



Gaëlle Lise Dias Pinto Cardoso

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Metanólise de óleo de soja em reator de membrana
compósita PVA/casca de ovo calcinada**

Estudo do efeito da reticulação

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT-UNL

Co-orientadores: Doutora Helena Casimiro, FCT/UNL

Prof^a. Doutora Isabel Fonseca, FCT-UNL

Júri:

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Março 2015

Gaëlle Lise Dias Pinto Cardoso

Licenciada em Ciências da Engenharia Química e Bioquímica

**Metanólise de óleo de soja em reator de membrana
compósita PVA/casca de ovo calcinada
Estudo do efeito da reticulação**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em
Engenharia Química e Bioquímica

Orientador: Prof. Doutor Joaquim Vital, FCT-UNL

Co-orientadores: Doutora Helena Casimiro, FCT/UNL

Prof^a. Doutora Isabel Fonseca, FCT-UNL

Presidente: Prof. Doutor Mário Fernando José Eusébio

Arguente: Doutora Inês Alexandra Morgado do Nascimento Matos

Vogal: Prof. Doutor Joaquim Silvério Marques Vital



Março 2015

Copyright © Gaelle Lise Dias Pinto Cardoso, FCT/UNL, UNL

A Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa têm o direito, perpétuo e sem limites geográficos, de arquivar e publicar esta dissertação através de exemplares impressos reproduzidos em papel ou de forma digital, ou por qualquer outro meio conhecido ou que venha a ser inventado, e de a divulgar através de repositórios científicos e de admitir a sua cópia e distribuição com objetivos educacionais ou de investigação, não comerciais, desde que seja dado crédito ao autor e editor.

I. Agradecimentos

Primeiro de tudo, quero agradecer ao meu orientador, Professor Doutor Joaquim Vital, pela sua dedicação e orientação ao longo da elaboração deste trabalho, pela sua boa vontade, amabilidade, simpatia e disponibilidade com que sempre me recebeu para esclarecimento de dúvidas e transmissão dos seus conhecimentos.

À Professora Doutora Isabel Fonseca quero agradecer por toda a sua simpatia, amabilidade e força transmitida ao longo deste trabalho.

Quero agradecer à Doutora Helena Casimiro pela sua simpatia demonstrada e pelas sugestões fornecidas na escrita da presente dissertação.

Também quero agradecer à Professora Doutora Ana Ramos pela sua simpatia e pelo seu apoio oferecido.

À Professora Doutora Maria Ascensão Reis, coordenadora deste maravilhoso curso, quero agradecer pela sua disponibilidade e palavras de incentivo.

Ao Professor Doutor Mário Eusébio quero agradecer pela sua simpatia demonstrada.

À Doutora Maria Bernardo um muito obrigado pela sua gentileza, pelas palavras de apoio transmitidas e pelas sugestões dadas.

Ao professor Doutor João Sotomayor gostaria de agradecer a disponibilidade na explicação da medição dos ângulos de contato.

Gostaria também de agradecer à D.Maria José Carapinha, à D.Palminha e à Mafalda pela sua amável colaboração.

Ao Pedro pela partilha de opiniões e pela transmissão de conhecimentos.

Quero agradecer a todos os meus amigos e colegas que de uma forma ou outra me acompanharam ao longo deste percurso académico na FCT/UNL, nomeadamente à Andreia Vieira, à Ana Sofia, à Joana Lourenço, à Cátia Sousa, à Sara Rodrigues, à Sara Cândido, à Ana Patrícia, à Virgínia, à Raquel Pires, à Margarida, ao Valentim e ao Tomás, pois sempre me proporcionaram momentos de diversão com boas gargalhadas tornando a elaboração desta dissertação mais alegre e descontraída. E também quero agradecer-lhes por todas as palavras de apoio dadas nos momentos mais difíceis.

Por último, quero agradecer à minha família, em especial à minha mãe, ao meu padrasto, aos meus avós, aos meus padrinhos, aos meus primos e ao meu irmão por todo o apoio e compreensão que tiveram comigo durante todo o curso, pois sem eles nunca conseguiria alcançar uma das mais importantes metas da minha vida. Sempre estiveram presentes com uma palavra amiga, de incentivo e coragem nos bons e nos maus momentos.

Dedico esta tese à minha avó Orlanda e à minha mãe por serem desde sempre o meu porto seguro, mostrando-me que por mais pedras que apareçam no caminho, e que por mais complicada que seja a situação, vale sempre a pena lutar por aquilo com que sonhamos, pois com esforço e dedicação tudo é alcançável.

A todos um *muito Obrigada!*

II. Resumo

Com a crise energética atual e os efeitos nocivos associados ao consumo de combustíveis fósseis e seus derivados, tornou-se imperativo pesquisar e desenvolver alternativas sustentáveis e economicamente viáveis face a esse recurso. Surgiu então o biodiesel, um combustível derivado de recursos renováveis e potencial substituto do diesel convencional de base petroquímica. A transesterificação de óleos vegetais apresenta ser a principal via na produção de biodiesel.

A utilização de catalisadores básicos homogêneos, tal como o hidróxido de sódio, na produção de biodiesel apresenta algumas adversidades, nomeadamente, o aparecimento de reações secundárias de hidrólise dos triglicéridos, na presença de água, que promovem a formação de sabões e emulsões. Mesmo com o uso de reagentes secos, ocorrem reações entre o hidróxido e o álcool, formando-se água. Uma solução para este tipo de problemas é a utilização de catalisadores heterogêneos. Contudo, a produção de biodiesel apresenta custos associados elevados que podem ser diminuídos com a utilização de catalisadores provenientes de resíduos alimentares.

Este trabalho consistiu na preparação de membranas catalítica de álcool polivinílico (PVA) incorporadas com um catalisador heterogêneo sólido básico (óxido de cálcio) obtido a partir de resíduos alimentares industriais (casca de ovo de galinha). Procedeu-se à caracterização das membranas por determinação da espessura, ângulos de contato, grau de inchamento e por espectroscopia de infravermelho.

As membranas de PVA foram testadas na transesterificação de óleo de soja com metanol em reator de membrana catalítica. Analisou-se o efeito da reticulação química nas propriedades das membranas e na atividade catalítica.

Palavras-chave: Transesterificação, Óxido de cálcio, Casca de ovo, Óleo de soja, Membranas compósitas de PVA, Reticulação química.

III. Abstract

The increasing harmful effects associated with the consumption of fossil fuels and its derivatives along with the current energy crisis has created the need to develop new sustainable and economically viable alternatives to this resource. Through countless researches, it was developed a potential alternative to the conventional petrochemical based diesel known as the biodiesel. The biodiesel is a fuel derived from renewable resources which main production route is the transesterification of vegetable oils.

Among the production of biodiesel it is current the usage of homogeneous catalysts such as sodium hydroxide. However, this has resulted in some drawbacks such as secondary reactions of hydrolysis of triglyceride in the presence of water, promoting the formation of soaps and emulsions. Even when dry reagents are used water can arise from the reaction between the hydroxide and the alcohol. To overcome these issues and to reduce the high cost of the production cycle it has been implemented the use of heterogeneous catalysts derived from food waste.

This work reports the preparation of catalytic membranes of poly(vinyl alcohol) (PVA) incorporated with a solid basic heterogeneous catalyst (calcium oxide) obtained from industrial waste food (chicken egg shell). We carried out the characterization of membranes by determining the thickness, contact angles, the degree of swelling of the membranes and also infrared spectroscopy was performed to verify that reticulation occurred.

In addition, the PVA membranes produced were also tested in the transesterification of soybean oil with methanol in a catalytic membrane reactor. We analyzed the effect of chemical crosslinking on the transport properties of the membranes and catalytic activity.

Keywords: Transesterification, Calcium oxide, Egg Shell, soybean oil, Composite PVA membranes, Chemical crosslinking.

IV. Abreviaturas e Símbolos

ESC10	Catalisador de óxido de cálcio proveniente de casca de ovo de galinha calcinada
PVA	Poli(álcool vinílico)
DMF	N,N-Dimetilformamida
DMSO	Dimetilsulfóxido
HMDii	1,6-diisocianato-hexano
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos
FTIR	Espectroscopia de infravermelhos por transformadas de Fourier
X_calc	Conversão calculada
GLI_calc	Número de moles de glicerol calculados
FAME_calc	Número de moles de ésteres calculados
X_exp	Conversão experimental
GLI_exp	Número de moles de glicerol experimental
FAME_exp	Número de moles de ésteres experimental

Índice

I. Agradecimentos	III
II. Resumo	V
III. Abstract	VII
IV. Abreviaturas e Símbolos	IX
1. Introdução	1
1.1 Revisão bibliográfica e enquadramento teórico.....	1
1.1.1 Biocombustíveis – o biodiesel como um recurso alternativo.....	1
1.1.2 Reação de transesterificação	3
1.1.3 Catálise heterogénea na produção de biodiesel	5
1.1.4 Membranas poliméricas compósitas de álcool polivinílico reticuladas.....	12
1.1.5 Reator de membrana catalítica.....	14
1.2 Definição de objetivos	17
2. Materiais e Métodos	19
2.1 Materiais.....	19
2.2 Métodos	20
2.2.1 Preparação de membranas poliméricas catalíticas heterogéneas.....	20
2.2.2 Codificação de membranas poliméricas catalíticas heterogéneas	23
2.2.3 Caracterização de membranas poliméricas catalíticas heterogéneas	23
2.2.4 Índice de acidez.....	25
2.2.5 Testes de atividade catalítica	26
2.2.6 Análise das amostras recolhidas.....	28
2.2.7 Tratamento do resíduo do destilado.....	29
3. Resultados e Discussão.....	31
3.1 Preparação das membranas poliméricas catalíticas	31
3.2 Caracterização das membranas catalíticas.....	33
3.2.1 Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília.....	33
3.2.2 Análise semi - qualitativa	34
3.3 Caraterização do óleo de soja	36
3.4 Testes catalíticos em reator de membrana	37
3.4.1 Modelo cinético-difusional	41
4. Conclusões.....	55
5. Perspetivas Futuras	57
6. Bibliografia.....	59
7. Anexos	63
ANEXO A – Cálculo do índice de acidez.....	63
ANEXO B – Determinação das constantes de sorção dos reagentes	64
ANEXO C – Cálculo da densidade das membranas catalíticas	66
ANEXO D – Programa Matlab™ utilizado para a modelação cinética	67

ANEXO E – Testes catalíticos em reator de membrana	69
• Membrana PVA_02_ESC10.....	69
• Membrana PVA_04_ESC10.....	70
• Membrana PVA_06_ESC10.....	71
• Membrana PVA_08_ESC10.....	72
• Membrana PVA_12_ESC10.....	73

Índice de figuras

Figura 1.1 – Reação de transesterificação generalizada. Adaptado de [39].	2
Figura 1.2 – Mecanismos reacional da transesterificação utilizando como álcool metanol. Adaptado de [5].	4
Figura 1.3 – Esquema ilustrativo da classificação de catalisadores. Adaptado de [40]	7
Figura 1.4 – Pressão vs Temperatura de calcinação para transformar CaCO_3 em CaO . Adaptado de [19].	10
Figura 1.5 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisado por CaO . Adaptado de [21].	11
Figura 1.6 – Ilustração do reator de membrana utilizado neste estudo. Adaptado de [22].	15
Figura 2.1 – Esquemática do programa da calcinação para obtenção de CaO .	20
Figura 2.2 - Esquemática do programa da calcinação para reativação do catalisador.	21
Figura 2.3 – Reator de membrana	27
Figura 2.4 – Montagem experimental da reação de transesterificação em reator de membrana. (1) Balão do óleo de soja e recolha de FAME; (2) Balão de alimentação com metanol seco; (3) Montagem de destilação; (4) Balão do resíduo do destilado e recolha do permeado; (5) e (6) Bombas de pistão rotativo; (7) e (8) Controladores de caudal; (9) Reator de membrana; (10) Controlador de temperatura interno; (11) Controlador de temperatura externo.	27
Figura 2.5 – Ilustração da distinção de fases. Fase aquosa: glicerol; Fase orgânica: FAME	29
Figura 3.1 – Aspeto de uma membrana catalítica de PVA reticulada com 1,6 – Diisocianato-hexano.	31
Figura 3.2 – Ilustração representativa da reação do Diisocianato de hexametileno com os grupos OH do PVA.	32
Figura 3.3 – Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação.	35
Figura 3.4 – Variação dos rácios da intensidade das bandas com a variação da percentagem de reticulação.	35
Figura 3.5 – Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_02_ESC10.	37
Figura 3.6 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_04_ESC10.	37
Figura 3.7 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_06_ESC10.	38
Figura 3.8 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_08_ESC10.	38
Figura 3.9 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_10_ESC10.	38
Figura 3.10 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C . Perfil do rendimento da membrana PVA_12_ESC10.	39
Figura 3.11 – Quantidade de glicerol permeado para o resíduo reacional com o tempo, para as membranas PVA_02_ESC10, PVA_06_ESC10, PVA_08_ESC10, PVA_10_ESC10 e PVA_12_ESC10.	40

Figura 3.12 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.....	47
Figura 3.13 - Variação do número de moles de FAME experimental e do número de moles de FAME calculados ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.	47
Figura 3.14 - Variação do número de moles de glicerol experimental e do número de moles de glicerol calculados ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.	48
Figura 3.15 – Variação da difusividade inicial (D_{e0}) dos reagentes com o grau de reticulação.....	49
Figura 3.16 – Variação do parâmetro α com o grau de reticulação.....	50
Figura 3.17 – Variação do parâmetro β com o grau de reticulação.....	51
Figura 3.18 – Variação do parâmetro γ com o grau de reticulação.....	52
Figura 3.19 – Variação do valor da permeabilidade de FAME com o grau de reticulação.....	53
Figura 3.20 - Variação do valor da permeabilidade de glicerol com o grau de reticulação.	53
Figura 7.1 – Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.....	69
Figura 7.2 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.	69
Figura 7.3 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.	69
Figura 7.4 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_04_ESC10.....	70
Figura 7.5 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_04_ESC10.	70
Figura 7.6 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.....	71
Figura 7.7 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.	71
Figura 7.8 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.	71
Figura 7.9 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.....	72
Figura 7.10 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.	72
Figura 7.11 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.	72
Figura 7.12 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.....	73
Figura 7.13 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.	73
Figura 7.14 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.	73

Índice de tabelas

Tabela 1.1 – Percentagem de óleo contida em várias oleaginosas. Adaptado de [5].	3
Tabela 1.2 – Catalisadores heterogêneos derivados de diferentes recursos naturais na transesterificação de diferentes óleos para biodiesel. Adaptado de [16].	9
Tabela 2.1 - Reagentes utilizados ao longo deste estudo e suas principais características.	19
Tabela 2.2 – Codificação das membranas concebidas ao longo deste estudo	23
Tabela 2.3 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.	29
Tabela 3.1 – Massa (g), Espessura (mm) e diâmetro (mm) das membranas utilizadas nos testes catalíticos.	31
Tabela 3.2 – Resultados obtidos para alguns dos métodos de caracterização de membranas reticuladas com diisocianato de hexametileno.	33
Tabela 3.3 – Valores dos parâmetros não ajustáveis do modelo	46
Tabela 3.4 – Parâmetros ajustados para cada membrana	48
Tabela 7.1 – Ensaio para o volume consumido de KOH	63
Tabela 7.2 – Ensaio para normalizar o padrão	63
Tabela 7.3 – Cálculo da constante de sorção do óleo para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de 1,004 M de triglicéridos na fase líquida.	64
Tabela 7.4 - Cálculo da constante de sorção do metanol para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de 24,74 M de metanol na fase líquida.	65
Tabela 7.5 – Determinação da densidade das membranas catalíticas	66

1. Introdução

1.1 Revisão bibliográfica e enquadramento teórico

1.1.1 Biocombustíveis – o biodiesel como um recurso alternativo

Após a revolução industrial, a energia tornou-se um bem essencial para a humanidade, permitindo assim um crescimento no setor económico e consequente aumento do padrão de qualidade de vida do ser humano. Estima-se, que em 2030, o mundo necessitará mais de 50% da energia face à que é consumida atualmente, sendo o setor dos transportes, após o setor industrial, o principal contribuidor para esse aumento [1]. De facto, o setor automóvel representa 30% do consumo de energia na Europa, sendo que 98% depende do recurso a combustíveis fósseis. Contudo, constatou-se um aumento nas emissões dos gases de efeito de estufa e da poluição associado ao desenvolvimento desses setores. Para combater essa questão, a União Europeia implementou a diretiva (2009/28/EC) com o intuito de reduzir o consumo de combustíveis fósseis. Desta forma, tornou-se obrigatório que uma quota de 20 % de energia seja proveniente de fontes renováveis no consumo energético comunitário global até 2020 e, pelo menos 10 % seja alcançado por todos os Estados Membros para a quota de biocombustíveis no consumo de gasolina e gasóleo pelos transportes até ao mesmo ano [2]. Com isto, a sensibilização para as questões energéticas e problemas ambientais relacionados com a queima de combustíveis fósseis tem incentivado a comunidade científica a investigar formas alternativas à utilização do petróleo e dos seus derivados. Um dos potenciais concorrentes é o biodiesel uma vez que surge como o melhor substituto do diesel convencional a nível petroquímico, sendo praticamente compatível com os motores de ignição por compressão dos veículos, sem necessitar grande alteração dos mesmos. Para além disso, este biocombustível apresenta um baixo nível de toxicidade, emitindo quase nenhuma substância química que seja destrutiva para o meio ambiente, sendo o seu consumo um contributo para diminuir o impacto ambiental [1]. Outras vantagens resultantes da utilização do biodiesel são: a menor viscosidade, motores mais silenciosos e maior índice de cetanos (por vezes superior ao do diesel) [3]

O biodiesel é constituído por uma mistura de ésteres metílicos de ácidos gordos, FAME (do inglês "*Fatty Acid Methyl Esters*") obtidos a partir de matérias-primas renováveis, nomeadamente, óleos vegetais e gordura animal, por transesterificação dos triglicéridos com um álcool e na presença de catalisador básico ou ácido. Geralmente, utiliza-se como álcool metanol uma vez que este é mais barato e gera menos problemas a nível de reações de hidrólise secundárias paralelas (reações de saponificação). Por forma a promover uma reação mais rápida sob condições moderadas, é frequente a utilização de um catalisador básico. Um dos subprodutos da produção de biodiesel é o glicerol que representa cerca de 10% do produto final, o que levanta alguns problemas em relação ao seu destino

final [2]. Atualmente, esse subproduto é reaproveitado na indústria farmacêutica, cosmética e na produção de sabões e detergentes [4]. Na Figura 1.1 está representada a reação de transesterificação generalizada para qualquer tipo de álcool e matéria-prima.

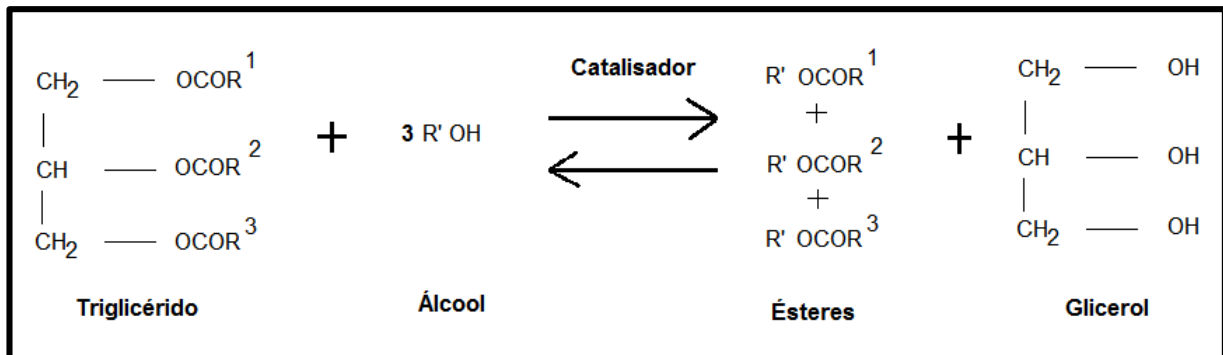


Figura 1.1 – Reação de transesterificação generalizada. Adaptado de [39].

Apesar de o Biodiesel ser uma energia renovável atrativa, existem alguns desafios que enfrentam este recurso vital, nomeadamente a nível económico. O custo elevado e a disponibilidade limitada de matérias-primas para a produção do biodiesel face aos preços mais baratos de petróleo bruto representam alguns desses problemas económicos. Existem vários fatores que contribuem para o custo elevado do biodiesel, nomeadamente, os preços das matérias-primas, a capacidade de produção das plantas, a própria qualidade da matéria-prima, o seu processamento a nível tecnológico, o balanço energético de purificação do biocombustível e o seu armazenamento. Contudo, os fatores que mais afetam o preço são os custos das matérias-primas e de transformação em biodiesel, sendo que o primeiro é responsável por 75% do custo total. Desta forma, torna-se imperativo selecionar a matéria-prima mais adequada para o baixo custo do biodiesel. Uma solução para esse problema é a utilização de óleos vegetais não comestíveis ou do reaproveitamento de resíduos alimentares [1].

As propriedades do biodiesel obtido são influenciadas pela composição da matéria-prima que lhe deu origem, por isso, é necessário ter atenção quando se utilizam óleos vegetais usados, uma vez que estes influenciam o rendimento da reação, a quantidade de glicerol produzido e a qualidade do produto final [5].

As matérias-primas utilizadas na produção de biodiesel podem ser classificadas conforme o seu conteúdo em lípidos ou em álcool. Os óleos vegetais, gordura animal, microalgas e cianobactérias pertencem à categoria de matérias-primas ricas em lípidos. O clima influencia cada região do mundo na escolha de óleos vegetais, por exemplo, é comumente o consumo de óleo de colza na região europeia ao passo que nos Estados Unidos optam por óleo de soja para a produção de biodiesel. A Tabela 1.1 apresenta a percentagem de teor de óleo e a produção de oleaginosa de algumas plantas mais utilizadas como matéria-prima a nível mundial [5].

Tabela 1.1 – Percentagem de óleo contida em várias oleaginosas. Adaptado de [5].

Planta	Percentagem de teor em óleo (%)	Produção de oleaginosa (milhões toneladas)
Colza	35	46,72
Soja	21	235,77
Girassol	44-51	30,15
Palma	40	10,27
Algodão	18	46,02
Amendoim	36-56	32,36
Coco	63	-

Verifica-se que o óleo proveniente da soja domina a produção mundial de oleaginosas e considera-se a colza a segunda planta com teor de óleo mais elevado. Pelo simples fato de o óleo de soja ser uma matéria-prima que apresenta baixos custos e a partir da qual se obtém rendimentos mais elevados cuja composição química de biodiesel encontra-se bastante próxima a do diesel convencional [5], optou-se pela utilização deste óleo ao longo deste estudo.

1.1.2 Reação de transesterificação

O método mais adequado para produzir biodiesel é por transesterificação devido ao seu baixo custo e simplicidade [1]. A Figura 1.2 ilustra os passos da reação onde há conversão dos triglicéridos em diglicéridos, diglicéridos em monoglicéridos e destes para ésteres e glicerol [6]. Como estas três reações são reversíveis utiliza-se uma razão molar entre o álcool e os triglicéridos de 3:1. Na prática, a razão deve ser superior com o intuito de conduzir o equilíbrio no sentido de formação dos ésteres, por forma a obter um rendimento mais elevado [7].

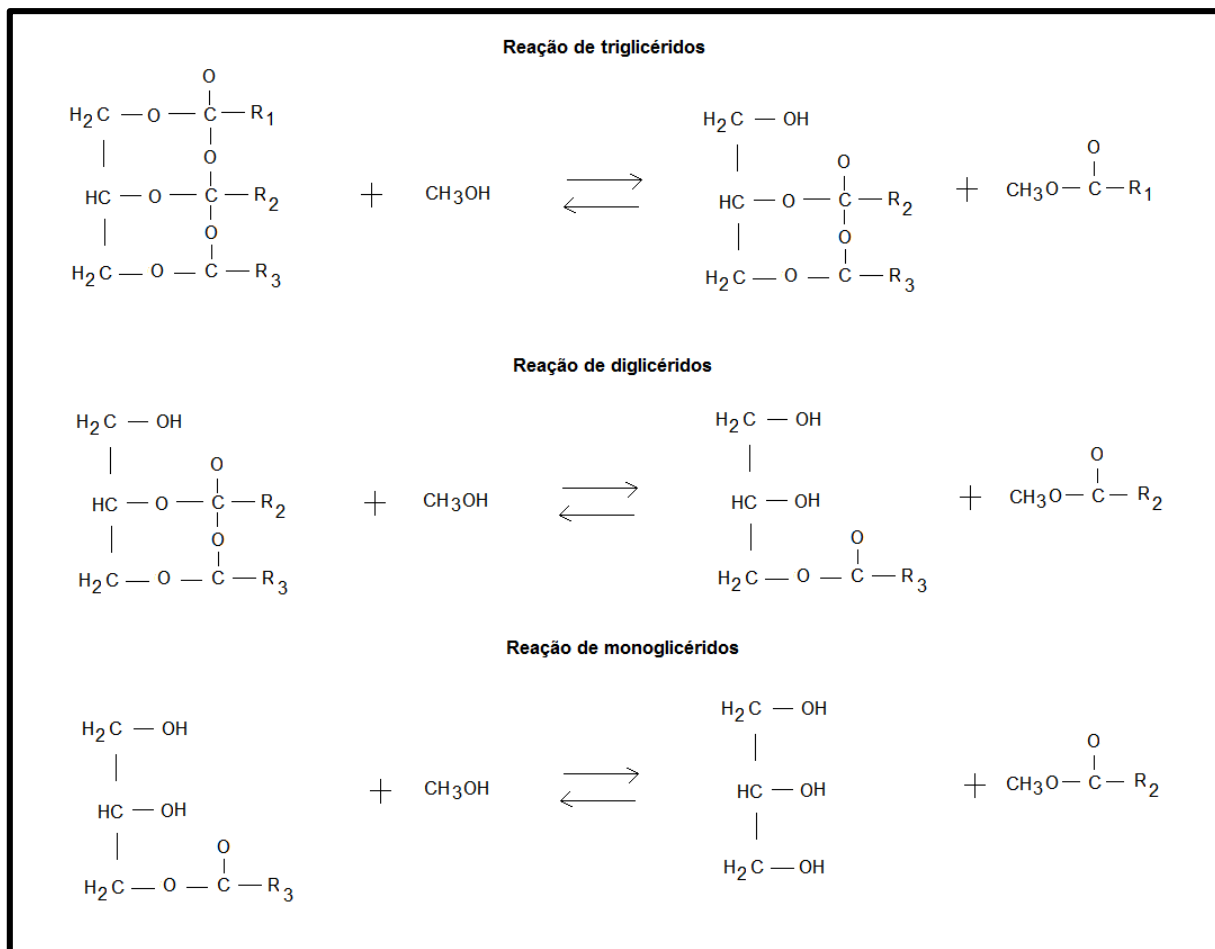


Figura 1.2 – Mecanismos reacional da transesterificação utilizando como álcool metanol. Adaptado de [5].

A primeira reação envolve o ataque do íon alcóxido ao carbono carbonilo da molécula de triglicérido, resultando na formação de um intermediário tetraédrico. A reação deste intermediário com o álcool produz o íon alcóxido no segundo passo da reação. Por último, obtém-se um éster através do rearranjo do intermediário tetraédrico [6].

Geralmente, recorrem-se a álcoois de massa molecular reduzida, nomeadamente, metanol, etanol, propanol, butanol. No entanto, o metanol é o mais usado devido a sua grande disponibilidade, ao seu baixo custo e as suas vantagens físicas e químicas (álcool de cadeia mais curta, polaridade, reage rapidamente com a molécula de triglicérido e dissolve melhor o catalisador básico). Na presença de excesso de álcool a reação direta (formação de ésteres) é de pseudo-primeira ordem ao passo que a reação inversa é de segunda ordem, uma vez que a velocidade de reação no sentido de formação de ésteres é superior à do sentido inverso [7]. Porém, existe um custo elevado associado à utilização de álcool em excesso, que pode ser invertido, reduzindo o seu consumo com a utilização de catalisadores alcalinos ou ácidos, os quais podem melhorar a velocidade da reação e o rendimento em biodiesel [8]. Outro parâmetro que afeta o rendimento da reação é a presença de ácidos gordos livre no óleo vegetal [6].

Para o processo de transesterificação ser viável e obter uma conversão mais completa possível, o valor de ácidos gordos livres presentes no óleo deve ser inferior a 3% [6].

1.1.3 Catálise heterogénea na produção de biodiesel

A reação de transesterificação pode ser catalisada segundo dois métodos: catálise homogénea ou catálise heterogénea. A primeira requer a utilização de catalisadores alcalinos, tal como KOH, NaOH, ou catalisadores ácidos, como por exemplo, HCl e H₂SO₄. Na catálise heterogénea é usual o recurso a enzimas, zeólitos, óxidos de metais alcalinos, alcalino-terrosos e polímeros como suporte de catalisadores [1].

Geralmente, produz-se biodiesel por transesterificação através de catálise homogénea, pois este processo promove rendimentos mais elevados, tempos de reação mais baixos e é conduzido a temperaturas mais baixas, utilizando ainda catalisadores mais baratos [5].

Contudo, o recurso a catalisadores básicos homogéneos, requer custos operacionais adicionais tal como no tratamento de águas residuais, purificação do produto e neutralização do catalisador [9]. São necessárias grandes quantidades de água para lavar o biodiesel e neutralizar o catalisador sem que este possa ser reaproveitado posteriormente, aumentando assim o impacto ambiental [10]. Além disso, o desempenho da reação está dependente da quantidade de ácidos gordos livres e teor de água contido no óleo vegetal ou gordura animal utilizada, que por norma não deve exceder os 0,5% (p/p) e 0,06% (p/p), respetivamente. Caso contrário, a probabilidade de formar emulsões devido a reações de saponificação durante a lavagem do biodiesel é mais elevada [11].

A utilização de catalisadores ácidos homogéneos pode resolver esse problema na medida em que o desempenho da reação não será afetado pela presença de ácidos gordos livre ou água, sendo possível catalisar em simultâneo a reação de esterificação e transesterificação. No entanto, estes catalisadores envolvem tempos de reação e razão molar óleo : álcool mais elevados, para além de serem corrosivos, limitando assim a sua aplicação a nível industrial [11].

Desenvolveram-se vários processos com o intuito de combater todos os problemas acima referidos, nomeadamente a utilização de enzimas no processo de transesterificação e de álcool supercrítico (SCM). A utilização de álcool supercrítico, geralmente metanol, é um dos processos promissores na produção de biodiesel pois é bastante rápido e não requer o uso de catalisador. Na Europa, é possível ver algumas indústrias com esse tipo de tecnologia, todavia como este processo é conduzido a altas temperaturas e altas pressões, tem custos associados elevados restringindo a sua utilização a nível comercial. A transesterificação com o recurso a enzimas é conduzida a temperatura moderada e promove rendimentos elevados, contudo, este processo acaba por ser comercialmente inviável devido aos custos elevados das enzimas e à sua desativação resultante de impurezas da alimentação reacional [12].

Desta forma, a utilização de catalisadores heterogêneos visa ser mais benéfico na medida em que o processo é mais simples e mais “amigo” do ambiente pois envolve menos operações unitárias, suprimindo assim o passo de neutralização e posteriores lavagens desnecessárias. Além do mais obtêm-se um subproduto com um nível de pureza mais elevado [10]. Adicionalmente, O catalisador, além de não ser corrosivo, pode ser reaproveitado e utilizado, sem tratamento prévio, noutros ciclos reacionais [11].

Uma das desvantagens da utilização de catalisadores sólidos é a formação de três fases juntamente com o óleo e o álcool o que conduz a fortes limitações difusionais, diminuindo a taxa de conversão reacional. Este problema pode ser contornado utilizando co-solventes tal como o tetrahydrofurano, o dimetilsulfóxido, n-hexano e o etanol que promovem a miscibilidade entre o óleo e o álcool aumentando assim a taxa de conversão da reação. A utilização de suportes catalíticos, nomeadamente membranas, permite garantir uma maior superfície porosa específica onde as espécies ativas conseguem ancorar e reagir com as cadeias dos triglicéridos [12].

Alguns catalisadores heterogêneos, nomeadamente, o óxido de magnésio, óxido de cálcio, óxido de zircônio, zeólitos e hidrotalcites têm sido objeto de estudo a fim de substituir os catalisadores homogêneos [12].

1.1.3.1 Catalisadores heterogêneos básicos

Os catalisadores básicos heterogêneos mais utilizados para a produção de biodiesel podem ser sólidos, $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{CaO}/\text{Al}_2\text{O}_3$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2/\text{ZnO}$, $\text{ZrO}_2/\text{SO}_4^{2-}$, zeólito HY e zeólito X ou enzimas, nomeadamente, *Pseudomonas fluorescens*, *Rhizopus Oryzae*, *Candida rugosa* e *Pseudonas cepacia* [13].

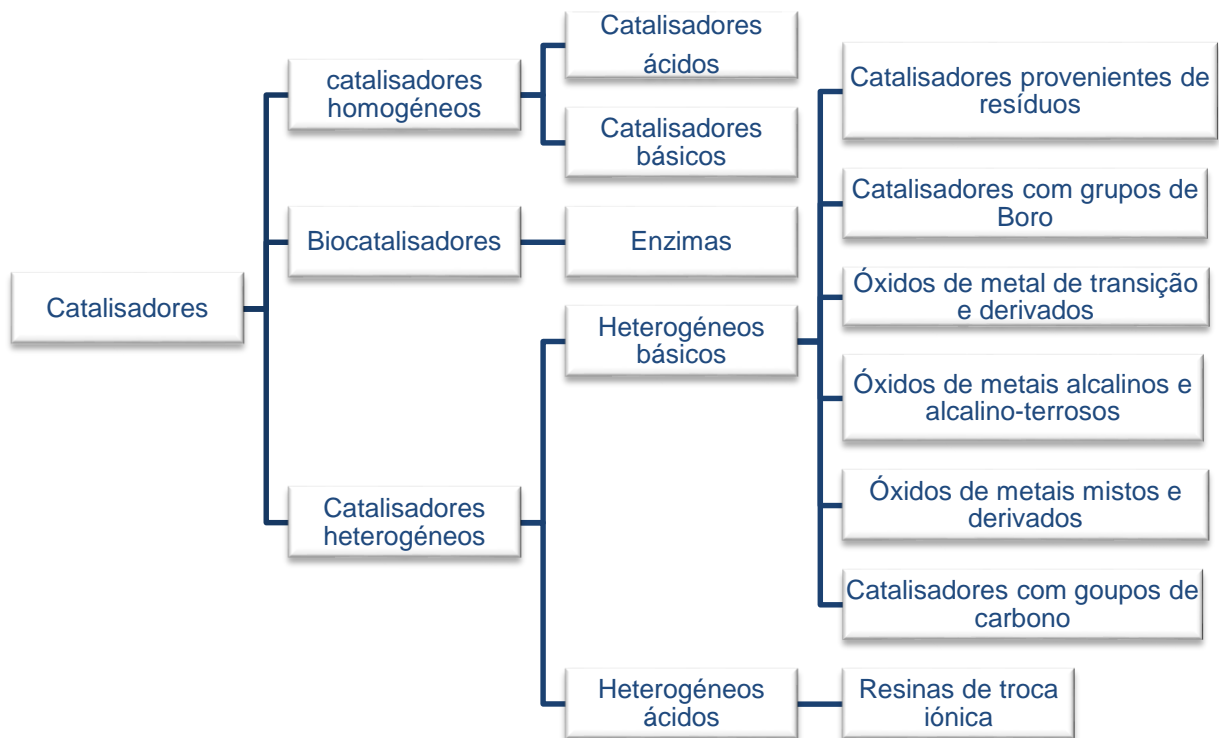


Figura 1.3 – Esquema ilustrativo da classificação de catalisadores. Adaptado de [40]

Os catalisadores básicos sólidos são bastante utilizados na síntese de biodiesel devidos à sua elevada atividade face aos catalisadores sólidos ácidos. Os seus centros ativos são produzidos através da remoção de água ou de dióxido de carbono por calcinação. Esses tipos de catalisadores básicos subdividem-se em cinco grupos principais: os óxidos de metal simples, óxidos de metal mistos em suporte, zeólitos, óxidos de metal alcalinos e alcalino-terrosos e hidrotalcites [14].

A maior parte desses catalisadores sólidos básicos, nomeadamente, CaO, MgO e SrO, foram avaliados segundo diferentes condições operacionais, apresentando vários níveis de sucesso. Vários estudos mostram que óxido de cálcio, na presença de MgO, Al₂O₃ e SiO₂ apresentam bons resultados catalíticos. Sendo este catalisador o que apresentou mais interesse devido à sua grande disponibilidade, reutilização, baixo custo e uma boa atividade catalítica sob condições de reação moderadas [10]. Outra vantagem da utilização deste catalisador, é sua abundância na natureza sob a forma de casca de ovo e de molusco, apresentando-se assim como “amigo” do ambiente [9].

1.1.3.2 Catalisadores provenientes de resíduos industriais

Com o aumento da quantidade de resíduos produzidos pelas indústrias alimentares, torna-se imperativo procurar métodos que possam inverter esse fenómeno. Sendo assim, com o aumento da exigência face as restrições relacionadas com os problemas do meio ambiente, considera-se necessário desenvolver novos procedimentos que visam o reaproveitamento dos detritos alimentares [15].

O reaproveitamento de detritos permite produzir catalisadores altamente eficientes e ao mesmo tempo eliminá-los do meio ambiente.

Vários estudos recentes mostram que a produção de catalisadores heterogéneos derivados de recursos naturais promove uma produção de biodiesel a baixo custo e mais amiga do ambiente. Desta forma, consoante o tipo de óleo utilizado pode-se sintetizar vários catalisadores a partir de diferentes resíduos existentes. Sendo assim, os catalisadores heterogéneos provenientes de materiais de origem natural estudados para a conversão de óleo para biodiesel são resíduos de mexilhões de água doce, *Mus balbisiana Colla*, resíduos de conchas de *T. striatula*, carapaça de tartaruga, casca de berbigão, resíduos de escama de peixe, resíduos de casca de caranguejo de lama, resíduos industriais de casca de ovo, caracol *Ampullariidae* e *Meretrix*, restos de ossos de animais, casca de camarão, casca de *Pomacea sp* e conchas de ostras [16]. A Tabela 1.2 apresenta a utilização de alguns desses catalisadores na transesterificação de diferentes óleos para biodiesel.

Tabela 1.2 – Catalisadores heterogêneos derivados de diferentes recursos naturais na transesterificação de diferentes óleos para biodiesel. Adaptado de [16].

Matéria-prima	Origem do catalisador	Preparação do catalisador Temperatura de calcinação (°C) e tempo (h)	Quantidade de catalisador (peso, %)	Temperatura da reação (°C)	Rendimento (%)
Óleo de colza	<i>Biont Shell</i>	A carapaça de tartaruga sofreu uma carbonização incompleta, numa mufla a 200-700 °C. De seguida foi mergulhada numa solução de KF com diferentes razões molares compreendidas entre 5-50% em peso, e depois foi ativada na mufla entre 100-700 °C	3	70	97,5
Óleo de soja	Resíduos de casca de ovo	200-1000, 2	3	56	>95
Óleo de palma	Resíduos de casca de molusco	900,4	2,2 – 7,8	Aquecido a refluxo	> 97
Óleo de soja	Resíduos de escama de peixe	6000-1000, 2	1-5	70	97,73
Óleo de soja	Casca de ostras	100-1000, 3	5,86-34,14	65-70	>70
Óleo de palma	Resíduos de ossos de animais	200-1000, (não mencionado)	5-25	65	96,78

A maior parte dos resíduos acima referidos são recursos naturais baratos de CaO, que permitem a produção de catalisadores de baixo custo. A disponibilidade, biodegradabilidade e o fato de se proteger o ambiente através do aproveitamento de resíduos industriais, são três motivos para a utilização desses catalisadores em grande escala. Como a Tabela 1.2 indica, a casca de ostras, casca

de ovos e escamas de peixe são promissores na produção de biodiesel na medida em que se tornam catalisadores eficientes na conversão de óleo de soja em ésteres, sendo que a casca de ovo apresenta um rendimento superior a 95% [16]. Alguns estudos comprovam a eficiência, como catalisador, da casca de ovo de galinha face a outro tipo de cascas, nomeadamente casca de pato, indicando que a conversão em ésteres, utilizando casca de ovo de galinha é superior a 94% [17].

A casca de ovo é aproximadamente 10% da massa total do ovo da galinha (cerca de 60 g) apresentando-se como um dos resíduos sólidos mais significativos na indústria alimentar. A casca de ovo é composta essencialmente de 94% de carbonato de cálcio, 1% de carbonato de magnésio, 1% de fosfato de cálcio e 4% de matéria orgânica. Dado que esta possui uma estrutura intrínseca bastante porosa, apresenta quantidades elevadas de CaCO_3 , sendo possível a preparação de catalisadores através da calcinação da casca de ovo [18].

Normalmente, calcina-se a casca de ovo a uma temperatura de 700 °C, sendo que a temperatura é dependente da pressão. A Figura 1.4 mostra as condições de temperatura vs pressão favoráveis para uma boa calcinação, isto é, conseguir converter CaCO_3 em CaO . Estudos indicam que a temperatura mais favorável de calcinação de casca de ovo, como catalisador na produção de biodiesel, a partir de óleo de soja, é de 900 °C [19].

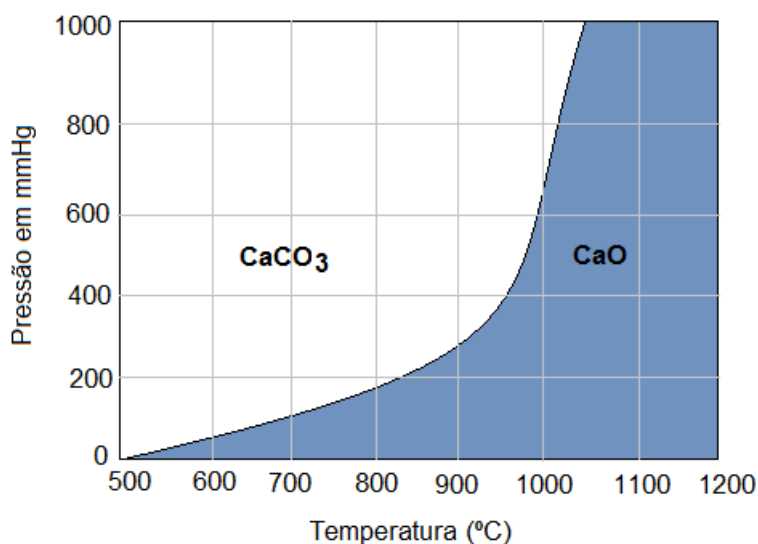


Figura 1.4 – Pressão vs Temperatura de calcinação para transformar CaCO_3 em CaO . Adaptado de [19].

Para além da calcinação, outro fator que influencia a aplicabilidade de catalisadores básicos é a presença de água e a influência de ácidos gordos livres (FFA – do inglês “*Fatty Free Acid*”). Os centros ativos do CaO podem ser desativados pela presença de dióxido de carbono e água contida na

atmosfera. Segundo um estudo, após dez dias de exposição ao ar, o óxido de cálcio ativado é totalmente transformado em Ca(OH)_2 , não apresentando quaisquer vestígios de CaO . Por forma a reverter esta situação, submete-se o catalisador a um tratamento térmico para ser reativado conseguindo assim remover os grupos hidróxidos que funcionam como uma espécie de veneno, impedindo, também, que o catalisador volte a entrar em contato com o ar atmosférico [20].

Vários investigadores estudaram o mecanismo reacional para a transesterificação catalisada por óxido de cálcio. Como a Figura 1.5 indica, num primeiro passo, há dissociação do CaO e metanol durante a ativação do catalisador que é demonstrado na Expressão (1) e (2). Seguidamente, o metanol reage com o ião hidróxido dando origem ao ião metóxido (Expressão (3)). O carbonilo dos triglicéridos é atacado pelos aniões metóxido, formados na reação anterior dando origem a um intermediário tetraédrico, seguido pelo rearranjo da molécula intermediária para formar o éster de metilo e o diglicérido. Por fim, o carbonilo do diglicérido é atacado pelo ião metóxido originando outra mole de éster metílico e um monoglicérido. A reação continua ciclicamente até se obter três moles de ésteres e uma mole de glicerol [21].

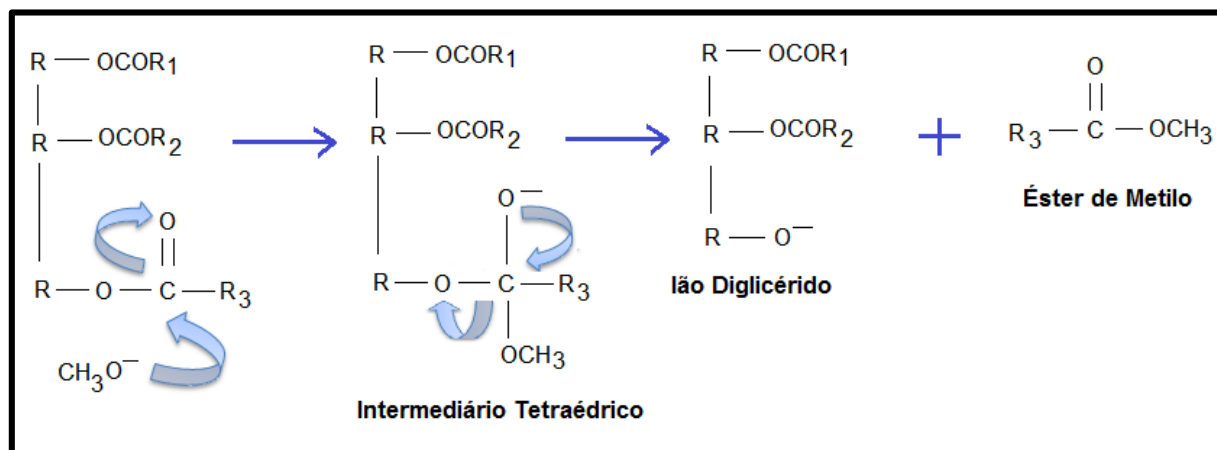
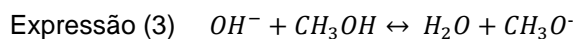
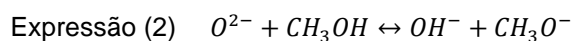
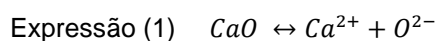


Figura 1.5 – Mecanismo reacional da transesterificação catalisado por CaO . Adaptado de [21].

1.1.4 Membranas poliméricas compósitas de álcool polivinílico reticuladas

Uma membrana pode ser definida com um filme permeável ou semipermeável que atua como uma barreira seletiva entre duas fases de fluidos adjacentes regulando o transporte de substâncias a diferentes taxas de transferência de massa [8] [22]. A permeabilidade da barreira para cada composto da alimentação permite controlar as taxas de transferência de massa de cada substância. Sendo assim, as membranas são de caráter relevante no que diz respeito à produção de biodiesel na medida em que podem permitir separar o glicerol do biodiesel ou reter os triglicéridos que não reagiram [8].

Diferentes tipos de membranas foram alvo de estudos para a produção de biodiesel. Estas membranas podem ser de natureza orgânica (polímeros), inorgânica (membranas à base de cerâmicos ou metais) ou eventualmente de natureza híbrida [23] [24].

Em comparação com as membranas poliméricas orgânicas, as inorgânicas possuem maior estabilidade, química, física, mecânica e uma maior resistência a elevadas quedas de pressão [23]. Por outro lado, estas membranas possuem um fraco controle na distribuição do tamanho dos poros, apresentando uma camada seletiva muito espessa em comparação com o tamanho médio dos poros, contribuindo para um aumento nas limitações difusionais. Para além destas membranas serem mais difíceis de preparar são economicamente dispendiosas, tornando a sua aplicação desfavorável [25]. Sendo assim, as membranas orgânicas são mais adequadas para temperaturas de reação mais baixas [23].

A utilização de uma membrana polimérica compósita torna-se vantajosa devido às suas estruturas assimétricas integrantes e pelo simples fato de se poder utilizar uma variedade de polímeros, consoante as propriedades que cada um oferece, para as diferentes camadas. Um parâmetro importante na escolha de uma membrana é o seu balanço hidrofílico - hidrofóbico que depende dos grupos funcionais presentes na cadeia polimérica. Esta propriedade conduz à absorção de moléculas na membrana o que promove o inchamento da mesma em contato com uma substância líquida [22].

Uma membrana cataliticamente ativa apresenta-se com uma membrana que incorpora um catalisador imobilizado na matriz polimérica. Este tipo de membrana consegue combinar o processo de reação e separação numa única etapa, sendo neste sentido um reator de membrana conhecido com um reator de separação [8].

Desta forma, outra vantagem apresentada pelas membranas poliméricas consiste na possibilidade de um ajuste fino das concentrações de reagentes perto dos centros ativos do catalisador. Quando um catalisador heterogéneo é incorporado numa matriz polimérica, a escolha certa do polímero consegue regular a adsorção seletiva de reagentes e produtos, o que apresenta um efeito benéfico sobre o desempenho do catalisador. Desta forma, o Poli(álcool vinílico) (PVA) torna-se um polímero atrativo

por apresentar boas características, nomeadamente, elevada hidrofília, boa estabilidade térmica e boas propriedades mecânicas [26].

Existem duas categorias de membranas catalíticas que podem ser utilizadas na produção de biodiesel, nomeadamente, membranas com catalisador integrado e membranas com catalisador não integrado. Geralmente, para produzir biodiesel aplicam-se membranas poliméricas em que o catalisador se encontra imobilizado na matriz polimérica [8].

Uma membrana polimérica funciona segundo a interação entre o principal reagente e os grupos funcionais do polímero. Este tipo de membrana como via de produção de biodiesel permite que o glicerol e o metanol formem pontes de hidrogénio com os grupos OH do PVA, sendo a separação conduzida à pressão atmosférica. As membranas poliméricas são geralmente utilizadas como membranas cataliticamente ativas e são produzidas incorporando um catalisador heterogéneo na sua matriz polimérica, permitindo que a reação e separação se processam num único passo [8].

Neste estudo utilizou-se uma membrana compósita de PVA reticulada pelo agente químico 1,6 – diisocianato - hexano.

O poli(álcool vinílico), PVA, é um polímero sintético hidrossolúvel obtido a partir da hidrólise do poli(acetato de vinilo), PVAc. Como este polímero possui uma boa resistência, estabilidade química, biocompatibilidade e capacidade de formação de filmes densos é utilizado em inúmeras aplicações, nomeadamente, em fibras, filmes, emulsificantes, na produção de adesivos sensíveis à pressão [27], biomateriais com aplicação biomédica (lentes de contato, órgãos artificiais, etc.), biossensores [28] e ainda na utilização de agentes controladores de libertação de fármacos [25]. As propriedades finais do PVA dependem do grau de polimerização e do grau de hidrólise do PVAc, sendo este último responsável pela estabilidade térmica, solubilidade, inchamento em água e cristalinidade [27].

A reticulação química apresenta-se como um método bastante versátil para modificar polímeros com o intuito de melhorar as suas propriedades físicas e químicas, nomeadamente, a estabilidade térmica, química e mecânica. Esta técnica é geralmente economicamente menos dispendiosa e mais rápida face ao desenvolvimento de novos monómeros ou outras vias de polimerização [29].

A reticulação de PVA por substituição dos grupos OH aumenta a sua estabilidade térmica, química e mecânica, modificando simultaneamente o balanço hidrofílico-hidrofóbico da membrana, pois bloqueia grupos hidroxilo, tornando-a assim mais hidrofóbica [27]. Relativamente ao caso em estudo, a reticulação permite que as cadeias carbonadas atuem como barreiras entre as cadeias do PVA, evitando que estas se liguem umas às outras através de pontes de hidrogénio, de forma extensiva, permitindo, de algum modo, melhorar as propriedades de transporte na matriz polimérica.

Dos vários agentes reticulantes usados para o PVA destacam-se os dialdeídos, os ácidos dicarboxílicos e os anidridos cíclicos [27]. As formas de reação intermolecular ou intramolecular podem ser ajustadas por reticulantes específicos e/ou condições operacionais [30]. Tanto quanto se sabe, o 1,6 – diisocianato-hexano pouco foi aplicado como agente reticulante em PVA. Contudo, estudos indicam que, comparativamente a três reticulantes habitualmente utilizados, o diisocianato de hexametileno mostrou ser o reticulante mais adequado. A reação do PVA com o diisocianato de hexametileno é análoga à reação conhecida de álcoois com isocianatos, onde há formação de carbamatos. Desta forma, os grupos OH da cadeia polimérica de PVA ligar-se-ão aos grupos isocianato dando origem a uretanos [31].

Com o intuito de preparar membranas por transição de fase, ou seja, por transformação controlada do polímero líquido para o estado sólido, a reticulação da membrana apresenta-se como uma boa estratégia para imobilizar o catalisador, pois consegue reter as partículas de catalisador. Particularmente, na situação em estudo, existem interações intermoleculares que consolidam o aprisionamento das partículas de catalisador, nomeadamente as pontes de hidrogénio formadas entre o catalisador e os grupos de OH do PVA. Apesar de tudo, este efeito de imobilização, não tem grande influência sobre a alteração das características quer da membrana, a nível de permeabilidade, seletividade, estabilidade química, física e mecânica, quer do próprio catalisador [23].

Na produção de biodiesel, o aumento da reticulação pode diminuir o grau de inchamento da membrana em óleo e metanol, reduzindo assim o rendimento de biodiesel pelo impedimento da difusão do óleo e do metanol no interior da matriz polimérica, durante a reação catalítica [8].

1.1.5 Reator de membrana catalítica

Segundo a IUPAC, um reator de membrana define-se como um equipamento que combina a reação e a separação num único passo. Para além disso, um reator de membrana aumenta a seletividade e o rendimento da reação [8].

Os reatores de membrana podem ser classificados segundo o papel da membrana no processo catalítico; se a membrana é cataliticamente ativa o reator designa-se por PCMR (do inglês “*Polymeric Catalytic Membrane Reactor*”); se a membrana desempenha apenas como função a separação, o reator designa-se por PIMR (do inglês “*Polymeric Inert Membrane Reactor*”) [22].

Ainda se pode classificar o reator de membrana consoante a função do transporte da membrana. Existem assim três tipos de reatores PCMR:

- o Reator tipo *Extrator* - Este tipo de reator baseia-se na seletividade da remoção de um ou mais produtos da reação que pode conduzir a um aumento da conversão da reação ou no

melhoramento da atividade catalítica caso os produtos removidos sejam inibidores do fluxo reacional. Os reatores de membrana de desidrogenação e de pervaporação são exemplos de reatores tipo extrativo.

- o Reator tipo *forced-flow* - Este reator aplica-se somente a PCMRs. Neste tipo de reator utiliza-se uma membrana porosa onde o fluxo ocorre por convecção, situando-se os centros ativos catalíticos nos poros da matriz polimérica. Neste caso a membrana funciona essencialmente como um suporte do catalisador, desprezando-se o efeito da seletividade e permeabilidade do polímero.
- o Reator tipo *Contactor* – Aplica-se este tipo de reator para poder controlar o caudal dos reagentes com intuito de minimizar a formação de produtos secundários indesejados. Este reator também se aplica no caso de haver imiscibilidade entre dois reagentes promovendo o seu contato através de uma membrana polimérica catalítica (CMR), permitindo assim reduzir a utilização de solventes e tornando o processo ambientalmente sustentável [22]. Este reator permite ainda evitar a formação de emulsões [23].

No presente trabalho o reator de membrana utilizado para os ensaios catalíticos funciona segundo um reator tipo *Contactor*, onde o papel da membrana polimérica catalítica consiste em promover o contacto entre o óleo de soja e o metanol agindo como co-solvente na reação de transesterificação. A Figura 1.6 representa uma ilustração da funcionalidade do reator de membrana utilizado nos testes catalíticos deste trabalho.

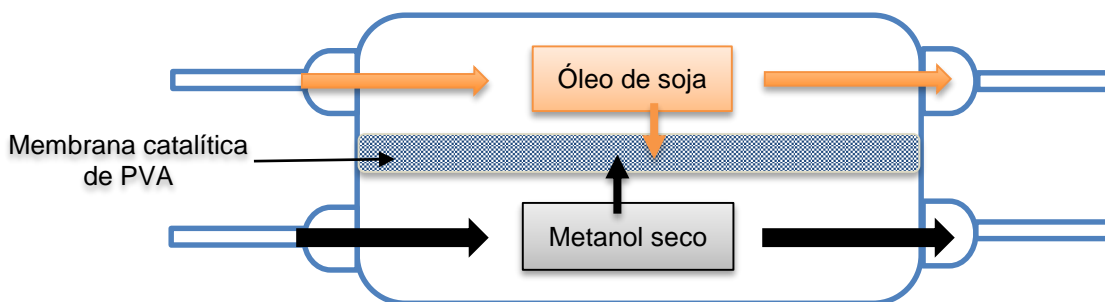


Figura 1.6 – Ilustração do reator de membrana utilizado neste estudo. Adaptado de [22].

Na produção de biodiesel, o reator de membrana surge como uma nova tecnologia capaz de oferecer uma alternativa que supera as limitações comuns decorrentes de processos de produção convencionais. A utilização deste reator apresenta inúmeras vantagens:

O processo é amigo do ambiente: pois o consumo de energia é baixo. Num reator de membrana catalítica a reação de transesterificação é conduzida sob condições de operação normais, segundo a literatura a temperatura mais elevada regista é de 70 °C;

Economicamente menos dispendioso: num reator de membrana catalítica, os processos de separação e de catálise combinam-se numa única operação. A integração desses processos num reator de membrana catalítica permite diminuir o número de passos de processamento, diminuindo assim os custos de investimento;

Superação da limitação causada por equilíbrio químico: A reação de transesterificação é uma reação reversível cuja conversão nunca pode chegar aos 100%. O reator de membrana catalítica, contrariamente a outros métodos convencionais, consegue promover conversões mais elevadas da reação de transesterificação através da remoção dos produtos a partir da mistura reacional;

Funcionamento conforme as normas internacionais: A tecnologia de separação por membranas é uma tecnologia promissora capaz de produzir e purificar o biodiesel de alta qualidade segundo as normas dos padrões internacionais [8].

1.2 Definição de objetivos

Este trabalho tem como objetivo avaliar o desempenho de membranas poliméricas compósitas de PVA carregadas com óxido de cálcio proveniente da casca de ovo de galinha, como catalisador básico sólido, na transesterificação de óleo de soja e metanol. Ao estudar o balanço hidrofílico-hidrofóbico nas propriedades de sorção e de transporte das membranas, pretende-se otimizar a reticulação da matriz polimérica e a separação do glicerol do biodiesel, utilizando para isso um agente reticulante químico.

2. Materiais e Métodos

Nesta secção apresentam-se todos reagentes utilizados ao longo deste estudo, bem como, a descrição dos procedimentos relativos à preparação e caracterização das membranas e os ensaios catalíticos realizados a partir das mesmas.

2.1 Materiais

Na seguinte tabela é possível consultar todos os reagentes utilizados ao longo deste trabalho e algumas das suas propriedades.

Tabela 2.1 - Reagentes utilizados ao longo deste estudo e suas principais características.

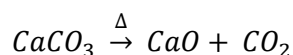
REAGENTES	FORMULA MOLECULAR	PESO MOLECULAR (g/mol)	Nº CAS	FABRICANTE
Poli(álcool vinílico) ≥ 99% hidrolisado	$(C_2H_4O)_x$	89,000 - 98,000	9002-89-5	ALDRICH Chemistry
Dimetilsulfóxido	C_2H_6OS	78,13	67-68-5	Riedel-de Haën
N,nDimetilformamida	$HCON(CH_3)_2$	73,09	68-12-2	ALDRICH Chemistry
Disocianato de hexametileno	$C_8H_{12}N_2O_2$	168,2	822-06-0	FLUKA
Metanol	CH_3OH	32	67-56-1	CARLO ERBA
Undecano	$C_{11}H_{24}$	156,31	1120-21-4	SIGMA ALDRICH
Óleo de soja	$C_{18}H_{34}O_2$	-	-	Olisoja
Acetona	C_3H_6O	58,08	67-56-1	LABOR Spirit, Lda
Anidrido acético	$(CH_3CO)_2O$	102,09	108-24-7	MERCK
Etanol (96%)	CH_3CH_2OH	46,06	64-17-5	AGA
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	1310-58-3	MERCK
Álcool benzílico	C_7H_8O	108,14	100-51-6	Riedel-de Haën
Glicerol	$C_3H_8O_3$	92,09	56-8-15	Riedel-de Haën
Solução de ácido clorídrico (0,1M) 1L-3,646g	-	-	-	Riedel-de Haën
Palmitato de metilo	$C_{17}H_{34}O_2$	270,40	112-39-0	FLUKA Analytical
Brometo de potássio	Kbr	119,01	77758-02-3	FLUKA
Peneiros Moleculares	-	-	70955-01-0	SIGMA ALDRICH
Fenolftaleína	$C_{20}H_{14}O_4$	318,323	77-09-8	MERCK
Éter dietílico (estabilizado com 6ppm de BTH)	$C_2H_5OC_2H_5$	74,12	2004672	PANREAC
Sulfato de sódio anidrido	Na_2SO_4	142,04	10-263	LABOR Spirit, Lda
Nonano	C_9H_{20}	128,26	11-84-2	SIGMA ALDRICH

2.2 Métodos

2.2.1 Preparação de membranas poliméricas catalíticas heterogéneas

2.2.1.1 Preparação do catalisador

Como já foi referido anteriormente, o catalisador utilizado na preparação das membranas poliméricas (CaO) é proveniente da casca de ovo de galinha (CaCO₃) previamente triturada e finamente moída. Após esta operação apresenta-se como um pó fino amarelado que contém resíduos de matéria orgânica e para se tornar cataliticamente ativa, é calcinada a 900 °C num forno tubular sob uma corrente de azoto seco (180 mL/min) sendo transformada em óxido de cálcio.



O tratamento térmico ao qual é sujeita a casca de ovo encontra-se representado esquematicamente na figura seguinte:

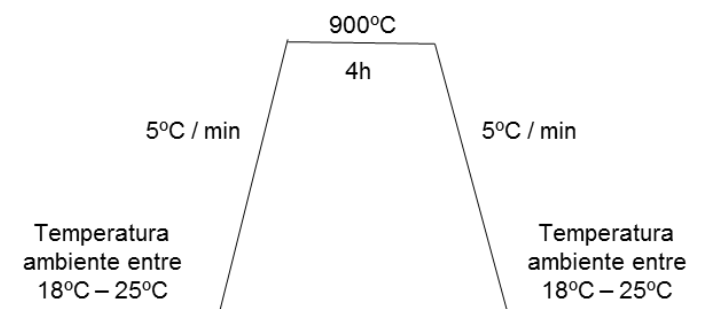
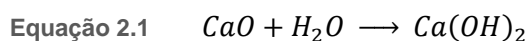
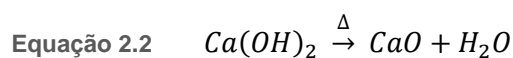


Figura 2.1 – Esquematização do programa da calcinação para obtenção de CaO.

Uma vez que o óxido de cálcio reage rapidamente na presença de água atmosférica, de acordo com a seguinte equação:



É necessário reativar o catalisador antes de ser utilizado, por calcinação a 600 °C.:



Desta forma, as posteriores calcinações são conduzidas sob corrente de azoto seco, apenas à temperatura de 600°C. O material assim obtido é daqui em diante designado por ESC.

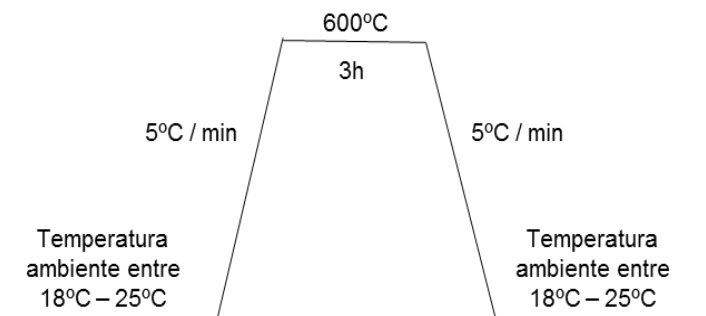


Figura 2.2 - Esquematização do programa da calcinação para reativação do catalisador.

2.2.1.2 Preparação das membranas catalíticas

Preparação da solução de PVA

Preparou-se uma solução de 150 mL de PVA a 6% (w/w), dissolvendo 9 g de PVA numa solução (1:1) de DMSO/DMF, utilizando um Erlenmeyer de 250 mL, com agitador, sob agitação magnética, a 80°C durante 2 horas. O reagente PVA foi previamente seco numa estufa a vácuo (*SALVIS*), a 50 °C durante 24h por forma a garantir a ausência de água. Uma vez que o reticulante (diisocianato de hexametileno) é muito reativo com a água, procedeu-se igualmente à secagem dos solventes através de peneiros moleculares antecipadamente ativados na mufla (*LENTON Furnaces, type: AWF 12/5, série 20-302414*) a 300 °C durante 30 minutos.

Todas as membranas são formadas por PVA com a mesma carga de catalisador ESC mas com diferentes percentagens de reticulação.

Reticulação da Membrana

Procedeu-se a reticulação com 1,6 – diisocianato-hexano de membranas compostas por 1g de PVA e 10% de carga de ESC. Para isso, preparam-se soluções com 16,67g de solução de PVA a 6% (w/w) às quais adicionaram-se sempre 0,10 g de ESC. De seguida, com o intuito de desarejar a solução, esta foi submetida a um banho de ultrassons (*ULTRASONNS-H*) durante 30 minutos e posteriormente homogeneizada, sob agitação moderada e à temperatura ambiente, durante 2 horas. Sendo assim, consegue-se garantir a dispersão total do catalisador, a ausência de grânulos e bolhas de ar na matriz

polimérica, que poderiam levar à formação de membranas mecanicamente e cataliticamente irregulares.

Seguidamente, as soluções foram colocadas num banho de refrigeração (*Julabo* F12) durante 3 min a fim de atingir uma temperatura aproximadamente de 0°C, temperatura à qual a velocidade de reação do reticulante com a matriz polimérica é drasticamente reduzida, permitindo assim a homogeneização das misturas. Desta forma, adicionaram-se 40 µL, 75 µL, 115 µL, 150 µL, 185 µL e 225 µL de 1,6 - diisocianato-hexano para preparar membranas de 2%, 4%, 6%, 8%, 10% e 12% de reticulação, respetivamente. Para a determinação do volume de 1,6-hexametilendiisocianato admitiu-se que cada mole de 1,6 - diisocianato-hexano (HMDII) reage com dois grupos hidroxilo, ou seja, duas moles do monómero do PVA – álcool vinílico. As equações seguintes mostram o cálculo do volume de HMDII necessário:

$$\text{Equação 2.3} \quad n_{HMDii} = \frac{(n_{AV} \times \% \text{reticulação})}{2}$$

$$\text{Equação 2.4} \quad m_{HMDii} = \left(\frac{m_{AV} \times \% \text{reticulação}}{PM_{AV} \times 2} \right) \times MM_{HMDii}$$

$$\text{Equação 2.5} \quad V_{HMDii} = \frac{m_{HMDii} \times \text{pureza}_{HMDii}}{\rho_{HMDii}}$$

Em que,

n_{HMDii} – Número de moles de 1,6 – diisocianato-hexano

n_{AV} – Número de moles de álcool vinílico

m_{HMDii} – Massa de 1,6 – diisocianato-hexano em g

m_{AV} – Massa de álcool vinílico em g

PM_{AV} – Peso molecular de álcool vinílico em g/mol

pureza_{HMDii} – Pureza da solução de 1,6 – diisocianato-hexano

ρ_{HMDii} – Densidade de 1,6 – diisocianato-hexano

Logo após a introdução do reticulante, agitou-se a solução durante cerca de 30 segundos e transferiu-se o conteúdo para uma placa de Petri de vidro, sendo imediatamente tapada por forma a impedir o contacto com o ar e consequentemente desativação do catalisador. Após 12 horas em repouso, à temperatura ambiente, deu-se por completa a reticulação. Por fim, imergiu-se a membrana em metanol seco para permitir a inversão de fase, substituindo-se o DMSO/DMF por metanol. Repetiu-se este passo três vezes com um intervalo de uma hora, utilizando posteriormente a membrana após permanecer uma noite imersa em metanol seco.

2.2.2 Codificação de membranas poliméricas catalíticas heterogêneas

Procedeu-se a identificação de cada membrana concebida com o intuito de simplificar a sua designação. Para tal, atribuiu-se o código “PVA_xx_ESC10”, em que “xx” corresponde à percentagem de reticulação à quantidade de PVA expressa em moles de álcool vinílico e o número 10 corresponde à carga de catalisador ESC. A carga do catalisador mantém-se ao longo deste estudo, correspondente sempre a 10%, correspondendo à massa ESC por unidade de massa de PVA. Esta codificação encontra-se visível na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Codificação das membranas concebidas ao longo deste estudo

	Código	Carga	Reticulante	Reticulação
Efeito da Reticulação	PVA_02_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	2%
	PVA_04_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	4%
	PVA_06_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	6%
	PVA_08_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	8%
	PVA_10_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	10%
	PVA_12_ESC10	10	Diisocianato de hexametileno	12%

2.2.3 Caracterização de membranas poliméricas catalíticas heterogêneas

2.2.3.1 Espessura das membranas

Para a medição da espessura de cada membrana recorreu-se a um micrómetro com uma precisão de 0,01 mm (Mitutoyo IDC 1012-B). Para cada membrana realizaram-se 6 medições em diferentes locais da superfície da membrana e determinou-se a espessura por média aritmética.

2.2.3.2 Ensaio de Inchamento

Determinou-se a percentagem de inchamento das membranas catalíticas submergindo um conjunto de amostras de membrana (6 pedaços), previamente pesados, num frasco com 10 mL de um solvente. Realizaram-se três ensaios diferentes para cada membrana, testando-se o inchamento, nomeadamente, em metanol seco, água e óleo de soja, durante 24 horas à temperatura ambiente. Posteriormente, prensaram-se as amostras com papel absorvente por forma a remover o excesso de solvente e pesaram-se. Seguidamente, colocaram-se as amostras numa estufa a 70 °C (*Heraeus*

QA902IA), durante 24 horas. Após este período, pesaram-se novamente as amostras de membrana para poder calcular a percentagem de inchamento relativamente ao peso seco, para o caso da água e do metanol. No caso do pedaço de membrana inchada com óleo, como este não pode ser removido por evaporação, secou-se na estufa um pedaço de membrana com o mesmo peso inicial do utilizado no inchamento com o óleo, referindo-se o peso seco a este pedaço.

Calculou-se a percentagem de inchamento (S) pela seguinte equação:

$$\text{Equação 2.6} \quad S = \frac{m_d - m_w}{m_w} \times 100$$

Onde, m_w corresponde à massa inicial, isto é, à massa seca do polímero e m_d à massa do polímero em equilíbrio com o solvente.

2.2.3.3 Ângulos de Contacto

Para determinar os ângulos de contacto, utilizou-se como equipamento um goniómetro (KSVCAM 100) com o respetivo *software* (CAM100 série 110057), que captura 10 imagens sucessivas, intercaladas por 10 microssegundos, de uma gota de água destilada depositada sobre uma amostra de membrana. O *software* define uma função à volta da gota que permite calcular o ângulo de contacto, θ , através da intersecção da reta da base da superfície da membrana com a tangente da curva ajustada ao perfil da gota.

Para este tipo de caracterização foi necessário preparar amostras das membranas em estudo, espalhando-se 2 a 3 gotas de solução de PVA em lâminas, já com catalisador e o agente reticulante adicionado. Deixaram-se estas em repouso durante 48 horas por forma a completar a reticulação verificando-se a formação de um filme sobre a respetiva lâmina. De seguida, procedeu-se à inversão de fase submergindo as lâminas em metanol seco, dentro de placas de Petri de vidro. Após este período, secaram-se as amostras ao ar livre, durante 48 horas.

2.2.3.4 Espectroscopia de infravermelho por Transformadas de Fourier (FTIR)

Utilizaram-se amostras das membranas, previamente secas na estufa a 70°C, durante 24 horas e colocaram-se num almofariz de porcelana onde foram pulverizadas com azoto líquido de modo a serem reduzidas a pó. Por forma a eliminar qualquer vestígio de água presente nas amostras, estas foram colocadas na estufa de vácuo (SALVIS), a 100°C, durante 24 horas. Após este tratamento, as amostras foram transportadas num exsicador, juntamente com uma porção de KBr (igualmente seco),

por forma a preparar pastilhas por prensagem. Cada pastilha é composta por uma solução sólida de KBr com 10% de amostra da membrana.

As pastilhas foram analisadas num espectrofotómetro (*FT-IR Spectrometer – SPECTRUM 1000* da *PERKIN ELMER*) e com ajuda do programa *Spectrum V5.3.1* representaram-se os espectros.

2.2.4 Índice de acidez

Com o intuito a determinar qual a acidez do óleo de soja utilizado ao longo deste estudo, efetuou-se uma neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres presentes na toma de amostra. Este método foi adaptado da Dissertação de Paula Mata [32] que segue a norma portuguesa NP 903 para óleos e gorduras.

Utilizaram-se os seguintes reagentes:

- o Mistura dissolvente composta por 150 ml de etanol a 96% e 150 mL de éter etílico, sendo posteriormente neutralizada com uma solução de 0,1 N de hidróxido de potássio, utilizando como indicador de pH uma solução alcoólica de fenolftaleína;
- o Solução de 100 mL de hidróxido de potássio (0,1 N) preparada a partir de 0,572 g de hidróxido de potássio dissolvido em água millipore;
- o Solução alcoólica de fenolftaleína a 1% p/v.

O procedimento foi o seguinte:

- o Pesou-se em duplicado, para frascos de Erlenmeyer, 2 g de amostra de óleo de soja. Adicionou-se 50 mL da mistura dissolvente e 4 gotas de solução de fenolftaleína;
- o Titulou-se com a solução de hidróxido de potássio 0,1 N, sob agitação, até presenciarem uma cor rosada persistente (15 s);
- o Seguidamente, procedeu-se à padronização do titulante, titulando, com a solução de hidróxido de potássio a 0,1 N, amostras de 10 mL de HCL padrão 0,1 N, na presença de 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína.

A equação seguinte representa a normalidade da solução padrão:

$$\text{Equação 2.7} \quad N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}}$$

Onde:

N_{HCl} – Normalidade da solução padrão de HCl (N);

V_{HCl} – Volume da solução padrão de HCl (mL);

V_{KOH} – Volume da solução de KOH (mL).

O índice de acidez da amostra de óleo de soja foi dado pela seguinte equação:

$$\text{Equação 2.8} \quad IA \left(\frac{mgKOH}{g} \right) = \frac{V \times N \times 56,11}{m}$$

Onde:

V – Volume da solução de KOH (mL);

N – Normalidade da solução de KOH (N);

M – Massa da amostra (g);

56,11 – Massa equivalente de KOH (g/eq).

2.2.5 Testes de atividade catalítica

2.2.5.1 Reação de transesterificação em reator de membrana

Realizaram-se ensaios catalíticos em reator de membrana. Para tal, recortaram-se as membranas na forma de discos, com cerca de 80 mm de diâmetro. Posteriormente, estas foram coladas entre dois discos porosos de poliétersulfona hidrofílica com o intuito de garantir uma boa resistência mecânica e por sua vez evitar ruturas da matriz polimérica. Por fim, as membranas foram coladas entre dois discos de aço inox perfurados, com cerca de 80 mm de diâmetro. Finaliza-se a montagem do reator colocando fita térmica (resistência envolvida em borracha de silicone) e isolando-o termicamente, utilizando para isso uma fita adesiva de alumínio.



Figura 2.3 – Reator de membrana

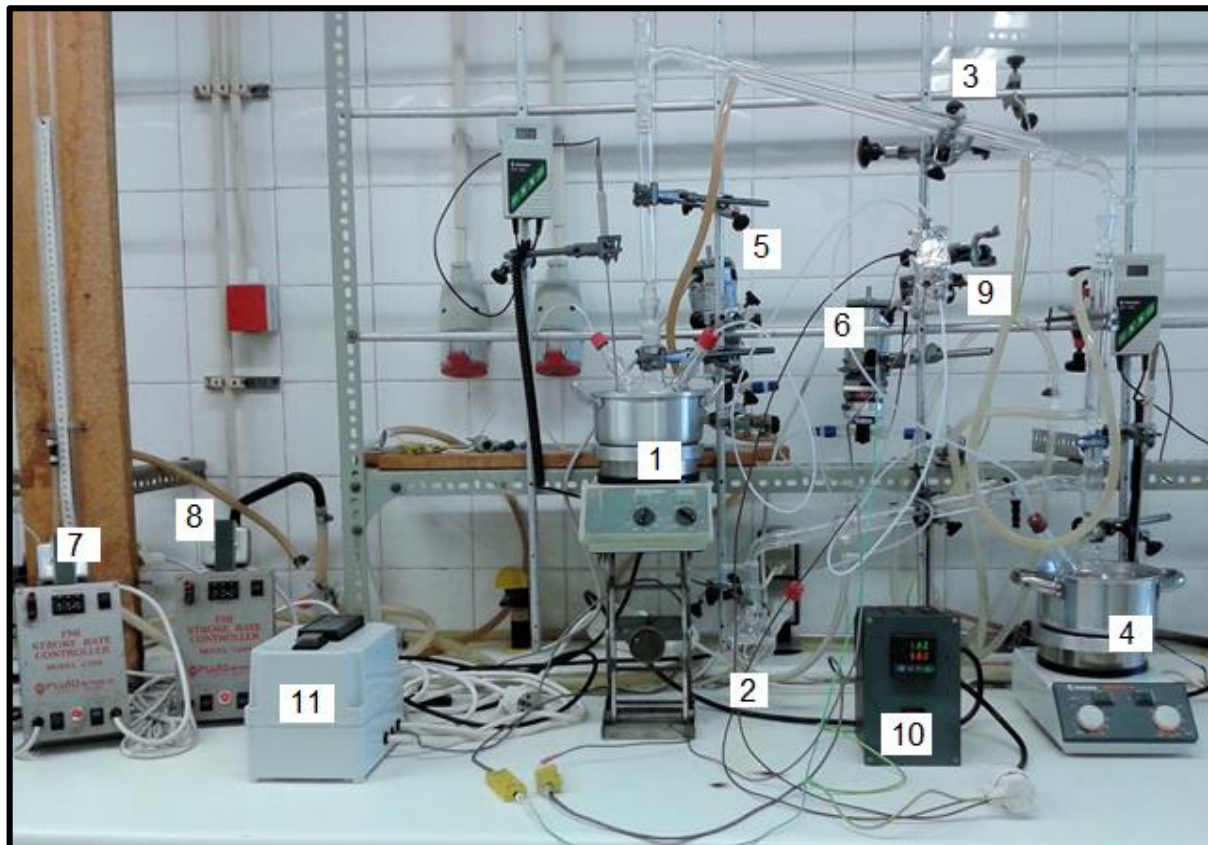


Figura 2.4 – Montagem experimental da reação de transesterificação em reator de membrana. (1) Balão do óleo de soja e recolha de FAME; (2) Balão de alimentação com metanol seco; (3) Montagem de destilação; (4) Balão do resíduo do destilado e recolha do permeado; (5) e (6) Bombas de pistão rotativo; (7) e (8) Controladores de caudal; (9) Reator de membrana; (10) Controlador de temperatura interno; (11) Controlador de temperatura externo.

A montagem experimental que suporta a reação está ilustrada na Figura 2.4. Sendo assim, para efetuar a reação, inicialmente, carregou-se o balão (1) com 50 mL de óleo de soja e 15 mL de undecano (padrão interno do balão do óleo), o qual está montado em circuito fechado a uma das câmaras do reator. De seguida, carregou-se o balão (2) com 50 mL de metanol seco, o qual está também ligado, em circuito fechado, com uma montagem de destilação (3), à entrada da outra câmara do reator. Por sua vez, introduziu-se 50 mL de metanol seco e 1 mL de álcool benzílico (padrão interno do balão do resíduo) no balão do resíduo (4), o qual está ligado à saída deste mesmo circuito. Posteriormente, iniciou-se a agitação e o aquecimento da mistura no balão (1) a 170 °C, temperatura que permite evaporar de imediato vestígios de metanol permeados para este balão. Iniciou-se, também a agitação e aquecimento no balão do resíduo a 180 °C de maneira a promover a rápida destilação do metanol. De seguida, ativou-se a circulação da mistura relativa ao circuito do metanol seco, até este ocupar todo volume da respetiva câmara. Procedeu-se de igual forma para o circuito corresponde ao óleo de soja. As bombas (5) e (6) de pistão rotativo *FMI LAB PUMP MODEL RHV – FLUID METERING, INC.* garantem a circulação das misturas, sendo estas controladas por controladores de caudal (7) e (8) *FMI STROKE RATE CONTROLLER MODEL V200 – FLUID METERING, INC.* Posteriormente, aqueceu-se o reator de membrana (9) até aos 58 °C, a uma velocidade gradual a fim de evitar o *overshooting*. O aquecimento do reator é controlado por um controlador de temperatura (10) *RKC INSTRUMENT INC. – REX-C1000*, ligado a um termopar do tipo K encaixado na câmara do metanol. Com o intuito de evitar o sobreaquecimento da fita térmica colocou-se também um termopar do tipo K sobre a superfície externa do reator controlado por um controlador (11) *RKC INSTRUMENT INC. – REX-P48*. Considera-se o início da reação quando o reator atinge a temperatura de 58 °C e inicia-se a recolha das amostras, periodicamente, com as 3 primeiras, recolhidas aos 5 min, 30 min e 60 min, e as restantes de hora a hora. Efetuou-se dois tipos de amostragem, tomas correspondentes ao balão do óleo (ésteres) e tomas correspondentes ao balão do resíduo do destilado (glicerol). Na primeira, pipetou-se 100 µL de óleo para um frasco de amostra e juntou-se 900 µL de acetona; na segunda amostra, pipetou-se 100 µL da mistura de metanol para um vial e juntou-se 800 µL de anidrido acético que é conduzido posteriormente à estufa a 80 °C, durante 2 horas, de modo a ser possível quantificar o glicerol presente na amostra. Após esse período, as amostras foram analisadas em cromatografia gasosa.

2.2.6 Análise das amostras recolhidas

As amostras recolhidas em cada reação foram analisadas por cromatografia gasosa (CG) utilizando-se um cromatógrafo *Konik HRGC 5000-B* equipado com um detetor de ionização de chama, *FID* (do inglês “*Flame Ionization Detector*”), e uma coluna BGB-1 (poli-dimetilsiloxano) de 30 m se comprimento, 0,25 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme. O programa de temperatura utilizado encontram-se na tabela seguinte. A temperatura do injetor é de 200 °C e a do detetor de 350 °C.

Tabela 2.3 – Programa de temperatura utilizado na cromatografia gasosa.

Parâmetro	Valor
Temperatura inicial	100 °C
Isotérmica 1	2 min
Velocidade de aquecimento	10 °C/min
Temperatura intermédia	140 °C
Isotérmica 2	0 min
Velocidade de aquecimento	20 °C/min
Temperatura final	320 °C

2.2.7 Tratamento do resíduo do destilado

Depois de efetuar os ensaios, relativos à reação de transesterificação em reator de membrana, procedeu-se ao tratamento do resíduo do destilado. Para tal, numa primeira fase, utilizou-se o evaporador rotativo Heidolph VV2000 e um banho termostatisado Büchi 461 a 70 °C, por forma a remover o metanol contido na mistura. Numa segunda fase, o resíduo do destilado diluído em 100 mL de éter etílico, foi lavado com porções de 50 mL de água destilada, por três vezes. Após este processo, separou-se a fase orgânica, constituída essencialmente por ésteres e éter etílico, da fase aquosa, constituída por água e glicerol. Seguidamente, precedeu-se à recolha do glicerol e dos ésteres utilizando o evaporador rotativo em banho termostatisado a 100 °C e a 70 °C, respetivamente.

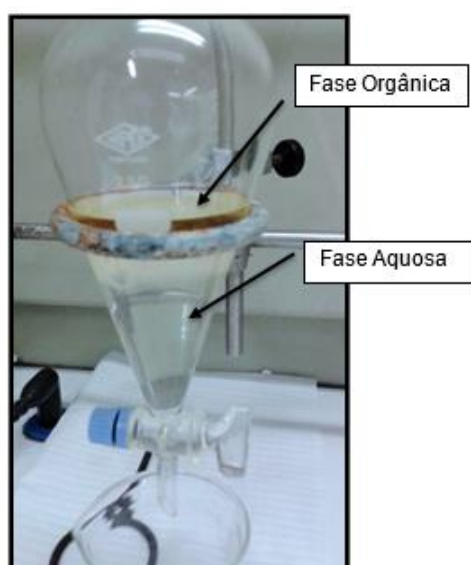


Figura 2.5 – Ilustração da distinção de fases. Fase aquosa: glicerol; Fase orgânica: FAME

Uma vez que se verificou permeação de ésteres para o balão do resíduo do destilado procedeu-se à quantificação dos mesmos. Para tal, preparou-se uma amostra a partir do resíduo de cada reação de transesterificação em reator de membrana (5 mL), utilizando nonano como padrão interno da cromatografia. Este processo permitiu também determinar a quantidade de undecano (padrão interno referente ao balão do óleo) que permeou para o balão do resíduo do destilado, corrigindo assim a quantificação dos ésteres no balão do óleo.

3. Resultados e Discussão

3.1 Preparação das membranas poliméricas catalíticas

A preparação das membranas catalíticas foi bem conseguida, em termos morfológicos, segundo o procedimento descrito no capítulo 2. Todas as membranas preparadas e utilizadas em testes catalíticos apresentaram um aspeto semelhante, sendo possível afirmar o bom funcionamento desta técnica. Esta afirmação é corroborada pela variação pouco significativa das massas medidas de cada membrana. A Tabela 3.1 representa as massas, espessuras e diâmetro medidos para cada membrana.

Tabela 3.1 – Massa (g), Espessura (mm) e diâmetro (mm) das membranas utilizadas nos testes catalíticos.

Código	Massa (g)	Espessura (mm)	Diâmetro (mm)
PVA_02_ESC10	4,860	0,19	86
PVA_04_ESC10	4,727	0,25	85
PVA_06_ESC10	3,707	0,10	76
PVA_08_ESC10	3,477	0,13	72
PVA_10_ESC10	2,488	0,17	68
PVA_12_ESC10	3,776	0,33	70

Todas as membranas apresentaram uma distribuição de catalisador homogéneo, sem a presença de bolhas na superfície das mesmas, resultado do banho de ultrassons e da agitação. Com o aumento da reticulação foi possível verificar um aumento na rigidez da membrana e, conseqüentemente, uma diminuição da flexibilidade e maleabilidade da mesma. Este fato é notório pela diminuição do diâmetro da membrana à medida que a reticulação aumenta. A Figura 3.1 representa uma das membranas preparadas reticuladas com HMDii.



Figura 3.1 – Aspeto de uma membrana catalítica de PVA reticulada com 1,6 – Diisocianato-hexano.

Cada molécula de diisocianato possui dois grupos de amida nas suas extremidades, e como tal, cada extremidade tem a capacidade de estabelecer ligações com uma cadeia polimérica de PVA. Como já se referiu anteriormente, o princípio da preparação da membrana reticulada com Diisocianato de hexametileno baseia-se na reação entre os isocianatos do reticulante e os grupos hidroxilos do PVA, dando origem a cadeias reticuladas de uretanos.

A Figura 3.2 representa uma ilustração da reticulação das cadeias de PVA.

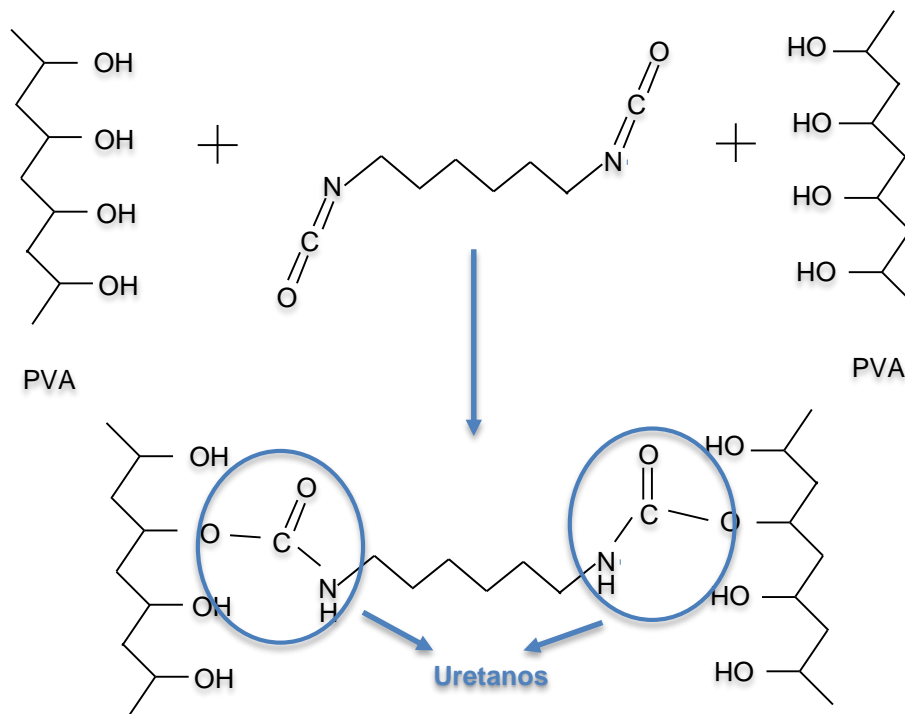


Figura 3.2 – Ilustração representativa da reação do Diisocianato de hexametileno com os grupos OH do PVA.

Este esquema permite ter uma perceção da finalidade do Diisocianato de hexametileno como expansor entre as cadeias poliméricas de PVA, para que estas não se ligam entre si, devido à existência de fortes interações entre os grupos hidroxilos. Desta maneira, a reticulação permite a criação de canais difusionais indispensáveis quer no transporte dos reagentes quer dos produtos, no interior da membrana.

3.2 Caracterização das membranas catalíticas

Fez-se o estudo para o efeito da reticulação em membranas variando a quantidade de reticulante em 2, 4, 6, 8, 10, 12% em massa, relativamente à massa de PVA medida para produzir a membrana. Os resultados obtidos da percentagem de inchamento e dos ângulos de contacto estão representados na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Resultados obtidos para alguns dos métodos de caracterização de membranas reticuladas com diisocianato de hexametileno.

Membrana	Espessura (mm)	Ângulos de Contacto (°)	Swelling		
			Metanol Seco	Água destilada	Óleo de Soja
PVA_02_ESC10	0,19	45,1	424%	862%	73%
PVA_04_ESC10	0,11	65,4	419%	856%	32%
PVA_06_ESC10	0,20	69,0	412%	751%	27%
PVA_08_ESC10	0,11	71,6	96%	361%	30%
PVA_10_ESC10	0,17	75,8	36%	378%	13%
PVA_12_ESC10	0,20	88,5	61%	401%	18%

3.2.1 Afinidade para os diferentes solventes e hidrofília.

O comportamento do inchamento de qualquer matriz polimérica é influenciado pela natureza do polímero, do grau de reticulação e da compatibilidade entre o solvente e o próprio polímero. A cinética de inchamento dos hidrogéis depende de permuta iónica, interações iónicas e também de limitações de transferência de massa. O controlo da transferência de massa pode ser realizado por difusão (Fickiana) ou por relaxação (não Fickiana). Dito isto, designa-se por cinética controlada por difusão, quando a difusão no hidrogel ocorre mais rapidamente que a relaxação das cadeias do polímero, contrariamente, designa-se por cinética controlada por relaxação [33].

O estudo do grau de inchamento para as diferentes reticulações das membranas permitiu determinar qual a afinidade destas para determinados solventes. Sendo assim, através dos ensaios de inchamento foi possível verificar a sorção do metanol seco, da água destilada e do óleo de soja no interior da matriz polimérica.

Com o aumento da reticulação é de prever uma diminuição na percentagem de inchamento, fenómeno que se verifica para o caso dos três solventes mas somente para as reticulações de 2,4 e 6%. Este efeito deve-se provavelmente ao aumento da rigidez da matriz polimérica, observado com o

aumento da reticulação, por as cadeias de reticulante impedirem o afastamento das cadeias de PVA. No entanto, para reticulações mais elevada verifica-se um ligeiro aumento da percentagem de *swelling*.

Tal acontece provavelmente devido ao afastamento das cadeias de PVA ser mais significativo para reticulações mais elevadas, permitindo mais facilmente o preenchimento dos espaços vazios entre as cadeias de PVA, com moléculas de água. Este aumento do *swelling* não se verifica, de forma significativa, para os ensaios relativos ao óleo de soja e metanol seco uma vez que são moléculas bastante maiores comparativamente às moléculas de água

Relativamente aos ângulos de contato, observa-se que à medida que a percentagem de reticulação aumenta, o ângulo de contato também aumenta, isto é, a gota formada na superfície da matriz polimérica demonstra ter cada vez menos afinidade com a mesma, que se traduz num aumento no poder hidrofóbico da membrana com o aumento da percentagem de reticulação, o que suporta os resultados dos ensaios de inchamento relativamente ao óleo de soja, metanol seco e para as membranas PVA_02_ESC10, PVA_04_ESC10, PVA_06_ESC10 e PVA_08_ESC10 para os ensaios de água destilada.

Relativamente à membrana PVA_12_ESC10, o ensaio de inchamento de óleo de soja e de metanol seco apresentam uma pequena discrepância face aos resultados das outras membranas, ou seja, não tem qualquer relação lógica, provavelmente devido ao fato da imprecisão deste método permitir algumas falhas nas técnicas medições.

3.2.2 Análise semi - qualitativa

A análise por espectroscopia de infravermelho (IV) é fundamentada pelo princípio de que todos os grupos funcionais e ligações atômicas de uma determinada molécula possuem modos de vibração associados a uma frequência específica. Estas frequências situam-se na região do infravermelho do espectro eletromagnético, isto é, entre 4000 e 600 cm^{-1} .

Desta forma, a Figura 3.3 representa os espectros de infravermelhos obtidos para todas as membranas estudadas, para diferentes reticulações, nomeadamente para 2, 4, 6, 8, 10 e 12%. Consegue-se identificar as bandas referentes às diferentes ligações presentes nas membranas reticuladas, nomeadamente as ligações O-H situadas a 3550-3200 cm^{-1} referentes às ligações intermoleculares e intramoleculares (pontes de hidrogénio), o *stretching* da ligação C-H dos grupos alquilo a 3000-2840 cm^{-1} , com pico máximo a 2950 cm^{-1} , a ligação C=O carbonilo, correspondente à região de amida II do carbamato, característica dos uretanos formados durante a reticulação, cujo pico máximo situa-se a 1690 cm^{-1} e, por fim, a banda situada a 895-896 cm^{-1} correspondente à vibração do esqueleto do PVA [31], [34]–[36].

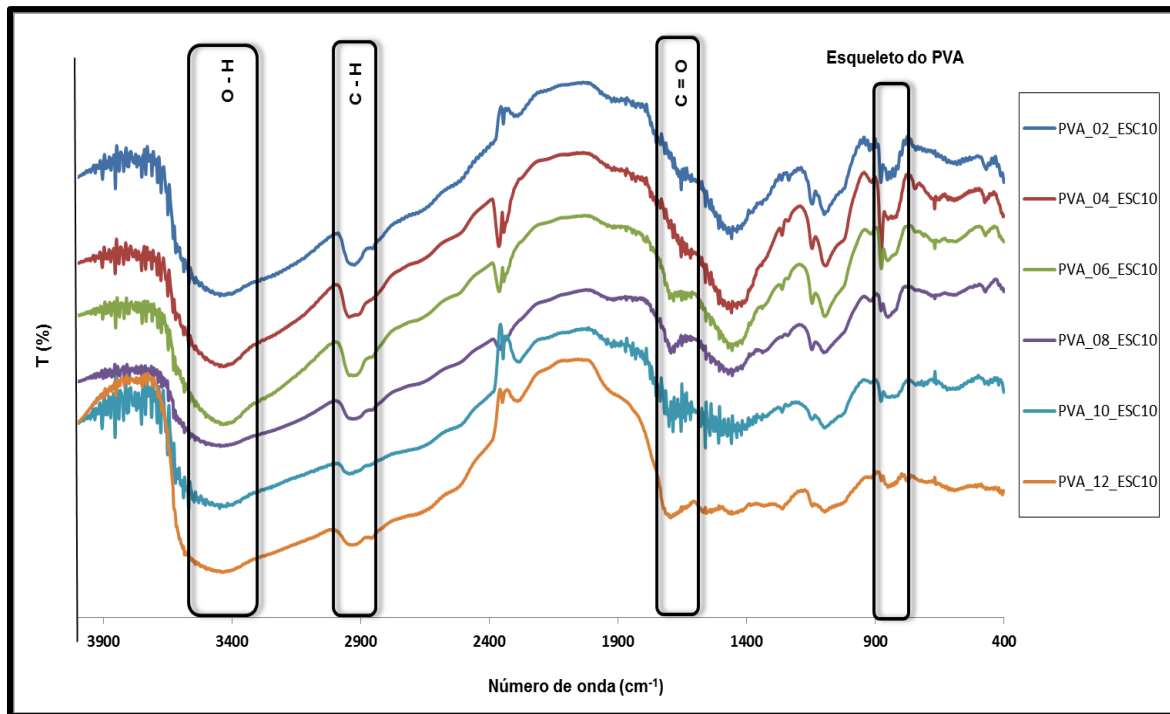


Figura 3.3 – Espectros de infravermelho de membranas a diferentes percentagens de reticulação.

À primeira vista, a nível quantitativo, é difícil de verificar uma variação na intensidade de algumas bandas com o aumento da reticulação. À medida que a reticulação aumenta seria de prever uma diminuição na intensidade das bandas correspondente à ligação O-H, uma vez que os grupos hidroxilos estão a reagir com o diisocianato de hexametileno. Por outro lado, seria espectável verificar um aumento na intensidade das bandas características da ligação C-H, pois estas estão presentes no agente reticulante, e ao aumentar a percentagem de reticulação, está-se a inserir mais agente reticulante na matriz polimérica. Uma forma de mostrar esse efeito é através da comparação da altura da banda corresponde à ligação O-H com a da ligação C-H, ou seja, a razão entre estas duas bandas deve diminuir. Esta comparação é ilustrada na Figura 3.4.

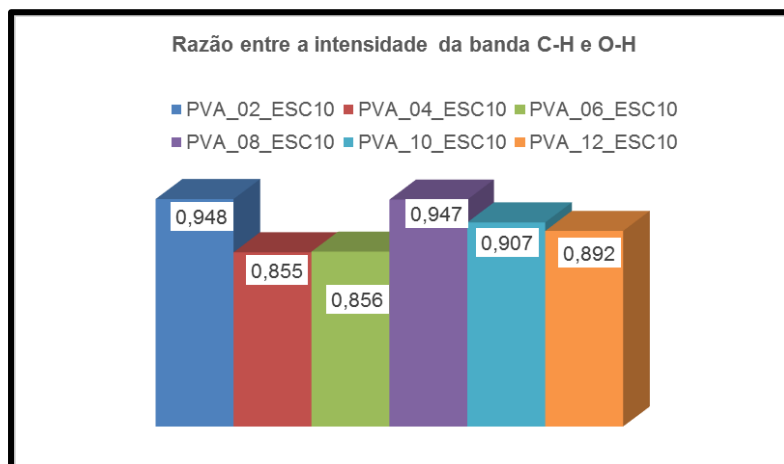


Figura 3.4 – Variação dos rácios da intensidade das bandas com a variação da percentagem de reticulação.

Observando os dados do gráfico da Figura 3.4 verifica-se uma incoerência entre a hipótese prevista e os resultados, que pode ser explicada pela interferência do ar atmosférico, que aumenta a intensidade das bandas correspondente à ligação O-H, comprometendo assim os resultados.

No entanto, é possível observar que a banda do grupo funcional C=O (grupo carbonilo) está a aumentar com o aumento da percentagem de reticulação, uma vez que esta corresponde às ligações dos carbamatos, isto é, dos uretanos resultantes da reação entre o diisocianato de hexametileno e o PVA, presentes na matriz polimérica. Este facto vai ao encontro das observações feitas por S. Bonakdar *et al.* [34] e R. Benavente *et al.* [31]. A ausência de uma banda situada a 2277 cm^{-1} correspondente ao grupo N=C=O, indica que a reticulação foi completa, isto é, que os grupos funcionais do hexametileno diisocianato reagiram todos, o que está de acordo com os resultados de R. Benavente *et al.* [31]. Além disso, é possível observar o aumento da razão de intensidades 1690/895 à medida que a percentagem de reticulação aumenta, o que demonstra que existe um aumento das ligações uretano com a cadeia de PVA. Tais observações estão de acordo com os resultados obtidos por J. Wu *et al.* [36]. Tais fatos suportam os resultados obtidos para os ângulos de contato e ensaios de inchamento, na medida em que o aumento da reticulação promove o poder hidrofóbico na membrana. Sendo assim, é possível mostrar que o aumento da reticulação foi alcançado, apesar de este método não permitir a quantificar exatamente a percentagem de reticulação.

3.3 Caraterização do óleo de soja

O índice de acidez corresponde à quantidade (em mg) de base, neste caso KOH, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes num grama de óleo. Assim, com o intuito de qualificar o óleo de soja procedeu-se a determinação do seu índice de acidez. O valor obtido foi de cerca de 0,15 mgKOH/g, cujos cálculos se encontram no Anexo A, que é inferior a 2 mgKOH/g, valor determinante para conseguir obter bons resultados na conversão de triglicéridos em ésteres, segundo Paula Mata e seus colaboradores [32]. Desta forma, o óleo de soja utilizado neste estudo é de boa qualidade pois não apresenta uma quantidade significativa em ácidos gordos livres. De fato, a presença de um teor elevado em ácidos gordos livres poderia levar à desativação do catalisador, e, conseqüentemente, diminuir as taxas de conversão.

3.4 Testes catalíticos em reator de membrana

Com o intuito de otimizar o efeito da reticulação nas membranas catalíticas realizaram-se testes em reator de membrana catalítica, onde todas as membranas para as várias reticulações em estudo, foram testadas. As figuras seguintes representam os gráficos de rendimento para cada reação efetuada por membrana.

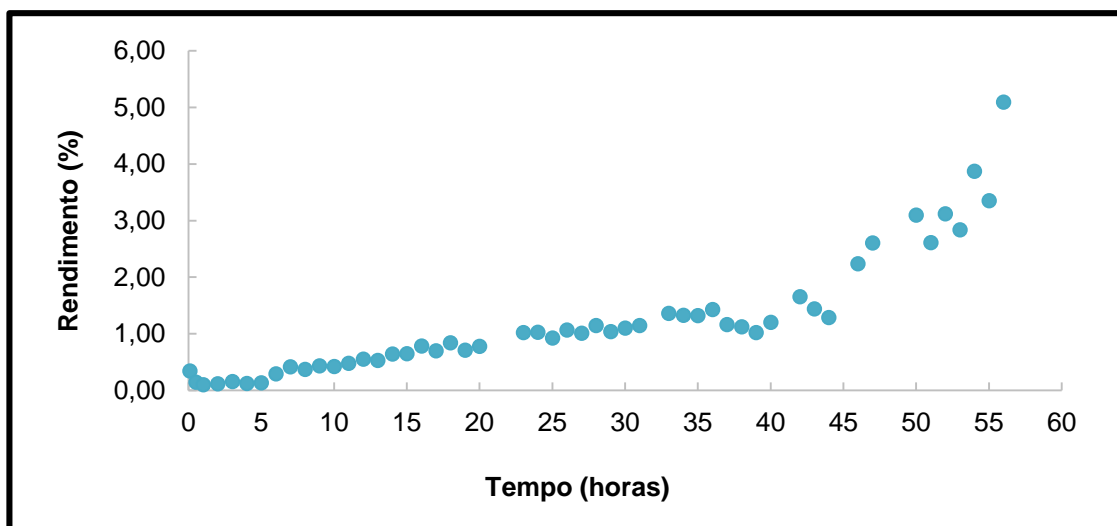


Figura 3.5 – Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_02_ESC10.

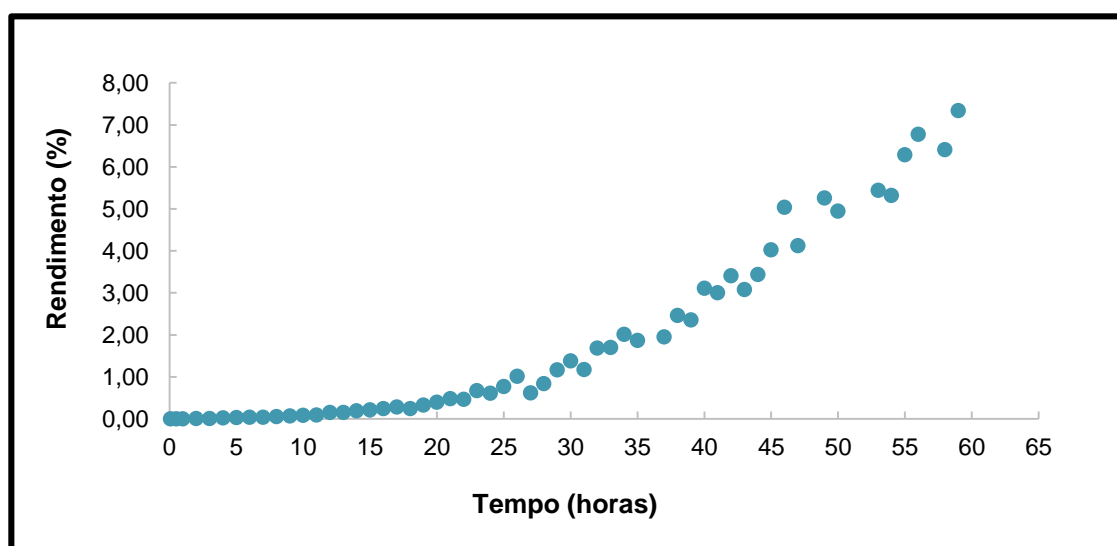


Figura 3.6 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_04_ESC10.

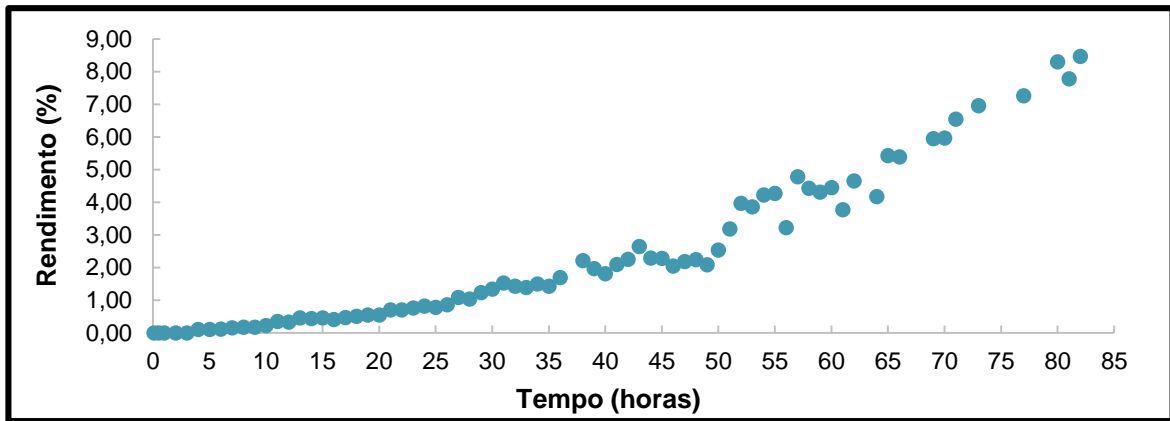


Figura 3.7 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_06_ESC10.

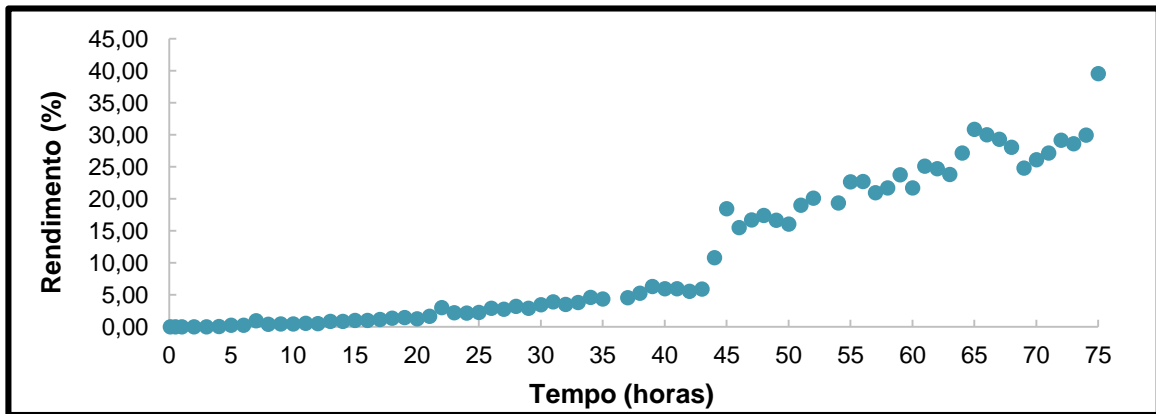


Figura 3.8 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_08_ESC10.

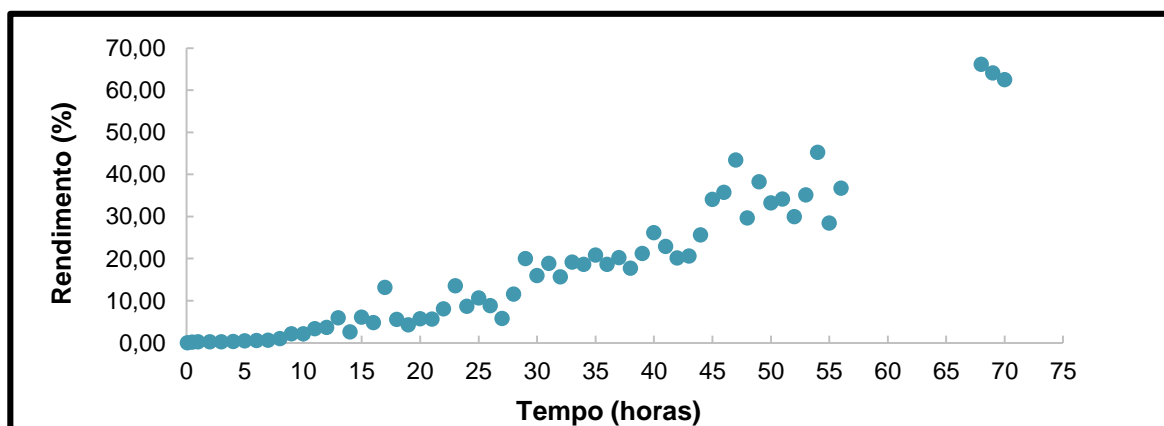


Figura 3.9 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_10_ESC10.

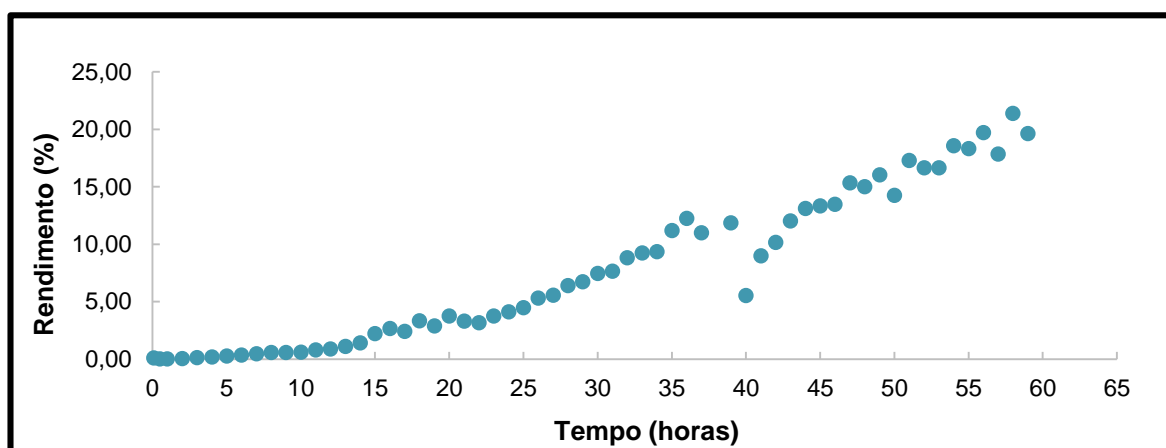


Figura 3.10 - Transesterificação de óleo de soja em reator de membrana a 58°C. Perfil do rendimento da membrana PVA_12_ESC10.

Comparando os gráficos anteriores, verifica-se que as reações em reator de membrana que utilizam membranas reticuladas com 1,6 – diisocianato-hexano, atingem rendimentos bastante superiores face aos ensaios realizados com membranas reticuladas com 1,4 – diisocianato-butano, pela Sofia [37], que atinge um rendimento máximo de cerca de 5%. De fato, o reticulante em estudo possui uma cadeia de carbonos mais extensa, permitindo aumentar o afastamento das cadeias do PVA e, conseqüentemente, diminuir as limitações difusionais. Verifica-se ainda, que os ensaios em estudo apresentam tempos de indução elevados, sendo necessário aumentar o tempo reacional, isto é, continuar a reação, por forma a atingir rendimentos mais próximos aos verificados para a catálise homogénea alcalina, os quais atingem cerca de 96%, segundo S. H. Shuit *et al.* [1] O período de indução inicial sugere um efeito autocatalítico, o qual pode ser explicado pela melhoria de transporte das membranas, devido à interação das moléculas do glicerol que se formam com as cadeias da matriz polimérica.

Ainda assim, é possível evidenciar que atividade catalítica aumenta com o aumento da percentagem de reticulação, atingindo um valor máximo de cerca de 65% de rendimento para a membrana PVA_10_ESC10, para tempos de reação idênticos aos usados com as outras membranas. No entanto, para a reticulação em estudo mais elevada, nomeadamente para a membrana PVA_12_ESC10, observa-se uma diminuição do rendimento que pode ser explicado por fortes limitações difusionais visto esta membrana possuir maior espessura. Além disso, neste caso, o aumento da reticulação promove a junção das cadeias de PVA, dificultando a passagem de moléculas de triglicéridos.

Adicionalmente, observando os gráficos de todos os ensaios catalíticos realizados, constata-se que a conversão completa está longe de ser atingida, o que dá a entender que a reação poderia ser

prolongada por mais algum tempo, e, provavelmente obter-se-ia rendimentos mais elevados e talvez mais próximos relativamente à catálise homogénea alcalina.

Após integrar os picos cromatográficos das amostras referentes ao balão do resíduo reacional, determinou-se a variação do número de moles de glicerol produzido. Observou-se ainda a permeabilidade indesejada de ésteres para o resíduo reacional, o que mostra que a membrana não é apenas seletiva para o glicerol. Uma vez que se verificou permeabilidade de ésteres em todos os testes catalíticos, foi necessário contabilizar o número de moles de FAME presentes no resíduo reacional e ajustar a conversão final. Na Figura 3.11 é possível observar a variação do número de moles de glicerol permeados para o resíduo reacional com o aumento da percentagem de reticulação.

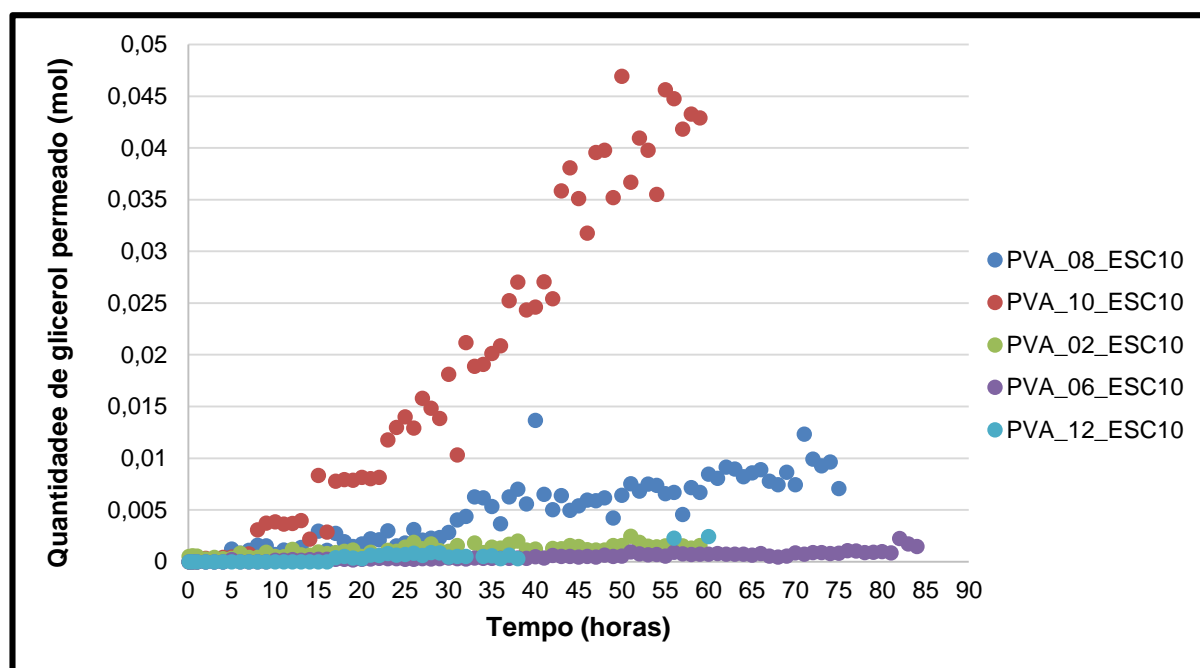


Figura 3.11 – Quantidade de glicerol permeado para o resíduo reacional com o tempo, para as membranas PVA_02_ESC10, PVA_06_ESC10, PVA_08_ESC10, PVA_10_ESC10 e PVA_12_ESC10.

Observando o gráfico da Figura 3.11, é possível observar o aumento da permeabilidade de glicerol conforme se aumenta a percentagem de reticulação até a um máximo de 10%. Este efeito confirma a hipótese referida anteriormente, na medida em que a quantidade de número de moles de glicerol formada influencia o período de indução verificado na atividade catalítica, pois as moléculas de glicerol ligam-se à matriz polimérica, afastando as cadeias de PVA que, por conseguinte, aumentam a passagem de moléculas de triglicéridos, diminuindo assim o período de indução.

Relativamente à membrana PVA_12_ESC10, verifica-se uma diminuição na permeabilidade do glicerol que pode ser explicado pela dificuldade que houve na preparação da mesma. A determinação das permeabilidades, na modelação, permite quantificar estas observações e torná-las independentes da espessura das membranas, sendo que provavelmente o glicerol ficou retido na membrana e na fase do óleo e não permeou totalmente para a fase do metanol.

3.4.1 Modelo cinético-difusional

Com o intuito de estudar as propriedades de sorção e de transporte de FAME e glicerol com o efeito da reticulação, tentou-se ajustar um modelo difusão-reação às curvas de conversão experimental dos ensaios catalíticos em reator de membrana, calculando também os parâmetros de difusividade e permeabilidade de FAME e glicerol.

O modelo cinético-difusional baseia-se nos seguintes princípios básicos, semelhantes aos que Guerreiro *et al.* [26] adaptaram:

- o Condições de reação isotérmica e isobárica;
- o Dispersão perfeitamente homogênea do catalisador em toda a membrana;
- o Condições de estado pseudo-estacionário para a difusão e reação da membrana;
- o Difusão unidirecional;
- o Transporte Fickiano através da membrana;
- o Isotérmica de sorção dos reagentes entre a fase líquida e a membrana linear;
- o Resistência ao transporte de ambos os reagentes do *bulk* até à superfície da membrana é nulo;
- o Todos os triglicéridos presentes na mistura reacional são considerados uma única espécie e serão designados por *TRIG*;
- o Difusividade do metanol é considerada muito superior à difusividade dos *TRIG* e conseqüentemente definido para um valor suficientemente elevado de forma a tornar o modelo insensível a este parâmetro.

Assumiu-se que a reação aparente é de 1ª ordem e corresponde à entrada de triglicéridos para dentro da membrana, considerando-se esta reação o passo limitante (Expressão (3.1)). Portanto, as reações de diglicéridos e monoglicéridos ocorrem no interior da membrana, e, portanto, muito mais rapidamente.

Expressão 3.1 $TRIG + MeOH \rightarrow DIG + FAME$

A lei cinética pode ser descrita pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.1} \quad -r_{TRIG} = k C_{TRIGm} C_{MeOHm}$$

Onde, k é a constante intrínseca, C_{TRIGm} corresponde a concentração de triglicéridos no interior da membrana e C_{MeOHm} corresponde à concentração de metanol seco no interior da membrana.

A difusividade de *TRIG* depende da concentração de glicerol ao longo da reação, e é dada pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.2} \quad D_{e_{TRIG}} = D_{e_{TRIG0}} e^{\frac{\alpha C_{TRIG0} X}{\gamma + \beta C_{TRIG0} X}}$$

Onde $D_{e_{TRIG0}}$ é a difusividade inicial para *TRIG*, C_{TRIG0} é a concentração inicial de *TRIG*, X é a conversão, α é o fator que representa uma taxa de aumento de difusividade, γ é a extensão do período de indução e β é um fator que limita a expansão da difusividade.

O balanço molar à membrana, para os triglicéridos, ou seja, *TRIG*, num elemento diferencial de espessura dz , em condições de estado pseudo-estacionário pode ser escrito como:

$$\text{Equação 3.3} \quad \frac{d J_{TRIGz}}{dz} - r_{TRIG} \rho_m = 0$$

Onde, z é a coordenada linear medida num eixo referencial perpendicular às faces da membrana e com origem no seu centro, ρ_m é a densidade da membrana e r_{TRIG} é a velocidade de consumo de triglicéridos.

Convertendo a concentração e a espessura em variáveis adimensionais temos:

$$\text{Equação 3.4} \quad \psi = \frac{C_{TRIGm}}{C_{TRIG SR}}$$

$$\text{Equação 3.5} \quad \xi = \frac{z}{\delta}$$

$$\text{Equação 3.6} \quad dz = \delta d\xi$$

$$\text{Equação 3.7} \quad C_{TRIGm} = C_{TRIG SR} \psi \quad dC_{TRIGm} = C_{TRIG SR} d\psi$$

$$\text{Equação 3.8} \quad d^2 C_{TRIGm} = C_{TRIG SR} d^2 \psi$$

Onde, ξ corresponde à variável adimensional da espessura e ψ corresponde à variável adimensional da concentração.

O transporte de triglicéridos no interior da membrana é descrito segundo a lei de Fick com variáveis adimensionais e é dado pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.9} \quad J_{TRIGz} = -De_{TRIG} \frac{d C_{TRIGm}}{dz} = -De_{TRIG} \frac{C_{TRIG SR}}{\delta} \frac{d\psi}{d\xi}$$

Onde, J_{TRIGz} é fluxo molar dos triglicéridos, De_{TRIG} corresponde à difusividade de $TRIG$, $C_{TRIG SR}$ é a concentração de triglicéridos na superfície do retido, que na realidade corresponde à concentração de óleo na membrana e δ corresponde à espessura adimensional da membrana.

Substituindo as Equação 3.8 e Equação 3.9 no balanço molar à membrana, obtemos a seguinte equação diferencial:

$$\text{Equação 3.10} \quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \delta^2 \frac{k C_{MeOHm} \rho_m}{De_{TRIG}} \psi = 0$$

Em que o *módulo de thiele* ϕ é dado por:

$$\text{Equação 3.11} \quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \phi^2 \psi = 0$$

$$\text{Equação 3.12} \quad \phi = \delta \sqrt{\frac{k C_{MeOHm} \rho_m}{De_{TRIG}}}$$

Onde C_{MeOHm} corresponde à concentração de metanol seco no interior na membrana, De_{TRIG} corresponde à difusividade dos triglicéridos, ρ_m à densidade da membrana, δ é a espessura da membrana e k corresponde à constante cinética intrínseca. A constante cinética provém de um estudo cinético realizado com catalisador livre pela Sara e seus colaboradores [38] e toma o valor constante para todas as reações de 0,28 L²/[mol.g.h].

Relativamente às condições fronteira, as concentrações de triglicéridos e de metanol seco na superfície ($C_{TRIG SR}$ e C_{Mem} , respetivamente) são obtidas em função das constantes de sorção:

$$\text{Equação 3.13} \quad K_{SMe} = \frac{C_{Mem}}{C_{Meliq}}$$

$$\text{Equação 3.14} \quad K_{SOL} = \frac{C_{TRIG SR}}{C_{TRIG liq}}$$

Onde K_{SMe} e K_{SOL} são as constantes de sorção do metanol e dos triglicéridos, respetivamente.

Assumindo que não há permeação de óleo para a câmara do metanol, uma vez que não foi detetado no balão do resíduo, as condições fronteiras são descritas pelas seguintes equações:

$$\begin{aligned} \xi = 0 & \quad \psi = 1 \\ \xi = 1 & \quad \psi = 0 \end{aligned}$$

A integração analítica da equação do balanço à membrana é obtida da seguinte maneira:

$$\text{Equação 3.15} \quad \frac{d^2\psi}{d\xi^2} - \phi^2 \psi = 0$$

Considerando o polinómio característico dado pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.16} \quad m^2 - \phi^2 = 0 \quad \therefore m = \pm\phi$$

E a sua solução:

$$\text{Equação 3.17} \quad \psi = A e^{\phi \xi} + B e^{-\phi \xi}$$

Onde A e B são definidos pelas seguintes expressões, utilizando as condições fronteiras:

$$1 = A + B$$

$$0 = A e^{\phi} + B e^{-\phi}$$

$$A = -B \frac{e^{-\phi}}{e^{\phi}} = -B e^{-2\phi}$$

$$1 = B - B e^{-2\phi} \quad \therefore B = \frac{1}{1 - e^{-2\phi}}$$

$$A = -\frac{e^{-2\phi}}{1 - e^{-2\phi}} = -\frac{1}{\frac{1}{e^{-2\phi}} - 1} = -\frac{1}{e^{2\phi} - 1} = \frac{1}{1 - e^{2\phi}}$$

Substituindo as equações anteriores na equação do balanço molar à membrana obtém-se:

$$\text{Equação 3.18} \quad \psi = \frac{e^{\phi \xi}}{1-e^{2\phi}} + \frac{e^{-\phi \xi}}{1-e^{-2\phi}}$$

$$\text{Equação 3.19} \quad \frac{d\psi}{d\xi} = \frac{\phi e^{\phi \xi}}{1-e^{2\phi}} - \frac{\phi e^{-\phi \xi}}{1-e^{-2\phi}}$$

$$\text{Equação 3.20} \quad \left. \frac{d\psi}{d\xi} \right|_{\xi=0} = \phi \left(\frac{1}{1-e^{2\phi}} - \frac{1}{1-e^{-2\phi}} \right)$$

$$\text{Equação 3.21} \quad J_{TRIG\xi} \Big|_{\xi=0} = -De_{TRIG0} e^{\frac{\alpha C_{TRIG0} X}{\gamma + \beta C_{TRIG0} X}} \frac{K_{SOL} C_{TRIG liq}}{\delta} \phi \left(\frac{1}{1-e^{2\phi}} - \frac{1}{1-e^{-2\phi}} \right)$$

Onde, $J_{TRIG\xi} \Big|_{\xi=0}$ representa o fluxo molar de TRIG na membrana, De_{TRIG0} é o parâmetro de difusividade inicial, a representa a taxa de aumento de difusividade, β é o fator que limita a expansão da difusividade, γ é a extensão do período de indução, K_{SOL} representa a constante de sorção do óleo, $C_{TRIG liq}$ é a concentração de óleo na fase líquida e δ é a espessura da membrana.

A permeabilidade do glicerol e dos ésteres é dada a partir do balanço à câmara do metanol, tendo em conta que uma mole de triglicéridos dá origem a uma mole de glicerol e a três moles de ésteres.

O balanço à câmara do óleo é representado da seguinte forma:

$$\text{Equação 3.22} \quad -J_{TRIGz} A_m = \frac{d N_{TRIG}}{dt}$$

$$\text{Equação 3.23} \quad J_{TRIGz} A_m = N_{TRIG0} \frac{d X}{dt}$$

$$\text{Equação 3.24} \quad \frac{d X}{dt} = \frac{J_{TRIGz} A_m}{N_{TRIG0}}$$

Onde, J_{TRIGz} representa o fluxo molar de TRIG, A_m a área da membrana e N_{TRIG0} o número de moles inicial de TRIG.

O balanço molar aos ésteres é descrito pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.25} \quad J_{FAME} = \frac{Pe_{FAME}}{\delta} (C_{FAME_{TRIG}} - C_{FAME_{MeOH}}) = \frac{dN_{FAME}}{dt} \frac{1}{A_m}$$

Onde, N_{FAME} corresponde ao número de moles de ésteres e A_m à área da membrana.

Por sua vez, o balanço molar ao glicerol é descrito pela seguinte equação:

$$\text{Equação 3.26} \quad J_{GLIC} = \frac{Pe_{GLIC}}{\delta} (C_{GLIC_{TRIG}} - C_{GLIC_{MeOH}}) = \frac{dN_{GLIC}}{dt} \frac{1}{A_m}$$

Onde, N_{GLIC} corresponde ao número de moles de glicerol, J_{GLIC} é o fluxo molar do glicerol e A_m a área da membrana.

O modelo foi ajustado aos valores experimentais por alteração dos parâmetros De_{TRIG} , α , β e γ . Por forma a resolver numericamente as equações diferenciais do balanço às câmaras recorrendo-se às condições fronteira, desenvolveu-se um programa MATLAB™, utilizando o método de Euler como método de integração. Para isso, necessitou-se arbitrar valores iniciais aos parâmetros ajustáveis. Os valores dos parâmetros não ajustáveis do modelo apresentam-se em seguida na tabela e a determinação destes encontram-se no Anexo D.

Tabela 3.3 – Valores dos parâmetros não ajustáveis do modelo

Código da membrana	Massa da Membrana (g)	Densidade da membrana (g/dm ³)	Espessura da membrana (dm)	Ks _{Me}	Ks _{ol}
PVA_02_ESC10	4,86	4403,48	0,0019	22,58	0,433
PVA_04_ESC10	4,727	3332,10	0,0025	16,90	0,143
PVA_06_ESC10	3,707	8171,57	0,001	40,53	0,118
PVA_08_ESC10	3,477	6569,11	0,0013	6,22	0,068
PVA_10_ESC10	2,488	4029,90	0,0017	1,22	0,008
PVA_12_ESC10	3,776	4905,87	0,0033	1,73	0,004

Na Figura 3.12 é possível observar o ajuste da curva de conversão calculada (linha a cheio) aos pontos experimentais, para o teste catalítico com a membrana PVA_10_ESC10. A Figura 3.13 e Figura 3.14 apresentam o mesmo mas para o número de moles de FAME e glicerol permeados. Relativamente à curva de conversão, é possível observar um período de indução, uma vez que se trata de uma membrana densa que tem sempre mecanismos de difusão associados. O bom ajuste obtido,

nomeadamente na zona correspondente ao período de indução, encontra-se de acordo com as hipóteses colocadas, concretamente a da dependência das propriedades de transporte na concentração em glicerol.

No que diz respeito à curva do número de moles de FAME permeados representada no gráfico da Figura 3.13, verifica-se também um período de indução inicial que era espectável, uma vez que este existe na curva de conversão e depende a quantidade de esteres produzidos. Mais uma vez, foi possível ajustar os pontos experimentais à curva sendo assim possível quantificar a passagem indesejada de ésteres para o resíduo reacional, e consecutivamente, obter o parâmetro de permeabilidade.

Em relação à curva da quantificação de glicerol, não foi possível obter um bom ajuste aos pontos experimentais, sendo esta ainda pouco credível uma vez que seria necessário considerar que todo o glicerol formado fosse permeado para a câmara do metanol. Desta forma, a quantificação do glicerol que é permeado apresenta-se como uma das dificuldades experimentais sentidas.

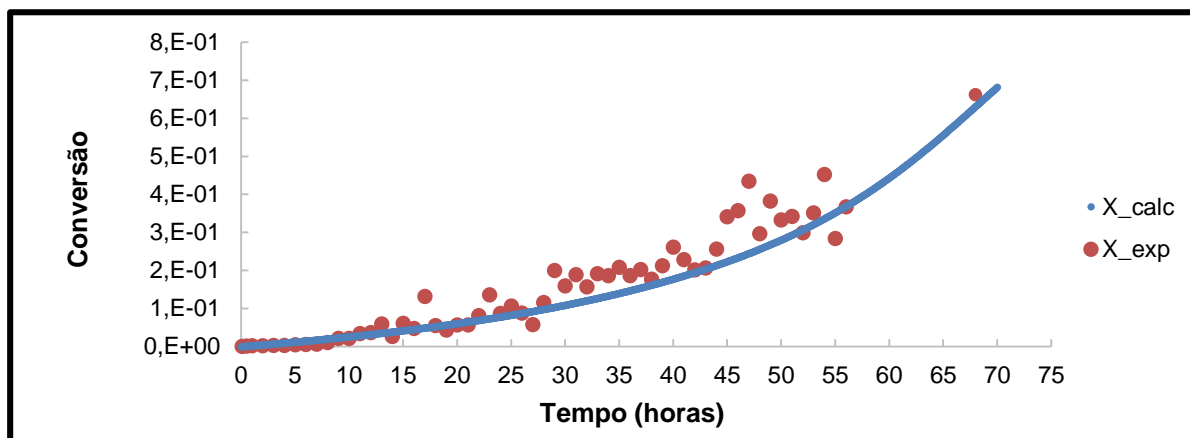


Figura 3.12 - Variação da conversão experimental e da conversão calculada ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.

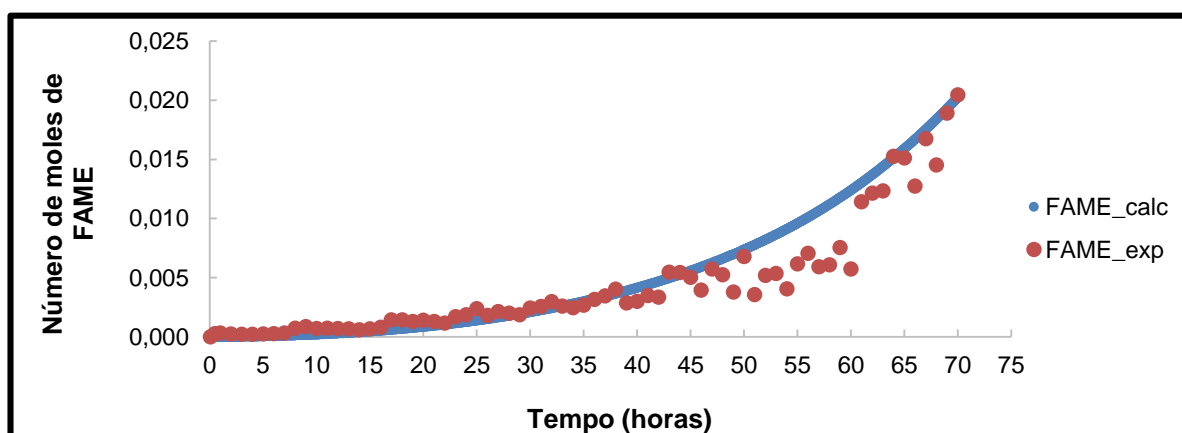


Figura 3.13 - Variação do número de moles de FAME experimental e do número de moles de FAME calculados ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.

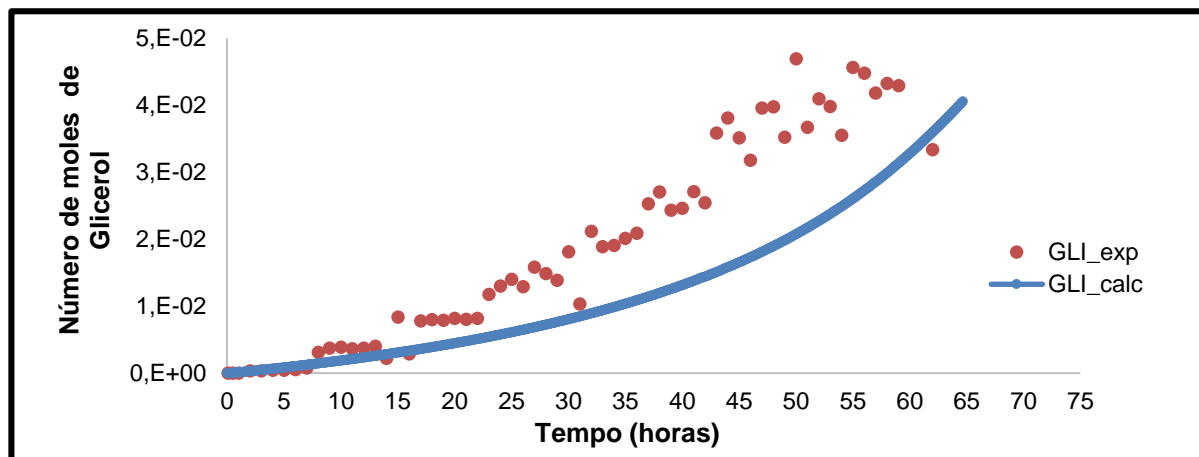


Figura 3.14 - Variação do número de moles de glicerol experimental e do número de moles de glicerol calculados ao longo do tempo, do ensaio catalítico com a membrana PVA_10_ESC10.

- **Discussão dos resultados da modelação**

Nesta secção discutem-se os resultados obtidos na modelação, em termos de parâmetros calculados, particularmente, a difusividade inicial dos triglicéridos, α , β , γ e a permeabilidade dos ésteres e do glicerol para a câmara do metanol, correlacionando-os com as propriedades da membrana. A Tabela 3.4 apresenta os valores dos parâmetros em estudo.

Tabela 3.4 – Parâmetros ajustados para cada membrana

Código da membrana	De_0 [dm ² /h]	α	β	γ	Pe_{FAME} [dm ² /h]	$PE_{glicerol}$ [dm ² /h]
PVA_02_ESC10	2,00E-10	400	15	5	9,95E-04	5,00E-03
PVA_04_ESC10	2,00E-10	410	50	0,32	8E-05	0
PVA_06_ESC10	5,00E-10	3800	195	26	6,00E-05	3,00E-04
PVA_08_ESC10	3,00E-07	4000	35	145	1,55E-04	2,00E-01
PVA_10_ESC10	1,00E-03	5000	580	200	2,50E-04	1,00E-01
PVA_12_ESC10	5,00E-04	11500	639	200	3,50E-04	1,19E-04

De acordo com o modelo, ocorre um aumento gradual, mas não proporcional, da difusividade inicial dos ésteres com o aumento da percentagem de reticulação até a um máximo corresponde à membrana PVA_10_ESC10. Efetivamente, existe um aumento drástico quando se passa de 8 para 10% de reticulação. Este fato pode ser explicado por o aumento da reticulação promover afastamento das cadeias de PVA. A diminuição drástica observada da difusividade inicial da membrana de 10% para a de 12% é justificada pelo efeito obstáculo do próprio agente reticulante ser mais sentido.

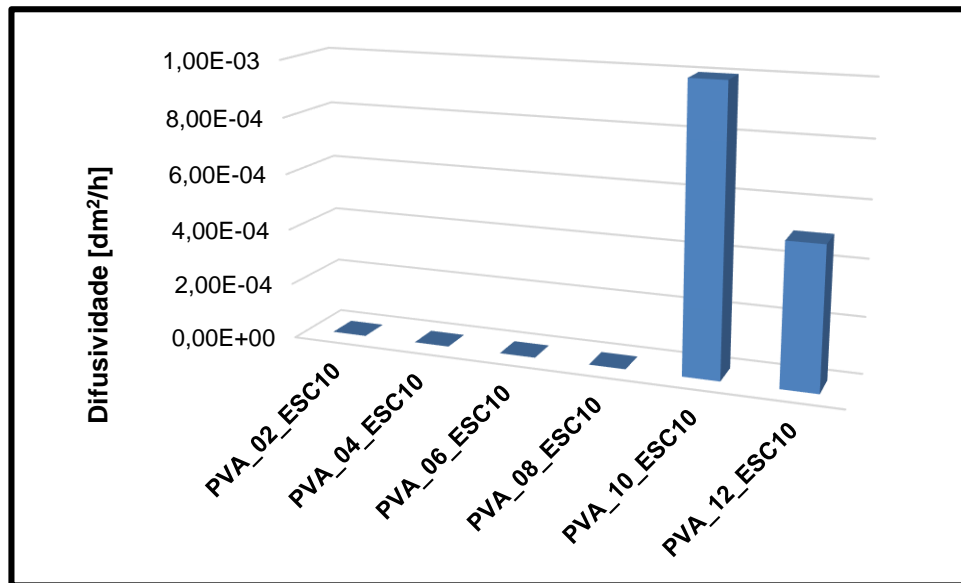


Figura 3.15 – Variação da difusividade inicial (D_{e0}) dos reagentes com o grau de reticulação.

Observando a Figura 3.16, verifica-se que a variação do valor do parâmetro α (taxa de expansão da difusividade) apresenta um comportamento crescente que seria espectável, ou seja, à medida que o grau de reticulação aumenta, as cadeias de PVA afastam-se cada vez mais permitindo a agregação de mais moléculas de glicerol que irão atuar como espaçadores. Relativamente ao valor de α para a membrana PVA_12_ESC10 seria previsto que fosse mais baixo no entanto podemos concluir que mesmo para reticulações mais elevadas o glicerol continua a ter capacidade de fazer expandir as cadeias de PVA.

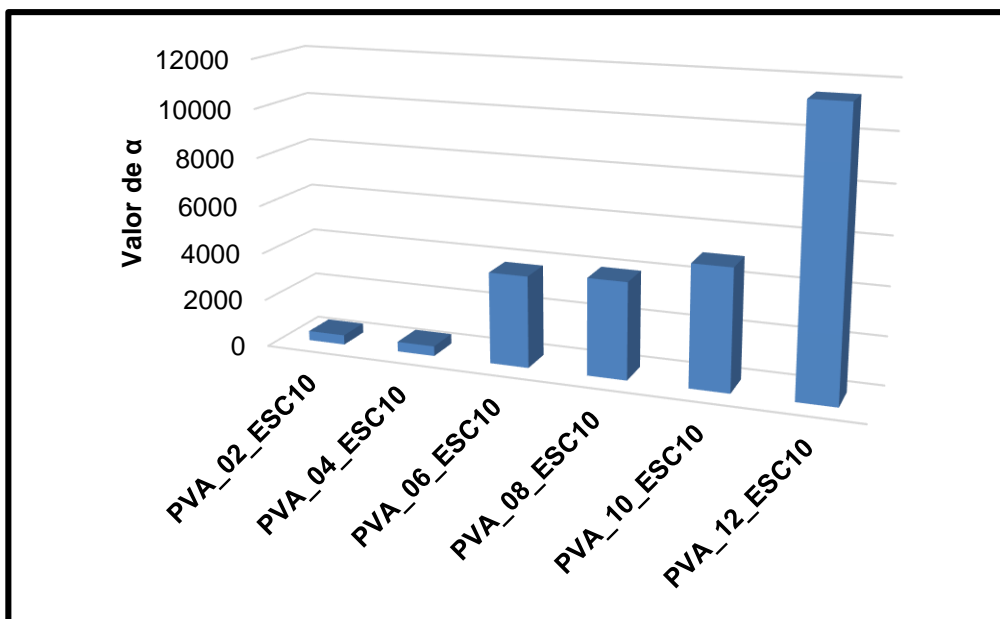


Figura 3.16 – Variação do parâmetro α com o grau de reticulação

Por sua vez, o gráfico da Figura 3.17 mostra que a variação do parâmetro β apresenta também um comportamento espectral, na medida em que este aumenta com o aumento do grau de reticulação, à exceção da membrana PVA_06_ESC10. Este efeito crescente pode ser explicado pela gradual limitação da expansão máxima, isto é, o efeito da reticulação promove a imobilização das cadeias de PVA não permitindo que estas expandem muito.

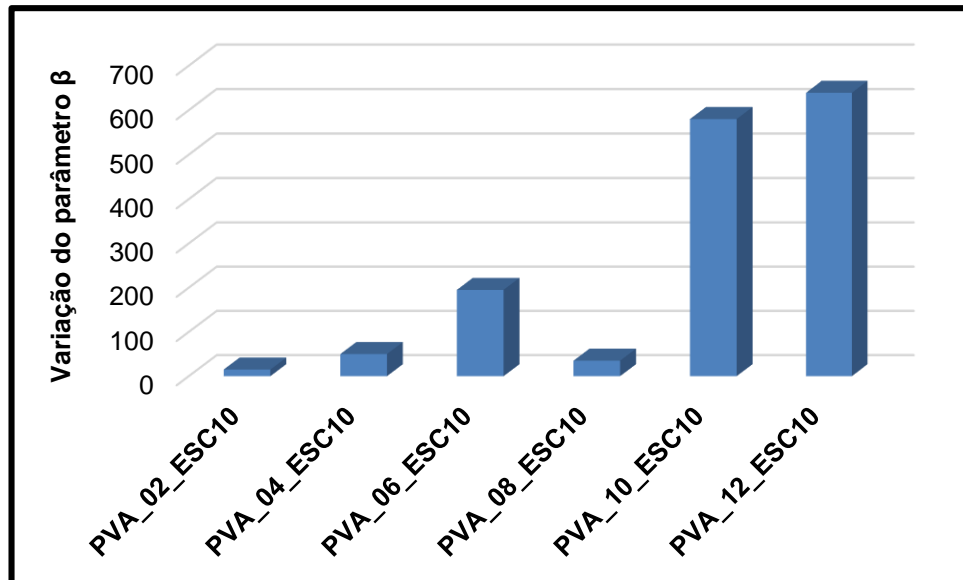


Figura 3.17 – Variação do parâmetro β com o grau de reticulação.

Relativamente à variação do parâmetro γ representado na Figura 3.18, observa-se também o aumento com o aumento da reticulação, o que faz sentido. Como este parâmetro está relacionado com o período de indução, seria de prever que com o aumento do grau de reticulação, haja um aumento do período de indução até um determinado patamar. Uma vez que o efeito de indução corresponde ao período em que o glicerol produzido não tem efeito no afastamento das cadeias. Efetivamente, as zonas das cadeias de PVA onde o reticulante está ligado, o glicerol não possui qualquer efeito por ser uma molécula mais pequena, e, conseqüentemente, o efeito de indução aumenta com o grau de reticulação. De facto é espectável que o valor de γ atinge esse patamar pois o aumento verificado na variação de β não permite a expansão desse valor, ou seja, o período de indução não irá aumentar mais.

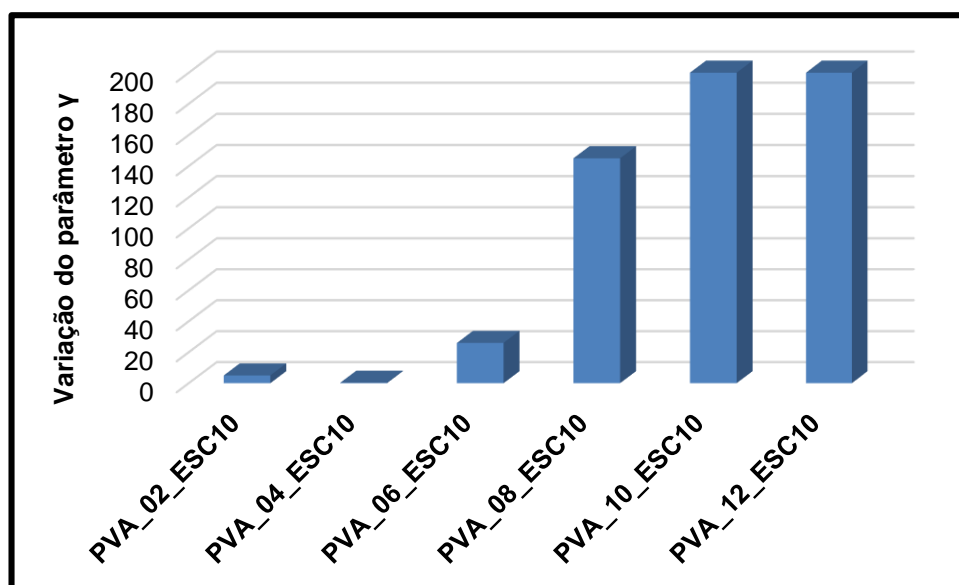


Figura 3.18 – Variação do parâmetro γ com o grau de reticulação.

Observando os gráficos das Figura 3.19 e Figura 3.20 é possível constatar que o aumento do grau de reticulação promove uma maior permeabilidade de ésteres e de glicerol para a fase do metanol, o que seria espectável. Existe um aumento do número de locais onde as moléculas de glicerol se podem alojar atuando como um elemento de expansão e promovendo a passagem dessas moléculas. Constata-se ainda, que tanto a permeabilidade do glicerol como a dos ésteres atingem o valor máximo para a membrana PVA_10_ESC10. Contudo, o valor de permeabilidade de ésteres para a membrana PVA_02_ESC10 não faz sentido. De fato, seria de prever que o valor fosse menor, uma vez que para baixas reticulações as cadeias de PVA formam pontes de hidrogénio impedindo a difusão dos produtos. Uma possível justificação para a incoerência desse valor, é a dificuldade ressentida no ajuste de uma curva na distribuição dos pontos experimentais, por estes apresentarem uma distribuição muito dispersa, como se pode verificar no Anexo E, e ao mesmo tempo pouco credível com a realidade, que pode ser explicada pela elevada imprecisão do método analítico.

Por seu turno, a membrana PVA_04_ESC10 apresenta também um valor estranho tanto para a permeabilidade do glicerol como para o valor de permeabilidade de esteres. Este comportamento pode ser fundamentado por eventuais heterogeneidades na distribuição do reticulante promovendo zonas de espessura mais elevadas que retêm as moléculas de glicerol, e zonas de espessura mais baixas que permeiam demasiados ésteres.

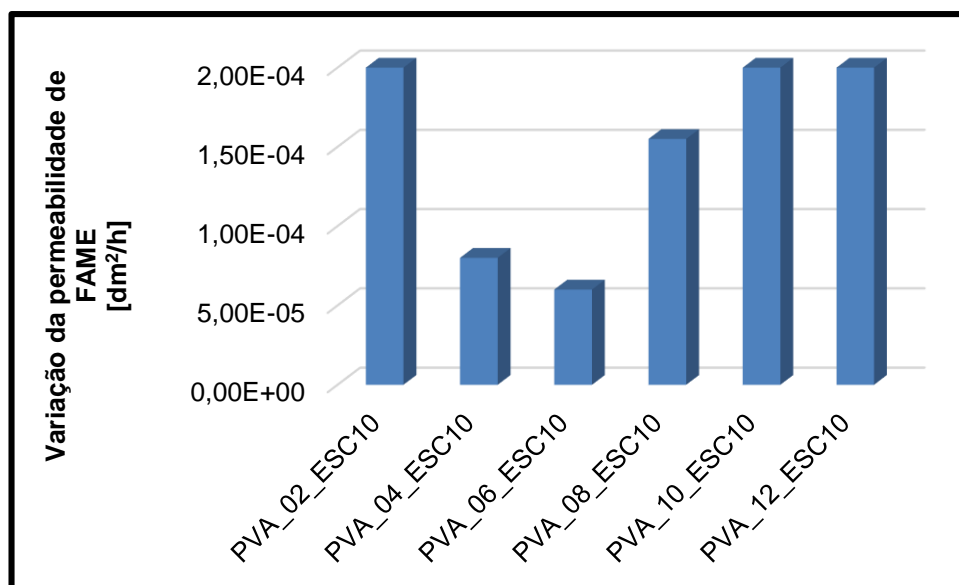


Figura 3.19 – Variação do valor da permeabilidade de FAME com o grau de reticulação.

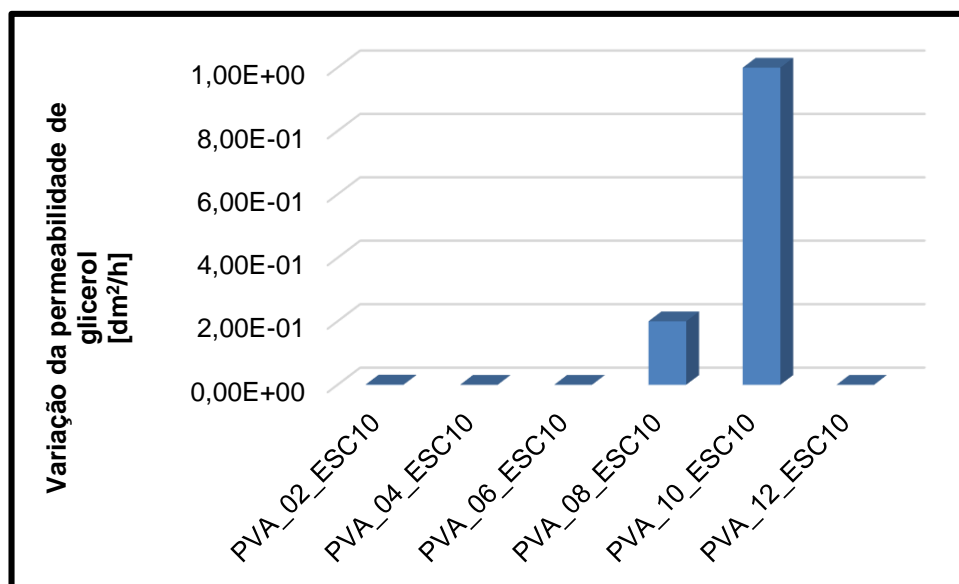


Figura 3.20 - Variação do valor da permeabilidade de glicerol com o grau de reticulação.

4. Conclusões

O objetivo deste trabalho consistiu no desenvolvimento de membranas catalíticas compósitas à base de PVA, reticuladas com 1,6 – diisocianato-hexano e com partículas de casca de ovo calcinada dispersas na matriz polimérica. As membranas foram posteriormente testadas na reação de transesterificação com catálise heterogênea básica de óleo de soja com metanol, em reator de membrana catalítica com o objetivo de produzir biodiesel.

Este processo surge como uma alternativa à transesterificação com catálise homogênea, utilizando um catalisador de origem natural, proveniente de resíduos alimentares. Sendo esta opção justificada pelas vantagens econômicas e ambientais.

A técnica experimental para obtenção das membranas catalíticas compósitas foi bem sucedida, conseguindo-se produzir membranas com massas muito semelhantes e com dispersão homogênea das partículas de catalisador.

Os ensaios de inchamento revelaram que com o aumento da reticulação, a capacidade da membrana inchar com água passa por um máximo que pode ser justificado pelo aumento da rigidez da matriz polimérica com o aumento da reticulação, por as cadeias de reticulante impedirem o afastamento das cadeias de PVA. A medição dos ângulos de contato permitiu afirmar que o aumento da reticulação torna a membrana mais hidrofóbica, suportando os resultados obtidos para o grau de inchamento.

Da análise semi-quantitativa, por espectroscopia FTIR, às membranas em estudo, foi possível identificar um pico corresponde à região da amida II dos carbamatos, correspondente aos uretanos na região 1690 cm^{-1} , e a ausência de uma banda situada a 2277 cm^{-1} , o que indica que os grupos funcionais do 1,6 – diisocianato-hexano reagiram. Além disso, é possível verificar que o aumento a razão de intensidades $1690/895$ à medida que a reticulação aumenta, demonstrando que o aumento da reticulação foi alcançado.

A caracterização do óleo pela medição do índice de acidez, que apresenta um valor inferior a 2 mgKOH/g que confere a boa qualidade do óleo, na medida em que este possui um baixo teor de ácidos gordos livres.

Foi possível efetuar ensaios catalíticos em reator de membrana cujas conversões aumentaram com o aumento da reticulação, atingindo um máximo para a membrana PVA_10_ESC10 de aproximadamente 65%. Estes resultados mostraram-se bastante satisfatórios uma vez que foi possível observar a permeabilidade do glicerol.

O ajuste às curvas cinéticas dum modelo cinético-difusional assumindo uma dependência exponencial entra a difusividade dos triglicéridos e a concentração de glicerol, permitiu não só suportar

a hipótese formulada, mas também correlacionar os parâmetros do modelo com as características da membrana.

Com o aumento da reticulação, a difusividade inicial de ésteres aumenta até um máximo para a membrana de 10% de reticulação, fato que pode ser explicado por o aumento da reticulação promover o afastamento das cadeias de PVA. No entanto, para reticulações mais elevadas, nomeadamente, para a membrana PVA_12_ESC10, o próprio reticulante cria barreiras impedindo a permeabilização de ésteres.

A variação da taxa de expansão da difusividade aumenta à medida que o grau de reticulação aumenta, fazendo com que as cadeias de PVA se afastam cada vez mais permitindo a agregação de mais moléculas de glicerol que atuam como espaçadores. A limitação da expansão máxima da difusividade apresenta o mesmo comportamento, ou seja, o aumento da reticulação promove a imobilização das cadeias de PVA não permitindo que estas expandem muito.

Constata-se ainda que o período de indução aumenta com o aumento da reticulação, atingindo um patamar para reticulações mais elevadas. Facto que é justificado por a presença de glicerol não possuir qualquer efeito espaçador pois é uma molécula pequena.

Relativamente à permeabilidade do glicerol e dos ésteres, à medida que a reticulação aumenta, aumentam os seus valores atingindo um máximo para o grau de reticulação de 10%, pois existe um aumento do número de locais onde as moléculas de glicerol se podem alojar atuando como um elemento expansão.

Sendo assim, apesar do método analítico aplicado para a quantificação do glicerol ser muito impreciso, tornando-se difícil quantificar exatamente o glicerol permeado, o objetivo deste estudo foi alcançado. De fato, foi possível produzir biodiesel por metanólise de óleo de soja em reator de membrana conseguindo-se separar simultaneamente o glicerol dos ésteres, otimizando desta forma, a reticulação para 10%, verificando a permeação total do glicerol para o balão do resíduo reacional.

5. Perspetivas Futuras

No âmbito de prosseguir o estudo deste tema, uma vez que apresentou resultados satisfatórios cumprindo a maior parte dos objetivos, seria interessante como perspetiva futuras:

- o Otimizar a relação catalisador/substrato através da modificação da geometria do reator, diminuindo a espessura das câmaras por forma a aumentar a superfície de contato;
- o Otimizar a separação e quantificação do glicerol, fazendo um estudo do efeito da carga;
- o Melhorar a atividade catalítica, e conseqüentemente as taxas de conversão, ao utilizar uma montagem de reatores em série;
- o Fazer um estudo sobre a camada seletiva polimérica na permeação de esteres, modificando as propriedades mecânicas e seletivas da membrana com a adição de uma camada de outro polímero, por exemplo quitosano.

6. Bibliografia

- [1] A. E. Atabani, A. S. Silitonga, I. A. Badruddin, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki e S. Mekhilef, "A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 2070–2093, 2012.
- [2] R. Luque e J. A. Melero, "Introduction to advanced biodiesel production", in *Advances in Biodiesel Production*, volume 1, Rafael Luque and Ruan Antonio Melero, Eds., Espanha: Woodhead Publishing, 2012, pp. 1-8.
- [3] A. Icantara, R., Amores, J., Canoira, L., Fidalgo, E., Franco, M.J. e Navarro, "Catalytic production of biodiesel from soy-bean oil, used frying oil and tallow", *Biomass Bioenerg.*, vol. 18, p. 515–527, 2000.
- [4] A. P. Lopes, A. Nery e C. André, "Co-Produto do biodiesel-Novas Aplicações para Glicerina", *Diálogos & Ciência*, pp. 1–14, 2011.
- [5] T. Issariyakul e A. K. Dalai, "Biodiesel from vegetable oils", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 31, pp. 446–471, 2014.
- [6] L. C. Meher, D. V. Sagar e S. N. Naik, "Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review", *Renew. Sust. Energ. Rev.* vol. 10, pp. 248–268, 2006.
- [7] F. Ma e M. A. Hanna, "Biodiesel production : a review 1", *Bioresour. Technol.* vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [8] S. H. Shuit, Y. T. Ong, K. T. Lee, B. Subhash e S. H. Tan, "Membrane technology as a promising alternative in biodiesel production : A review", *Biotechnol. Adv.*, vol. 30, pp. 1364–1380, 2012.
- [9] R. Rezaei, M. Mohadesi e G. R. Moradi, "Optimization of biodiesel production using waste mussel shell catalyst", *Fuel*, vol. 109, pp. 534–541, 2013.
- [10] I. Reyero, G. Arzamendi e L. M. Gandía, "Chemical engineering research and design heterogenization of the biodiesel synthesis catalysis : CaO and novel calcium compounds as transesterification catalysts", *Chem. Eng. Res. Des.*, vol. 92, pp. 1519–1530, 2013.
- [11] M. Verziu, S. M. Coman, R. Richards e V. I. Parvulescu, "Transesterification of vegetable oils over CaO catalysts", *Catal. Today*, vol. 167, pp. 64–70, 2011.
- [12] S. Semwal, A. K. Arora, R. P. Badoni e D. K. Tuli, "Biodiesel production using heterogeneous catalysts", *Bioresour. Technol.*, vol. 102, pp. 2151–2161, 2011.

- [13] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz e N. M. N. Sulaiman, "Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 5051–5062, 2011.
- [14] A. K. Endalew, Y. Kiroso e R. Zanzi, "Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils", *Biomass Bioenerg.*, vol. 35, pp. 3787–3809, 2011.
- [15] D. A. Oliveira, P. Benelli e E. R. Amante, "A literature review on adding value to solid residues: egg shells", *J. Clean. Prod.*, vol. 46, pp. 42–47, 2013.
- [16] B. Sanjay, "Heterogeneous catalyst derived from natural resources for biodiesel production : a review", *Chem. Eng. J.*, vol. 3, pp. 95–101, 2013.
- [17] A. Buasri, N. Chaiyut, V. Loryuenyong, C. Wongweang e S. Khamrisuk, "Application of eggshell wastes as a heterogeneous catalyst for biodiesel production", *Environ. Prog. Sustain. Energy* vol. 1, pp. 7–13, 2013.
- [18] Z. Wei, C. Xu e B. Li, "Application of waste eggshell as low-cost solid catalyst for biodiesel production," *Bioresour. Technol.*, vol. 100, pp. 2883–2885, 2009.
- [19] P. Boey, G. Pragas e S. Abd, "Performance of calcium oxide as a heterogeneous catalyst in biodiesel production : A review", *Chem. Eng. J.*, vol. 168, pp. 15–22, 2011.
- [20] Y. C. Sharma, B. Singh e J. Korstad, "Latest developments on application of heterogenous basic catalysts for an efficient and eco friendly synthesis of biodiesel : A review", *FUEL*, vol. 90, pp. 1309 - 1324, 2011.
- [21] J. Boro, D. Deka e A. J. Thakur, "A review on solid oxide derived from waste shells as catalyst for biodiesel production", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 16, pp. 904–910, 2012.
- [22] J. Vital e J. M. Sousa," Polymeric membranes for membrane reactores", in *Handbook of Membrane Reactors*, volume 1, Angelo Basile, Ed., Rende (CS), Itália: Woodhead Publishing, 2013, pp.1-40.
- [23] E. Drioli. e E. Fontananova, "Catalytic Membranes and Membranes Reactors", in *Comprehensive Membrane Science and Engineering*, volume 3, Enrico Drioli and Lidietta Giorno, Eds., Rende (CS), Itália: Elsevier B.V., pp. 109–133, 2010.
- [24] A. Talebian-kiakalaieh, N. Aishah, S. Amin e H. Mazaheri, "A review on novel processes of biodiesel production from waste cooking oil", *Appl. Energy*, vol. 104, pp. 683–710, 2013.
- [25] L. Yong, A. Wahab, C. Peng e N. Hilal, "Polymeric membranes incorporated with metal / metal oxide nanoparticles : A comprehensive review", *Desalination*, vol. 308, pp. 15–33, 2013.

- [26] L. Guerreiro, P. M. Pereira, I. M. Fonseca, R. M. Martin-Aranda, a. M. Ramos, J. M. L. Dias, R. Oliveira e J. Vital, "PVA embedded hydrotalcite membranes as basic catalysts for biodiesel synthesis by soybean oil methanolysis", *Catal. Today*, vol. 156, pp. 191–197, 2010.
- [27] M. T. Fernandes, "Membranas isotrópicas e anisotrópicas densas baseadas em polímeros naturais para desidratação de etanol por pervaporação", Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, Dissertação de mestrado apresentada ao programa de pós-graduação em engenharia química, 2010.
- [28] B. Bolto, T. Tran, M. Hoang e Z. Xie, "Progress in polymer science crosslinked poly(vinyl alcohol) membranes", *Prog. Polym. Sci.*, vol. 34, pp. 969–981, 2009.
- [29] A. A. P. Mansur, H. S. Mansur e R. L. Ore, "Characterization of poly (vinyl alcohol)/ poly (ethylene glycol) hydrogels and PVA-derived hybrids by small-angle X-ray scattering and FTIR spectroscopy", *Polymer*, vol. 45, pp. 7193–7202, 2004.
- [30] K. C. S. Figueiredo, T. L. M. Alves e C. P. Borges, "Poly (vinyl alcohol) Films Crosslinked by Glutaraldehyde Under Mild Conditions", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 111, pp. 3074 - 3080, 2009.
- [31] R. Benavente, C. Mijangos, J. M. Peren, M. Krumova e D. Lo, "Effect of crosslinking on the mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)", *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 41, pp. 9265–9272, 2000.
- [32] P. Mata and F. Torres, "Utilização de Resíduos do Sector Avícola para a Produção de Biodiesel", Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Dissertação de Mestrado de Energia e Bioenergia, 2011.
- [33] A. Martínez-Ruvalcaba, J. C. Sánchez-Díaz, F. Becerra, L. E. Cruz-Barba e A. González-Álvarez, "Swelling characterization and drug delivery kinetics of polyacrylamide-co-itaconic acid/chitosan hydrogels", *Express Polym. Lett.*, vol. 3, pp. 25–32, 2009.
- [34] S. Bonakdar, S. H. Emami, M. A. Shokrgozar, A. Farhadi, S. A. H. Ahmadi e A. Amanzadeh, "Preparation and characterization of polyvinyl alcohol hydrogels crosslinked by biodegradable polyurethane for tissue engineering of cartilage", *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 30, pp. 636–643, 2010.
- [35] A. Strakšys, T. Kochane, and S. Budriene, "Synthesis and characterization of poly(urethane-urea) microparticles from poly(vinyl alcohol) and binary blends of diisocyanates and their application for immobilization of maltogenic α -amylase", *Chemija*, vol. 24, pp. 160–169, 2013.
- [36] J. Wu, L. Wang, H. Dong, Y. Zhao e L. Jiang, "Unidirectional water-penetration composite fibrous film via electrospinning", Electronic Supplementary Material, *Soft Matter*, vol. 8, pp. 5996 - 5999, 2012.

- [37] A. Sofia, "Metanólise de óleo de soja em biodiesel através de um reactor de membrana", Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, 2014.
- [38] S. V. Meireles, "Optimização de catalisadores básicos provenientes de casca de ovo activos na produção de biodiesel ", Faculdade de Ciências e Tecnologias da Universidade Nova de Lisboa, Dissertação de Mestrado Integrado em Engenharia Química e Bioquímica, 2014.
- [39] B. A. Meireles e V. L. P. Pereira, "Synthesis of bio-additives: Transesterification of ethyl acetate with glycerol using homogeneous or heterogeneous acid catalysts", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, pp. 17–25, 2013.
- [40] A. P. S. Chouhan e a. K. Sarma, "Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review", *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 15, pp. 4378–4399, 2011.

7. Anexos

ANEXO A – Cálculo do índice de acidez

Tabela 7.1 – Ensaio para o volume consumido de KOH

Ensaio	massa da amostra (g)	volume de KOH consumido (mL)
1	10	0,5
2	10	0,3

Tabela 7.2 – Ensaio para normalizar o padrão

Ensaio	Volume de KOH (mL)	Volume de HCl consumido (mL)	Normalidade da solução padrão (N)
1	10	11,6	0,087
2	10	11,5	

ANEXO B – Determinação das constantes de sorção dos reagentes

Tabela 7.3 – Cálculo da constante de sorção do óleo para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de 1,004 M de triglicéridos na fase líquida.

Código da membrana	Fração de inchamento	Massa da membrana (g)	Peso seco da membrana (g)	Massa da membrana após inchamento (g)	Volume da membrana após inchamento (cm ³)	Massa de óleo da membrana (g)	Moles de óleo na membrana (mol)	Concentração de óleo da membrana (M)	K _{sol}	Densidade g/cm ³
PVA_02_ESC10	0,73	4,86	0,87	3,54	7,043	2,67	3E-03	0,43	0,433	0,69
PVA_04_ESC10	0,32	4,727	0,82	1,51	5,49	0,69	7E-04	0,14	0,143	0,86
PVA_06_ESC10	0,27	3,707	0,71	1,00	2,76	0,28	3E-04	0,11	0,118	1,34
PVA_08_ESC10	0,30	3,477	0,73	1,04	5,26	0,31	3E-04	0,068	0,068	0,66
PVA_10_ESC10	0,13	2,488	0,30	0,32	3,23	0,022	2,56E-05	0,0079	0,008	0,77
PVA_12_ESC10	0,18	3,776	0,66	0,67	4,19	0,01	1,73E-05	0,0041	0,004	0,90

Tabela 7.4 - Cálculo da constante de sorção do metanol para uma base de cálculo de 1000, isto é, para uma concentração de 24,74 M de metanol na fase líquida.

Código da membrana	Fração de inchamento	Massa da membrana (g)	Peso seco da membrana (g)	Massa da membrana após inchamento (g)	Volume da membrana após inchamento (cm ³)	Massa de Metanol da membrana (g)	Moles de Metanol na membrana (mol)	Concentração de Metanol da membrana (M)	K _{SM}	Área (mm ²)	Espessura (mm)
PVA_02_ESC10	4,24	4,86	0,87	20,60	1,10	19,73	0,61	558,69	22,58	5808,80	0,19
PVA_04_ESC10	4,19	4,727	0,82	19,80	1,41	18,98	0,59	418,17	16,90	5674,50	0,25
PVA_06_ESC10	4,12	3,707	0,71	15,27	0,45	14,55	0,45	1002,80	40,53	4536,45	0,10
PVA_08_ESC10	0,96	3,477	0,73	3,33	0,52	2,60	0,081	153,96	6,22	4071,50	0,13
PVA_10_ESC10	0,36	2,488	0,30	0,89	0,61	0,59	0,018	30,09	1,22	3631,68	0,17
PVA_12_ESC10	0,61	3,776	0,66	2,30	1,19	1,63	0,051	42,73	1,73	3631,68	0,33

ANEXO C – Cálculo da densidade das membranas catalíticas

Tabela 7.5 – Determinação da densidade das membranas catalíticas

Código	Massa da membrana (g)	Área (mm ²)	Volume (mm ³)	volume (dm ³)	Densidade (g/dm ³)
PVA_02_ESC10	4,860	5,81E+03	1,10E+03	1,10E-03	4,40E+03
PVA_04_ESC10	4,727	5,67E+03	1,42E+03	1,42E-03	3,33E+03
PVA_06_ESC10	3,707	4,54E+03	4,54E+02	4,54E-04	8,17E+03
PVA_08_ESC10	3,477	4,07E+03	5,29E+02	5,29E-04	6,57E+03
PVA_10_ESC10	2,488	3,63E+03	6,17E+02	6,17E-04	4,03E+03
PVA_12_ESC10	3,776	3,85E+03	7,70E+02	7,70E-04	4,91E+03

ANEXO D – Programa Matlab™ utilizado para a modelação cinética

Função reator

```
global i;
global k;
global DeT0;
global a;
global b;
global c;
global CM0;
global CT0;
global ro_m;
global JT;
global X;
global KsM;
global KsT;
global delta;
%
%Valores das constantes
delta=0.0019; %espessura da membrana (dm)
Dm = 0.080; %diâmetro da membrana (dm)
ro_m=4403.48; %densidade da membrana (g/dm^3)
Vol=0.075; %volume do óleo (L)
Vmet=0.075; %volume do metanol (L)
KsM=22.58; %constante de sorção do metanol
KsT=0.433; %constante de sorção dos triglicéridos
%
%Valores do parâmetros
k=0.28; %Constante cinética intrínseca (L^2/(mol.g.L))
DeT0=3e-10; %difusividade inicial do TRIG
a=400; %parâmetro da difusividade
b=15; %parâmetro da difusividade
c=5; %parâmetro da difusividade
PeF=9.95e-4; %Permeabilidade do FAME
PeG=5e-3; %Pwermeabilidade do glicerol
CM0=24.74; %concentração do metanol (mol/L)
CT0=1.0043; %concentração inicial dos triglicéridos (mol/L)
%
%Pontos experimentais
filename1='X2.txt';
filename2='FAME2.txt';
filename3='GLI2.txt';
data1=load(filename1);
data2=load(filename2);
data3=load(filename3);
tmed=data1(:,1);
Xmed=data1(:,2);
FAMEmed=data2(:,2);
GLImed=data3(:,2);
NT0=Vol*CT0;
tmax=max(tmed);
Xmax=max(Xmed);
FAMEmax=max(FAMEmed);
GLImax=max(GLImed);
npontos=1000;
dt=tmax/npontos;
t(1)=0;
X(1)=0;
FAME(1)=0;
```

```

GLI(1)=0;
Am=pi*Dm^2/4; %área da membrana
for i=1:npontos
    t(i+1)=t(i)+dt;
    DeT=DeT0*exp(a*CT0*X(i)/(c+b*X(i)));
    fi=delta*(k*KsM*CM0*ro_m/DeT)^0.5;
    JT=-DeT*(KsT*CT0*(1-X(i))/delta)*fi*((1/(1-exp(2*fi)))-(1/(1-exp(-
2*fi))));
    X(i+1)=X(i)+(JT*Am/NT0)*dt;
    FAME(i+1)=FAME(i)+(PeF/delta)*(3*CT0*X(i)-(FAME(i)/Vmet))*Am*dt;
    GLI(i+1)=GLI(i)+(PeG/delta)*(CT0*X(i)-(GLI(i)/Vmet))*Am*dt;
end
figure
plot(tmed,Xmed,'ro',t,X,'r');
axis([0 tmax 0 Xmax]);
xlabel('t');
ylabel('X');
figure
plot(tmed,FAMEmed,'ro',t,FAME,'r');
axis([0 tmax 0 FAMEmax]);
xlabel('t');
ylabel('FAME');
figure
plot(tmed,GLImed,'ro',t,GLI,'r');
axis([0 tmax 0 GLImax]);
xlabel('t');
ylabel('GLI');
save profileX2.txt X -ASCII;
save profileFAME2.txt FAME -ASCII;
save profileGLI2.txt GLI -ASCII;

```

ANEXO E – Testes catalíticos em reator de membrana

- Membrana PVA_02_ESC10

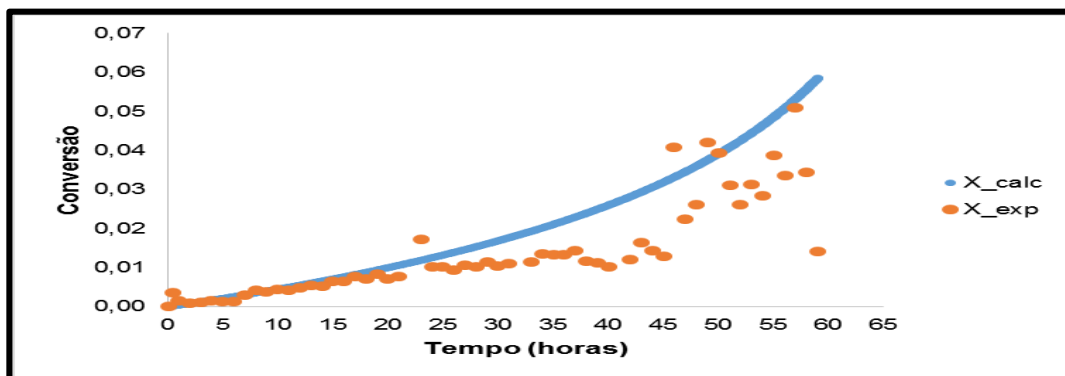


Figura 7.1 – Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.

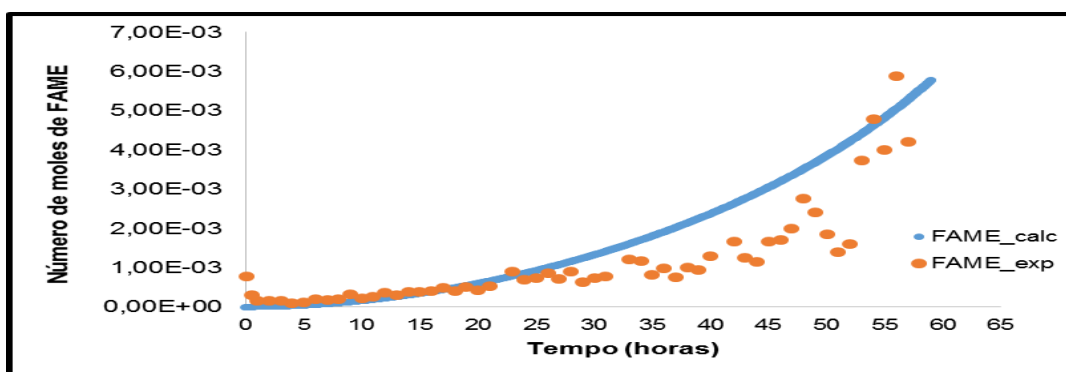


Figura 7.2 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.

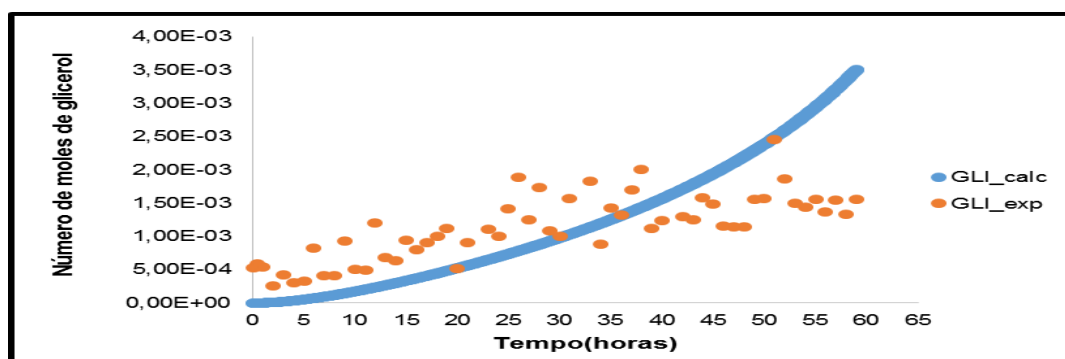


Figura 7.3 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_02_ESC10.

- Membrana PVA_04_ESC10

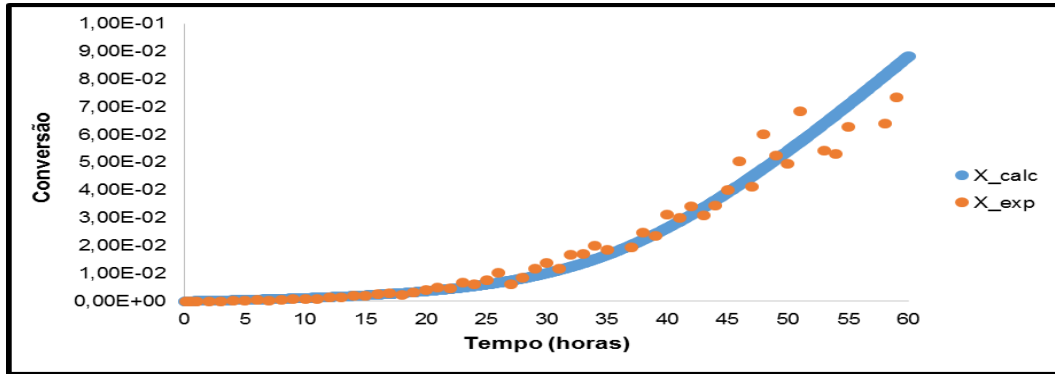


Figura 7.4 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_04_ESC10.

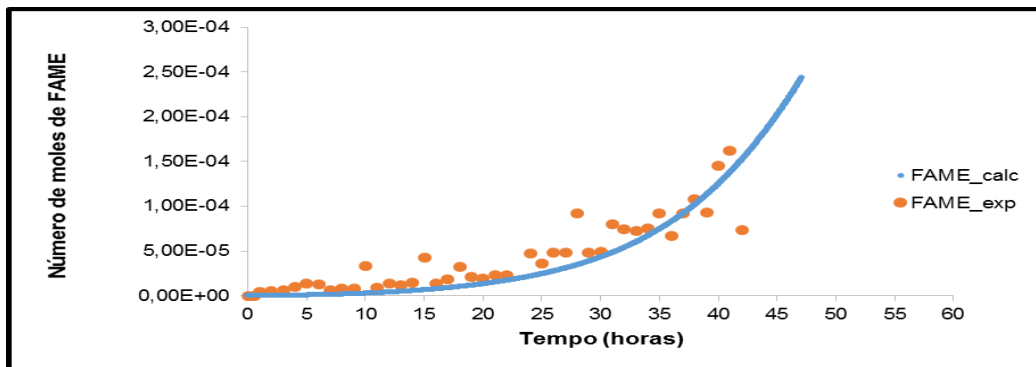


Figura 7.5 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_04_ESC10.

- Membrana PVA_06_ESC10

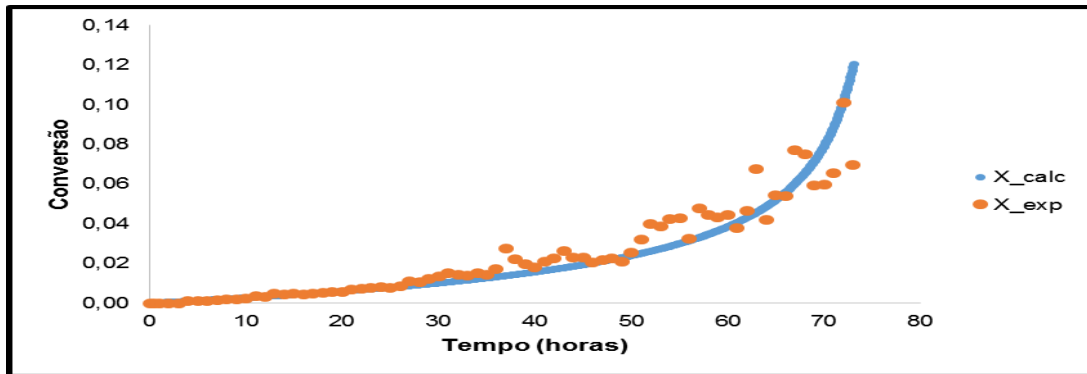


Figura 7.6 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.

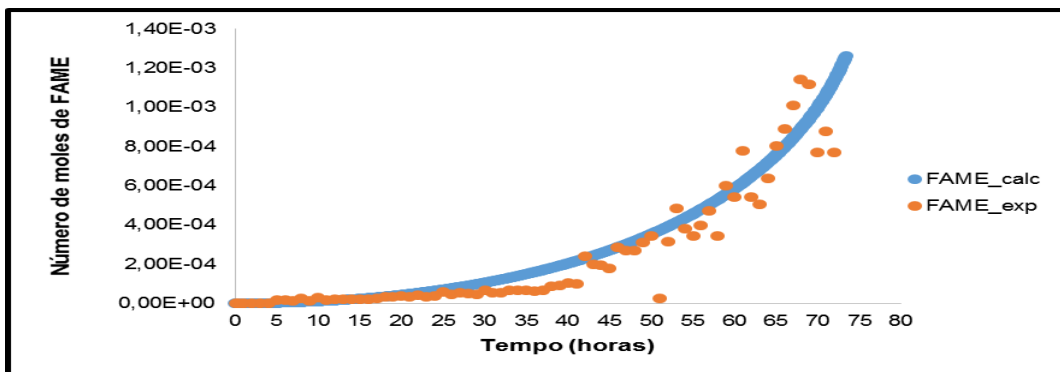


Figura 7.7 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.

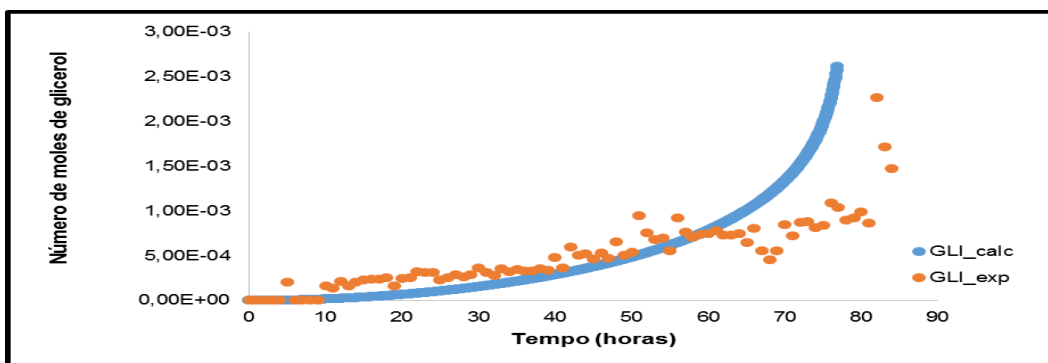


Figura 7.8 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_06_ESC10.

- Membrana PVA_08_ESC10

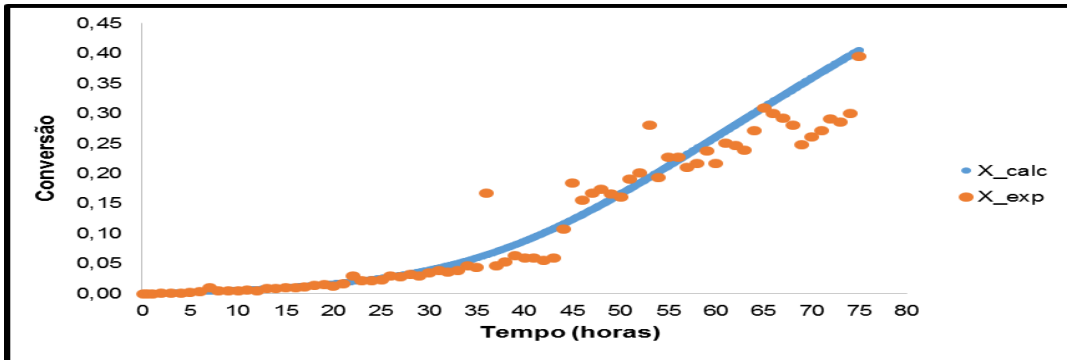


Figura 7.9 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.

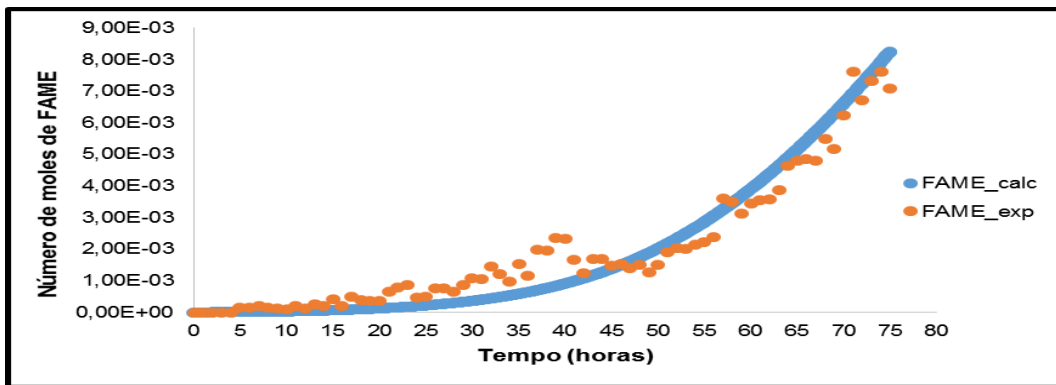


Figura 7.10 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.

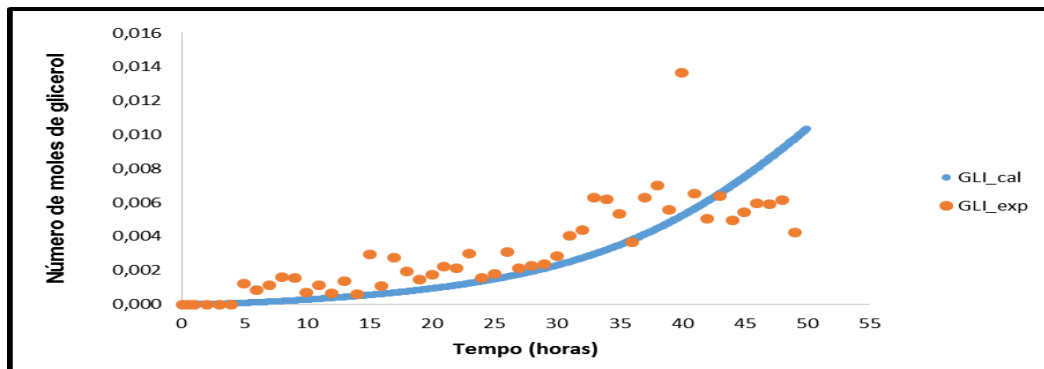


Figura 7.11 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_08_ESC10.

- Membrana PVA_12_ESC10

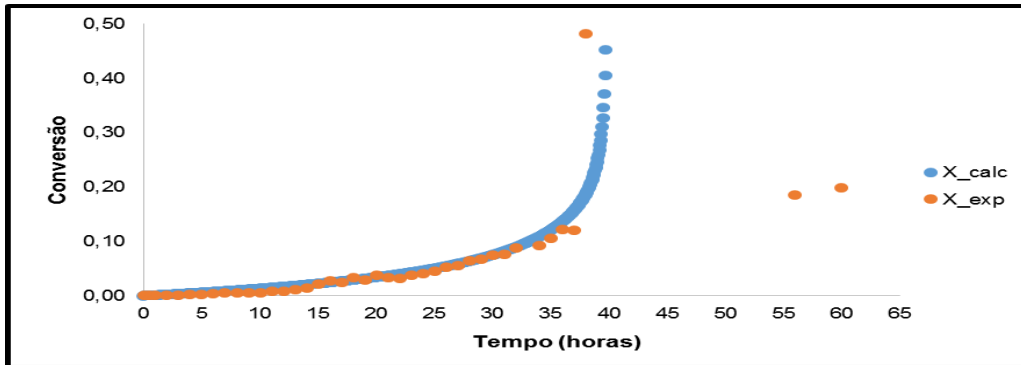


Figura 7.12 - Variação da conversão com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.

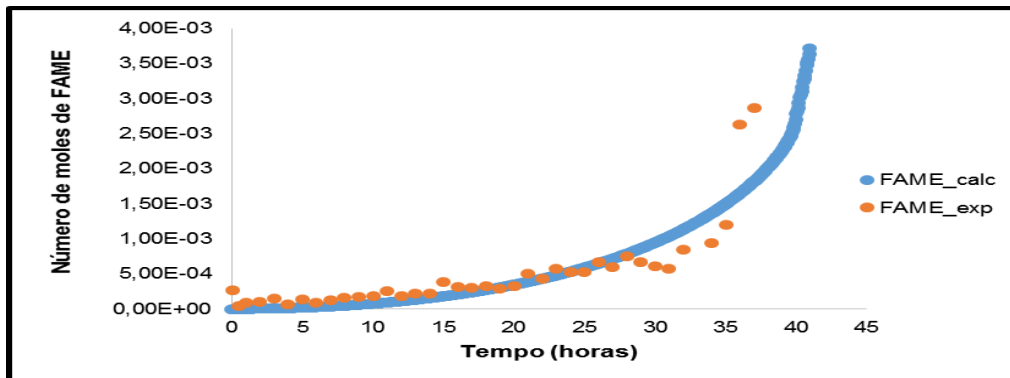


Figura 7.13 – Quantidade de FAME permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.

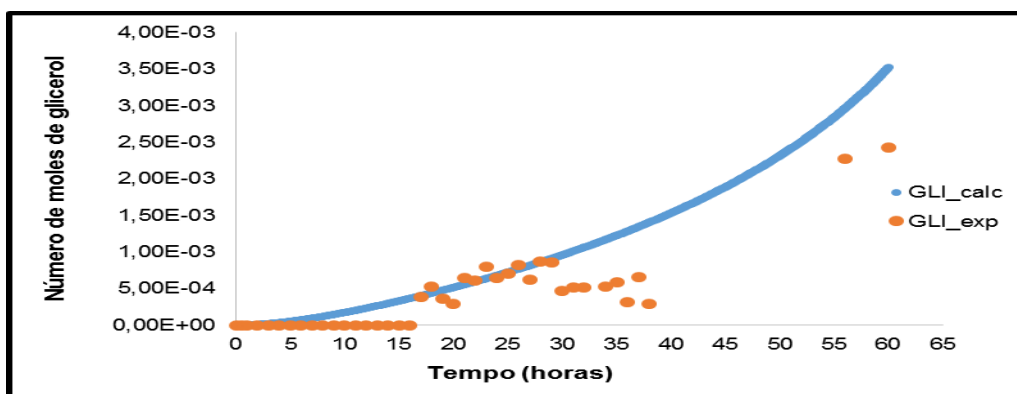


Figura 7.14 – Quantidade de glicerol permeado com o grau de reticulação ao longo do tempo para a membrana PVA_12_ESC10.