14104 no qual se utiliza fenolftaleína para a determinação do ponto de viragem, tendo-se determinado a acidez em ácido oléico pela equação 4.2.

$$\% \text{Ácido Oléico} = \frac{V_{\text{NaOH}} \cdot N_{\text{NaOH}} \cdot 28,2}{m_{\text{amostra}}} \quad \text{Eq. 4.2}$$

⇒ **Escolha do suporte de purificação de biodiesel ácido**

Numa primeira etapa foi testada a interacção da sílica, do carvão e da diatomita com biodiesel ácido tratado, para depois desenvolver um processo em grande escala. Verificou-se que a utilização da sílica como base de filtração é mais eficiente que a utilização de carvão, uma vez que este é um material muito fino pelo que o algodão não oferece grande resistência à sua passagem, saindo assim da coluna para o biodiesel e por consequência escurecendo-o, o que vai contra o objectivo proposto para a sua utilização, que é de remover a cor. De seguida foi adicionada diatomita à sílica de modo a ser testada a sua influência no processo de purificação, à semelhança do realizado com o carvão. No início foi comparada a acção da diatomita com sílica e com sílica pura com o objectivo de determinar a melhor relação sílica – diatomita, tendo-se por base o tempo e acidez atingida, tabela 4.2.

Tabela 4.2 - Testes de comparação da diatomita com a sílica.

Mistura na coluna			Acidez		
m _{sílica} (g)	m _{diatomita} (g)	V _{biodiesel} (mL)	Original	1ª Filtração	2ª Filtração
24	1	25	5,15	0,80	
25	0	25	5,15	1,33	0,80

Verificou-se que a diatomita influencia positivamente o abaixamento da acidez, uma vez que com a sua presença obteve-se uma acidez menor. No entanto, o processo demorou mais tempo na sílica com diatomita do que na sílica pura, com o tempo total de passagem igual a 2 minutos. De referir que realizando uma filtração em diatomita-sílica e duas filtrações em sílica pura, obteve-se a mesma acidez. De seguida testou-se misturas de diatomita-sílica em diferentes proporções, Tabela 4.3.

Tabela 4.3 - Testes de diferentes proporções de sílica com diatomita.

Mistura na coluna			Acidez		Tempo (s)	Tipo de mistura
m _{sílica} (g)	m _{diatomita} (g)	V _{biodiesel} (mL)	Original	1ª Filtração		
20	5	60	4,34	0,34	300	Sem mistura
20	5	60	4,34	0,32	360	Homogénea

A partir da análise dos dados da tabela 4.3, pode-se afirmar que não houve influência no abaixamento da acidez com o tipo de mistura, uma vez que a acidez permaneceu constante, no entanto houve influência no tempo de passagem, o que leva a concluir que não se deve misturar a diatomita e a sílica. Por outro lado, o aumento da quantidade de diatomita em relação à sílica, conduz ao aumento do tempo de passagem, o que levou a estudar a filtração do biodiesel usando apenas sílica.

A nível da sílica procurou-se em primeiro lugar determinar a melhor massa de sílica em relação ao volume de biodiesel, tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Testes da influência do biodiesel com a sílica.

Mistura na coluna		Acidez			
m _{sílica} (g)	V _{biodiesel} (mL)	Original	1ª Filtração	2ª Filtração	3ª Filtração
50	50	0,78	0,34	0,17	0,14
25	50	0,78	0,34	0,27	0,26

Pela análise da tabela 4.4 pode-se constatar que a acidez do biodiesel purificado é influenciada pela relação da quantidade de sílica com o volume de biodiesel filtrado, na medida que um aumento na quantidade de

biodiesel ou diminuição da sílica provoca uma diminuição na capacidade de redução da acidez do biodiesel, bem como provoca uma rápida saturação da sílica.

Além destes testes foi testada também o clareamento do biodiesel, através da mistura de sílica com carvão activo e sílica pura, figuras 4.4.



Figura 4.4 – Remoção da cor do biodiesel ácido: a) biodiesel por purificar b) biodiesel tratado com carvão e sílica e c) biodiesel tratado com sílica pura.

Ao analisar as figuras 4.4 a) a c), pode-se constatar que o biodiesel tratado com carvão e sílica apresenta-se mais claro que o biodiesel tratado com sílica pura. Porém quando o carvão é adicionado na coluna sobre a sílica ocorrem problemas na sua separação, uma vez que a sílica se mistura com o carvão, pois tem poros maiores que o carvão e por sequência levanta problemas na regeneração.

Os testes de pequena escala foram repetidos com 500 a 750 g de sílica e 1500 a 2250mL de biodiesel, tendo-se efectuada a análise de diferentes tipos de purificação em coluna, contudo em primeiro lugar foram testadas amostras de biodiesel com diferentes valores de acidez na proporção de 1500mL de biodiesel para 500g de sílica, figura 4.5. A acidez foi determinada por amostragem do volume de biodiesel filtrado a cada 250mL.

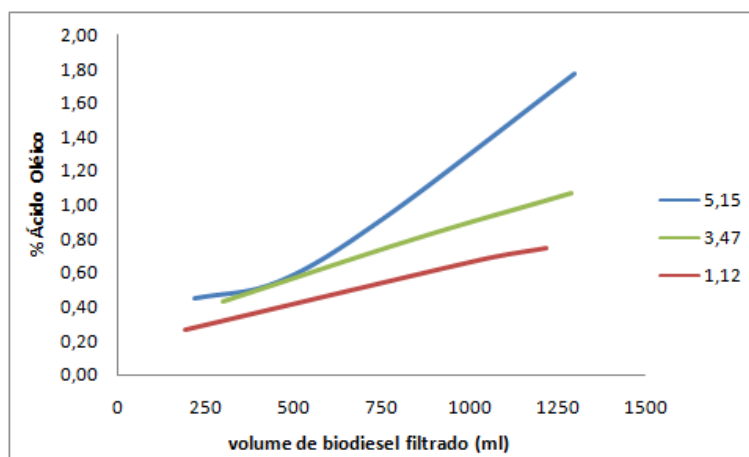


Figura 4.5 – Relação do volume de biodiesel filtrado com a acidez para diferentes tipos de acidez.

Pela análise da figura 4.5, verifica-se comportamentos diferentes na curva para diferentes valores de acidez, uma vez que quanto mais alta for a acidez inicial, mais difícil é a purificação, sendo necessário maior número de filtragens e maior quantidade de sílica.

⇒ Métodos de purificação em coluna

A nível de testes com colunas foram testados 3 métodos, isto é, um teste com três colunas em série, um teste com uma coluna e um teste com colunas em andares.

1) Testes com uma única coluna

No método de uma coluna, o objectivo era verificar quantas vezes se podia purificar uma dada quantidade de biodiesel, tendo-se purificado 2250mL com 5,26% de acidez em 750g de sílica, ou seja, 3mL de biodiesel por grama de sílica, figura 4.6.

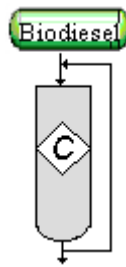


Figura 4.6 – Esquematização da coluna de filtração.

Neste método acompanhou-se a acidez ao longo do volume filtrado para a 1ª e 2ª filtração, figura 4.7, tendo sido feita uma amostragem da coluna a cada 100mL de biodiesel filtrado. Para além disso estudou-se o número de filtrações necessárias para atingir o valor de 0,4% de ácido oléico no volume total do biodiesel filtrado, figura 4.8.

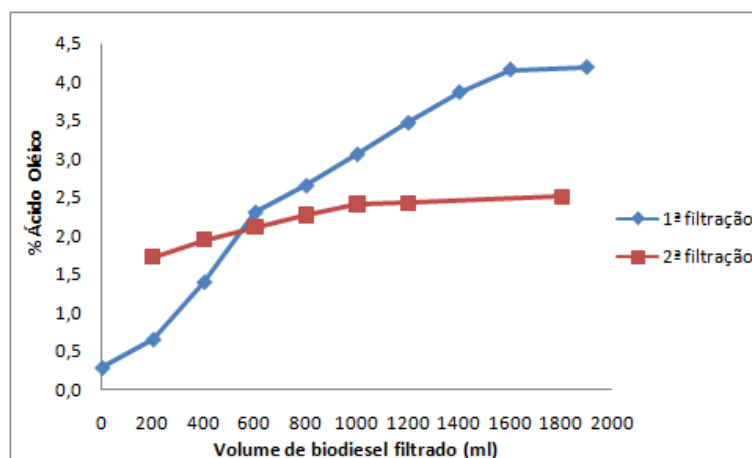


Figura 4.7 – Acidez de biodiesel por volume.

Na figura 4.7 é possível notar-se que a sílica quase saturou na primeira passagem, uma vez que a curva de acidez tem uma maior inclinação na 1ª filtração em relação à 2ª filtração, sendo de notar que na 2ª filtração a acidez apresenta um valor quase constante.

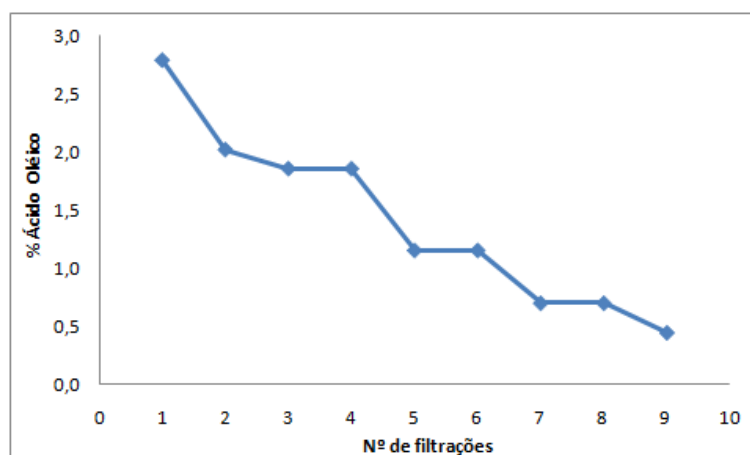


Figura 4.8 – Acidez de biodiesel por número de filtrações.

Ao observarmos a figura 4.8 nota-se que a acidez do biodiesel purificado em sílica tende a baixar com o número de filtrações, no entanto isso só é possível com a adição de etanol na sílica nos pontos de saturação, de forma a remover os compostos ácidos adsorvidos na sílica. A acidez segundo as normas internacionais foi atingida na 8ª filtração com 0,8mg KOH / g de biodiesel, o mesmo que 0,4% em ácido oléico.

2) Testes em três colunas em série

O biodiesel foi testado em colunas em série, figura 4.9, uma vez que é a forma de melhor utilizar a sílica, já que, quando atingido um volume com a acidez igual ou inferior ao limite de lei, pode-se separar este volume de biodiesel que está dentro dos parâmetros impostos do daquele que não se encontra dentro, sendo o biodiesel por purificar mandado para a segunda coluna e consequentemente faz-se o mesmo processo, levando assim a um maior rendimento do que com uma coluna só, além de ser mais rápida a regeneração da sílica com etanol.

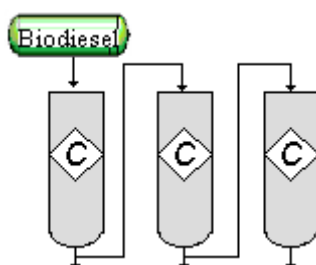


Figura 4.9 – Esquematização de três colunas em série.

No teste com três colunas em série, foram utilizadas 250g de sílica em cada uma, ou seja, um total de 750g de sílica e um volume de biodiesel de 1750mL com acidez de 4,03%, figura 4.10, tendo-se feito a amostragem do biodiesel na sílica a cada 100mL biodiesel filtrado.

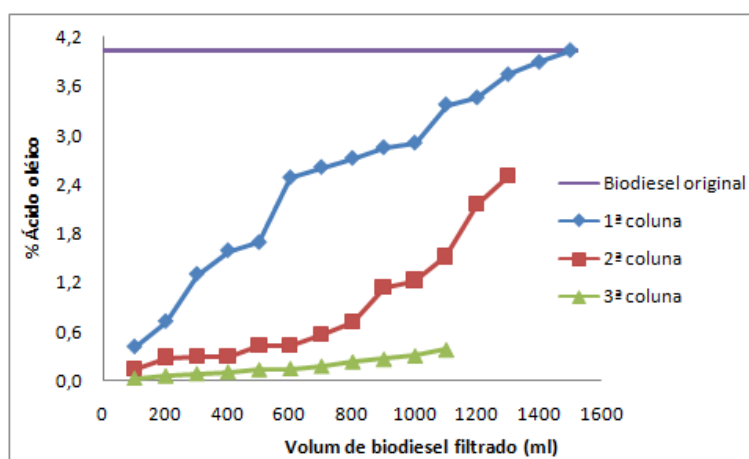


Figura 4.10 – Acidez do biodiesel em função do volume filtrado de biodiesel em três colunas em série.

A figura 4.10 vai de encontro com o que se esperava na teoria, uma vez que a partir da primeira coluna é possível remover um pequeno volume de biodiesel com acidez igual a 0,8 mg KOH/g biodiesel, ou 0,4% de ácido oleico, e na terceira todo o volume se encontra abaixo do limite imposto por lei. Para além disso verifica-se uma saturação da sílica da primeira coluna, quando o volume de biodiesel é 1500mL, continuando as outras

colunas sem saturar, e verificamos que parte do biodiesel fica retido na sílica, podendo este ser removido com etanol.

De modo a determinar qual o volume de biodiesel com acidez inferior a 0,4%, determinou-se a acidez em relação ao volume de biodiesel filtrado, figura 4.11.

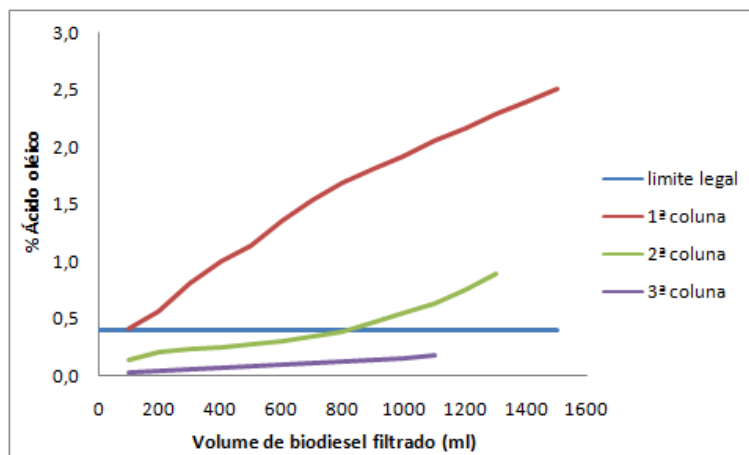


Figura 4.11 – Acidez acumulada do biodiesel em função do volume filtrado de biodiesel em três colunas em série.

Tal como era de esperar, a figura 4.11 mostra que só uma pequena parte do biodiesel que sai da 1ª coluna pode ser recolhida com acidez inferior a 0,4%, no entanto todo o biodiesel que saiu na última coluna está abaixo do limite de 0,4%. Para um melhor funcionamento do processo de purificação, desde a 1ª até à 3ª coluna devia-se remover o respectivo volume com valor igual a 0,4%, de modo a se poder aproveitar melhor a sílica, o que implica um melhor controlo da acidez na saída do biodiesel das colunas.

3) Testes de sílica em andares

O objectivo dos testes em andares é verificar se a sílica pode ser utilizada em processos de purificação de biodiesel ácido, bem como se os ácidos gordos retidos na sílica podem ser removidos com etanol, concentrando-os, e posteriormente utilizados na produção de biodiesel por esterificação com microondas, figura 4.12.

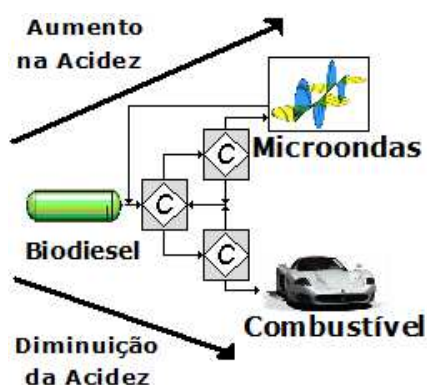


Figura 4.12 – Esquematização do processo de purificação e produção do biodiesel.

O processo criado para esse fim consiste em filtrar-se primeiramente o biodiesel e depois lavar a sílica com etanol de forma a remover os compostos que dão acidez ao biodiesel, sendo posteriormente removido o etanol dos compostos retirados da sílica, por evaporação a 50°C em vácuo. Com esse fim filtrou-se um biodiesel com 5,26% de acidez, sendo que a parte filtrada e a parte removida pelo etanol na sílica foram filtradas em

sílicas separadas e posteriormente realizou-se o mesmo procedimento para as amostras resultantes destas, tabela 4.5.

Tabela 4.5 - Acidez de biodiesel filtrado e compostos ácidos na sílica.

% Ácido oléico do biodiesel		
Original	Absorvido na sílica	Filtrado
10,30	10,44	8,32
8,60	10,30	7,80
7,80	9,94	7,50
7,50	8,90	6,40
5,26	8,60	1,15
1,15	4,70	0,70
0,70		0,40

Analisando a tabela 4.5 podemos dizer que os compostos que dão acidez ao biodiesel ficaram retidos ou absorvidos na sílica, uma vez que partindo de um biodiesel com acidez de 5,26% em ácido oléico, obtivemos uma mistura com 1,15% em ácido oléico, bem como uma mistura que foi removida da sílica pelo etanol e posteriormente separada do mesmo com 8,60% em ácido oléico. Posteriormente passou-se cada mistura de biodiesel por uma nova sílica, tendo obtido na mistura de 1,15% uma concentração de compostos ácidos de 4,70% em ácido oléico e na parte filtrada uma acidez de 0,70% em ácido oléico, que posteriormente se filtrou novamente e obteve o valor legal de 0,40% em ácido oléico, enquanto para a mistura com acidez de 8,60% obteve-se um filtrado com 7,80% e na parte removida de 10,30% em ácido oléico, tendo filtrado seguidamente a mistura com 10,30% obtendo-se uma mistura com 10,44% em ácido oléico na parte removida pela sílica. A tabela 4.5 vai de encontro com o pensamento de que se deve trabalhar na indústria com etanol e sílica para a remoção da acidez do biodiesel, purificando o biodiesel de modo a estar dentro dos limites legais, para além de concentrar os compostos que dão origem à acidez, o que leva a ser possível retornar esses compostos ao reactor para serem convertidos em biodiesel ou serem descartados posteriormente. Além disso, a utilização do etanol leva à redução de efluentes, uma vez que é reutilizado na produção de biodiesel.

4.4. Testes de sílica com óleos ácidos

Os óleos ácidos, originários das frituras, podem ser utilizados na produção de biodiesel, no entanto só é conveniente a utilização de catálise ácida para a sua conversão uma vez que, os óleos ácidos em contacto com catalisadores básicos levam à formação de sabões. É assim importante verificar a possibilidade da remoção dos compostos ácidos desses óleos de forma a serem utilizados na maior parte das indústrias, uma vez que a maioria utiliza a catálise básica no seu processo. Assim foram feitos alguns testes, descritos na tabela 4.6, variando-se a quantidade de sílica e o número de filtrações.

Tabela 4.6 - Testes de remoção de compostos ácidos na sílica.

m _{sílica} (g)	V _{óleo} (mL)	Acidez		Nº Filtrações
		Original	Final	
150	300	2,02	1,28	1
150	300	2,02	0,26	3
150	150	5,04	0,72	1

Observando-se a tabela 4.6, verifica-se que a acidez no óleo, tal como no biodiesel, diminui com a sua passagem pela sílica, sendo importante de referir também que a acidez do óleo diminui com o número de filtrações e com a relação entre a quantidade de óleo e sílica. Este estudo leva a crer que o óleo de fritura possa

ser utilizado em catálises básicas homogêneas utilizadas em grande escala, no entanto será necessário mais estudos para confirmar a viabilidade do processo de purificação proposto.

4.5. Produção de biodiesel por catálise heterogênea

Nesta parte do trabalho pretendeu-se estudar catalisadores heterogêneos que ainda não tivessem sido testados na produção de biodiesel com microondas. Assim iniciou-se os testes com o catalisador KI/Al₂O₃ para a determinação da melhor proporção de metanol e óleo.

⇒ Estudo da melhor relação óleo e metanol

Este estudo foi feito com tempos de 25 minutos de irradiação, com um volume de óleo de girassol de 25mL e uma massa de catalisador KI/Al₂O₃ de 2,5g, figura 4.13.

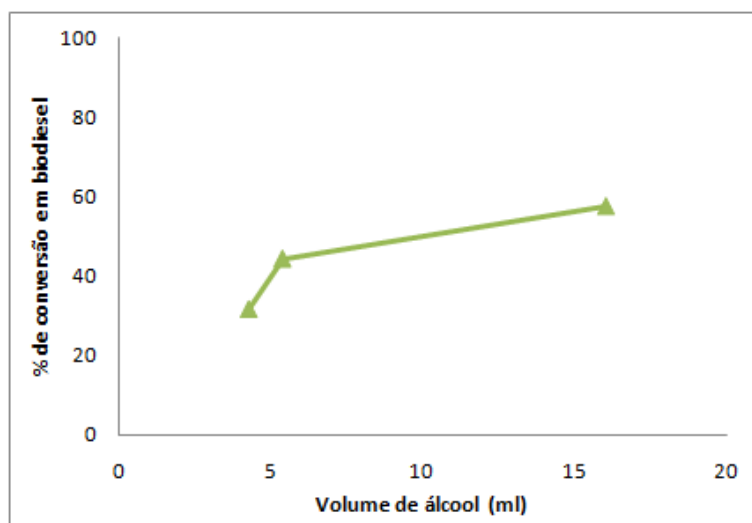


Figura 4.13 – Relação da formação biodiesel com a quantidade de álcool.

A partir da figura 4.13, observa-se que quanto maior for a quantidade de metanol maior é a conversão obtida. Deste modo foi escolhido como volume de referencia 16mL de metanol para 25 mL de óleo, o que vai de acordo com o trabalho de Wenlei Xie *et all* (2005) [57], que utilizaram a mesma proporção.

⇒ **Escolha de catalisadores heterogéneos**

Os testes com catalisadores heterogéneos começaram após a determinação da melhor quantidade de metanol para a reacção, tendo-se testado diversos catalisadores utilizados em catálise heterogénea com aquecimento convencional e outros ainda não testados, tabela 4.7. As reacções foram efectuadas com 2 horas de irradiação e 3,6g (10%) de catalisador.

Tabela 4.7- Formação de biodiesel nos catalisadores testados.

Catalisador	% Conversão	Catalisador	% Conversão	Catalisador	% Conversão
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	> 98	FeCl ₂	4	CuSO ₄	< 1
KOH/Al ₂ O ₃	> 98	ZnCl ₂	2,5	Al ₂ Cl ₃	< 1
CaO	> 98	TiO ₂	2,13	MgO	< 1
KI/Al ₂ O ₃	85	K ₂ CO ₃ /ZnSO ₄	1,76	Montmorillonite	< 1
CaO/MnO ₂	82,9	Al ₂ (SO ₄) ₃	1,71	Purolite	< 1
CaO/Al ₂ O ₃	79	KOH/ZnSO ₄	1,5	CaCl ₂	< 1
CaO/TiO ₂	72	Al ₂ O ₃ (básico)	< 1	H ₂ SO ₄ /TiO ₂	< 1
H ₂ SO ₄ /Açúcar	37,45	Al ₂ O ₃ (ácido)	< 1	ZnSO ₄	< 1

Alguns dos catalisadores testados neste trabalho e anteriormente estudados para a produção de biodiesel por catálise heterogénea por processos convencionais estão apresentados na tabela 4.8.

Tabela 4.8 - Catalisadores heterogéneos testados na produção de biodiesel por processos convencionais.

Catalisador	% conversão	Autor	Ano
K ₂ CO ₃ /Al ₂ O ₃	94% em 1hora	Martino Di Serio <i>et all</i> [58]	2007
KOH/Al ₂ O ₃	80,2% em 6horas	Wenlei Xie e Haitao Li [57]	2005
CaO	95% em 3horas	Xuejun Liu <i>et all</i> [59]	2006
KI/Al ₂ O ₃	96% em 8hora	Wenlei Xie e Haitao Li [55]	2005
CaO/TiO ₂	79% em 10horas	Ayato Kawashima <i>et all</i> [60]	2007
MgO	90% em 1hora	Martino Di Serio <i>et all</i> [58]	2007
Montmorillonite	47% em 24horas	Sanjib Kumar Karmee e Anju Chadha [61]	2004
H ₂ SO ₄ /TiO ₂	80% em 1hora	CHEN He <i>et all</i> [62]	2007

Comparando as tabelas 4.7 e 4.8 verifica-se que alguns dos catalisadores heterogéneos testados neste trabalho apresentam comportamentos diferentes em relação à sua utilização em catálise heterogénea por processos convencionais. Nalguns ensaios não ocorreu a conversão de óleo em biodiesel, como é o caso dos ensaios com MgO, Montmorillonite e com H₂SO₄/TiO₂. Noutros ensaios foram obtidas conversões superiores ou conversões próximas com tempos de reacção inferiores, como é o caso do ensaio com CaO/TiO₂ que em 2horas obteve a conversão de 72% com indução por microondas enquanto que no método convencional se obteve 79% ao fim de 10horas, bem como o caso dos ensaios com CaO e com KOH/Al₂O₃ que obtiveram 98% de conversão com tempos inferiores a 2horas com indução por microondas, sendo 95% em 3horas e 80,2% em 6horas no processo convencional para o CaO e KOH/Al₂O₃, respectivamente.

⇒ **Influência da massa de catalisador e do tempo de irradiação na formação de biodiesel**

A influência da massa de catalisador e do tempo de irradiação na formação de biodiesel foi estudada para os catalisadores com conversão superior a 90%, figura 4.14.

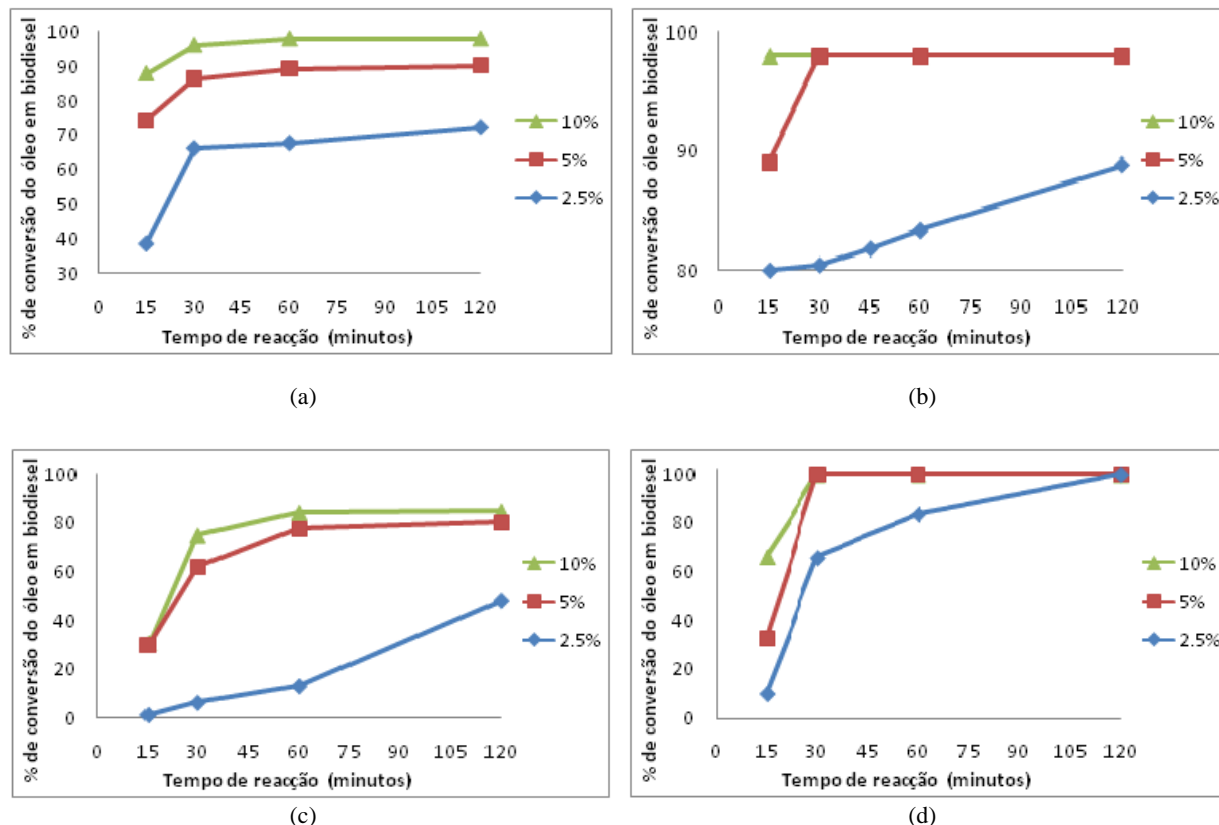


Figura 4.14 – Conversão do óleo em biodiesel em função do tempo de reacção e da percentagem massica dos catalisadores heterogéneos: KOH/Al₂O₃ (a), K₂CO₃/Al₂O₃ (b), KI/Al₂O₃ (c) e CaO (d).

Com base na figura 4.14, podemos observar que quanto maior for a quantidade de catalisador e o tempo de reacção, maior é a formação de biodiesel. Verifica-se ainda um arranque rápido na conversão até aos 30 minutos e depois uma estabilização. Com a utilização do catalisador K₂CO₃/Al₂O₃ observa-se uma conversão superior a 95% em tempos superiores a 15 minutos com 10% de catalisador e tempos superiores a 30 minutos para 5%. Com a utilização do catalisador CaO obtém-se em 30 minutos uma conversão superior a 95%, sendo as reacções mais rápidas do aquelas apresentadas nos trabalhos de Martino Di Serio *et al* (2007) [58] e de Xuejun Liu *et al* (2006) [59], nas quais se obtiveram conversões superiores a 95% em 1 hora com a proporção de 1 mol de óleo para 25 moles de metanol e 6% K₂CO₃/Al₂O₃, enquanto que para o CaO foram necessárias 3 horas com 8% em massa de CaO e uma proporção de 1 mol de óleo para 12 moles de metanol no processo convencional. Foram obtidos tempos inferiores para a mesma conversão noutros trabalhos utilizando CaO como catalisador, mas nesses casos o processo ocorre em estado supercrítico ou na ausência de oxigénio, descritos no trabalho de Martino Di Serio *et al* (2007) [58].

⇒ **Influência da massa de catalisador e tempo de irradiação na formação de sabão**

De forma a poder avaliar-se o tempo de vida do catalisador e o rendimento da reacção, foi determinada a quantidade de sabão, já que, quanto maior a quantidade de sabão menor é o rendimento da conversão, ou seja, quanto maior a quantidade de sabão formado, maior é o consumo de óleo na formação de sabão, bem como é o desgaste do catalisador e conseqüentemente a diminuição do número de reutilizações no processo. A determinação do sabão formado foi feita posteriormente à conversão do biodiesel, a partir das suas amostras, tendo-se utilizado para isso a equação 4.3, dependente das equações 4.4 a 4.6:

$$m_{\text{sabão}} = \frac{M_{\text{sabão}} \cdot m_{\text{NaOH}}}{M_{\text{NaOH}}} \quad \text{Eq. 4.3} \quad m_{\text{NaOH}} = \frac{M_{\text{NaOH}} \cdot m_{\text{HCl}}}{M_{\text{HCl}}} \quad \text{Eq. 4.4}$$

$$m_{\text{HCl}} = \frac{m'_{\text{HCl}} \cdot 1g \text{ de biodiesel}}{m_{\text{biodiesel}}} \quad \text{Eq. 4.5} \quad m'_{\text{HCl}} = \frac{M_{\text{HCl}} \cdot M_{\text{HCl}} \cdot V_{\text{HCl}}}{K} \quad \text{Eq. 4.6}$$

onde M é a massa molar, sendo $M_{\text{sabão}} = 304g/mol$, $M_{\text{HCl}} = 36,5g/mol$, $M_{\text{NaOH}} = 40g/mol$, $m_{\text{biodiesel}}$ é a massa de amostra pesada, m_{HCl} a concentração da solução de HCl, V_{HCl} o volume de biodiesel necessário para determinar o sabão e K o número de H^+ que o HCl pode fornecer.

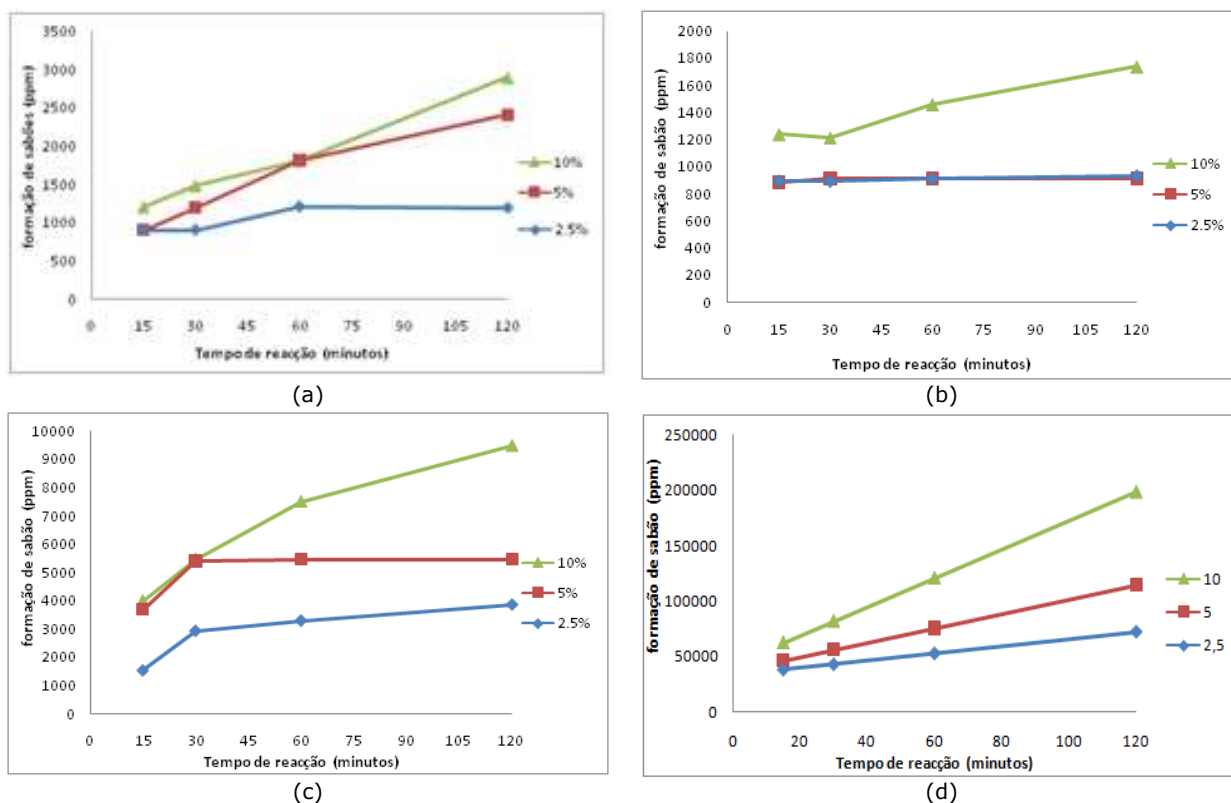


Figura 4.15 – Formação de sabão em função do tempo de reacção para diferentes percentagens massicas de catalisadores heterogéneos: KOH/Al₂O₃ (a), K₂CO₃/Al₂O₃ (b), KI/Al₂O₃ (c) e CaO (d).

A figura 4.15 apresenta a formação de sabão em função do tempo de reacção para diferentes percentagens massicas de catalisadores heterogéneos, sendo que a sua análise aponta para a formação de sabão e por sua vez para a decomposição dos catalisadores ao longo do tempo de reacção e do aumento da quantidade de

catalisador utilizado, o que por sua vez implica a redução na capacidade de conversão do catalisador, bem como no rendimento do processo. Consta-se que quando é utilizado o CaO existe uma crescente formação do sabão ao longo do tempo e do aumento da massa de catalisador utilizado, no entanto, quando é utilizado K_2CO_3/Al_2O_3 só se observa um aumento do sabão formado para uma concentração de 10% de catalisador, uma vez que o valor do sabão formado para 2,5% e 5% permanece constante ao longo do tempo. Os catalisadores KI/Al_2O_3 e KOH/Al_2O_3 apresentam características intermédias, uma vez que tendem a crescer ao longo do tempo, no entanto esse crescimento é menor quando comparado com o CaO.

⇒ Comparação dos catalisadores testados na produção de biodiesel

De modo a comparar todos os catalisadores analisados construíram-se as figuras 4.18 que relacionam os catalisadores ao longo do tempo de reacção.

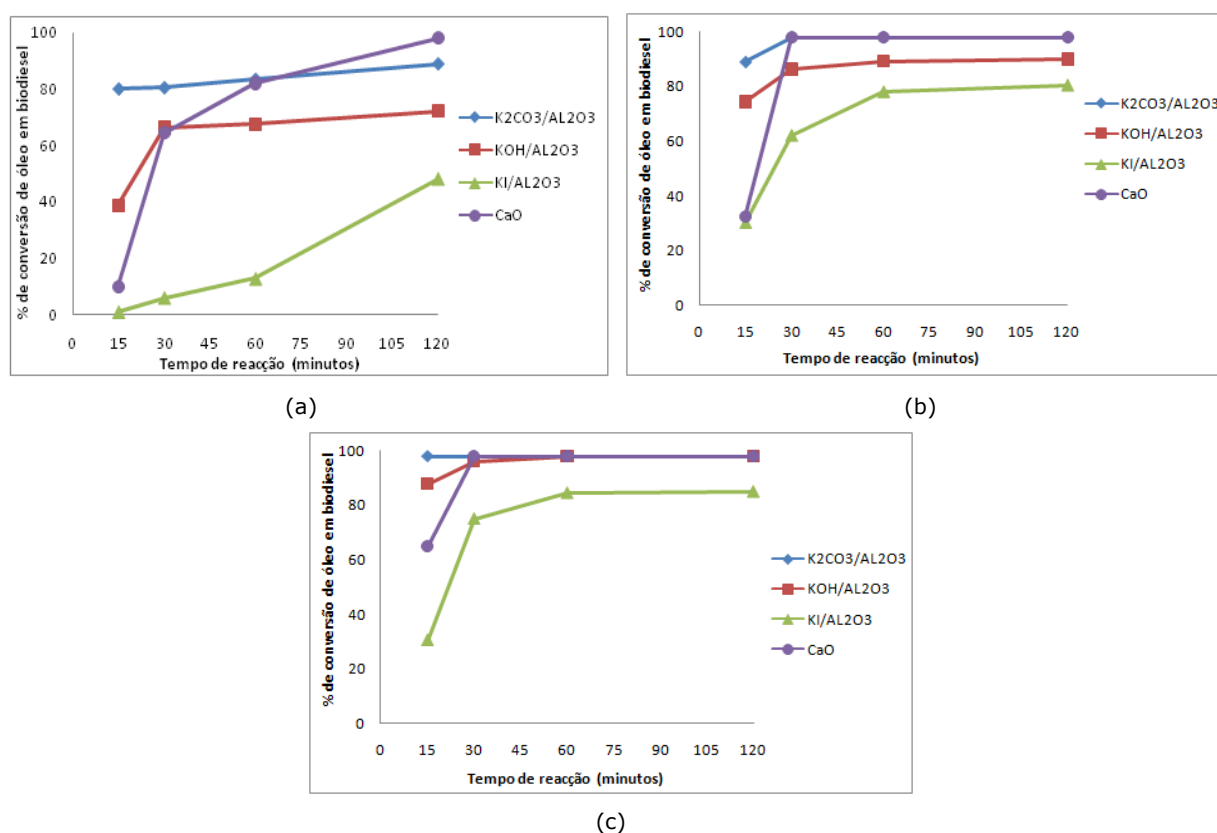


Figura 4.16 – Conversão de óleo em biodiesel ao longo do tempo de reacção para cada catalisador e com % massa de 2,5% (a), 5% (b) e 10% (c)

Pela análise das figuras 4.16, pode observar-se que o K_2CO_3/Al_2O_3 é o melhor catalisador e que o KI/Al_2O_3 é o pior dos catalisadores analisados, estando em oposição ao trabalho de Wenlei Xie e Haitao Li (2005) [57] que referem que o melhor dos três compostos de potássio em alumina para 6 horas é o KI/Al_2O_3 , uma vez que K_2CO_3/Al_2O_3 tem a conversão de 48%, o KOH/Al_2O_3 a conversão de 80,2% e KI/Al_2O_3 a conversão de 87,4%, utilizando uma proporção de 1 mole de óleo para 15 moles de metanol com 2% em massa de catalisador. Pode-se observar que os compostos de potássio apresentam o mesmo comportamento ao longo do tempo, no entanto com valores de conversão diferentes. Pode-se observar ainda que o CaO apresenta um comportamento diferente dos compostos de potássio, uma vez que as curvas do CaO destacam-se pela sua

inclinação no início da reação, sendo o melhor quando a percentagem massica do catalisador é de 2,5%, uma vez que é o único com valores superiores a 98% de conversão.

⇒ Comparação dos catalisadores testados com a formação de sabão

De modo a determinar qual o melhor catalisador foi comparada a produção de sabão, figura 4.17, uma vez que formação de sabão implica a decomposição do catalisador e tem influência na sua eficácia, para além de que a quantidade de sabão leva a complicações no processo, encarecendo-o, e levando a perdas de rendimento.

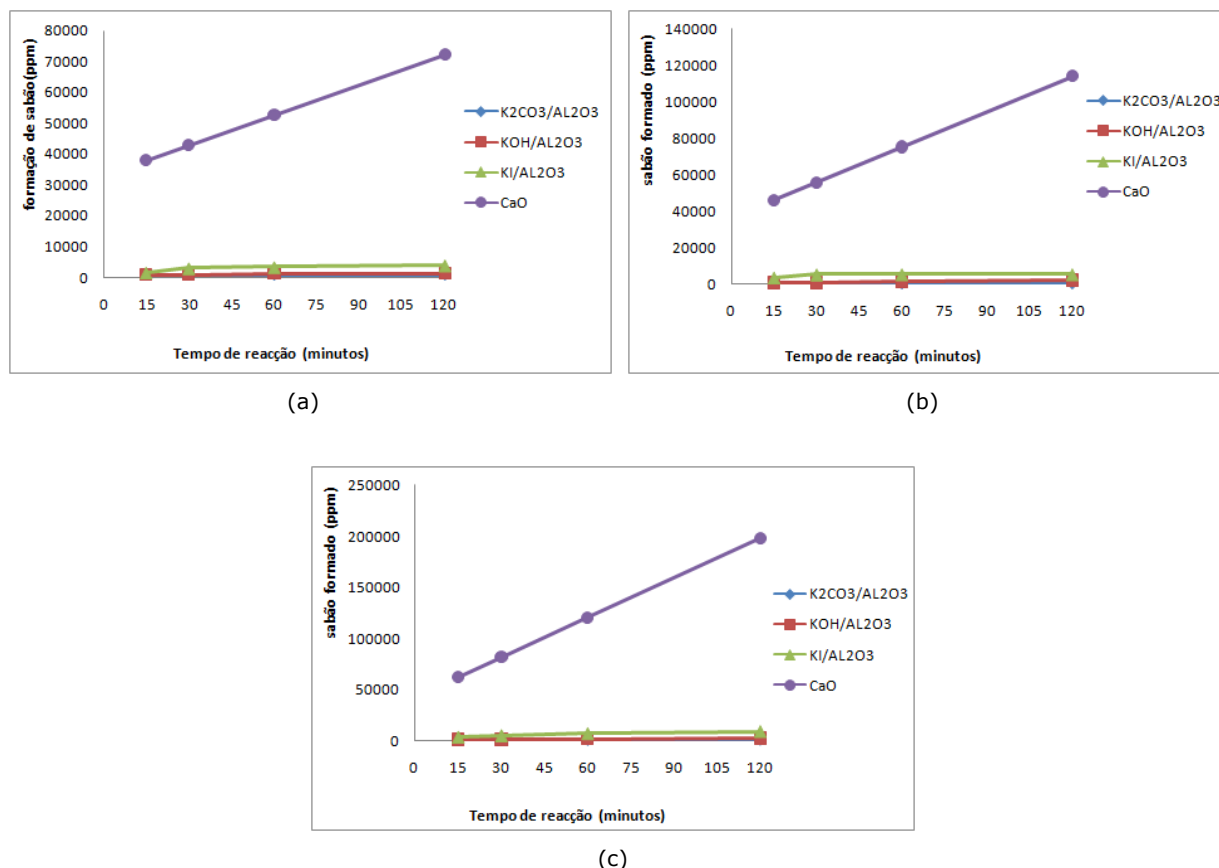
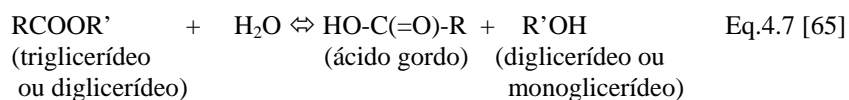
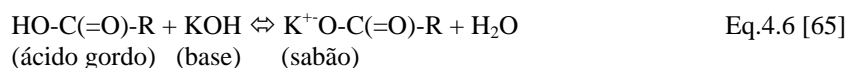


Figura 4.17 – Formação de sabão ao longo do tempo de reação para cada catalisador e com % massica de 2,5% (a), 5% (b) e 10% (c)

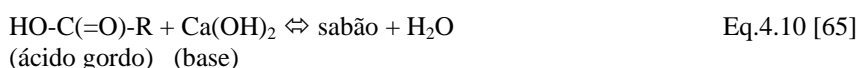
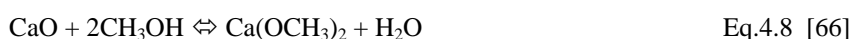
Analisando a figura 4.17, podemos observar que o catalisador K_2CO_3/Al_2O_3 é o que produziu menor quantidade de sabão e que o CaO é o que produziu mais.

A formação de sabão produção de biodiesel com o K_2CO_3/Al_2O_3 está de acordo com as equações 4.3 a 4.7, uma vez que ao colocar-se o preparado de K_2CO_3/Al_2O_3 na mufla se eliminou a água utilizada na preparação da solução de K_2CO_3 , equação 4.3, para além disso ao calcinar o suporte obteve-se todo ele na forma de Al_2O_3 , equação 4.5, bem como eliminou-se quase toda a base KOH, equação 4.3 e 4.4, pois houve ainda formação de sabão, equação 4.6 e 4.7., no entanto a explicação para a sua formação pode ainda vir da degradação do próprio catalisador durante a reação de produção de biodiesel.





No caso do CaO, como ocorre uma reacção paralela de CaO com o CH₃OH, equação 4.8, que leva à produção de água e posteriormente à formação de ácidos gordos e hidróxidos, equação 4.7, 4.9 e 4.10, que ao reagirem formam sabão e mais água, levando à formação de um ciclo de produção de sabão e água ao mesmo tempo que se produz biodiesel, obtemos assim maior quantidade na catálise com CaO.



Como se viu na figura 4.16, o CaO é um dos melhores catalisadores em termos de conversão em biodiesel, no entanto tende a formar muito sabão, partiu-se para o objectivo de diminuir a quantidade de sabão formado, mantendo capacidade de conversão do CaO, assim sendo o CaO foi suportado em Al₂O₃, MnO₂ e TiO₂ de acordo com o trabalho de Ayato Kawashima *et al* (2007), [60]. Os resultados obtidos nas experiências realizadas com os catalisadores assim obtidos encontram-se apresentados na tabela 4.9, experiências essas efectuadas com 10% de massa de catalisador por massa de solução, metanol e óleo, durante 120 minutos.

Tabela 4.9 - Determinação da quantidade de sabão em catalisadores de CaO suportado em diferentes materiais.

Catalisador	Sabão (ppm)	% conversão
CaO/MnO ₂	129612	82,90
CaO/TiO ₂	69627	72,00
CaO/Al ₂ O ₃	78108	79,00
CaO	198385	98,00

A tabela 4.9 mostra uma diminuição na quantidade de sabão formado para os catalisadores suportados quando comparado com o catalisador de CaO não suportado. No entanto, houve igualmente uma grande diminuição na conversão do óleo em biodiesel, o que leva à escolha de K₂CO₃/Al₂O₃ como melhor catalisador.

Consequentemente testou-se o catalisador K₂CO₃/Al₂O₃ de modo a saber-se qual o seu tempo de vida, tendo-se usado uma concentração de 2,5% de massa de catalisador e 30 minutos de reacção. Os resultados apresentam-se na figura 4.18.

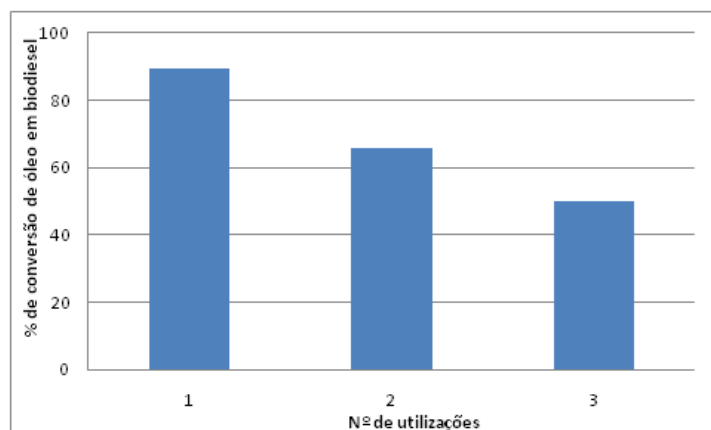


Figura 4.18 – Reutilização do K_2CO_3/Al_2O_3 na produção de biodiesel por ação de microondas.

Os resultados da figura 4.18 estão de acordo com o trabalho de Xuejun Liu *et al*(2006), [59], o K_2CO_3/Al_2O_3 vai-se desactivando com o número de reacções, colocando em causa se não forma a mesma quantidade de sabão que o K_2CO_3 não suportado. Assim estudou-se os efeitos do suporte de K_2CO_3 , tabela 4.10, com reacções de 30 minutos e com 10% e 5% de massa de K_2CO_3/Al_2O_3 por massa de solução.

Tabela 4.10 - Determinação da influência do suporte no catalisador K_2CO_3/Al_2O_3 .

	Parte activa (K_2CO_3)	% Conversão	Sabões formados (ppm)
K_2CO_3	0,72g	98	4851
K_2CO_3/Al_2O_3	0,72g	98	1216
K_2CO_3	0,36g	98	4063
K_2CO_3/Al_2O_3	0,36g	98	910

Com base nos valores obtidos dos sabões formados na tabela 4.10, calculou-se a % de redução de sabões do catalisador K_2CO_3 não suportado para o suportado.

Tabela 4.11 - Determinação da redução da formação de sabões do K_2CO_3 para o K_2CO_3/Al_2O_3 .

	K_2CO_3	% de redução de sabões
K_2CO_3/Al_2O_3	0,72g	81,17
K_2CO_3/Al_2O_3	0,36g	77,09

O K_2CO_3 somente pode ser utilizado em poucas reacções, no entanto não forma muitos sabões, sendo a sua redução na ordem dos 77,09% a 81,17% para 30 minutos de reacção e 5% a 10% de massa de catalisador respectivamente, tabela 4.11, o que por si só é muito importante, pois diminui as etapas de purificação do biodiesel, o que implica uma redução de perdas no processo.

5. Conclusões

Neste trabalho foi estudada a produção de biodiesel com indução de microondas em catálise homogénea ácida e catálise heterogénea, tendo-se utilizado óleo de fritura na catálise ácida e óleo de girassol na catálise heterogénea. A produção de biodiesel pela indução de microondas na catálise ácida levou a rápidas conversões, tendo-se obtido uma conversão de cerca de 91% em 390 segundos de irradiação e determinado que a melhor relação de óleo e metanol seria de 4mol de metanol para 1mol de óleo, uma vez que assim se obteria uma conversão rápida e sem reacções inversas ao processo. Para além dessa determinação estudou-se a influência da concentração de ácido na conversão, tendo-se verificado que existe uma relação de metanol e ácido, sendo esta linear, tendo-se padronizado para todas as experiências de catálise ácida os 3% de volume de ácido por volume de metanol e óleo de fritura.

Na purificação do biodiesel utilizou-se a diatomita, a sílica e o carvão activado, tendo-se determinado que segundo a rapidez e a facilidade de regeneração se devia utilizar a sílica pura e não misturada ou suportada com a diatomita, uma vez que para o mesmo tempo de filtração é possível obter-se a mesma acidez. Por outro lado, o carvão activado remove melhor a cor do biodiesel, no entanto quando misturado ou suportado na sílica tende a dar problemas na regeneração da sílica. Além dos testes de comparação da sílica com a diatomita ou com o carvão, foram realizados 3 tipos de purificação: um teste de uma coluna única, um teste com três colunas em série e outro teste com colunas em andares de acidez. No teste de purificação numa única coluna concluiu-se que a sílica pode ser regenerada com etanol e que o biodiesel que é filtrado numa sílica pura tende a ter diferentes valores de acidez ao longo do volume de filtração. No entanto, quando purificado numa sílica saturada, este tende a apresentar um valor mais ou menos constante, sendo que é nesse ponto que se deve adicionar o etanol, para depois continuar a filtrar o biodiesel com vista a obter-se uma acidez de 0,4% de ácido oléico ou 0,8mg de KOH/g de biodiesel. O teste com 3 colunas em série serviu para concluir que se deve remover uma parte do biodiesel cujo volume seja inferior ao limite legal da acidez e que é melhor trabalhar em colunas em série, uma vez que é possível regenerar a sílica ao mesmo tempo que se está a purificar o biodiesel noutra, sendo um tipo de processo contínuo. No teste com colunas em andares concluiu-se que a sílica para além de baixar a acidez permite concentrar os compostos ácidos do biodiesel, uma vez que foram utilizadas sílicas puras para purificar o que tinha sido retido numa primeira e obteve-se o mesmo resultado, ou seja, o que é removido pela sílica tem uma acidez alta em relação ao que sai, bem como em sílica satura, que foi o caso do teste com uma única coluna, em que o biodiesel que ficou retido apresentava sempre maiores valores que o removido.

Ao nível dos estudos de catálise heterogénea, testaram-se vários tipos de catalisadores, dos quais alguns já tinham sido utilizados no processo por catálise heterogénea convencional, tendo-se estudado a eficiência dos catalisadores KOH/Al₂O₃, KI/Al₂O₃, K₂CO₃/Al₂O₃ e CaO em função da variação do tempo de reacção e da massa de catalisador. Com base nesses testes determinou-se que o CaO seria o melhor dos quatro catalisadores, uma vez que mostrou obter maior conversão de biodiesel com menor massa de catalisador, contudo ao comparar-se a produção de sabão durante o processo, verificou-se que este produzia muita quantidade, tendo-se tentado preparar novos catalisadores de CaO suportado em TiO₂, Al₂O₃ e MnO₂, mas sem grande sucesso, uma vez que isso levou à diminuição da conversão nas 2 horas de irradiação, sendo assim colocado de parte a hipótese do seu uso em catálise heterogénea com indução de microondas. Posteriormente à colocação de parte do CaO, testou-se K₂CO₃/Al₂O₃, pois era o segundo melhor na produção de biodiesel e produzia menor quantidade de sabão, contudo ao se realizar o teste de durabilidade, chegou-se à conclusão que as suas características se degradam ao

longo das reacções, colocando em causa a eficiência de este ser suportado ou não, tendo-se testado a parte activa do catalisador, ou seja, o K_2CO_3 , tendo-se verificado que existe uma grande redução quando este é suportado.

6- Bibliografia

1.	Efthymios N. C., BALANCING GLOBALISATION. Foro da OECD em 22-23 de Maio, Paris, França, 2006.
2.	Kyoto Protocol To The United Nations Framework Convention On Climate Change. Nações Unidas, 1980.
3.	M. Asif, T. Muneer, Energy supply, its demand and security issues for developed and emerging economies. School of Engineering, Napier University: Reino Unido, 2005.
4.	Bernard B., Alternative Motor Fuels Today and Tomorrow. Panorama 2005, IFP-Innovation Energy Environment, França.
5.	Anne P., Stéphane H., Biofuels Worldwide. Panorama 2007, IFP-Innovation Energy Environment: França
6.	Ayhan D., Biodiesel production from vegetable oils via catalytic and non-catalytic supercritical methanol transesterification methods. Department of Chemical Engineering, Selcuk University, Campus, 42031 Konya, Turquia, 2005.
7.	André S., Produção de bio-óleo a partir do craqueamento térmico de gorduras residuais derivadas de biomassa animal e vegetal. Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
8.	Linhas de definição estratégica do sistema de gestão dos óleos alimentares usados. IPA - Inovação e Projectos em Ambiente, 2004.
9.	Evandro D., Reações da hexacloroacetona com nucleófilos de nitrogénio, enxofre e oxigénio: efeitos de ultra-som e microondas. Universidade de Santa Catarina, Brasil, 2002.
10.	Paulo A. Z. S., 70º Aniversário do biodiesel em 2007, evolução histórica e situação histórica e situação actual no Brasil. Química Nova, Vol. 30, nº 8, p. 2068-2071, 2007.
11.	Gerhard K., Perspectivas históricas de los combustibles diesel basados em aceites vegetales. Revista A&G, nº 47, 2001.
12.	Kahraman B., Biodiesel as an alternative motor fuel Production and policies in the European Union. Cumhuriyet Mah, Hamam Sok, Turquia, 2005.
13.	L.C. Meher, D. Vidya S., Naik S.N., Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review. Centre for Rural Development and Technology, Indian Institute of Technology Delhi, India.
14.	Mario P., et all, From Glycerol to Value-Added Products. Angewandte Chemistry Int. Ed., nº 46, p. 4434 – 4440, 2007.
15.	Gil Câmara, Biodiesel Brasil – estado atual da arte. Universidade de São Paulo, Brasil, 2006.
16.	Paulo R., Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
17.	Gabriella P.A.G. P., et all., History and policy of biodiesel in Brazil. Laboratório de Materiais e Combustíveis, Instituto de Química, Universidade de Brasília, Brasil, 2007.
18.	European Biodiesel Board Fonte: http://www.ebb-eu.org/stats.php acessido a 25/02/2008.
19.	Adelmir S., et all, Biodiesel. Sebrae, 2006.
20.	Revista Biodiesel, Janeiro de 2008, Editora Letra Boreal. Nº 24, Monte Alto – SP, p. 14.
21.	Agencia Nacional do Petroleo (ANP) Biocombustíveis Fonte: http://www.anp.gov.br/biocombustiveis/biodiesel.asp Acessido dia 08/05/2008.
22.	Agenor F. J., Biodiesel. Centro Tecnológico-CTC, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2007.
23.	Bill J. C., Sonia M. M.O., Dossiê Técnico - Produção de biodiesel. Instituto de Tecnologia do Paraná, Brasil, 2006.
24.	Cláudia T., Maria M., Microalga como matéria-prima para a produção de biodiesel. Instituto Nacional de Tecnologia, Brasil, 2006.
25.	Pedro F., Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2003.
26.	Eduardo L., Bio Expansão. Fonte: www.edsnorte.com Acessido a 2/11/2008
27.	Expedito P., Biodiesel: Uma Aventura Tecnológica num País Engraçado. Fonte: www.xitizap.com/Livro-Biodiesel.pdf acessido a 2/11/2008.
28.	Wilma G., Luiz B., Produção de Biodiesel. Departamento de Química, Instituto Militar de Engenharia 2008.
29.	Carlos A. R. J., Esterificação catalítica e não-catalítica para síntese de biodiesel em reator microondas. UNIT – Universidade de Tiradentes, 2008.
30.	Lotero, E.; et all. Synthesis of Biodiesel via Acid Catalysis. Industrial and Engineering Chemistry Research, nº44, p. 5353-5363, 2005.
31.	Di Serio, Tesser, Pengmei, Santacesaria, Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Energy and Fuels, vol. 22, p. 207-217, 2008.
32.	Ana S., Catalisadores Heterogéneos para a Produção de Biodiesel. Instituto Superior Técnico, Universidade Técnica de Lisboa, 2007.
33.	Gerhard K., The Biodiesel Handbook. AOCS, 2005.

34.	Karla K., Otimização e transesterificação etílica de óleo de soja em meio alcalino. Universidade Federal do Paraná, Brasil, 2004.
35.	Fabilene R., O Uso de Radiação de Microondas na Transesterificação/Esterificação de Óleos Vegetais/Gordura Animal para a Produção de Biodiesel. Universidade Federal de Mato Grosso, 2004.
36.	Von H., A.R., Dielectric Materials and Applications. MIT press and John Wiley & Sons, New York, 1954.
37.	Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul, A natureza da luz. Fonte: http://www.if.ufrgs/oei/ Acedido a 4/11/2008
38.	Filipe M., Sebenta de Física 3. Instituto Politécnico de Bragança, 2003.
39.	Alexandre P., Química verde, os desafios da química do novo milénio. Química Nova, Vol. 26, Nº. 5, p.738-744, 2003.
40.	Leung D. Y. C., Guo Y., Transesterification of neat and used frying oil: optimization for biodiesel production. Fuel Processing Technology, nº87, p. 883-890, 2006.
41.	Saifuddin N., Chua K. H., Production of ethyl ester (biodiesel) from used frying oil: optimization of transesterification process using microwave irradiation. Malaysian Journal of Chemistry, nº6 vol 1, p. 77-82, 2004.
42.	J. Hernando, et all. Biodiesel and FAME synthesis assisted by microwaves: Homogeneous batch and flow processes. Universidad de Alcalá, Espanha, 2006.
43.	Nicholas L., Lauren S., Fast, Easy Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. Energy & Fuels, University of Connecticut, nº20, p. 2281-2283, 2006.
44.	Nezihe A., Aysegul D.. Microwave assisted transesterification of rapeseed oil. Faculty of Engineering and Architecture, Department of Chemical Engineering, Anadolu University, Turquia, 2007.
45.	DALL’OGLIO, et all. Uso da radiação de microondas para a produção de biodiesel. disponível em www.biodiesel.gov.br/docs/congresso2006/producao /Microondas06.pdf acedido a 10/02/2008
46.	Michael B., et all, Continuous-Flow Preparation of Biodiesel Using Microwave Heating. Energy & Fuels, nº21: p.1777-1781, 2007.
47.	V. Lertsathapornsuk, et all. Microwave assisted in continuous biodiesel production from waste frying palm oil and its performance in a 100 kW diesel generator. Fuel processing technology, Elsevier, 2008.
48.	Salmória, G. V., O Uso da Energia de Microondas em Reações Orgânicas. Universidade Federal de Santa Catarina, 1996.
49.	Encyclopedia Britannica, magnetron. Fonte: http://www.britannica.com acedido 5/11/2008
50.	Plactec-Placas & Assistência Técnica, microondas. Fonte: http://plactec.com.br/data / acedido_no_dia_12/10/2008
51.	Raúl C., An approach to a process intensification by combination of microwave assisted heterogeneous catalysis and polymer/glass monolithic microreactors. Technischen Universität Clausthal, 2007.
52.	A. M. Sanseverino, Microondas em Síntese Orgânica. Química Nova, nº25, vol. 4, p. 660-667, 2002.
53.	Gabriel S., Gustavo S., Microwave Accelerated Solvent-Free Synthesis of Flavanones. Journoul Brazil Chemistry Society, vol.16, Nº 4: p.851-856 , 2005.
54.	A.C. Metaxas, R.J.Meredith, , Industrial Microwave Heating. Peter Peregrinus Ltd, 1983.
55.	Agenor F. J., <i>Biodiesel</i> . Centro Tecnológico-CTC, Universidade Federal de Santa Catarina, Brasil, 2007.
56.	Constantes dielectricas. Fonte: http://clippercontrols.com/info/dielectric_constants.html acedido 20/11/2008
57.	Xie W., Li H., Alumina-supported potassium iodide as a heterogeneous catalyst for biodiesel production from soybean oil. Journal of Molecular Catalysis A: Chemical 255, p. 1–9, 2006.
58.	Di Serio M., et all. Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production. Dipartimento di Chimica, Università di Napoli “Federico II”, Italia, 2007.
59.	Liu X., et all. Transesterification of soybean oil to biodiesel using CaO as a solid base catalyst. State Key Laboratory of Chemical Engineering, Tsinghua University, China, 2006.
60.	Kawashima A., Matsubara K., Honda K., Development of heterogeneous base catalysts for biodiesel production. Environmental Science for Industry, Faculty of Agriculture, Ehime University, Japão, 2007.
61.	Karmee S. K., Chadha A., Preparation of biodiesel from crude oil of Pongamia pinnat. Laboratory of Bioorganic Chemistry, Department of Biotechnology, Indian Institute of Technology, Madras, India, 2004.
62.	He C., Baoxiang P., Dezheng W., Jinfu W., Biodiesel production by the transesterification of cottonseed oil by solid acid catalysts. Department of Chemical Engineering, Tsinghua University, China, 2007.
63.	Carbonato de potássio. Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/Carbonato_de_pot%C3%A1ssio Acedido a 21/11/2008
64.	Óxido de alumínio. Fonte: http://pt.wikipedia.org/wiki/%C3%93xido_de_alum%C3%ADnio Acedido a 21/11/2008
65.	Van G., <i>Biodiesel processing and production</i> . Fuel Processing Technology, nº86, p. 1097-1107, 2005.
66.	Kawashima A., Matsubara K., Honda K., <i>Acceleration of catalytic activity of calcium oxide for biodiesel production</i> . Environmental Science for Industry, Faculty of Agriculture, Ehime University, Japão, 2008.
67.	Carvalho G., <i>Funções da química inorgânica: ÓXIDOS - Química Moderna</i> . Editora Scipione.

Anexo

Anexo 1- Produção de biodiesel em catálise ácida

⇒ Valores referentes à figura 4.1

$\% V_{H_2SO_4}/V_{\text{óleo} + \text{metanol}}$	Conversão
1,0	1,7
1,5	2,8
2,0	6,4
2,5	7,5
3,0	12,5
3,5	13,5
4,0	16,4
4,5	18,2
5,0	23,0
5,5	29,0

⇒ Valores referentes à figura 4.2

$V_{\text{óleo}} \text{ (mL)}$	$V_{\text{metanol}} \text{ (mL)}$	$V_{H_2SO_4}/V_{\text{óleo} + \text{metanol}} \text{ (\%)}$	$n_{\text{metanol}}:n_{\text{óleo}} \text{ (mol)}$	Tempo irradiação (s)	Conversão
41	7	3	4:1	180	29,51%
41	9	3	5:1	180	8,70%
41	11	3	6:1	180	8,70%

⇒ Valores referentes à figura 4.3

Tempo irradiação (s)	Conversão
30	6,54%
60	8,76%
90	14,71%
120	18,74%
150	22,85%
180	29,51%
210	38,67%
240	49,56%
270	61,43%
300	74,50%
330	82,55%
360	87,80%
390	91,25%

Anexo 2- Purificação do biodiesel da catálise ácida

⇒ Valores referentes à figura 4.5

% Acidez inicial					
5,15		3,47		1,12	
V _{biodiesel} (mL)	Acidez da mistura (%)	V _{biodiesel} (mL)	Acidez da mistura (%)	V _{biodiesel} (mL)	Acidez da mistura (%)
220	0,45	300	0,43	190	0,26
460	0,55	840	0,80	890	0,61
760	0,92	1290	1,07	1070	0,69
1300	1,77			1220	0,74

⇒ Valores referentes à figura 4.7

Volume de controle	1ª filtragem			2ª filtragem		
	V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)	V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)
0	0,25	2,5050	0,28			
200	0,60	2,6052	0,65	1,55	2,5440	1,72
400	1,25	2,5277	1,39	1,75	2,5387	1,94
600	2,05	2,5109	2,30	1,90	2,5440	2,11
800	2,35	2,5018	2,65	2,05	2,5511	2,27
1000	2,75	2,5375	3,06	2,15	2,5145	2,41
1200	3,10	2,5227	3,47	2,15	2,5032	2,42
1400	3,45	2,5177	3,86			
1600	3,70	2,5089	4,16			
1800				2,25	2,5350	2,50
1900	3,65	2,4563	4,19			

⇒ Valores referentes à figura 4.8

V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)	nº de filtrações
4,80	2,5740	5,26	original
2,40	2,4254	2,79	1
1,80	2,5136	2,02	2
1,65	2,5081	1,86	3
1,65	2,5110	1,85	4
1,05	2,5701	1,15	5
1,05	2,5743	1,15	6
0,60	2,4338	0,70	7
0,60	2,4380	0,69	8
0,35	2,4865	0,40	9

⇒ **Valores referentes à figura 4.10**

Acidez inicial de 4,03% em ácido oleico

Vcontrol	1ª filtração			2ª filtração			3ª filtração		
	V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)	V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)	V _{NaOH} (mL)	m _{biodiesel} (g)	Acidez (%)
100	0,35	2,4832	0,40	0,15	2,9327	0,14	0,05	4,9049	0,03
200	0,65	2,5308	0,72	0,25	2,4561	0,29	0,10	4,9191	0,06
300	1,15	2,4933	1,30	0,25	2,4317	0,29	0,15	5,0469	0,08
400	1,40	2,4847	1,59	0,25	2,4440	0,29	0,20	5,3808	0,10
500	1,55	2,5894	1,69	0,40	2,6199	0,43	0,25	5,3031	0,13
600	2,20	2,5026	2,48	0,40	2,6058	0,43	0,25	4,7758	0,15
700	2,30	2,4901	2,60	0,50	2,5037	0,56	0,35	5,5441	0,18
800	2,45	2,5440	2,72	0,65	2,5506	0,72	0,45	5,4597	0,23
900	2,60	2,5763	2,85	1,05	2,6040	1,14	0,50	5,3129	0,27
1000	2,60	2,5263	2,90	1,10	2,5328	1,22	0,55	5,0232	0,31
1100	3,10	2,5941	3,37	1,35	2,5108	1,52	0,70	5,1395	0,38
1200	3,05	2,4900	3,45	1,95	2,5508	2,16			
1300	3,35	2,5277	3,74	2,25	2,5346	2,50			
1400	3,45	2,5023	3,89						
1500	3,60	2,5188	4,03						

⇒ **Valores referentes à figura 4.11**

V mistura	Acidez acumulada (%) na filtração		
	1	2	3
100	0,40	0,14	0,03
200	0,57	0,22	0,04
300	0,81	0,24	0,06
400	1,01	0,25	0,07
500	1,14	0,29	0,08
600	1,37	0,31	0,09
700	1,54	0,35	0,10
800	1,69	0,39	0,12
900	1,82	0,48	0,14
1000	1,93	0,55	0,15
1100	2,06	0,64	0,17
1200	2,17	0,77	
1300	2,29	0,90	
1400	2,41		
1500	2,52		

Anexo 3- Produção de biodiesel em catálise heterogénea

⇒ Valores referentes à figura 4.13

$n_{\text{óleo}}:n_{\text{metanol}}$ (mol)	Conversão
1:4	31,72%
1:5	44,31%
1:15	57,45%

⇒ Valores referentes às figuras 4.14, 4.15 e 4.18

1) Catalisador $\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tempo (minutos)	Conversão (%)		
	% $m_{\text{K}_2\text{CO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{óleo+metanol}}$		
	2,5	5	10
15	80,00	89,1	98
30	80,46	98	98
60	83,39	98	98
120	88,85	98	98

2) Catalisador $\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tempo (minutos)	Conversão (%)		
	% $m_{\text{KOH}/\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{óleo+metanol}}$		
	2,5	5	10
15	38,79	74,43	87,92
30	66,16	86,37	96,16
60	67,59	89,26	98
120	72,14	90,04	98

3) Catalisador $\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3$

Tempo (minutos)	Conversão (%)		
	% $m_{\text{KI}/\text{Al}_2\text{O}_3}/m_{\text{óleo+metanol}}$		
	2,5	5	10
15	1	30	30,42
30	6	62,01	75
60	12,76	78	84,43
120	47,9	80,39	84,94

4) Catalisador CaO

Tempo (minutos)	Conversão (%)		
	% $m_{\text{CaO}}/m_{\text{óleo+metanol}}$		
	2,5	5	10
15	10	32,35	64,95
30	64,57	98	98
60	82,11	98	98
120	98	98	98

⇒ Valores referentes às figuras 4.16, 4.17 e 4.19

1) Catalisador K_2CO_3/Al_2O_3

% $m_{K_2CO_3/Al_2O_3}/m_{\text{óleo+ metanol}}$	Tempo (minutos)	$m_{\text{biodiesel}}$ (g)	V_{HCl} (mL)	Sabão (ppm)
10	120	5,2460	0,30	1738
10	60	5,2010	0,25	1461
10	30	5,0150	0,20	1212
10	15	4,9050	0,20	1240
5	120	4,9920	0,15	913
5	60	4,9980	0,15	912
5	30	5,0120	0,15	910
5	15	5,1701	0,15	882
2,5	120	4,9005	0,15	931
2,5	60	5,0230	0,15	908
2,5	30	5,1100	0,15	892
2,5	15	5,1010	0,15	894

2) Catalisador KOH/Al_2O_3

% $m_{KOH/Al_2O_3}/m_{\text{óleo+ metanol}}$	Tempo (minutos)	$m_{\text{biodiesel}}$ (g)	V_{HCl} (mL)	Sabão (ppm)
10	120	4,7180	0,45	2900
10	60	5,0200	0,30	1817
10	30	5,1040	0,25	1489
10	15	5,0220	0,20	1211
5	120	5,0500	0,40	2408
5	60	5,0200	0,30	1817
5	30	5,0790	0,20	1197
5	15	5,0430	0,15	904
2,5	120	5,0840	0,20	1196
2,5	60	5,0170	0,20	1212
2,5	30	5,0260	0,15	907
2,5	15	5,0160	0,15	909

3) Catalisador KI/Al_2O_3

% $m_{KI/Al_2O_3}/m_{\text{óleo+ metanol}}$	Tempo (minutos)	$m_{\text{biodiesel}}$ (g)	V_{HCl} (mL)	Sabão (ppm)
10	120	5,6120	1,75	9480
10	60	5,0660	1,25	7501
10	30	5,0100	0,90	5461
10	15	4,9450	0,65	3996
5	120	5,0100	0,90	5461
5	60	5,0150	0,90	5456
5	30	5,0660	0,90	5401
5	15	4,9370	0,60	3695
2,5	120	5,1270	0,65	3854
2,5	60	5,0810	0,55	3291
2,5	30	5,1950	0,50	2926
2,5	15	4,9630	0,25	1531

4) Catalisador CaO

% $m_{CaO}/m_{oleo+metanol}$	Tempo (minutos)	$m_{biodiesel}$ (g)	V_{HCl} (mL)	Sabão (ppm)
10	120	5,1640	33,70	198389
10	60	5,0160	19,90	120606
10	30	5,0960	13,70	81727
10	15	5,0270	10,30	62288
5	120	5,0520	19,00	114331
5	60	4,9430	12,25	75339
5	30	5,1170	9,40	55845
5	15	5,0780	7,70	46097
2,5	120	5,2140	12,40	72298
2,5	60	4,9610	8,60	52699
2,5	30	4,9254	6,95	42896
2,5	15	5,1210	6,40	37993

⇒ Valores referentes à figura 4.20

Reutilização do K_2CO_3/Al_2O_3	Conversão (%)
1ª	89,50
2ª	65,62
3ª	49,84