

UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Faculdade de Ciências e Tecnologia

Grupo de Disciplinas de Ecologia da Hidrosfera

**Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via
alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL**

Rita Mafalda Guerreiro Carrapato

Dissertação apresentada na Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia

Orientação e co-orientação:

Doutora Ana Cristina Oliveira Justino (Investigadora Auxiliar do LNEG)

Doutor Nuno Lapa (Professor Auxiliar da FCT-UNL)

Lisboa

2010

À Mariana,

Agradecimentos

Gostava de começar por agradecer antes de mais à Coordenadora do Mestrado em Energia e Bioenergia, a Professora Doutora Benilde Mendes, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL, pela amizade com que sempre me tratou, pela disponibilidade, partilha dos seus conhecimentos e igualmente pelo seu apoio.

Quero agradecer à Direcção da FCT-UNL pela bolsa de investigação que me proporcionou, através do Projecto Campus Verde, para a realização do trabalho de dissertação.

Quero igualmente agradecer ao Director do Departamento de Energias Renováveis do ex-INETI, por ter aceite o meu estágio no Departamento.

Um especial agradecimento à minha orientadora Doutora Ana Cristina Oliveira, da Unidade de Bioenergia do LNEG (ex-INETI/DER), pela orientação desta dissertação, pelo seu grande apoio, incentivo, dedicação, disponibilidade e conhecimentos que me transmitiu e igualmente pela sua gentileza e pela amabilidade com que sempre me tratou. Um agradecimento a todos da ex-Unidade de Biomassa do DER.

O meu especial agradecimento igualmente ao Professor Doutor Nuno Lapa, meu professor de licenciatura e mestrado, e agora co-orientador de dissertação na FCT-UNL, pelo seu apoio ao longo de todo este percurso, partilha de conhecimentos, disponibilidade, incentivo e orientação.

À Eng.^a Filipa Santos, responsável pelo Projecto Campus Verde, pela disponibilidade e sem a qual este projecto não teria surgido.

Ao Eng.^o Rui Barbosa, pelo auxílio no desenvolvimento do trabalho de campo e no trabalho laboratorial e pela disponibilidade apresentada sempre que foi necessária. Não posso deixar de agradecer igualmente aos restantes professores que me acompanharam durante os anos curriculares do mestrado. Ao GDEH-FCT/UNL por ter disponibilizado o laboratório, todos os equipamentos e material de laboratório utilizados. Quero também agradecer a todos os responsáveis dos estabelecimentos de restauração do *campus* da FCT-UNL, pela disponibilidade e colaboração neste trabalho.

Os meus agradecimentos ao Sr. Francisco Saragoça da empresa Biosarg pela disponibilidade, pela ajuda e conhecimentos partilhados. Quero igualmente agradecer ao Sr. Manuel

Vasconcelos da empresa BB-Diesel, pela sua disponibilidade, partilha de conhecimento e ajuda no desenvolvimento deste trabalho.

Aos meus colegas de mestrado com os quais partilhei estes últimos dois anos de percurso académico, em especial ao Rui, Joana, Maria e ao Manuel.

Aos meus recentes colegas de trabalho, pela compreensão e apoio que demonstraram nesta fase final da dissertação, em especial ao Hugo e ao Ivo.

A todos os meus amigos, que sempre estiverem presentes e sempre me apoiaram, em especial à Marisa, ao Luis e à Sara, que apesar de longe sempre esteve presente. À Sílvia, à Andreia, à Inês e à Patrícia pela amizade e partilha ao longo de todos estes anos de percurso académico.

Ao David, por todo o carinho, apoio incondicional, paciência e pelas palavras de força e optimismo quando foi necessário.

À minha sobrinha, Mariana, com quem passei alguns meses durante a escrita deste trabalho, e que foi a força e inspiração para continuar, pensando que tornaria este um mundo melhor para ela.

E por fim um grande e muito especial agradecimento à minha família, por me ter apoiado, incentivado, e proporcionado ter chegado onde cheguei, sem os quais não teria sido possível, em especial à minha Mãe, ao meu Pai, e ao meu Irmão e Teresa pelo seu incondicional apoio, carinho, incentivo e dedicação demonstrados ao longo de toda a minha vida.

Resumo

A promoção da produção e da utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis no espaço comunitário é uma importante medida para, no âmbito do desenvolvimento sustentável da União Europeia, se reduzir a dependência das importações de matérias energéticas para a produção de combustíveis e se garantir a segurança do seu abastecimento a médio e longo prazo. Aliado a estes factores, encontra-se a possibilidade de valorização dos Óleos Alimentares Usados (OAU), entendidos como resíduos, que usualmente apresenta desvantagens no seu reencaminhamento.

O presente trabalho estuda a viabilidade de implementação de uma unidade piloto de produção de biodiesel no *campus* da FCT-UNL. Sendo um *campus* que dispõe de um sistema de gestão ambiental (*Campus Verde*) e que procura a certificação ambiental, faz sentido o desenvolvimento da investigação nesta área e poder reduzir-se o seu impacte ambiental, através da redução de produção de resíduos e utilização de biocombustível.

Numa primeira fase do trabalho foram realizadas duas campanhas de recolha dos óleos alimentares usados (OAU), com o objectivo de se quantificar a produção anual dos mesmos e de os caracterizar sob o ponto de vista químico, tendo em vista a sua valorização na produção de biodiesel. Verificou-se que, ao longo do ano, os OAU apresentavam características muito semelhantes mas que a sua disponibilidade variava consoante a época considerada.

De forma a otimizar as condições reaccionais para a produção de biodiesel a partir dos OAU, foram efectuados vários ensaios de transesterificação, tendo-se observado que o ensaio que conduzia a melhores resultados, em termos de percentagem de ésteres e rendimento mássico, correspondia à utilização de NaOH, como catalisador (1% m/m óleo) e uma razão molar metanol:óleo de 6:1.

Após produção em reactor de 2L, nas condições seleccionadas, foi feita uma caracterização do biocombustível obtido de acordo com alguns dos parâmetros exigidos na norma de qualidade para biodiesel - EN14214. Constatou-se que é possível obter um biocombustível, em que a maioria dos parâmetros analisados estão de acordo com a norma europeia, sendo necessário para obter um nível de qualidade superior afinar alguns pontos, tais como o processo de purificação do biodiesel e o pré-tratamento do óleo. No processo realizado obteve-se uma percentagem de ésteres de 95,5% e um rendimento mássico de 84,4%.

Com base nas quantidades estimadas de produção dos OAU e nas condições optimizadas de produção do biodiesel, dimensionou-se a unidade piloto para uma produção mensal de 200 L. O equipamento escolhido para a unidade foi um sistema integrado, da marca BB200-CSRNA, com capacidade de produção de 200 L de biodiesel.

A avaliação económica do investimento necessário para a implementação da unidade piloto permitiu considerar o projecto como sendo um investimento viável, dado que o balanço anual dos custos e proveitos da unidade foi positivo, apresentando um tempo de retorno estimado de 5,5 anos.

Concluiu-se assim que a implementação da unidade piloto no *campus* da FCT-UNL tem viabilidade, apresentando vantagens ambientais, promovendo a valorização de um resíduo, e vantagens em termos de investigação futura na área da produção de biodiesel.

Abstract

Promoting the production and use of biofuels and other renewable fuels within the EU is an important measure to within the sustainable development of the European Community, to reduce dependence on imported energy and influence the fuel market in the transport sector and thus the security of energy supply in the medium and long term.

Combining these factors with the recovery possibility of the used cooking oil (UCO), most frequently treated as a waste, which usually brings disadvantages in its treatment.

This work studies the viability of implementing a pilot plant to produce biodiesel on the FCT-UNL *campus*. Being a *campus* that has an environmental management system (*Campus Verde*) and looks for an environmental certification, it makes sense to develop a research in this area and be able to reduce its environmental impact by reducing waste production and use of biofuel.

Initially the two campaigns were made to collect used cooking oil (UCO) in order to quantify the estimated annual production and characterize it from a chemical point of view, with the purpose of its application on biodiesel production. It was verified throughout the year that the UCO had very similar characteristics but that its availability varied depending on the season considered.

In order to optimize the conditions for biodiesel production from the UCO, several tests were made and it was observed that the test that was considered to have better results in terms of percentage of esters and mass yield corresponded to the use of NaOH as a catalyst (1% m/m oil) and a molar ratio of methanol:oil of 6:1.

After the production in the 2L biodiesel reactor with the chosen conditions, it was made the characterization of the obtained biofuel according to some parameters required for the quality standard for biodiesel - EN14214. It was found that it is possible to get a biodiesel, in which most of the analyzed parameters are according with the European standard, being necessary to obtain a higher level of quality to refine a few points, such as the purifying process of biodiesel and oil pretreatment. In the process, it was obtained an esters percentage of 95.5% and a mass yield of 84.4%.

Based on the estimated quantities of production of UCO and the optimal conditions for biodiesel production, it was scaled up to pilot plant for a monthly production of 200 L. The

chosen equipment for the unit was an integrated system, brand BB200-CSRNA, with a production capacity of 200 liters of biodiesel.

The economic evaluation of the required investment for implementation of the pilot plant allowed to consider the project as a viable investment, since the annual costs and unit revenues was positive, showing an estimated time of return of 5.5 years.

It was thus concluded that the implementation of the pilot plant on FCT-UNL *campus* is viable, showing environmental benefits, promoting the recovery of a waste and opening doors for future possibilities of a deeper research.

Abreviaturas e Simbologia

AGL	Ácidos gordos livres
CEN	Comité Europeu de Normalização
DLC	Divisão de Logística e Conservação
DG	Diglicérido
EBB	<i>European Biodiesel Board</i>
ETAR	Estação de tratamento de águas residuais
FAME	<i>Fatty Acid Methyl Ester</i>
FCT-UNL	Faculdade de Ciência e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa
GL	Glicerol livre
HORECA	Hotéis, restaurantes e cafés
INETI	Instituto Nacional de Energia, Tecnologia e Inovação
IUPAC	<i>International Union of Pure and Applied Chemistry</i>
LNEG	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
MG	Monoglicérido
MSTFA	N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida
OAU	Óleos Alimentares Usados
RJOAU	Regime Jurídico dos Óleos Alimentares Usados
TG	Triglicérido
UB-LNEG	Unidade de Bioenergia, Laboratório Nacional de Energia e Geologia
UCO	Used cooking Oil
UE	União Europeia

Índice

Resumo	vii
1. Introdução	1
1.1 Aspectos gerais	1
1.2 Objectivo e âmbito da dissertação	2
2. Biodiesel.....	5
2.1 Propriedades do biodiesel	5
2.2 Matérias-primas para produção de biodiesel	8
2.2.1 Óleos Vegetais.....	8
2.2.2 Óleos alimentares usados.....	10
2.3 Processos de produção de biodiesel.....	11
2.3.1 Transesterificação por catálise ácida	13
2.3.2 Transesterificação por catálise básica.....	14
2.3.3 Transesterificação usando condições supercríticas	14
2.3.4 Transesterificação enzimática.....	15
2.4 Processos de pré-tratamento das matérias-primas.....	15
2.5 Processos de purificação do biodiesel e glicerina.....	16
2.5.1 Resinas e agentes secantes.....	16
2.5.2 Purificação da glicerina	17
2.6 Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados.....	18
2.7 Enquadramento legislativo	19
2.7.1 Enquadramento legislativo Europeu.....	19

2.7.2	Enquadramento legislativo nacional	20
2.8	Produção de biodiesel em Portugal e na Europa	21
3.	Procedimento experimental	27
3.1	Quantificação do óleo alimentar usado produzido no <i>campus</i> da FCT-UNL ..	27
3.2	Metodologias de caracterização das amostras de óleos e do biodiesel	30
3.2.1	Determinação da densidade dos OAU	30
3.2.2	Preparação da amostra e pré-tratamento do óleo alimentar usado.....	30
3.2.3	Determinação do teor em impurezas insolúveis nos OAU	31
3.2.4	Determinação do teor de humidade e matérias voláteis nos OAU	33
3.2.5	Determinação do índice de saponificação dos OAU	34
3.2.6	Preparação de ésteres metílicos de ácidos gordos para avaliação do perfil e composição dos OAU	35
3.2.7	Determinação do índice de iodo dos OAU e do biodiesel	38
3.2.8	Avaliação da estabilidade à oxidação dos OAU e do biodiesel.....	40
3.2.9	Determinação do índice de acidez dos OAU e do biodiesel.....	40
3.2.10	Determinação dos teores em mono, di e triglicéridos e de glicerol livre e total no biodiesel	42
3.2.11	Determinação do teor de fósforo no biodiesel	44
3.2.12	Determinação da quantidade de água no biodiesel	46
3.2.13	Determinação da contaminação total no biodiesel.....	46
3.2.14	Determinação do ponto de inflamação do biodiesel	47
3.2.15	Determinação do Metanol no Biodiesel.....	47
3.3	Metodologias de produção de biodiesel.....	48

3.3.1	Ensaio s prévios	49
3.3.2	Transesterificação em reactor	51
3.3.3	Processo de Purificação do Biodiesel	52
4.	Resultados e Discussão	53
4.1	Quantificação dos OAU produzidos no <i>campus</i> da FCT - UNL	53
4.1.1	Inquéritos	53
4.1.2	Logística	55
4.1.3	Quantidades de OAU produzidos no <i>campus</i> da FCT-UNL	57
4.2	Caracterização dos OAU recolhidos no <i>campus</i> da FCT-UNL	60
4.3	Produção de biodiesel por transesterificação alcalina	64
4.3.1	Ensaio s prévios de produção de biodiesel por transesterificação alcalina	64
4.3.2	Resultados obtidos no ensaio de transesterificação alcalina do OAU num reactor de produção de biodiesel	72
4.4	Caracterização do biodiesel produzido por transesterificação alcalina em reactor	74
5.	Dimensionamento da unidade piloto de produção de biodiesel	77
5.1	<i>Lay-out</i> da unidade piloto de transesterificação alcalina dos OAU proposta para o <i>campus</i> da FCT-UNL	79
5.2	Identificação e caracterização dos equipamentos a serem instalados na unidade piloto	81
6.	Aspectos económicos da unidade piloto de produção de biodiesel	85
6.1	Custos da produção de biodiesel	85
6.2	Custos de implementação, funcionamento e manutenção da unidade piloto de produção de biodiesel	87

6.3	Custo do gasóleo consumido no <i>campus</i> da FCT-UNL.....	90
6.4	Avaliação dos proveitos da unidade piloto de produção de biodiesel	91
6.5	Balanço económico e tempo de retorno.....	92
7.	Conclusão.....	95
8.	Referências Bibliográficas	99
9.	Recursos da internet consultados	101
Anexos	103
Anexo I	104

Índice de Quadros

Quadro 2-1 – Parâmetros de conformidade do biodiesel, de acordo com a norma europeia EN 14214:2009	6
Quadro 2-2 – Comparação das características típicas de um biodiesel e de um gasóleo (Gomes, 2006)	7
Quadro 2-3 - Classificação dos ácidos gordos (Stern <i>et al.</i> , 1983).	9
Quadro 2-4- Capacidade de produção dos principais produtores de biodiesel na Europa em 2009 (Biofuels Barometer, 2010)	23
Quadro 3-1 – Consumo de óleos alimentares e estimativa de produção dos OAU produzidos na FCT-UNL (Semitela, 2007)	27
Quadro 3-2 – Planeamento dos ensaios de produção de biodiesel	49
Quadro 4-1 – Resultado dos inquéritos realizados nos estabelecimentos de restauração	54
Quadro 4-2 - Número e capacidade dos recipientes colocados nos estabelecimentos de restauração	55
Quadro 4-3 – Quantidades, em quilogramas, de óleos alimentares usados recolhidos nas campanhas realizadas nos estabelecimentos de restauração do <i>campus</i> da FCT/UNL	57
Quadro 4-4- Densidade dos OAU da primeira e segunda campanha	58
Quadro 4-5 – Volumes de OAU recolhidos nas campanhas realizadas nos estabelecimentos de restauração do <i>campus</i> da FCT-UNL	58
Quadro 4-6 - Estimativa do volume anual de OAU produzidos no <i>campus</i> da FCT-UNL, por estabelecimento de restauração	59
Quadro 4-7 - Resultados obtidos na caracterização dos OAU resultantes da primeira e segunda campanha de recolha realizada no <i>campus</i> da FCT-UNL	60
Quadro 4-8 – Composição dos dois lotes dos OAU em ácidos gordos	63
Quadro 4-9 – Percentagem de ésteres metílicos ao longo do processo de transesterificação, nos ensaios prévios	65

Quadro 4-10 - Percentagem de mono-, di- e triglicéridos presentes nos ensaios de transesterificação do segundo lote do OAU, ao fim de 1 hora e 4 horas de reacção	68
Quadro 4-11 – Rendimento em ésteres e teor de glicéridos no biodiesel, dos ensaios de transesterificação II e IV realizados a 55° C	71
Quadro 4-12 - Rendimento mássico do biodiesel dos ensaios de transesterificação II e IV realizados a 55°C.....	71
Quadro 4-13 - Percentagem de ésteres metílicos obtidos no ensaio de transesterificação em reactor, do OAU obtido na segunda campanha.....	72
Quadro 4-14 - Percentagem de glicéridos obtidos no ensaio de transesterificação em reactor,do OAU obtido na segunda campanha.....	73
Quadro 4-15 - Rendimento mássico de biodiesel obtido no ensaio de transesterificação em reactor, do OAU obtido na segunda campanha.....	74
Quadro 4-16 – Caracterização química do biodiesel produzido em reactor	74
Quadro 5-1 - Balanço anual de OAU e biodiesel na unidade piloto, considerando um rendimento mássico de 84%	78
Quadro 5-2 - Equipamentos a serem instalados na unidade piloto de produção de biodiesel proposta para o <i>campus</i> da FCT-UNL	82
Quadro 6-1 – Custo médio de reagentes, por litro de biodiesel produzido na unidade piloto .	85
Quadro 6-2 – Custos do consumo de energia eléctrica da unidade de produção de biodiesel.	86
Quadro 6-3 – Custo de produção de biodiesel produzido a partir do OAU produzido no <i>campus</i> da FCT-UNL.....	87
Quadro 6-4 – Estimativa de proveitos anuais obtidos através da instalação da unidade piloto	91
Quadro 6-5 – Balanço de custos/proveitos da implementação da unidade piloto de produção de biodiesel, a partir de OAU, e tempo de retorno do investimento.....	92
Quadro I.0-1- Inquérito realizado nos restaurantes do <i>Campus</i> da FCT/UNL	105

Quadro I .0-2 - Código e tara dos recipientes distribuídos nos vários estabelecimentos de restauração.....	106
--	-----

Índice de Figuras	
Figura 2-1 – Esquema dos três tipos de glicéridos em que R1, R2 e R3 representam grupos alquila constituídos por átomos de carbono e de hidrogénio (Felizardo, 2003).....	9
Figura 2-2– Reacção de transesterificação (Rodrigues, 2006)	12
Figura 2-3- Processo de produção de biodiesel (Rodrigues, 2006).....	13
Figura 2-4- Comparação das metas de incorporação de biocombustíveis na União Europeia (barras verdes) e as impostas pelas directivas (barras cinzentas) (Biofuels Barometer, 2010)	24
Figura 3-1 – Pesagem prévia dos recipientes posteriormente utilizados na recolha de OAU ..	29
Figura 3-2- Óleo alimentar usado : A – em filtração; B – filtrado.	31
Figura 3-3 – Produção de biodiesel no reactor, em diferentes fases de processo (A- início da transesterificação; B- Final da transesterificação; C- Final da transesterificação, após repouso)	51
Figura 4-1 – Recipientes recolhidos com OAU no <i>campus</i> da FCT-UNL.....	56
Figura 4-2 – Mistura e armazenamento, num recipiente de 200 L, dos OAU recolhidos na primeira campanha	57
Figura 4-3 – OAU recolhidos durante as duas campanhas realizadas.....	59
Figura 4-4- Filtros utilizados na quantificação de impurezas insolúveis nos OAU, na primeira campanha (esquerda para a direita, cada par de filtros correspondem aos processos: centrifugação, filtração, sem filtração; peneiração).....	62
Figura 4-5- Os ensaios I, II, III, em processo de separação (à esquerda) e após purificação (à direita).....	66
Figura 4-6- Ensaios IV (à esquerda) e V (à direita) em processo de separação	66
Figura 4-7 - Percentagem de ésteres metílicos formados com diferentes condições de transesterificação alcalina e após o processo de purificação do biodiesel	67
Figura 4-8- Ensaios VI (à esquerda) e VII (à direita) em processo de separação	68

Figura 4-9 – Rendimento mássico, em biodiesel, dos ensaios prévios de transesterificação (%)	70
Figura 5-1 – Sistema de produção de biodiesel a partir de óleos usados, da empresa Biosarg	77
Figura 5-2- Diagrama de produção da unidade piloto	79
Figura 6-1 – Mapa do campus da FCT-UNL.....	88

1. Introdução

1.1 Aspectos gerais

A promoção e utilização de fontes renováveis para a produção de energia surge cada vez mais como necessidade de garantir um desenvolvimento sustentável para a sociedade actual e futura. De facto, os sinais de alerta são frequentes e a consciencialização das forças de intervenção e sociedade em geral para a problemática energética tem sido cada vez mais crescente. Como factores decisivos na construção do actual cenário do sector energético podem ser apontados a larga utilização de fontes não renováveis e o elevado consumo de energia, o que explica a forte dependência política e económica dos países industrializados face aos países produtores de petróleo. Estes combustíveis, sendo extraídos a um ritmo superior ao que se formam, correm o risco de desaparecer a breve prazo. Assim, os países que deles dependem deverão desde já preparar-se para este problema.

Com o desenvolvimento económico e industrial da sociedade europeia, a produção de resíduos tem sido crescente, sendo produzidos anualmente cerca de 1,3 milhares de milhões de toneladas de resíduos, dos quais 40 milhões de toneladas são resíduos perigosos. Adicionando a este valor ainda 700 milhões de toneladas de resíduos agrícolas, torna-se evidente a importância da problemática ambiental da gestão dos resíduos (EC, 2009).

Em muitos países estes sistemas de gestão de resíduos estão em mudança. As problemáticas ambientais como, por exemplo, as alterações climáticas, são, em geral, o motivo para tais mudanças. A redução da quantidade de resíduos gerados, através de iniciativas de prevenção, de melhor uso dos recursos e da promoção de práticas de consumo mais sustentáveis, é prioritária segundo a hierarquia de gestão de resíduos sugerida pela União Europeia (UE). A reciclagem e a preparação para a reutilização são as vias prioritárias na hierarquia dos resíduos, caso não seja possível prevenir a sua produção. Os resíduos são separados em vários fluxos (e.g., embalagens, veículos em fim-de-vida, baterias, resíduos eléctricos e electrónicos, etc.) e é requerido aos Estados-Membros, pelas directivas da UE, a introdução de legislação relativa à recolha, reutilização, reciclagem e eliminação destes fluxos. Os resíduos que não podem ser prevenidos ou reciclados devem ser encaminhados para outras vias de valorização como, por exemplo, a valorização energética, sendo a deposição em aterro sanitário utilizada como último recurso (Finnveden *et al.*, 2000).

Assim, no âmbito da aposta europeia e mundial nas energias alternativas, e como alternativa ecológica aos combustíveis fósseis, o biodiesel tem vindo a assumir um papel de destaque na defesa da sustentabilidade e na redução da dependência das importações de energia na Comunidade, tendo portanto um indiscutível papel a desempenhar no contexto das energias renováveis, especialmente no sector dos transportes rodoviários.

As recentes preocupações sobre a sustentabilidade ambiental, a redução e valorização de resíduos gerados e o custo da matéria-prima tradicionalmente utilizada para a produção de biodiesel – óleos vegetais alimentares - fizeram com que houvesse um aumento da procura de matérias-primas alternativas, sendo a valorização de resíduos com elevado teor glicéridico uma das possíveis opções.

Os óleos alimentares usados (OAU) surgem assim como um dos resíduos que se tornou numa opção atractiva para a indústria do biodiesel, levando a uma redução do custo da matéria-prima. A valorização deste resíduo (OAU) apresenta, como benefícios ambientais, a redução dos quantitativos de resíduos, que são habitualmente descarregados nos colectores de esgotos domésticos e aterros, a diversificação das matérias-primas a partir das quais se produz um combustível renovável (biodiesel), e como benefícios económicos, a valorização económica de um resíduo através da sua conversão num combustível renovável (biodiesel) e um contributo para a redução da dependência nacional face ao petróleo.

1.2 Objectivo e âmbito da dissertação

A presente dissertação pretende estudar a viabilidade de implementação de uma unidade piloto de produção de biodiesel no *campus* da FCT-UNL, utilizando como matéria-prima os óleos alimentares usados produzidos nos diferentes estabelecimentos de restauração do *campus*. Para tal foi necessário fazer-se uma quantificação dos OAU produzidos no *campus* e caracterizá-los, de forma a se avaliar a sua adequação para a produção de biodiesel.

Numa primeira fase do trabalho, foram realizadas duas campanhas de recolha dos OAU no *campus*. Foram depois realizados ensaios laboratoriais de caracterização dos OAU e de optimização da produção de biodiesel a partir dessa matéria-prima.

Numa segunda fase, foi feito o dimensionamento da unidade piloto tendo em conta o volume de OAU produzidos no *campus*. Foi posteriormente efectuado o estudo económico dessa unidade piloto de produção de biodiesel.

Esta unidade piloto poderá ter uma importância significativa no reforço das boas práticas ambientais que vêm sendo postas em curso através do Sistema de Gestão Ambiental do *campus* da FCT-UNL (Projecto *Campus Verde*), bem como um especial interesse para as actividades de investigação em biodiesel que têm vindo a ser realizadas nesta faculdade, nos últimos anos.

2. Biodiesel

A história do biodiesel teve início nos finais do séc. XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis. Em 1890, na exposição mundial de Paris, Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim. Contudo, nos anos seguintes, os óleos foram preteridos em relação aos derivados de petróleo, mais económicos, abundantes e com maior conteúdo energético.

De qualquer modo, foram sendo desenvolvidas várias tecnologias para o aproveitamento de óleos vegetais como combustível, desde a sua utilização directa passando pela formação de microemulsões e pela pirólise. Uma outra alternativa, hoje em dia com aplicação a nível industrial, baseia-se na conversão dos triglicéridos constituintes dos óleos vegetais através de uma reacção de transesterificação. Este processo visa a redução do tamanho das moléculas de triglicéridos em moléculas de ésteres metílicos ou etílicos, na presença de um catalisador (Felizardo, 2003). Estes ésteres de ácidos gordos (FAME – *Fatty Acid Methyl Ester*) são os principais constituintes do biodiesel, o qual é um combustível renovável e biodegradável, cuja exploração comercial tem tido grande destaque no âmbito da problemática das alterações climáticas e da instabilidade dos preços do petróleo.

O processo de transesterificação dos óleos vegetais é conhecido desde o fim século XVIII e tem sido largamente utilizado. Os produtos desta reacção de transesterificação são ésteres de ácidos gordos (80-90%) e glicerina (10-20%), tendo sido esta que durante muito tempo foi o principal motivo da utilização industrial deste processo. Actualmente, com o consumo de glicerina relativamente estável e com as alterações no panorama energético mundial, houve uma inversão de papéis e o biodiesel passou a ser a força motriz por detrás da utilização deste processo químico. Este produto derivado do óleo vegetal apresenta todas as características necessárias para a sua utilização nos motores actuais com bombas de injeção ciclo-rotativas e de injeção electrónica, fazendo desse biocombustível o mais directo competidor ao gasóleo (Silva, 2009).

2.1 Propriedades do biodiesel

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do gasóleo. Esta semelhança permite utilizar o biodiesel como um combustível alternativo nos veículos com motor diesel, quer puro, quer em mistura com o gasóleo.

A qualidade do biodiesel é regulada através da norma europeia EN14214 (Quadro 2-1). A norma impõe limites para diversos parâmetros físicos e químicos e define quais as normas de ensaio a serem utilizadas para a avaliação destes parâmetros.

Quadro 2-1 – Parâmetros de conformidade do biodiesel, de acordo com a norma europeia EN 14214:2009

Propriedade	Unidades	Mínimo	Máximo
Teor em ésteres	% (m/m)	96,5	-
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900
Viscosidade a 40°C	mm ² /s	3,50	5,00
Ponto de inflamação	°C	101	-
Teor em enxofre	mg/kg	-	10,0
Resíduo carbonoso (nos 10% do resíduo de destilação)	% (m/m)	-	0,3
Índice de cetano	-	51,0	-
Teor em cinzas sulfatadas	% (m/m)	-	0,02
Teor em água	mg/kg	-	500
Contaminação total	mg/kg	-	24
Estabilidade à oxidação, 110°C	horas	6,0	-
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50
Índice de iodo	g I ₂ /100g	-	120
Éster Metílico do ácido linolénico	% (m/m)	-	12
Ésteres metílicos polinsaturados (≥4 duplas ligações)	% (m/m)	-	1
Teor em metanol	% (m/m)	-	0,20
Teor em monoglicéridos	% (m/m)	-	0,80
Teor em diglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Teor em triglicéridos	% (m/m)	-	0,20
Glicerol livre	% (m/m)	-	0,02
Glicerol total	% (m/m)	-	0,25
Metais alcalinos	mg/kg	-	5,0
Teor em fósforo	mg/kg	-	4,0

Para além do biodiesel ser um combustível para transporte, usado puro ou em mistura com o gasóleo, pode igualmente ser usado como combustível para aquecimento (Zhang *et al.*, 2003).

Convêm mencionar que o biodiesel, quando é empregue de forma pura, é designado pela sigla B100, pelo que, consoante a percentagem em que é usado e misturado no gasóleo, toma a designação “BX”, em que “X” corresponde à percentagem de biodiesel na mistura.

Como o biodiesel só recentemente apareceu, em termos práticos, junto do grande público, torna-se necessário comparar este biocombustível com o combustível fóssil similar, de forma a se identificar as vantagens e inconvenientes da sua utilização.

Comparando as características do biodiesel e do gasóleo (Quadro 2-2), verifica-se que, em geral, parâmetros como a viscosidade, o índice de cetano e o ponto de solidificação do biodiesel apresentam valores mais elevados do que os do gasóleo.

Embora determinadas propriedades de um biodiesel estejam intimamente relacionadas com a matéria-prima que lhe deu origem, pode-se dizer que, de um modo geral, o B100 não aditivado só deverá ser usado em climas em que as temperaturas mínimas expectáveis não sejam inferiores a 0 °C, enquanto que o B20 poderá ser usado em climas em que as temperaturas mínimas expectáveis não sejam inferiores a -15 °C (Gomes, 2006).

Quadro 2-2 – Comparação das características típicas de um biodiesel e de um gasóleo (Gomes, 2006)

Características	Biodiesel	Diesel
Norma	EN 14214	EN 590
Composição	C12-C22 FAME	C10-C21 HC
Poder calorífico Btu/gal	117,093	131,295
Viscosidade cinemática kg/L (40°F)	1,9-6,0	1,9-4,1
Gravidade específica kg/L (60°F)	0,88	0,85
Densidade, lb/gal 15°C	7,328	7,079
Água, % vol.	0,05	0,02
Oxigénio, % em peso	11	0
Hidrogénio, % em peso	12	13

Quadro 2-2 (Continuação)

Características	Biodiesel	Diesel
Ponto de nuvem °C	-3 a 12	-15 a 5
Carbono, % em peso	77	87
Enxofre, % em peso	0,05	0,05
Ponto de solidificação °C	-15 a 16	-35 a -15
Índice de cetano	48 a 60	40 a 55
BOCLE Scuff, gramas	>7000	3600
HFR, microns	314	685

2.2 Matérias-primas para produção de biodiesel

As propriedades do biodiesel dependem das condições de produção e das propriedades da matéria-prima. Usualmente utiliza-se como matérias-primas os óleos vegetais e os óleos alimentares usados. Os óleos produzidos pelas microalgas são também uma matéria-prima possível para produção de biodiesel, encontrando-se esta tecnologia em expansão em países como a Holanda, Canadá, Áustria e também em Portugal, tendo sido assinado, em 2008, um contrato de consórcio entre a Galp, o INETI (actual LNEG) e a Algafuel, tendo em vista o lançamento de um projecto-piloto de produção de biocombustível através de microalgas em Sines (Silva, 2009).

2.2.1 Óleos Vegetais

Os óleos e as gorduras são essencialmente constituídos por triglicéridos resultantes da esterificação de vários ácidos gordos pelo glicerol, que é um tri-álcool. Os glicéridos são o resultado de uma união entre uma molécula de glicerol e uma, duas ou três cadeias de ácidos gordos, sendo no fundo ésteres de glicerol. Caso o éster de glicerol possua apenas um ácido gordo, toma a designação de monoglicérido (MG), no caso de possuir duas cadeias de ácidos gordos é um diglicérido (DG) e se possuir três é um triglicérido (TG), tal como é ilustrado na figura 2-1.

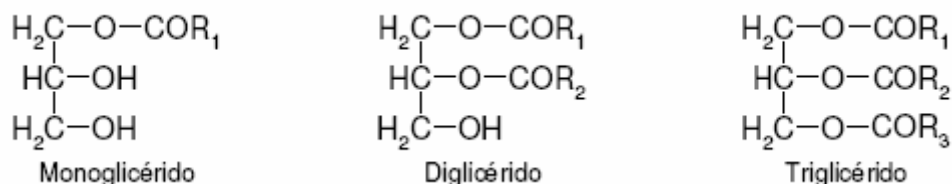


Figura 2-1 – Esquema dos três tipos de glicéridos em que R1, R2 e R3 representam grupos alquila constituídos por átomos de carbono e de hidrogénio (Felizardo, 2003).

Existem ácidos gordos que não se encontram ligados às moléculas de glicerol, que se chamam ácidos gordos livres e podem representar entre 0,3 a 2,0% da composição dos óleos, ou mesmo mais, quando se fala de óleos usados. Os ácidos gordos livres são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras. Esta composição química é bastante importante porque influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e o índice de cetano, permitindo assim prever o comportamento de um dado óleo vegetal e o futuro potencial para os diferentes processos de valorização (Felizardo, 2003).

Os ácidos gordos que ocorrem naturalmente na natureza podem ser classificados como saturados e insaturados (Quadro 2-3). A distinção dos óleos com base no seu grau de saturação ou insaturação e no tamanho das moléculas dos ácidos gordos que os constituem permite, de uma forma bastante simples, a sua classificação (Morrison e Boyd, 1996).

Quadro 2-3 - Classificação dos ácidos gordos (Stern *et al.*, 1983).

Ácidos gordos Saturados (ligações simples)	Ácidos gordos Insaturados
Grupo do ácido láurico (C ₁₂ H ₂₄ O ₂)	Grupo do ácido oleico (C ₁₈ H ₃₄ O ₂) - 1 ligação dupla
Grupo do ácido palmítico (C ₁₆ H ₃₂ O ₂)	Grupo do ácido linoleico (C ₁₈ H ₃₂ O ₂) - 2 ligações duplas
Grupo do ácido esteárico (C ₁₈ H ₃₆ O ₂)	Grupo do ácido linolénico (C ₁₈ H ₃₀ O ₂) - 3 ligações duplas

Os óleos que possuem um elevado teor de ácido linoleico, como por exemplo o óleo de girassol, tendem a ser pouco resistentes à oxidação, sendo por isso mais facilmente biodegradados. Estes óleos apresentam igualmente um menor índice de cetano, o que não favorece a sua capacidade de combustão. Os óleos saturados, do tipo palmítico e esteárico, são pouco fluídos, mas mais resistentes à oxidação, encontrando-se normalmente no estado

sólido, à temperatura ambiente e possuem, regra geral, um índice de cetano elevado (Ma e Hanna, 1999).

Cada tipo de óleo origina um tipo de biodiesel com características próprias e diferentes. O ideal seria utilizar uma combinação de óleos que permitisse obter um biodiesel com as melhores características possíveis.

2.2.2 Óleos alimentares usados

Aos óleos e gorduras utilizados na alimentação são adicionadas, frequentemente, substâncias que visam melhorar o seu aroma, paladar, durabilidade e acidez ou alcalinidade. Após a utilização destes óleos na confecção de alimentos, por fritura, surgem, não intencionalmente, uma série de compostos que podem alterar as suas características. Para além da contaminação com restos de partículas dos alimentos, a própria composição química do óleo pode ser alterada, por efeito térmico, dependendo essa alteração da temperatura atingida, do tempo de fritura e das características do próprio óleo.

A utilização para confecção de alimentos por fritura de óleos vegetais leva à adição de partículas em suspensão libertadas pelos alimentos cozinhados. A fritura, por aquecimento acima de 180 °C, leva a uma alteração da composição química, ficando o óleo polinsaturado, podendo a concentração de polinsaturados nos alimentos fritos ser prejudicial à saúde. Se o aquecimento atingir os 250°C, o óleo começa a queimar, apresentando fuligens e cinzas em suspensão, também prejudiciais à saúde humana (Felizardo, 2003).

O tipo de óleo e a forma como o mesmo é utilizado influenciam o tipo de valorização possível e o grau de pré-tratamento necessário antes de se iniciar o processo de valorização deste resíduo. O teor em água no óleo alimentar usado também é um factor determinante, pelo que as condições de recolha e armazenamento são muito importantes.

O óleo alimentar usado, resultante da confecção de alimentos por fritura, pode ter três origens principais: doméstica, quando é produzido nas habitações, industrial, quando é produzido no sector industrial de confecção de produtos alimentares, e a partir dos estabelecimentos do sector HORECA que incluem a restauração, hotelaria, cafetaria, *catering*, cantinas e refeitórios.

A produção estimada de óleos alimentares usados (OAU) em Portugal é da ordem de 43 000 t a 65 000 t, por ano, das quais cerca de 62 % são geradas no sector doméstico, 37 % no sector

da hotelaria e restauração (HORECA) e uma fracção residual na indústria alimentar (Decreto-Lei nº 267/2009).

Relativamente ao destino final dos OAU, apesar de ser proibido lançar este resíduo no esgoto, não existe um sistema de recolha obrigatório e não existem meios para efectuar a fiscalização dessas descargas nos esgotos, sendo apenas detectáveis pela contaminação das águas residuais afluentes às Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETARs). As gorduras quando presentes nas águas residuais contribuem para o mau funcionamento dos equipamentos das ETARs e para o aumento dos custos de manutenção.

Outra prática, apesar de menos frequente, é a colocação de OAU em embalagens de plástico (geralmente garrafas de plástico de litro e meio) e posterior deposição nos contentores para recolha indiferenciada de resíduos instalados na via pública. Actualmente esta prática também é proibida de acordo com o DL nº 267/2009.

Desde há muito tempo que os OAU recolhidos têm também tido destinos alternativos num mercado paralelo criado graças à falta de inspecção e controlo do cumprimento da legislação. A incorporação dos OAU em rações para animais, apesar de ilegal, continua a ser uma prática possível, devido à falta de controlo das quantidades geradas e de conhecimento dos destinos finais. Esta prática leva à entrada na cadeia alimentar de diversos compostos que podem ser tóxicos e cancerígenos, dependendo da quantidade introduzida (Rodrigues, 2006).

Sendo assim, o aproveitamento deste resíduo permite gerir melhor e minimizar três importantes problemas: o problema da gestão de resíduos associados aos OAU, o problema energético e outro referente às emissões poluentes, que contribuem, nomeadamente, para as alterações climáticas (Simas, 2008).

A utilização deste tipo de matéria-prima para a produção de ésteres metílicos requer a análise prévia da qualidade do óleo para se avaliar o estado de degradação do mesmo e definir as melhores condições a usar no processo de produção do biodiesel.

2.3 Processos de produção de biodiesel

A produção de biodiesel é realizada mediante um processo de transesterificação, podendo o biodiesel ser usado em substituição do gasóleo.

Na transesterificação, uma molécula de triglicérido (os óleos vegetais são formados maioritariamente por triglicéridos) reage com um monoálcool, normalmente o metanol, (Figura 2-2), na presença de um catalisador, dando origem a um monoéster (ésteres metílicos - o biodiesel) e glicerol (Felizardo, 2003).

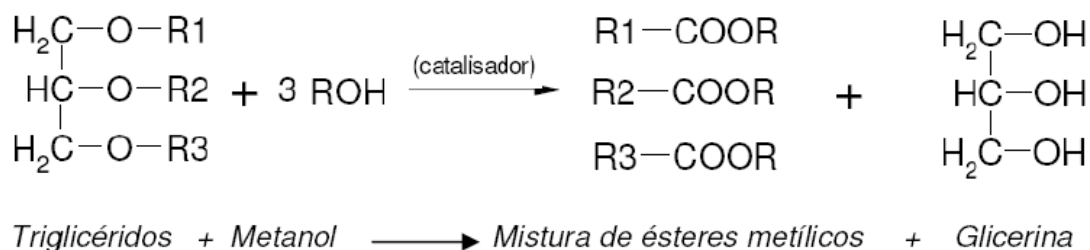


Figura 2-2– Reacção de transesterificação (Rodrigues, 2006)

Em termos estritamente estequiométricos, para a reacção de transesterificação são apenas necessárias 3 moles de álcool por cada mole de óleo para originar 3 moles de ésteres de ácidos gordos e 1 mole de glicerol (Figura 2-2). No entanto, na prática, utiliza-se um excesso de álcool de forma a deslocar o equilíbrio químico no sentido da síntese dos ésteres (Ma e Hanna, 1999). A razão molar álcool:óleo geralmente empregue no processo mais usual a nível industrial é de 6:1, e o álcool mais comumente usado é o metanol, devido ao seu baixo custo.

Existem outros processos possíveis com diferentes razões molares ou catalisadores e a utilização de etanol em vez do metanol. A utilização do etanol apesar de ser mais dispendiosa que o metanol, pode ser atractiva do ponto de vista ambiental, uma vez que esse álcool pode ser produzido a partir de uma fonte renovável (Felizardo, 2003).

A glicerina produzida poderá ser utilizada para diversos fins que vão desde a aplicação directa como lubrificante para usos menos nobres, à sua utilização como combustível para caldeiras de aquecimento de água, ou para usos mais nobres como a venda, após purificação, para a indústria de cosmética, farmacêutica e de sabonetes (Gomes, 2006).

O processo de produção de biodiesel compreende três fases principais: o pré-tratamento do OAU, a reacção de transesterificação acima descrita e a purificação da mistura resultante de ésteres metílicos (biodiesel). Este processo pode ser descrito pelo diagrama que se segue (Figura 2-3).

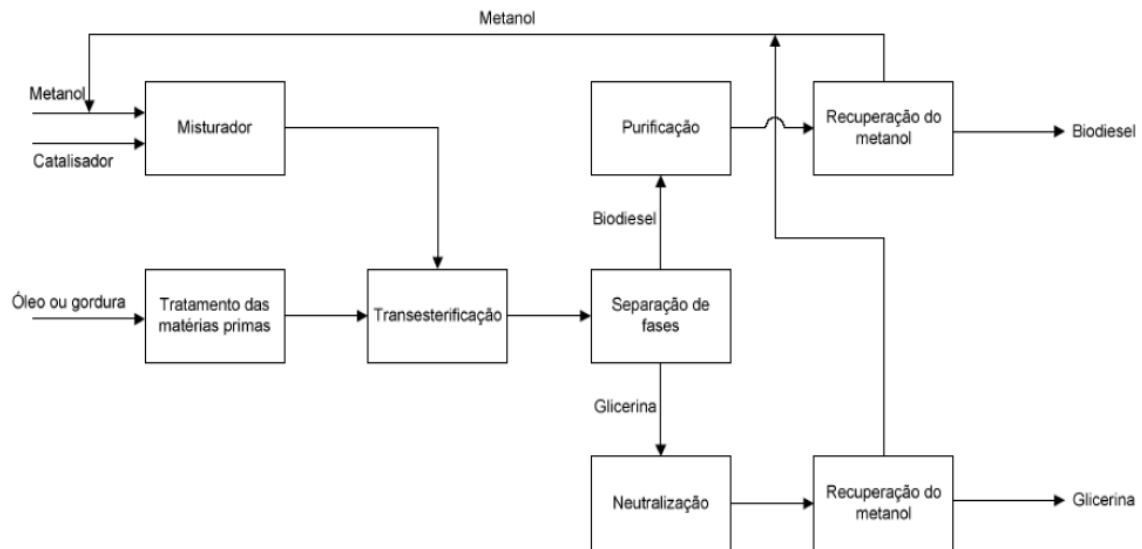


Figura 2-3- Processo de produção de biodiesel (Rodrigues, 2006)

Existem diversas metodologias de produção de biodiesel, desde as mais comuns usando a via química alcalina e/ou ácida, até às mais recentes usando catalisadores enzimáticos ou condições supercríticas (Oliveira, 2004). Nas secções seguintes será feita uma breve descrição das mesmas.

2.3.1 Transesterificação por catálise ácida

Na transesterificação por catálise ácida são adicionados, em simultâneo, a fonte de triglicéridos, o catalisador ácido e o álcool. A mistura prévia do ácido com o metanol não é necessária, uma vez que ambos se encontram no estado líquido (Silva, 2009). As condições mais propícias para a reacção ocorrer é à pressão atmosférica e a uma temperatura de 60 ° C.

A opção pela catálise ácida pode ter vantagens, nomeadamente devido ao facto de ocorrer esterificação dos ácidos gordos livres. No entanto, este tipo de transesterificação é pouco usada, devido à baixa velocidade de reacção e ao facto de requerer equipamentos mais dispendiosos, associados à utilização de ácidos. Além disso, também requer razões molares superiores, o que obriga a utilizar reactores de maiores dimensões (Zhang *et al*, 2002).

O processo de catálise ácida apenas foi demonstrado à escala laboratorial, sendo um processo que depende da percentagem de ácidos gordos livres presentes nos óleos (Gomes, 2006).

2.3.2 Transesterificação por catálise básica

A transesterificação por catálise básica é o mecanismo mais utilizado para produção de biodiesel, pois apresenta taxas de conversão bastante elevadas, sendo um processo rápido que envolve reagentes e equipamentos de menor custo. Além disso, aparenta ter menos consequências ambientais nocivas (Felizardo, 2003; Gaya e Patel, 2003). Deste modo, além da extensa investigação laboratorial, este processo tem vindo a ser amplamente praticado à escala industrial.

A transesterificação por catálise básica ocorre em dois passos. Inicialmente, através da reacção de um álcool com uma base forte, geralmente o hidróxido de sódio, formando o metóxido de sódio. Uma boa formação de metóxido de sódio é fundamental, pois reduz significativamente a formação de sabão, resultante da reacção secundária de saponificação (Silva, 2009). No segundo passo, ocorre a transesterificação propriamente dita, onde o metóxido de sódio reage com os triglicéridos.

Em condições alcalinas, a presença de água pode provocar a hidrólise de alguns ésteres e a consequente saponificação, processo que não só consome catalisador como conduz à formação de sabões. Nesta situação verifica-se uma redução do rendimento da produção de ésteres associado a um aumento de dificuldade tanto na recuperação como na purificação do biodiesel (Zhang *et al.*, 2002). É por isso de extrema importância que quer o óleo quer o álcool utilizados no processo de transesterificação tenham um baixo teor em água.

Os produtos da reacção são, essencialmente, o biodiesel e a glicerina, que irão formar duas fases distintas. A glicerina mais densa arrasta consigo a maioria das impurezas existentes, tal como os sabões, assim como o metanol e o metóxido de sódio que não reagiram. Na fase de biodiesel ficarão as moléculas de triglicéridos não convertidas ou semiconvertidas, tais como os monoglicéridos e os diglicéridos, bem como água e as impurezas acima referidas, mas em muito menor quantidade.

2.3.3 Transesterificação usando condições supercríticas

Através da catálise sob condições supercríticas é possível obter ésteres idênticos aos de uma catálise alcalina, com uma taxa de conversão superior, praticamente na ordem dos 100%, e num período de tempo muito mais curto, rondando os 4 minutos (Branco *et al.*, 2007). Neste processo, a matéria-prima reage com o álcool a alta pressão (na ordem dos 45 MPa) e

temperatura (na ordem dos 350°C), fazendo com que a mistura vaporize, proporcionando homogeneidade. Deste modo, os triglicéridos apolares podem ser bem solvatados pelo fluido supercrítico, formando um sistema unifásico álcool/óleo. A não utilização de catalisadores químicos torna mais fácil a separação dos produtos e, aparentemente, torna o processo indiferente ao teor de água e aos ácidos gordos presentes. Porém, apresenta algumas desvantagens associadas às altas temperaturas e pressões requeridas e às elevadas quantidades de metanol, rondando uma razão molar álcool:óleo de 42:1. Deste modo, actualmente, ainda é apenas uma tecnologia em estudo, não apresentando grande competitividade económica face à transesterificação alcalina (Branco *et al.*, 2007).

2.3.4 Transesterificação enzimática

Tal como o nome indica, a transesterificação enzimática utiliza enzimas como catalisadores da reacção. Os enzimas são compostos orgânicos, geralmente de natureza proteica, que, devido a serem sintetizados por seres vivos, são altamente versáteis na catálise de vários tipos de reacções que ocorrem, normalmente, sob condições suaves, à temperatura ambiente e a pH próximo da neutralidade.

Cada enzima catalisa, geralmente, uma única reacção ou um conjunto muito restrito de reacções intimamente relacionadas, pelo que a formação de produtos secundários raramente ocorre. A especificidade para com o substrato é muita elevada, sendo por vezes absoluta. Todavia, a actividade enzimática é, geralmente, muito sensível às condições reaccionais, que devem, portanto, ser rigorosamente controladas de modo a evitar a inactivação da enzima. Factores como a temperatura e o pH são extremamente relevantes, havendo deste modo valores óptimos e limites de tolerância que influenciam a sua actividade (Simas, 2008).

2.4 Processos de pré-tratamento das matérias-primas

Os processos de pré-tratamento são utilizados para remover as impurezas presentes nos óleos vegetais ou nos OAU, sendo para estes últimos um processo de grande importância, de modo a evitar que qualquer partícula grosseira entre no processo de produção do biodiesel.

Para melhor adequar o processo de pré-tratamento da matéria-prima para a produção de biodiesel, é fundamental conhecer as suas características. Tal como se viu anteriormente, elas são variáveis, mas é essencial serem controladas para se obter um biodiesel com boa

qualidade. No caso dos OAU, este passo é fundamental, pois após a utilização dos óleos para a confecção de alimentos por fritura, as suas características apresentam-se quimicamente alteradas, assim como acrescentadas de elementos relacionados com a confecção alimentar. O passo de pré-tratamento requerido para a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados inclui a filtração e decantação. Também pode ser utilizada a centrifugação e, em alguns casos, se necessário, pode proceder-se a uma esterificação ácida como pré-tratamento, de forma a maximizar o aproveitamento dos ácidos gordos livres presentes no óleo (Gomes, 2006).

A separação da água e partículas mais grosseiras existentes nos óleos poderá ser feita por decantação ou centrifugação. A opção por cada processo depende essencialmente da escala de produção. Por decantação, o óleo deve sedimentar pelo menos durante 24h antes de ser usado no processo, estágio este que serve para separar, por gravidade, a água e as partículas mais grosseiras existentes nos óleos.

Antes de o óleo dar entrada no reactor, deverá ser filtrado novamente, por um filtro de 100 µm, devendo-se recolher uma amostra, de forma a determinar-se as propriedades do óleo.

As partículas removidas por filtração e os depósitos resultantes da decantação, nomeadamente no caso dos OAU, poderão ser objecto de compostagem, uma forma de valorização deste resíduo, ou serem encaminhadas para aterro sanitário.

2.5 Processos de purificação do biodiesel e glicerina

Após o processo de transesterificação e separação de fases, de modo a se obter um produto que obedeça às especificações da norma europeia EN 14214, é necessário proceder à purificação do biodiesel. Este passo é importantíssimo para a remoção de contaminantes, os quais são constituídos normalmente por vestígios de catalisador, de sabão, de glicerol livre e de álcool.

2.5.1 Resinas e agentes secantes

Com o crescimento do mercado do biodiesel, tem-se verificado um crescimento do número de soluções para a produção e purificação do biodiesel. As soluções mais utilizadas para a purificação, alternativas às lavagens, são o magnesol e as colunas de resinas de permuta iónica.

O magnesol, silicato de magnésio, tem a capacidade de purificar o biodiesel absorvendo os contaminantes nele existentes permitindo, assim, obter um biodiesel limpo sem recorrer a lavagens e destilações. O magnesol tem, no entanto, o inconveniente de ter partículas muito finas, na ordem dos 5 nm, sendo a sua separação normalmente de grande complexidade e comportando elevados custos. Além disso, se a quantidade de contaminantes, quando se adiciona o magnesol, for muito elevada, forma-se uma emulsão de grandes dimensões, que é muito difícil de separar do biodiesel (Silva, 2009).

Uma outra alternativa é a utilização de resinas, com as quais se evitam vários equipamentos dispendiosos. Exemplos destas resinas são a Purolite PD206 (o representante em Portugal é a empresa Neoquímica) e a Amberlite BD10DRY (o representante em Portugal é a empresa BB Diesel).

O uso da resina substitui dois equipamentos do processo tradicional – a torre de lavagem e a centrífuga – de que resulta uma economia tanto em relação aos equipamentos como ao tratamento de efluentes. Com o uso das resinas de troca iónica, que têm a característica de adsorver os contaminantes, o biodiesel passa por um filtro de resina e sai com as especificações exigidas (Silva, 2009).

As resinas têm uma durabilidade entre os 900 e os 1600 kg de biodiesel e, no final do seu tempo de vida útil, podem ser colocadas em aterros sanitários.

2.5.2 Purificação da glicerina

O termo glicerina é o mais usado na literatura, mas o seu nome oficial pela IUPAC é propano-1,2,3-triol. Ela tem três grupos (-OH) que são hidrofílicos e, por isso, responsáveis pela sua solubilidade na água.

A glicerina representa cerca de 10% do produto formado na reacção de produção do biodiesel, apresentando valor comercial. Por este motivo, é necessário fazer-se um tratamento com o objectivo de conseguir o maior grau de pureza possível. As principais impurezas presentes na glicerina, oriunda da produção de biodiesel, são o catalisador, o álcool e ácidos gordos livres na forma de sabões (Gomes, 2006).

A glicerina para utilização farmacêutica, com um grau de pureza de 99,5%, é aquela que tem um maior valor comercial, mas também tem associado um processo muito dispendioso de purificação. A glicerina com grau de pureza inferior tem inúmeras aplicações, tais como:

emulsionantes, amaciadores, plastificantes, gelados, tabaco, na indústria cosmética e outras que vão surgindo com a investigação que vai sendo realizada (Silva, 2009).

Para se obter glicerina com um grau de pureza de cerca de 85%, deverá ser feito um pré-tratamento, que consiste em colocar a glicerina aquosa num separador, adicionar HCl para diminuir o pH até ao intervalo entre 1 e 2, para que se possam separar e, posteriormente, remover os sabões por decantação. A glicerina é depois encaminhada para um tanque onde vai ser neutralizada com uma solução de NaOH.

Por fim, passa por um sistema de aquecimento, evaporação e centrifugação, para que lhe seja removida grande percentagem de fase aquosa, obtendo-se uma glicerina com grau de pureza de 85% (Silva, 2009).

2.6 Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados

Cada vez mais os óleos alimentares usados têm surgido como um resíduo a partir do qual é possível produzir biocombustíveis. Este facto constitui uma alternativa renovável, que resolve simultaneamente dois problemas ambientais: a reutilização/valorização de resíduos e a diminuição da dependência energética de combustíveis fósseis.

Embora grandes quantidades de óleos alimentares usados sejam inutilizados diariamente devido ao seu estado de oxidação que dificulta a fritura e pode originar substâncias químicas prejudiciais à saúde humana, os óleos rejeitados continuam a ter uma grande quantidade de triglicéridos (Maskan *et al.*, 2003). A transformação desta matéria-prima em biodiesel corresponde, como já foi referido anteriormente, a uma valorização energética deste resíduo, cujo processamento é em tudo semelhante ao de um óleo virgem, à excepção de ser necessário um pré-tratamento e uma mais eficiente fase de purificação. A produção de biodiesel a partir de OAU é em tudo semelhante à produção de biodiesel a partir de óleo cru, tornando-se apenas necessário fazer uma análise prévia de alguns parâmetros de caracterização dos OAU, de modo a se otimizar a reacção de transesterificação. Essas análises incluem, nomeadamente a determinação da quantidade de ácidos gordos livres, que vai permitir contabilizar a quantidade de catalisador necessária à reacção (Gomes, 2006), e do teor de água, permitindo avaliar a necessidade de um passo de secagem.

Em Portugal, o biodiesel obtido a partir de óleos alimentares usados é produzido em pequena escala e tem sido sobretudo usado em transportes municipais. A utilização deste biocombustível é especialmente vantajosa para o nosso país se tivermos em conta que Portugal importa cerca de 87% da energia que consome. O petróleo domina as importações com 71% do total, dos quais aproximadamente 39% são para uso no sector dos transportes (Rosa, 2005). A pressão ambiental e a privação de importações de petróleo (quer pelo seu previsível esgotamento quer pela pressão de independência energética em relação aos países árabes) têm vindo a tornar esta alternativa mais competitiva.

2.7 Enquadramento legislativo

2.7.1 Enquadramento legislativo Europeu

A nível europeu, e no que diz respeito ao óleo alimentar usado e respectiva valorização, podem-se referir os seguintes diplomas:

Livro Verde da Comissão "Para uma estratégia europeia de segurança do aprovisionamento energético" (COM(2000) 769 final, de 29 de Novembro: esta estratégia prevê 20% de substituição por combustíveis alternativos no sector do transporte rodoviário até 2020;

Directiva 2001/77/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro, relativa à promoção de electricidade produzida a partir de fontes de energia renováveis no mercado interno da electricidade, ou de óleos de fritura usados, destinado a ser utilizado como combustível nos transportes rodoviários;

Regulamento (CE) n.º 1774/2002 do Parlamento Europeu e do Conselho, de 3 de Outubro, que estabelece as regras sanitárias relativas aos subprodutos animais não destinados a consumo humano, relevante na incorporação ilegal de óleo alimentar usado nas rações para animais;

Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes: esta Directiva estabelece que cada Estado-Membro da União Europeia deveria assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, os biocombustíveis correspondessem a dois por

cento de toda a gasolina e gasóleo vendidos. Essa percentagem deveria atingir os 5,75% em 2010 e os 10% em 2020.

Nesta Directiva, é também estabelecido que o bioetanol e o biodiesel, quando utilizados para veículos, em estado puro ou em mistura, devem cumprir as normas de qualidade estabelecidas para assegurar um desempenho óptimo dos motores. No caso do biodiesel para os motores diesel, sempre que se optar pelo processo de transesterificação, pode ser aplicada a norma EN 14214 do Comité Europeu de Normalização (CEN), relativa aos ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME); A Directiva n.º 2003/30/CE foi recentemente alterada e revogada pela Directiva 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, a qual se destina a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, de 10% da energia final consumida no sector dos transportes ser proveniente não só de biocombustíveis como de outras fontes renováveis.

2.7.2 Enquadramento legislativo nacional

Óleos alimentares usados

A gestão de óleos alimentares usados não teve, durante muito tempo, nenhuma legislação específica, sendo regulada pelo Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro. Assim, a responsabilidade do destino final adequado era dos produtores, que na sua maioria desconheciam esta responsabilidade, acabando este resíduo por ser integrado no efluente doméstico.

A nível da produção de óleo novo, a Portaria n.º 928/98 de 23 de Outubro, regulamentou o Decreto-Lei n.º 32/94 de 5 de Fevereiro, no que diz respeito às normas técnicas e características a observar na obtenção, tratamento e comercialização das gorduras e óleos comestíveis, discriminando por tipo, os óleos que são considerados como óleos vegetais destinados à alimentação humana. Esta portaria regula também os contaminantes admissíveis nas gorduras e óleos vegetais e as especificações relativas à origem que devem constar na rotulagem.

A portaria n.º 335/97, de 16 de Maio, veio fixar as regras de transporte de resíduos, englobando os OAU, sendo as operações de armazenagem, tratamento e valorização de resíduos reguladas pela Portaria n.º 961/98 de 10 de Novembro.

O Regime Jurídico dos Óleos Alimentares Usados (RJOAU), D.L. n.º 267/2009 de 29 de Setembro, vem dar responsabilidades directas aos municípios pela implementação e coordenação de redes locais para a recolha dos OAU e seu correcto encaminhamento. Este regime prevê, inclusivé, metas específicas a cumprir pelas autarquias para a disponibilização de pontos de recolha acessíveis ao público em geral, o que facilita a obtenção desta matéria-prima para a posterior transformação em biodiesel.

Biocombustíveis

O Decreto-Lei n.º 62/2006, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 2003/30/CE acima referida, veio estabelecer os mecanismos necessários para promover a colocação no mercado de quotas mínimas indicativas de biocombustíveis.

Um importante incentivo à utilização de óleos alimentares usados foi dado com a aprovação do Decreto-Lei n.º 206/2008, de 23 de Outubro, através do qual se abriu a possibilidade de entidades públicas, autarquias incluídas, poderem considerar-se pequenos produtores dedicados de biocombustíveis, com as inerentes isenções do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos.

Muito recentemente, o Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro, transpõe para a ordem jurídica nacional os artigos 17.º a 19.º e os anexos III e V da Directiva 2009/28/CE, relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis, sendo este decreto-lei aplicável aos produtores de biocombustíveis e biolíquidos e aos comercializadores de combustíveis líquidos ou gasosos utilizados nos transportes terrestres. De entre as matérias-primas consideradas para a produção de biodiesel encontram-se os óleos alimentares usados, que em termos de sustentabilidade se apresentam muito melhor posicionados do que os óleos vegetais virgens tradicionalmente utilizados para a produção de biodiesel.

2.8 Produção de biodiesel em Portugal e na Europa

O biodiesel em Portugal está a ser actualmente produzido, na sua maioria, a partir de óleos virgens, o que faz com que o país dependa e continue forçosamente a depender de fornecimento de matéria-prima importada e da flutuação dos seus preços no mercado internacional.

Existem já diversas empresas a operar no sector do biodiesel e existe um contínuo e crescente interesse nesta vertente. Entre as empresas já a operar na produção a partir de óleos virgens estão a Iberol, a Fábrica Torrejana de Biocombustíveis, a PrioBiocombustíveis, a Biovegetal e a Sovena. Em termos de empresas a operar com óleos usados e gorduras animais destacam-se a Dieselbase, a Socipole, Space e a Biological, havendo outras empresas igualmente interessadas neste sector como a Sunergy, a Valouro e a Avibon (Gomes, 2006). Existem ainda outras pequenas empresas associadas a câmaras municipais, tal como a empresa Biosarg, a funcionar no Seixal, contactada para o desenvolvimento deste trabalho. Esta empresa produz biodiesel a partir de OAU produzidos na cidade do Seixal.

A indústria do biodiesel europeu, em 2009, teve um ano muito difícil. Segundo o EBB (*European Biodiesel Board*), a produção europeia aumentou apenas 16,6% em 2009, equivalentes a 9,046 milhões de toneladas. Este valor encontra-se bem abaixo da taxa de crescimento anual anteriormente registada (35,7%). A taxa de utilização da capacidade de produção caiu para 43,3% em 2009, correspondendo a uma capacidade de 20,9 milhões de toneladas em 01 de Julho de 2009. Embora este valor deva subir para 21,9 milhões de toneladas em 2010, o EBB confirma que muitas instalações permanecerão fechadas tal como em 2009, porque não existe procura de biodiesel num nível suficientemente elevado (Biofuels Barometer, 2010). Três factores principais podem ter sido fundamentais para este baixo crescimento e a resultante capacidade excedentária de produção. O primeiro é que a forte procura europeia pelos biocombustíveis atraiu especuladores de outras indústrias e agricultura, que não eram necessariamente escrupulosos sobre como a produção de biocombustíveis podia prejudicar o ambiente.

O segundo factor é a queda na rentabilidade da produção de biocombustíveis. Enquanto as unidades de produção tendem a crescer rapidamente em tamanho, diminuindo os custos de produção, a redução gradual das vantagens fiscais, especialmente na Alemanha, afectou a competitividade do sector (Biofuels Barometer, 2010).

Pode-se referir um último factor para explicar o baixo nível do crescimento europeu de produção de biodiesel. A Alemanha e o Reino Unido decidiram reduzir as suas metas de incorporação, enquanto outros países decidiram cumprir, apenas em parte, as metas da directiva dos biocombustíveis. Algumas dessas decisões foram motivadas pela publicação de trabalhos de investigação e movimentos de protestos de consumidores que pôs em causa os benefícios ambientais de alguns processos de produção de biocombustíveis. Essas

controvérsias causarem muita polémica em 2009, durante a preparação para a publicação da nova directiva europeia sobre renováveis. O Conselho da Europa e do Parlamento Europeu cedeu às pressões e aprovou um texto extremamente exigente com critérios de sustentabilidade de produção de biocombustíveis, descrevendo métodos de produção de biocombustíveis de forma a fazer reduções significativas nas emissões de gases de efeito estufa (Biofuels Barometer, 2010).

No Quadro 2-4 apresenta-se a capacidade de produção dos principais produtores de biodiesel na Europa, em 2009.

Quadro 2-4- Capacidade de produção dos principais produtores de biodiesel na Europa em 2009 (Biofuels Barometer, 2010)

Empresa	País	Número de unidades de produção	Capacidade de produção na Europa (em toneladas)
Diester Industrie	França	9	2 000 000
ADM Biodiesel	Alemanha	3	975 000
Infinita	Espanha	2	900 000
Biopetrol	Alemanha (2 unidades) Holanda (2 unidades)	3	750 000
Marseglia Group (Ital Green Oil and Ital Bi Oil)	Itália	2	560 000
Entaban	Espanha	3	500 000
Novaol (Diester Industrie International Group)	Itália (2 unidades) Áustria (1 unidade)	3	480 000
Verbio	Alemanha	2	450 000
Cargill	Alemanha	2	370 000
Acciona	Espanha	2	272 000

Como se pode constatar, a França, a Alemanha e a Espanha são sem dúvida os grandes produtores de biodiesel na Europa, seguindo-se a Holanda, a Itália e a Áustria.

Na Figura 2-4 apresenta-se, graficamente, a evolução das metas de incorporação de biocombustíveis na União Europeia, ao longo dos últimos 10 anos, sendo que para 2010, a meta a atingir será de 5,75% de incorporação.

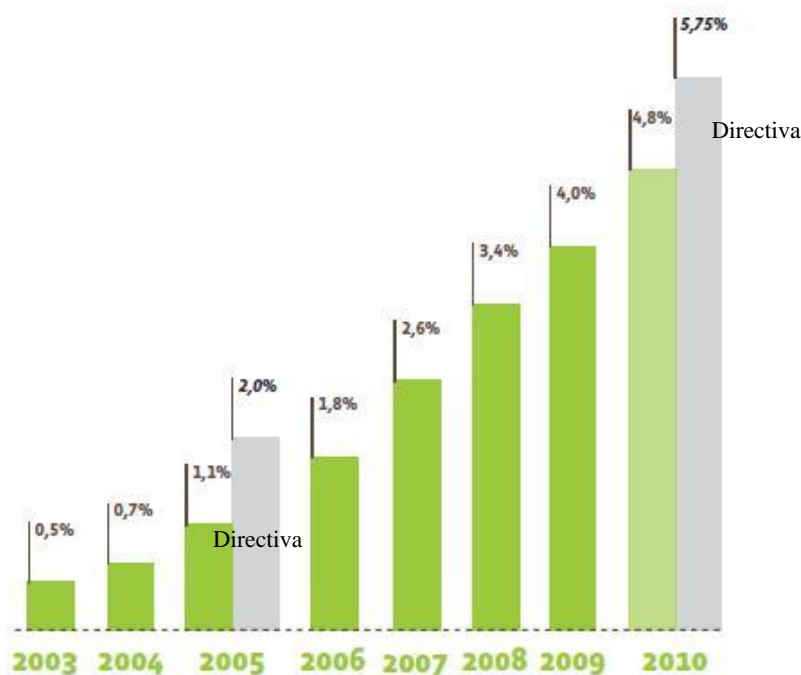


Figura 2-4- Comparação das metas de incorporação de biocombustíveis na União Europeia (barras verdes) e as impostas pelas directivas (barras cinzentas) (Biofuels Barometer, 2010)

É evidente que um número considerável de países da UE não atingirá a taxa de incorporação de 5,75%, em energia. O EurObserv'ER estima que o consumo deve subir para 15 milhões de tep em 2010 - um nível equivalente a 4,8% de taxa de incorporação, assumindo 310 milhões de tep de consumo de combustível em 27 países da União Europeia. Por outras palavras, haverá um déficite de um pouco menos de um ponto percentual abaixo das metas da directiva. Deve-se salientar que estes objectivos vão permanecer nos 5,75% até 01 de Janeiro de 2012.

Os países que forem incapazes de cumprir a meta em 2010 têm um ano adicional para cumprir os requisitos da directiva. Após essa data, a meta de 5,75% será substituída pelo novo objectivo específico da nova directiva das energias renováveis, que define para as energias renováveis consumidas pelos transportes um valor de 10%, até 2020. Mais de 90% desta meta

deve naturalmente ser atribuída aos biocombustíveis de primeira e segunda geração, com o restante representado pelos veículos elétricos (Biofuels Barometer, 2010).

3. Procedimento experimental

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais e metodologias utilizadas na quantificação e caracterização dos óleos alimentares usados, nos ensaios de transesterificação e na caracterização do biodiesel produzido.

3.1 Quantificação do óleo alimentar usado produzido no *campus* da FCT-UNL

Sendo um dos objectivos deste estudo efectuar-se uma quantificação dos óleos alimentares usados (OAU) produzidos no *campus* da FCT-UNL, de modo a se poder projectar e estudar a viabilidade de uma unidade experimental de produção de biodiesel, foi decidido realizar-se a quantificação dos OAU produzidos no *campus* em duas campanhas. Ambas tiveram a duração de um mês. Uma dessas campanhas abrangeu a época de exames e a outra foi realizada em plena época de aulas, sendo assim possível haver uma estimativa anual da produção de OAU em diferentes momentos das actividades no *campus* da FCT-UNL.

Para se efectuar a quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL foi definida uma metodologia, que teve em conta o número e o tamanho dos recipientes, destinados ao armazenamento dos OAU, a serem colocados em cada um dos locais de restauração. Foram considerados diversos factores, como o custo económico da sua aquisição, o número de deslocações necessárias aos estabelecimentos para recolha dos recipientes e a facilidade de transporte dos mesmos.

Anteriormente a este trabalho foi realizado um estudo da quantificação de OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL, no contexto de uma dissertação sobre resíduos, tendo sido útil para o presente estudo e para a previsão da melhor metodologia de quantificação. Os resultados obtidos na tese de Semitela (2007) são apresentados no Quadro 3-1.

Quadro 3-1 – Consumo de óleos alimentares e estimativa de produção dos OAU produzidos na FCT-UNL (Semitela, 2007)

Bares	Consumo médio de óleo (L/mês)	Nº médio de refeições por dia	Óleo que se transforma em resíduo (L/mês)	Óleo que se transforma em resíduo (L/ano)
Casa do pessoal	50	Época baixa – 35 Época alta – 65	22,5	247,5
Bar Dona Teresa	160	Época baixa – 100 Época alta – 200	76,5	841,5

Quadro 3-1 - (Continuação)

Bares	Consumo médio de óleo (L/mês)	Nº médio de refeições por dia	Óleo que se transforma em resíduo (L/mês)	Óleo que se transforma em resíduo (L/ano)
Bar Departamental	40	Época baixa – 55 Época alta – 110	18	198
Bar Girassol	35	Época baixa – 40 Época alta – 70	15,75	173,25
Restaurante Campos.Come	60	Época baixa – 10 Época alta – 30	27	297
Bar Tico-Tico	120	Época baixa – 100 Época alta – 180	54	594
Bar D. Lídia	20	Época baixa – 5 Época alta – 25	9	99
Cantina	200	s.d.	90	990
Total			312,75	3440,25

Neste estudo de Semitela (2007) foi solicitada, aos responsáveis ou funcionários de cada um dos estabelecimentos de restauração, informação relativa ao consumo médio de óleo por mês e número médio de refeições servidas por dia. Com base nesta informação, Semitela (2007) admitiu que 45% dos novos óleos consumidos se transformam em OAU, sendo 40% incorporado nos alimentos e 15% perdas nos equipamentos e loiça. Semitela (2007) obteve uma estimativa de produção de OAU no *campus* da FCT-UNL de 3440 litros/ano.

Para se avaliar esta informação do trabalho de Semitela (2007), o presente trabalho envolveu a realização de inquéritos (Anexo I – Quadro I 0-1) em todos os restaurantes do *campus* da FCT-UNL, para melhor se prever a logística a usar na recolha dos OAU. Os estabelecimentos de restauração contactados foram, os seguintes:

- Casa do pessoal (H IV)
- Bar Teresa Gato (Ed. AEFCT)
- Bar Departamental (Ed. Departamental)
- Bar Girassol (Ed. VIII)
- Restaurante *Campus.Come* (Ed. Cantina)
- Bar Tico-Tico (Ed. VII)
- Bar D. Lidia (Ed. II)
- Cantina (Ed. da Cantina)

Dos dados obtidos foi possível estabelecer-se a logística de distribuição e recolha dos recipientes necessários para a quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL.

Durante as duas campanhas de quantificação dos OAU, os vários recipientes foram monitorizados semanalmente e substituídos os que tivessem atingido a sua capacidade máxima ou estivessem perto disso.

Previamente ao início das campanhas de recolha dos OAU, todos os recipientes foram pesados (Figura 3-1) e foi-lhes atribuído um código, para permitir a quantificação dos OAU recolhidos e da sua origem (Anexo I - Quadro I.0-2).



Figura 3-1 – Pesagem prévia dos recipientes posteriormente utilizados na recolha de OAU

Após a recolha dos recipientes contendo os OAU, estes eram novamente pesados, obtendo-se assim a quantidade, em quilogramas, dos OAU recolhidos em cada um dos estabelecimentos de restauração do *campus* da FCT-UNL.

Através do valor da densidade dos OAU, a qual foi previamente determinada por pesagem de um volume conhecido dos OAU a uma temperatura constante de $22,5\pm 1^\circ\text{C}$, calculou-se a quantidade, em litros, dos OAU recolhidos em cada um dos estabelecimentos de restauração.

3.2 Metodologias de caracterização das amostras de óleos e do biodiesel

Para a caracterização dos dois lotes de óleos, recolhidos na primeira e segunda campanha, e do biodiesel produzido por transesterificação alcalina, procedeu-se à determinação de vários parâmetros, de acordo com normas europeias e portuguesas de caracterização de óleos e biodiesel.

3.2.1 Determinação da densidade dos OAU

A densidade dos OAU foi calculada, a uma temperatura de $22,5\pm 1^{\circ}\text{C}$, após a determinação da massa, presente num volume conhecido. Utilizou-se uma proveta de 50 mL e determinou-se a massa dos OAU utilizando uma balança Mettler-Toledo, com uma precisão de $\pm 0,01\text{g}$. O método foi realizado em triplicado, para cada recipiente.

A densidade define-se como sendo o quociente entre a massa e o volume, neste caso, do OAU, de acordo com a equação 1:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (1)$$

em que,

m – massa da amostra (g)

V – volume do OAU (50 mL)

3.2.2 Preparação da amostra e pré-tratamento do óleo alimentar usado

Em cada uma das campanhas, os OAU foram misturados e armazenados num recipiente de 200 litros, tendo-se assim obtido um OAU composto em cada campanha. Para a realização dos ensaios de caracterização dos OAU compostos, retirou-se, após a sua homogeneização, uma amostra de 30 litros dos OAU obtidos em cada uma das campanhas.

Previamente à caracterização dos OAU e à sua utilização na produção de biodiesel, as amostras compostas dos OAU foram filtradas (Figura 3-2), com o objectivo de se retirar partículas sólidas, que poderiam interferir nos resultados. Foi também desprezado o depósito

que se acumulou, por decantação, no fundo dos recipientes de 30 litros que continham as amostras de cada campanha.



A

B

Figura 3-2- Óleo alimentar usado : A – em filtração; B – filtrado.

3.2.3 Determinação do teor em impurezas insolúveis nos OAU

Um dos parâmetros determinados nos OAU foi o teor em impurezas e outras matérias insolúveis em *n*-hexano segundo as condições especificadas na norma europeia EN ISO 663.

O objectivo desta análise é o de se determinar a quantidade de impurezas insolúveis no óleo e dado que, num processo de produção de biodiesel, será necessário um pré-tratamento dos OAU, optou-se assim por testar vários processos de pré-tratamento. Os resultados obtidos permitem assim verificar qual o método mais adequado neste caso de estudo, para os OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL.

A determinação deste parâmetro foi efectuada em quatro amostras diferentes, as quais foram submetidas aos seguintes pré-tratamentos: uma amostra sem qualquer pré-tratamento; uma amostra filtrada em papel de filtro; uma amostra peneirada através de peneiro com uma malha de 400 μm ; uma amostra centrifugada a 10.000 rpm, durante 10 min (centrífuga da marca Beckam, modelo Avanti J25I).

Material e Equipamentos:

Balança (precisão: $\pm 0,1$ mg), da marca Mettler Toledo

Estufa, da marca Memmert a uma temperatura de 103°C

Erlenmeyer, de 250 mL com rolha de vidro esmerilada

Exsicador

Técnica de ensaio:

1. Pesou-se cerca de 20 g, da amostra a analisar, para um *erlenmeyer*;
2. Colocou-se o papel de filtro (porosidade de 0,8µm) e o recipiente com a respectiva tampa na estufa a 103°C, durante 1 hora;
3. Após ida à estufa, colocou-se o filtro no exsicador, durante 45 minutos, ao fim dos quais se efectuou a pesagem na balança de precisão;
4. Ao mesmo tempo que o filtro esteve no exsicador, adicionou-se 200 mL de *n*-hexano à toma de ensaio. Rolhou-se e agitou-se. Deixou-se em repouso, a 20°C, durante aproximadamente 30 min;
5. Efectuou-se a filtração sob vácuo;
6. Por fim, lavou-se o *erlenmeyer* que continha a amostra, com *n*-hexano, a fim de arrastar todas as partículas, filtrando igualmente;
7. No fim da filtração, efectuou-se a secagem do filtro a 103°C, durante 1 hora, seguido de mais 45 minutos no exsicador, ao fim dos quais se procedeu à determinação do peso do filtro (com as impurezas).

Cálculo dos resultados

A determinação da quantidade de impurezas presentes na amostra, **W** (expresso em % m/m), efectuou-se subtraindo ao peso do filtro pós-filtração o peso do filtro antes da filtração:

$$W = \frac{(m_2 - m_1)}{(m_0 \times 100)} \quad (2)$$

em que:

m_0 - é a massa, em gramas, da toma para análise

m_1 - é a massa, em gramas, do papel de filtro

m_2 – é a massa, em gramas, do papel de filtro que contém o resíduo seco.

3.2.4 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis nos OAU

O teor em humidade e matérias voláteis dos OAU foi determinado segundo a norma EN ISO 662. Esta norma baseia-se no aquecimento da toma de análise a 103°C, até que a humidade e as substâncias voláteis sejam completamente eliminadas.

Materiais e Equipamentos:

Balança analítica (precisão de $\pm 0,001$ mg), da marca Mettler Toledo

Estufa, da marca Memmert, a uma temperatura de 103 °C

Técnica de ensaio

1. Pesou-se 10 g da amostra para análise, num recipiente de vidro previamente seco e pesado;
2. Manteve-se o recipiente que contém a toma para análise durante uma hora na estufa de secagem regulada a 103°C. Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente no exsiccador e pesou-se;
3. Repetiu-se a operação de aquecimento, arrefecimento e pesagem utilizando períodos sucessivos de 30 min, até que a perda de massa entre duas pesagens consecutivas não excedesse 2 mg.

Cálculo dos resultados

O teor de humidade e matérias voláteis, h , expresso como percentagem mássica foi calculado de acordo com a equação (3):

$$h = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad (3)$$

em que:

m_0 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro

m_1 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro e da toma antes do aquecimento

m_2 - é a massa, em gramas, do recipiente de vidro e resíduo depois do aquecimento

3.2.5 Determinação do índice de saponificação dos OAU

Entende-se por índice de saponificação, a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, que é necessária para transformar os ácidos gordos e triglicéridos presentes num grama de óleo, em sabões (sais de potássio). O índice de saponificação permite determinar de forma expedita o peso molar do óleo. Este parâmetro é necessário para os cálculos estequiométricos nas reacções de transesterificação química. A determinação deste parâmetro seguiu a metodologia 920.160, descrita no “Official Methods of Analysis of the AOAC”.

Materiais e Equipamentos:

Balões esmerilados de 500 mL

Reguladores de ebulição

Montagem de destilação de refluxo

Reagentes:

Solução alcoólica de hidróxido de potássio – juntou-se, num almofariz, 40 g de KOH e 45 g de óxido de cálcio (CaO), reduzindo-se a mistura a pó. Adicionou-se 100 mL de etanol absoluto ao almofariz e transferiu-se para um balão volumétrico (de 1 litro). Lavou-se o almofariz com várias porções de etanol, transferindo-se igualmente para o balão, até o volume deste ter sido completado a 1 litro. Agitou-se e inverteu-se várias vezes ao longo do dia. No dia seguinte procedeu-se à sua filtração.

Solução de ácido clorídrico [0,5 N] – usou-se solução padrão de Titrisol.

Solução alcoólica de fenolftaleína

Técnica de ensaio:

1. Pesou-se em triplicado, para balões esmerilados de 500 mL, tomas de 5 g de óleo;

2. Adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH, agitando-se de seguida, um pouco;
3. Adicionou-se reguladores de ebulição e fez-se uma destilação de refluxo durante 30 minutos. No final deixou-se arrefecer totalmente;
4. Titulou-se com HCl [0,5 N], na presença do indicador de fenolftaleína, até a solução adquirir uma coloração amarela límpida;
5. Fez-se também a titulação de um “branco”.

Cálculo dos resultados

O Índice de saponificação, *IS*, foi calculado de acordo com a equação (4):

$$IS (mgKOH / g) = \left(\frac{(V_b - V_a) \times N \times 56,1}{m} \right) \quad (4)$$

em que:

V_b – volume de HCl gasto na titulação do ensaio em branco (mL);

V_a – volume de HCl gasto na titulação do ensaio com a amostra (mL);

N – normalidade do HCl (N);

m – massa da amostra (g);

56,1- massa molar do hidróxido de potássio (g/mol)

O peso molar médio do óleo, *PM*, foi determinado de acordo com a equação (5):

$$PM (g / mol) = \frac{(56000 \times 3)}{IS} \quad (5)$$

3.2.6 Preparação de ésteres metílicos de ácidos gordos para avaliação do perfil e composição dos OAU

A avaliação qualitativa e quantitativa da composição do óleo em termos de ácidos gordos, foi feita por análise cromatográfica após derivatização da amostra. O processo de preparação

prévio da amostra encontra-se definido na norma EN ISO 5509 e inclui a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol, seguida de conversão dos sabões em ésteres metílicos por reacção com um complexo de trifluoreto de boro/metanol.

Material e Equipamentos

Balança de precisão da marca Mettler Toledo (precisão: $\pm 0,001$ g)

Balões de destilação de 50 mL

Reguladores de ebulição

Pipetas de 5 mL

Banho termoestabilizado

Cromatógrafo

Reagentes

Solução metanólica de hidróxido de sódio [0,5M] - dissolver 2 g de NaOH em 100 mL de metanol.

Solução metanólica de trifluoreto de boro (20%) – solução comercial, que deverá estar sempre acondicionada em frigorífico.

Solução saturada de NaCl - dissolver NaCl, em excesso, em água destilada.

Iso-octano - para cromatografia

Sulfato de sódio anidro

Técnica de ensaio

1. Pesou-se, em duplicado, para balões de destilação de 50 mL, tomas de amostra de óleo de 150 mg;
2. Adicionou-se 4 mL da solução metanólica de NaOH e reguladores de ebulição;
3. Preparou-se um banho termostabilizado, a 80°C, numa hotte;
4. Preparou-se a coluna de destilação com refluxo;
5. Colocou-se o balão ligado à coluna, mergulhando-o no banho termostabilizado a 80°C;

6. Quando entrou em ebulição, manteve-se entre 5 a 10 minutos, agitando a cada minuto, até desaparecerem as gotas de matéria gorda;
7. Adicionou-se 5 mL da solução trifluoreto de boro e manteve-se em ebulição por mais 3 minutos;
8. Adicionou-se 3 mL de iso-octano, retirando de imediato o balão, ainda acoplado à coluna de destilação, do banho termostaticado;
9. Adicionou-se 20 mL de solução saturada de NaCl;
10. Agitou-se fortemente o balão, pelo menos durante 15 segundos, adicionando de seguida mais solução saturada de NaCl, até se atingir o nível base do pescoço do balão;
11. Após a separação de fases, retirou-se com uma pipeta o máximo da camada superior, tendo o cuidado de filtrar esta amostra, usando para tal uma pipeta Pasteur com algodão e sulfato de sódio anidro (para eliminar água).

Análise cromatográfica

Após a derivatização as amostras foram analisadas por cromatografia (EN 14103) em fase gasosa num Cromatógrafo *Varian*, de modo a determinar-se, qualitativamente e quantitativamente, a composição do óleo em termos de ácidos gordos. O cromatógrafo estava programado para fazer as análises de ésteres metílicos de ácidos gordos nas seguintes condições: i) temperatura da coluna: 200°C; ii) temperatura do detector: 250°C; iii) temperatura do injector: 250°C; iv) gás de arraste: He; v) coluna: Supelcowax 10. Na análise dos cromatogramas teve-se em atenção os tempos de retenção e a área dos vários ésteres metílicos de ácidos gordos, de modo a se avaliar qualitativa e quantitativamente os vários ésteres obtidos. Procedeu-se ao cálculo da percentagem de cada ácido gordo de acordo com a equação (6):

$$\text{Ácido gordo (\% m/m)} = \frac{A_i}{\sum A} \times 100 \quad (6)$$

em que:

$\sum A$ - soma das áreas obtidas no cromatograma

A_i - área do ácido gordo em estudo

O mesmo procedimento cromatográfico foi utilizado para a quantificação dos ésteres metílicos resultantes das reacções de transesterificação, tendo sido utilizado um padrão interno.

3.2.7 Determinação do índice de iodo dos OAU e do biodiesel

A determinação do índice de iodo foi efectuada seguindo a metodologia regulamentada na norma europeia EN 14111. Esta metodologia consiste na reacção de um óleo ou biodiesel com uma solução de um halogéneo, no escuro, durante um determinado intervalo de tempo, à temperatura ambiente. O halogéneo, em excesso, converte posteriormente uma solução iodada em iodo livre, através de uma reacção de oxi-redução. A quantidade de iodo libertada é determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio. A quantidade de iodo que reagiu com a amostra é determinada por diferença em relação a um “ensaio em branco” (ensaio sem amostra), e permite determinar o grau de insaturação do óleo ou do biodiesel. Entende-se por índice de iodo a quantidade do halogéneo, expressa em gramas de iodo, que reage com 100 g de amostra.

Em conformidade com a norma EN 14111, o procedimento laboratorial utilizado foi o seguinte:

Materiais e equipamentos

Balança de precisão da marca Mettler Toledo (precisão: $\pm 0,001$ g)

Bureta de 50 mL

Erlenmeyers de 500 mL rolhados com rolhas de vidro e bem secos

Reagentes

Solução de iodeto de potássio (100 g/l) – adicionou-se 10g de KI a 100 mL de água destilada.

Indicador de cozimento de amido – adicionou-se 0,5g de amido a 3mL de água fria, e depois a 100 mL de água em ebulição. Deixou-se ferver a solução durante mais 3 minutos.

Solução de tiosulfato de sódio [0,1N] – Solução Titrisol (solução comercial 0,1 N), diluída num litro de água destilada.

Solvente – mistura de iguais quantidades de ciclohexano e de ácido acético glacial, preparada na hotte.

Reagente de Wijs- reagente contendo monocloreto de iodo em ácido acético.

Técnica de ensaio

1. Pesaram-se amostras de óleo ou de biodiesel com massas entre 0,13g e 0,15g e transferiram-se para *erlenmeyer* de 500mL, com o auxílio de 20 mL de solvente (processo efectuado na *hotte*);
2. Adicionou-se, de seguida, 25 mL de reagente de *Wijs* (também na *hotte*);
3. Os *erlenmeyers* foram tapados, agitados e colocados num local escuro, durante 1 hora, à temperatura ambiente;
4. Após uma hora de repouso, adicionou-se 20 mL de solução de KI e 150 mL de água destilada;
5. Titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio, até a solução adquirir uma coloração amarela clara. Adicionou-se então 0,5 mL de indicador de cozimento de amido e continuou-se a titulação até desaparecer a coloração azul escura, sob agitação forte, e surgir uma solução de cor branca.
6. Efectuaram-se dois ensaios por amostra e um ensaio em branco.

Cálculo dos resultados

O Índice de iodo foi calculado de acordo com a equação (7):

$$\text{Índice de iodo (g } I_2 / 100\text{g)} = \frac{(V_b - V_a) \times c \times 12,69}{m} \quad (7)$$

em que:

V_b – Volume do tiosulfato de sódio gasto na titulação do branco (mL);

V_a – Volume do tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

c – concentração da solução de tiosulfato de sódio (N);

m – massa de amostra (g)

3.2.8 Avaliação da estabilidade à oxidação dos OAU e do biodiesel

A estabilidade à oxidação é um fenómeno que traduz a estabilidade química dos óleos e do biodiesel durante o seu contacto com o ar.

Este parâmetro foi determinado num aparelho Rancimat, modelo 743, da marca Metrohm, avaliando o período de indução, em ensaio controlado de oxidação acelerada a 110°C, segundo a norma europeia EN 14112. O período de indução corresponde ao intervalo de tempo, em horas, que decorre entre o início da medição e o momento em que se começam a formar produtos de oxidação.

Para esta determinação foi pesado 3g de amostra.

3.2.9 Determinação do índice de acidez dos OAU e do biodiesel

Entende-se por índice de acidez a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres contidos num grama de biodiesel ou óleo.

O índice de acidez foi determinado por titulação segundo a Norma Europeia EN 14104. O método consiste na neutralização, por reacção ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na toma de óleo ou de biodiesel, previamente diluída num solvente apropriado e na presença de indicador de fenolftaleína.

Materiais e Equipamentos

Balança de precisão da marca Mettler Toledo (precisão: $\pm 0,001$ g)

Erlenmeyers de 250 mL

Provetas graduadas de 100 mL

Bureta de 50 mL

Reagentes

Mistura dissolvente – misturou-se, em volumes iguais, etanol absoluto e éter etílico. Esta mistura foi neutralizada com uma solução de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 N, usando a solução de fenolfateína, como indicador.

Solução aquosa de hidróxido de potássio [0,1 N] - dissolveu-se 0,281 g de KOH em 50 mL de água destilada. Padronizou-se esta solução com ácido clorídrico 0,1 N, de modo a confirmar a normalidade da solução de KOH.

Solução alcoólica de fenolftaleína

Técnica de ensaio:

- 1- Pesou-se, em triplicado, para *erlenmeyer*, tomas de 10 g de amostra de óleo ou 20 g de amostra de biodiesel;
- 2- Adicionou-se 100 mL da mistura dissolvente e algumas gotas da solução de fenolftaleína;
- 3- Titulou-se com solução KOH 0,1N sob agitação, até ao aparecimento de uma cor rosada persistente;
- 4- Padronizou-se a solução de KOH 0,1 M com ácido clorídrico.

Cálculo dos resultados

O Índice de acidez, *IA*, foi determinado de acordo com a equação (8):

$$IA \text{ (mgKOH / g)} = \frac{(V \times N \times 56,1)}{m} \quad (8)$$

em que:

V – volume da solução de KOH gasto na titulação (mL);

m – massa da toma de amostra (g);

N – normalidade da solução de KOH (N);

56,1 – massa molecular do KOH (g/eq).

A percentagem de ácidos gordos livres, *AGL*, expressos em ácido oleico, foi calculada de acordo com a equação (9):

$$\% AGL = \frac{(V \times N \times 282)}{m \times 10} \quad (9)$$

em que;

V - volume da solução de KOH gasto na titulação (mL);

N – normalidade da solução de KOH (N);

m – massa da toma de amostra de óleo (g);

282,45 – Massa equivalente do ácido oleico (g/eq);

10 – Factor de conversão para percentagem.

3.2.10 **Determinação dos teores em mono, di e triglicéridos e de glicerol livre e total no biodiesel**

É importante determinar, num biodiesel, o teores de glicerol livre e total, assim como os teores em mono, di e triglicéridos, uma vez que o glicerol é um contaminante, e quanto maiores forem os valores em glicéridos no biodiesel, menor terá sido o rendimento da transesterificação e, conseqüentemente, menor a qualidade do biodiesel. Estes parâmetros foram avaliados por cromatografia gasosa, conforme a norma europeia EN 14105, segundo a qual o glicerol e os glicéridos são transformados em compostos silanizados mais voláteis.

A metodologia seguida apresentou como limites de detecção o valor de 200 ppm no caso dos glicéridos e o valor de 10 ppm para o glicerol livre. Para possibilitar a análise cromatográfica, o glicerol e os glicéridos presentes na amostra a analisar foram previamente derivatizados com MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), usando-se como padrão interno para o glicerol uma solução de 1,2,4-butanotriol de 5 mg/mL, em piridina, e uma solução de tricaprina a 8 mg/mL, em piridina, como padrão interno para a determinação dos glicéridos. Previamente à análise cromatográfica do biodiesel procedeu-se a uma calibração com uma mistura de referência contendo glicerol, monooleína, dioleína e trioleína.

Cálculo dos resultados

O teor de glicerol livre, GL , foi calculado de acordo com a equação (10):

$$GL(\%m/m) = \frac{M_g}{m} \times 100 \quad (10)$$

em que:

M_g - valor médio da massa de glicerol obtido nas leituras do cromatógrafo (mg)

m - massa da amostra de biodiesel (mg)

O teor de glicéridos, G , foi calculado de acordo com a equação (11):

$$G(\%m/m) = \frac{M_g}{m} \times 100 \quad (11)$$

em que:

M_g - valor médio da massa de cada glicérido obtido para a soma das áreas dos picos detectados na gama relativa a cada uma das classes destes compostos (mg). Sendo que a fórmula aplicada é igual para os três tipos de glicéridos (mono, di e triglicéridos).

O teor de glicerol total, GT , foi determinado através da equação (11):

$$GT(\%m/m) = GL + 0,255 \times MG + 0,146 \times DG + 0,103 \times TG \quad (12)$$

Em que:

GL - teor em glicerol livre (% m/m)

MG - teor em monoglicéridos (% m/m)

DG - teor em diglicéridos (% m/m)

TG - teor em triglicéridos (% m/m)

3.2.11 **Determinação do teor de fósforo no biodiesel**

O fósforo encontra-se naturalmente nas gorduras e nos óleos alimentares. Este parâmetro foi determinado pelo método colorimétrico definido na norma ASTM D3231-99.

Entende-se por teor em fósforo, a massa de fósforo, expressa em miligramas, presente num quilo de amostra de biodiesel.

Materiais e equipamentos

Balança de precisão da marca Mettler Toledo (precisão: $\pm 0,001$ g)

Espectrofotômetro da Marca Hitachi U-2000

Reagentes

Óxido de zinco

Ácido sulfúrico

Molibdato de hidrazina

Técnica de ensaio

1. Pesou-se, em triplicado, para cadinhos de platina cerca de 2 mL de óxido de zinco e, em seguida, 1 a 2 g de amostra de biodiesel. Também se pesou um cadinho só com óxido de zinco, sem amostra, que constituiu o ensaio em branco;
2. Bateu-se nas paredes do cadinho para fazer com que o óxido de zinco cobrisse a amostra e levou-se os cadinhos à chama num bico de bunsen;
3. Quando a amostra nos cadinhos deixou de fazer chama e fumo, levaram-se os cadinhos à mufla a 650°C, durante cerca de 15 minutos, deixando-se depois arrefecer à temperatura ambiente num exsiccador;
4. Em seguida pipetou-se 25 mL de ácido sulfúrico (1:10) para cada cadinho e deixou-se tapado com vidro de relógio, sobre uma placa de aquecimento a baixa temperatura (cerca de 60°C) até total dissolução do óxido de zinco;
5. Passou-se cada solução para um balão volumétrico de 100 mL (lavando-se os vidros de relógio com água destilada) e filtrando através de um papel de filtro;

6. Adicionou-se 50 mL de reagente de molibdato de hidrazina a cada balão e completou-se o volume com água destilada;

7. Transferiu-se a solução para um *erlenmeyer* rolhado e colocou-se num banho termostático a 85°C durante 25 minutos. Depois colocaram-se os *erlenmeyers* numa tina com água, para arrefecer rapidamente, à temperatura ambiente;

8. Mediu-se a absorvância de cada solução (que tinha cor azul) a um comprimento de onda de 820 nm, ajustando-se o zero do aparelho com água destilada. Subtraiu-se depois ao valor da absorvância das amostras, o valor da absorvância do ensaio em branco.

Para fazer a recta de calibração do método, mediram-se volumes diferentes de solução padrão de fósforo para balões volumétricos de 100 mL e procedeu-se do mesmo modo a partir da adição do reagente de molibdato de hidrazina. Na calibração também se fez um ensaio em branco.

Através da leitura espectrofotométrica e da recta de calibração, usando a lei de Beer-Lambert determinou-se a quantidade de fósforo na amostra.

Cálculo dos resultados

O teor em fósforo é expresso em mg de fósforo por kg de amostra, tendo sido calculado através da equação (13):

$$Fósforo(mg / kg) = \frac{m_{fosforo\ na\ amostra}}{(\rho_{amostra} \times V_{amostra})} \quad (13)$$

em que:

$m_{fosforo\ na\ amostra}$ - é a massa de fósforo correspondente à leitura espectrofotométrica corrigida do valor do ensaio em branco (mg)

$\rho_{amostra}$ - é a densidade da amostra (g/mL)

$V_{amostra}$ - é o volume da toma de amostra (mL)

3.2.12 Determinação da quantidade de água no biodiesel

A quantidade de água presente no biodiesel foi determinada segundo a norma EN ISO 12937, em que se realiza o doseamento segundo a reacção de Karl-Fischer. O método consiste na injeção da amostra no recipiente de titulação de um aparelho de Karl Fisher coulométrico (modelo 831 da Metrohm).

3.2.13 Determinação da contaminação total no biodiesel

Um outro parâmetro determinado no biodiesel foi a contaminação total, analisada segundo a norma europeia EN 12662.

Material e Equipamentos

Balança de precisão (margem de erro: 0,1 mg), modelo Mettler Toledo

Estufa, marca Memmert

Erlenmeyer, de 250 mL com rolha de vidro esmerilada

Técnica de ensaio:

1. Pesou-se cerca de 200 g de amostra de biodiesel;
2. Colocou-se um filtro de 0,8 μm , numa estufa a 110°C, durante 45 minutos;
3. Após a ida à estufa, colocou-se o filtro no exsiccador, durante 45 minutos, ao fim dos quais se efectuou a pesagem na balança de precisão;
4. Ao mesmo tempo que o filtro estava no exsiccador, colocou-se a amostra a analisar numa estufa a 40°C, durante 30 minutos;
5. Efectuou-se a filtração sob vácuo, tendo o cuidado de humedecer previamente o filtro com heptano;
6. Por fim, lavou-se o *erlenmeyer* que continha a amostra, com heptano, a fim de arrastar todas as partículas, filtrando igualmente;
7. No fim da filtração, efectuou-se a secagem do filtro a 110°C, durante 45 minutos, seguido de mais 45 minutos no exsiccador, ao fim dos quais se procedeu à determinação do peso do filtro contendo as impurezas do biodiesel.

Cálculo dos resultados

A determinação do teor de impurezas presentes na amostra do biodiesel efectuou-se através da equação (14) subtraindo ao peso do filtro pós-filtração o peso do filtro antes da filtração.

$$\text{Contaminação total (mg/kg)} = ((\text{massa do filtro após a filtração (mg)} - \text{massa do filtro limpo (mg)}) / \text{massa da amostra (g)}) * 1000 \quad (14)$$

3.2.14 Determinação do ponto de inflamação do biodiesel

O ponto de inflamação do biodiesel foi determinado segundo a norma europeia EN ISO 3679, sendo o método designado por método rápido de equilíbrio em reactor fechado.

Entende-se por ponto de inflamação, a menor temperatura, corrigida para uma pressão barométrica de 101,3 kPa, à qual a aplicação de uma chama causa ignição da amostra com propagação através de toda a superfície do líquido.

O método consiste na colocação de uma porção de amostra de 2 mL no reactor, a uma temperatura previamente estimada. Após um intervalo de tempo de 2 minutos, aplicou-se uma chama e observou-se se ocorreu ignição. Vários testes a diferentes temperaturas e com novas porções de amostra foram executados até determinar o ponto de inflamação com a sensibilidade necessária.

3.2.15 Determinação do Metanol no Biodiesel

O teor em metanol foi determinado por cromatografia gasosa após volatilização, segundo a norma europeia EN 14110. O método especificado nesta norma permite a determinação do teor em metanol, numa gama de concentrações entre 0,01% e 0,5% (m/m), em amostras de ésteres metílicos de ácidos gordos para utilização como biodiesel.

A amostra foi aquecida a 80°C num recipiente hermeticamente selado para permitir a passagem do metanol para a fase gasosa. Quando se atingiu o equilíbrio, uma parte definida dessa fase gasosa foi injectada num cromatógrafo gasoso, onde o metanol foi detectado com um detector de ionização à chama. O teor de metanol foi avaliado face a uma calibração interna, tendo o padrão (2-propanol) sido adicionado à amostra antes do seu aquecimento.

Entende-se por teor em metanol a quantidade deste composto, expressa em percentagem de peso, presente no biodiesel.

Cálculo de Resultados

O teor em metanol numa amostra de biodiesel (C_m), expresso em % (p/p) foi calculado, de acordo com a equação (15):

$$C_m (\%) = (F \times S_m \times C_i) / S_i \quad (15)$$

em que:

F – factor de calibração obtido;

S_m – é o valor da área do pico do metanol;

C_i – é o teor em 2-propanol adicionado à amostra, expresso em % (p/p);

S_i – é o valor da área do pico do 2-propanol.

3.3 Metodologias de produção de biodiesel

Neste capítulo são descritos os métodos seguidos na transesterificação dos óleos, ou seja, a sua conversão em ésteres metílicos de ácidos gordos, isto é, em biodiesel. São descritos os procedimentos por catálise básica, utilizando o hidróxido de sódio (NaOH), como catalisador, e o metanol, como álcool reaccional. A opção por este álcool deveu-se ao facto de, em termos técnicos e económicos, a reacção via metílica ser muito mais vantajosa do que a via etílica.

A transesterificação dos óleos alimentares usados, para a obtenção de biodiesel, foi levada a cabo num reactor de 2 L de capacidade com controlo de temperatura e agitação.

Estas condições do sistema reaccional foram definidas após 7 ensaios prévios realizados em menor escala, ou seja, utilizando apenas cerca de 200 g de OAU, de forma a encontrar as melhores condições do sistema reaccional, tendo por base três factores: i) concentração do catalisador; ii) temperatura; e iii) proporção molar relativamente ao óleo do metanol relativamente à quantidade de óleo. Estes ensaios decorreram após a caracterização prévia dos dois lotes de óleos, que foram obtidos em cada campanha de recolha de óleos no *campus* da FCT-UNL.

As condições a testar nos ensaios prévios foram determinadas com base em estudos realizados anteriormente na UB-LNEG, com óleos usados, e tendo em conta a caracterização feita dos óleos alimentares usados na primeira e segunda campanha.

3.3.1 Ensaios prévios

O objectivo dos ensaios prévios foi determinar quais as melhores condições a utilizar na posterior transterificação em reactor, a partir dos OAU recolhidos no *campus*. No quadro seguinte (Quadro 3-2) é apresentado o planeamento dos ensaios de produção de biodiesel, por transesterificação básica, variando o tipo de catalisador, a percentagem de catalisador e a proporção de metanol relativamente ao óleo (em termos molares).

Começou-se por realizar a transterificação do óleo com uma razão molar metanol:óleo de 6:1 e 1,2% em massa de hidróxido de sódio, relativamente à massa de óleo utilizada, pois estas condições são consideradas como optimizadas, sendo geralmente empregues na produção de biodiesel por via alcalina.

Os restantes ensaios foram realizados através da variação destas condições de partida, tendo-se alterado o catalisador, para hidróxido de potássio (KOH) e, posteriormente, para metilato de sódio.

À quantidade de catalisador necessária para a reacção, em cada um dos ensaios, foi ainda adicionada a quantidade de catalisador necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes no óleo, os quais foram determinados através do índice de acidez.

Como referido anteriormente, todos os ensaios prévios foram realizados com uma quantidade média de óleo de cerca de 200 g e à temperatura de 45°C.

Quadro 3-2 – Planeamento dos ensaios de produção de biodiesel

Ensaio	Catalisador (% relativamente ao óleo)	Razão molar metanol:óleo
I	1,2% NaOH	6:1
II	1% NaOH	6:1
III	0,8% NaOH	6:1
IV	1% KOH	6:1

Quadro 3-2 – (Continuação)

Ensaio	Catalisador (% relativamente ao óleo)	Razão molar metanol:óleo
V	1% Metilato de sódio	6:1
VI	1% NaOH	5,5:1
VII	1% NaOH	5:1

Procedimento

Num *erlenmeyer*, que foi colocado sobre uma placa de agitação com aquecimento, foi adicionado o metanol e o catalisador, tendo esta solução reagido em sistema fechado, até o catalisador se dissolver completamente. Foram então pesados cerca de 200 g de óleo, que foram adicionados a esta solução. Esta mistura foi colocada de seguida numa incubadora, a 45°C, com agitação de 100 rpm. Deixou-se a reagir (transterificação) durante 4 horas, tendo-se retirado amostras ao fim de 1h, 2h, 3h e 4h de reacção.

Após 4h de reacção, a mistura foi deixada em repouso, numa ampola de decantação, à temperatura ambiente, de um dia para o outro, de modo a separar as fases. Este é um processo relativamente lento, mas que permite separar a fase aquosa, inferior (mistura de água, glicerol, metanol e catalisador) da fase dos ésteres metílicos. Esta última foi retirada e posteriormente purificada, efectuando-se a sua pesagem, para cálculo do rendimento mássico. O processo de purificação encontra-se descrito mais adiante (secção 3.3.3).

Amostragem a diferentes tempos de reacção

A amostragem de biodiesel em diferentes tempos de reacção (1h, 2h, 3h, 4h) foi feita retirando 1,5 mL da mistura reaccional para um tubo *ependorf*, sendo seguidamente centrifugada, numa centrífuga de bancada Eppendorf -5415D, durante 3 min a 8000 rpm para separar a fase orgânica (ésteres) da fase do glicerol. Recolheu-se a fase sobrenadante, que corresponde aos ésteres metílicos, para um tubo *ependorf*, e procedeu-se à lavagem da fase recolhida. Para isso juntou-se 0,15 mL de água e agitou-se vigorosamente, seguindo-se centrifugação durante 3 min, a 8000 rpm. Recolheu-se a fase dos ésteres (sobredanante) para posterior análise quantitativa em termos de conteúdo em ésteres e glicéridos, por cromatografia gasosa.

Após a realização destes ensaios foram escolhidas as duas melhores condições, em termos de resultados de percentagem de ésteres metílicos, glicéridos e percentagem mássica, e foram repetidos os ensaios a 55°C, mantendo-se a agitação de 100 rpm.

3.3.2 Transesterificação em reactor

Para se iniciar o processo, pesou-se uma amostra de óleo que se transferiu para o reactor, com uma capacidade de 2L (Figura 3-3). Quando se atingiu a temperatura e agitação pretendidas foi adicionado o metanol, numa determinada proporção molar óleo/metanol, contendo o catalisador numa determinada percentagem mássica. O procedimento experimental foi semelhante ao anteriormente explicado para os ensaios prévios.

Ao fim das 4 horas de reacção, a mistura foi deixada em repouso, à temperatura ambiente, de um dia para o outro, de modo a separar as fases. A fase orgânica, contendo os ésteres metílicos, foi retirada do reactor com o auxílio de uma bomba peristáltica (PPV-SGI), tendo sido posteriormente purificada.

Após o processo de purificação, realizado como descrito no ponto 3.3.3, uma amostra do biodiesel obtido foi analisada em termos de conteúdo em ésteres e glicéridos, por cromatografia gasosa. Foi também calculado o rendimento mássico do processo.

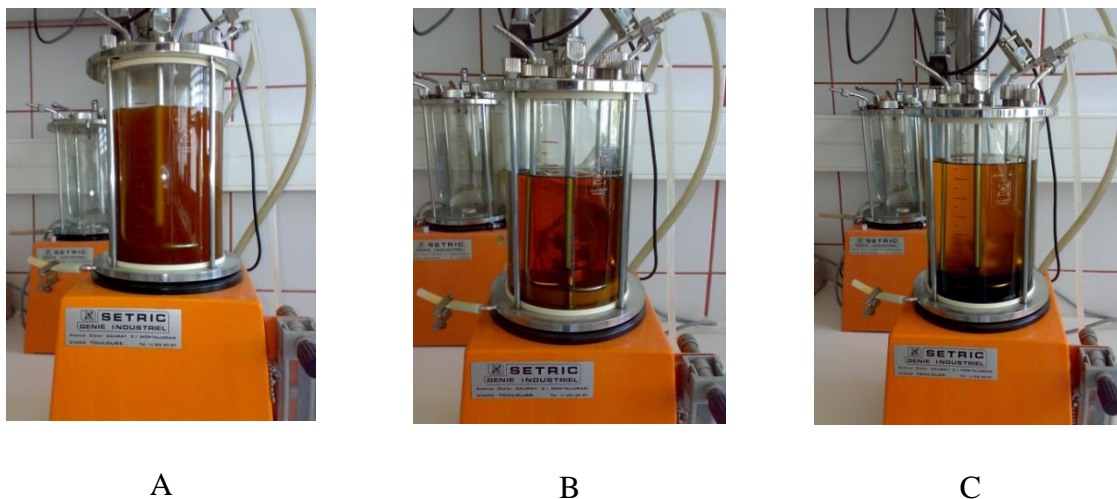


Figura 3-3 – Produção de biodiesel no reactor, em diferentes fases de processo (A- início da transesterificação; B- Final da transesterificação; C- Final da transesterificação, após repouso)

3.3.3 Processo de Purificação do Biodiesel

No final das 4 h de reacção, a fase orgânica resultante do processo de transterificação foi lavada com 20 mL de água por quilograma de óleo, durante 10 min, a 55°C, sob agitação. A mistura foi transferida novamente para uma ampola de decantação, para separar as duas fases (fase orgânica e água de lavagem), tendo-se procedido a uma nova lavagem da fase superior (fase orgânica contendo os ésteres).

Posteriormente, a amostra final de fase orgânica foi seca em rotavapor (Buchi, modelo R200), de modo a eliminar contaminantes como a água e o metanol. As condições de secagem no rotavapor foram de 40°C, durante 45 min, a uma pressão de 70 mbar.

As condições utilizadas foram escolhidas tendo em conta estudos anteriores realizados na UB-LNEG de optimização das condições de secagem do biodiesel.

4. Resultados e Discussão

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos nas duas campanhas de quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT/UNL, na sua caracterização química e no processo de transesterificação alcalina a que foram submetidos.

4.1 Quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT - UNL

As campanhas de quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL tiveram como objectivo a avaliação da produção anual destes resíduos no *campus*, tendo em vista a sua possível utilização numa unidade experimental de produção de biodiesel. Após terem sido obtidos os valores da quantidade de OAU em ambas as campanhas de amostragem, foi feita uma extrapolação para um ano lectivo, tendo-se considerado que a produção mensal é idêntica à verificada em cada um dos diferentes momentos de monitorização. Considerou-se que um ano lectivo completo é composto por 8 meses de aulas e 4 meses de actividades sem aulas.

Para se realizar o cálculo da produção anual de OAU no *campus* da FCT-UNL considerou-se que os valores obtidos na primeira campanha correspondem a um mês de actividades sem aulas e os valores obtidos na segunda campanha correspondem a um mês com aulas.

A primeira campanha decorreu entre os dias 9/12/2008 a 9/01/2009, em plena época de exames de semestre ímpar. A segunda campanha decorreu entre os dias 8/5/2009 e 8/6/2009, em pleno período de aulas de semestre par.

4.1.1 Inquéritos

Como foi explicado na secção 3.1, previamente à realização das campanhas de recolha dos OAU foram preparados e realizados inquéritos em todos os restaurantes do *campus* da FCT-UNL, para que as campanhas permitissem efectuar a recolha da totalidade dos OAU produzidos nos diferentes estabelecimentos de restauração.

Os resultados destes inquéritos são apresentados no Quadro 4-1..

Quadro 4-1 – Resultado dos inquéritos realizados nos estabelecimentos de restauração

Estabelecimentos de Restauração	Nº médio de refeições servidas por dia (período de aulas e exames)	Consumo médio mensal de óleo (l/mês)	Empresa responsável pela recolha dos OAU	Condições de contrato (anual/mensal)	Existem mapas com as quantidades de OAU recolhidos (Sim/Não)	Frequência da recolha dos recipientes	Número e capacidade dos recipientes para recolha dos OAU (nº e litros)	Período do ano em que o bar encerra
Casa do pessoal	Aulas: 100 Exames: 50	-----	Carmona	Sem compromisso	Não	Mensal	1 Recipiente de 50L	Não encerram
Bar Dona Teresa	Aulas: 150 Exames: 70	160	Carmona	Sem compromisso	Não	Mensal	1 Recipiente de 50L	15 Dias Agosto
Bar Departamental	Aulas: 130 Exames: 60	90	Carmona	Sem compromisso	Não	Mensal	1 Recipiente de 50 L	Agosto
Bar Girassol	Aulas: 80 Exames: 60	48	Carmona	Sem compromisso	Não	15 Dias	1 Recipiente 50L	Agosto
Restaurante Campus.Come	Aulas: 30 Exames: 30	50	Biological	Sem compromisso	Não	Mensal	1 Recipiente de 50L	Agosto
Bar Tico-Tico	Aulas: 190 Exames: 170	100	Ecooleo	Sem compromisso	Não	Mês e meio	2 Recipientes de 40L e 50L (recolhem um e deixam outro)	Agosto
Bar D. Lídia	Aulas: 40/50 Exames: 10	36	Carmona	Sem compromisso	Não	Mensal	No mesmo recipiente do Bar Departamental	Agosto
Cantina	Aulas: 1400 Exames: 800	200	Hardlevel	Mensal	Sim (125 L cada mês e meio)	Mensal	3 Recipientes de 50L	Agosto e 1 semana em Dezembro

Os resultados obtidos nos inquéritos realizados aos estabelecimentos de restauração permitem constatar que todos os estabelecimentos de restauração possuem contrato com uma empresa responsável pela recolha dos OAU, sendo na maioria recolhidos pela empresa Carmona. A existência deste contrato não implica obrigatoriedade de entrega dos OAU produzidos à empresa ou seja, sem compromisso, daí o facto esses estabelecimentos terem podido participar do presente estudo.

Verificou-se que apenas a cantina possuía registo das quantidades de OAU recolhidos pela empresa responsável, sendo este registo entregue pela própria empresa.

É também notória uma grande diferença entre as refeições servidas em alguns dos estabelecimentos de restauração entre o período de aulas e o de exames, o que obrigou à realização de duas campanhas de recolha de OAU: uma em plena época de aulas e a outra na época de exames.

A partir da realização destes inquéritos, a Cantina da FCT-UNL deixou de estar envolvida neste estudo dado que, segundo os seus responsáveis, o contrato que possuía com a empresa Hardlevel impedia que os OAU pudessem ser recolhidos e estudados fora do âmbito desse contrato.

A partir dos dados coligidos nestes inquéritos foi possível estabelecer-se a logística das campanhas de recolha dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL.

4.1.2 Logística

A logística utilizada neste estudo foi decidida tendo em conta as informações recolhidas pelos inquéritos, os custos dos recipientes, a facilidade de transporte e armazenamento dos OAU.

Tendo estes factores em conta, foram colocados recipientes de 15, 20, 30 e 50 Litros nos vários estabelecimentos de restauração do *campus*, distribuídos segundo o Quadro 4-2 apresentado em seguida.

Quadro 4-2 - Número e capacidade dos recipientes colocados nos estabelecimentos de restauração

Estabelecimentos de Restauração	Número de recipientes de recolha de OAU	Capacidade dos recipientes (L)
Casa do pessoal	1	20

Quadro 4-2 – (Continuação)

Estabelecimentos de Restauração	Número de recipientes de recolha de OAU	Capacidade dos recipientes (L)
Bar Dona Teresa	1	50
Bar Departamental	1	50
Bar Girassol	1	30
Restaurante <i>Campus.Come</i>	1	30
Bar Tico-Tico	1	50
Bar Dona Lídia	1	15

A capacidade dos recipientes é diferente consoante a produção de OAU de cada estabelecimento, o que foi estimado previamente.

Durante as campanhas, os vários recipientes foram monitorizados semanalmente e substituídos os que tivessem atingido a sua capacidade máxima ou perto disso.

Previamente ao início das campanhas de recolha dos OAU, todos os recipientes foram pesados (Anexo I – Quadro I. 0-2), tendo-lhes sido atribuído um código. Após recolha dos recipientes com o óleo alimentar usado (Figura 4-4), estes foram novamente pesados, obtendo-se assim a quantidade, em quilogramas, de OAU recolhido, em cada um dos estabelecimentos.



Figura 4-1 – Recipientes recolhidos com OAU no *campus* da FCT-UNL

Através do valor da densidade do OAU (3.2.1), determinou-se a quantidade, em litros, de OAU recolhido em cada um dos estabelecimentos de restauração.

Os OAU recolhidos em cada estabelecimento de restauração foram armazenados, no laboratório, em recipientes de 200 litros (Figura 4-2).



Figura 4-2 – Mistura e armazenamento, num recipiente de 200 L, dos OAU recolhidos na primeira campanha

4.1.3 Quantidades de OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL

No Quadro 4-3 são apresentadas as quantidades, em quilogramas, obtidas nas duas campanhas.

Quadro 4-3 – Quantidades, em quilogramas, de óleos alimentares usados recolhidos nas campanhas realizadas nos estabelecimentos de restauração do *campus* da FCT/UNL

Estabelecimentos	1ª Campanha (kg)	2ª Campanha (kg)
Bar Departamental	14,75	11,25
Bar Teresa Gato	16,05	28,65
Bar Tico-Tico	16,30	68,10
Bar Girassol	16,10	24,75
Restaurante Campus.Come	15,15	29,15
Casa do Pessoal	16,20	36,25
Bar D. Lídia	10,00	12,55
Total	104,55	210,70

Na segunda campanha (em período de aulas) obteve-se o dobro da quantidade de OAU, em quilogramas, relativamente à quantidade que foi recolhida na primeira campanha (em período

de exames). Todos os estabelecimentos aumentaram a sua produção de OAU nesta segunda campanha, à exceção do Bar Departamental. O Bar Tico-Tico foi o que mais aumentou a produção deste resíduo, o que pode indicar um aumento muito significativo do número de refeições fornecidas. O Bar D. Lúcia foi o que apresentou o menor aumento de produção de OAU.

No Quadro 4-4 são apresentados os valores de densidade obtidos para ambas as campanhas, calculados como descrito na secção 3.2.1.

Quadro 4-4- Densidade dos OAU da primeira e segunda campanha

Estabelecimentos	Densidade OAU(g/mL) 1ª Campanha	Densidade OAU(g/mL) 2ª Campanha
Bar Departamental	0,913	0,912
Bar Teresa Gato	0,917	0,916
Bar Tico-Tico	0,916	0,942
Bar Girassol	1,108	0,904
Restaurante Campus.Come	0,909	0,917
Casa do Pessoal	0,900	0,908
Bar D. Lúcia	0,924	0,922

A partir dos valores de densidade dos OAU, calculou-se a produção deste resíduo, expressa em litros, relativamente a cada um dos estabelecimentos de restauração (Quadro 4-5).

Quadro 4-5 – Volumes de OAU recolhidos nas campanhas realizadas nos estabelecimentos de restauração do campus da FCT-UNL

Estabelecimentos	1ª Campanha OAU recolhidos (L)	2ª Campanha OAU recolhidos (L)
Bar Departamental	16,16	12,34
Bar Teresa Gato	17,51	31,28
Bar Tico-Tico	17,80	72,30
Bar Girassol	14,53	27,37
Restaurante Campus.Come	16,67	32,12
Casa do Pessoal	18,00	39,94
Bar D. Lúcia	10,83	13,61
Total	111,50	228,96

Obteve-se assim um volume total de 111,50 litros de OAU, na primeira campanha, e 228,96 litros, na segunda campanha.

Como se pode observar obteve-se na segunda campanha o dobro da quantidade de óleos alimentares usados, que os obtidos na primeira campanha. Todos os estabelecimentos aumentaram a produção de OAU, excepto o Bar Departamental. O Bar Tico-Tico foi o que mais aumentou a produção deste resíduo (Figura 4-3) e, conseqüentemente, o consumo de óleo alimentar. Tal facto pode indicar um aumento de refeições fornecidas, o que faz sentido, pois esta campanha foi realizada em altura de aulas do segundo semestre, verificando-se uma maior afluência de estudantes aos estabelecimentos de restauração.

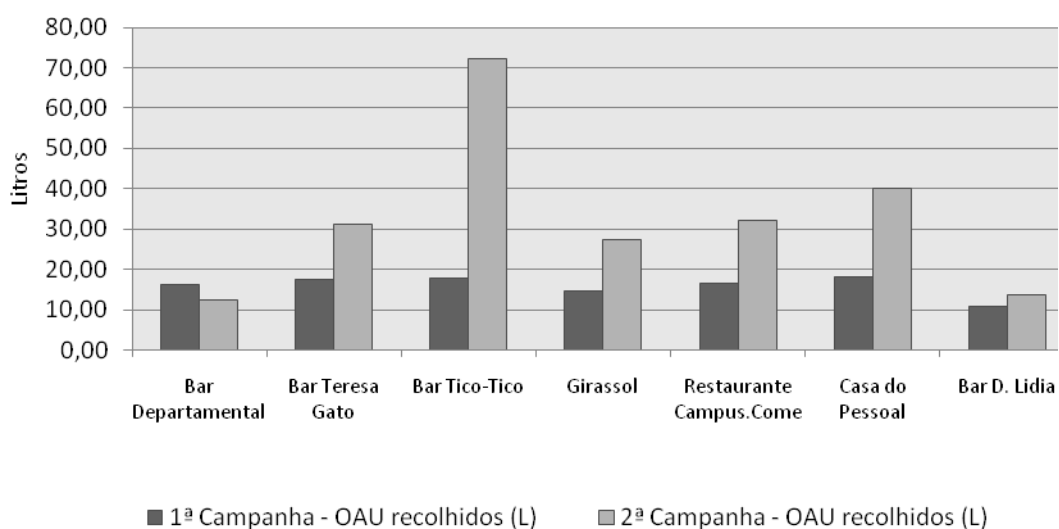


Figura 4-3 – OAU recolhidos durante as duas campanhas realizadas

Efectuando a estimativa da produção de OAU para um ano lectivo completo, com 8 meses de aulas e 4 meses de actividades sem aulas, obtêm-se os volumes de produção, por estabelecimento de restauração, que são apresentados no Quadro 4-6.

Quadro 4-6 - Estimativa do volume anual de OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL, por estabelecimento de restauração

Estabelecimentos	Estimativa de produção anual de OAU (L)	
	Período de férias (L)	Período de aulas (L)
Bar Departamental	64,64	98,70
Bar Teresa Gato	70,04	250,22
Bar Tico-Tico	71,20	578,41
Bar Girassol	58,13	218,97
Restaurante Campus.Come	66,69	256,96
Casa do Pessoal	71,98	319,50

Quadro 4-6 – (Continuação)

Estabelecimentos	Estimativa de produção anual de OAU (L)	
	Período de férias (L)	Período de férias (L)
Bar D. Lídia	43,31	108,90
Total	445,99	1831,66
Total anual	± 2278	

Estima-se, assim, uma produção total anual de OAU de 2278 litros de OAU, no *campus* da FCT-UNL, excluindo a Cantina deste *campus* universitário. Considerou-se que a densidade dos OAU se mantém aproximadamente constante ao longo do tempo e que a produção deste resíduo mantém a mesma variabilidade que foi definida no trabalho de quantificação da sua produção no *campus* da FCT-UNL.

4.2 Caracterização dos OAU recolhidos no *campus* da FCT-UNL

Sob o ponto de vista das características organolépticas, os OAU recolhidos em ambas as campanhas tinham uma cor amarela/alaranjada, bastante intensa, e forte aroma a óleo usado, com claro odor a ranço.

No Quadro 4-7 apresentam-se os resultados obtidos na caracterização química dos OAU, resultantes da primeira e segunda campanhas de recolha realizadas no *campus* da FCT-UNL.

Dos resultados obtidos é notório que os dois lotes, embora bastante similares, apresentam algumas diferenças sobretudo ao nível do índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação.

Quadro 4-7 - Resultados obtidos na caracterização dos OAU resultantes da primeira e segunda campanha de recolha realizada no *campus* da FCT-UNL

Parâmetros		Unidades	Valores médios obtidos nos OAU	
			1ª Campanha	2ª Campanha
Matéria em suspensão	OAU sem prévia filtração	% m/m	0,06	0,03
	OAU com prévia filtração	% m/m	0,02	0,01
	OAU com prévia centrifugação	% m/m	0,02	0,01
	OAU com prévia peneiração	% m/m	0,05	0,15
Humidade		% m/m	0,06	0,08

Quadro 4-7 –(Continuação)

Parâmetros	Unidades	Valores médios obtidos nos OAU	
		1ª Campanha	2ª Campanha
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,84	1,11
Índice de Saponificação	mg KOH/g	187,62	171,68
Índice de Iodo	g I ₂ /100g	93,92	111,12
Estabilidade à Oxidação	horas	3,02	2,74
Peso Molecular	g/mol	895,43	893,95

As pequenas diferenças registadas nos parâmetros analisados, referentes aos dois lotes de OAU, podem ser explicados pela fritura de diferentes tipos de alimentos e por diferentes temperaturas e tempos de fritura.

A quantidade de matéria em suspensão num óleo, destinado à produção de biodiesel, é muito importante, pois condiciona o desempenho do processo de produção do biodiesel. Como foi explicado anteriormente, foram realizadas quatro técnicas diferentes de pré-tratamento dos dois lotes de OAU, permitindo assim comparar a eficiência dos vários processos na remoção das matérias em suspensão. Os resultados obtidos (Quadro 4-7) permitem constatar que os métodos de pré-tratamento mais eficazes foram a filtração e a centrifugação (Figura 4-4). Dado que a filtração é um processo menos dispendioso do que a centrifugação, seria provavelmente a melhor opção de pré-tratamento a utilizar num processo de produção de biodiesel a partir destes OAU.

Os valores de matéria em suspensão das duas campanhas são semelhantes e a diferença existente pode dever-se ao facto de existirem partículas sólidas grosseiras que poderão ter afectado a medição final. Como se pode constatar na Figura 4-4 foi claramente a filtração e a centrifugação, os processos em que se obtiveram melhores resultados.

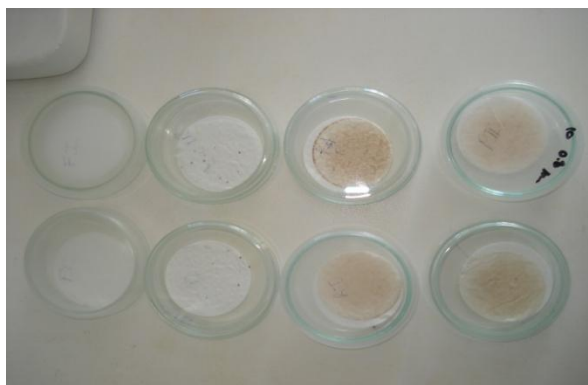


Figura 4-4- Filtros utilizados na quantificação de impurezas insolúveis nos OAU, na primeira campanha (esquerda para a direita, cada par de filtros correspondem aos processos: centrifugação, filtração, sem filtração; peneiração)

Contudo, um passo prévio de decantação é fundamental para se reduzir os elevados teores de sólidos que estavam presentes nos dois lotes de OAU antes de terem sido submetidos à análise química. Esse passo de decantação foi realizado nos reservatórios de 200 L, por um período de cerca de 7 dias.

A quantidade de água ou humidade presente nos óleos para produção de biodiesel afecta negativamente a eficiência da transesterificação, contribuindo para uma produção excessiva de sabões. A altas temperaturas pode ocorrer hidrólise dos triglicéridos em diglicéridos e formação de ácidos gordos livres (Gomes, 2006). Ambos os lotes dos OAU recolhidos no *campus* da FCT-UNL apresentaram teores muito reduzidos de água (0,06% e 0,08% m/m nas amostras das 1^a e 2^a campanhas, respectivamente).

Os ácidos gordos livres apresentam desvantagens no processo tradicional de produção do biodiesel por catálise básica pois levam ao consumo do catalisador, com consequente produção de sabão. Os óleos para transesterificação por catálise básica devem ter um índice de acidez menor que 2 mg KOH/g (Tomasevic, 2002).

Relativamente ao índice de acidez dos OAU utilizados neste trabalho, o seu valor é ligeiramente superior nos óleos recolhidos na segunda campanha, ambos permitindo a catálise básica. Sabendo que este índice é um indicador importante da deterioração do óleo pela fritura, os resultados apontam para que o óleo recolhido na segunda campanha possa ter sido sujeito a um maior número de utilizações.

O índice de saponificação é o factor que reflecte a capacidade molar de esterificação do OAU, permitindo assim o cálculo do peso molecular do óleo. Sendo o índice de iodo um parâmetro que reflecte a insaturação do óleo, quanto mais insaturado ele for (índice de iodo mais elevado) mais sensível é à oxidação. Os resultados obtidos para este parâmetro permitem assim perceber que os OAU da segunda campanha são ligeiramente mais sensíveis à oxidação.

A estabilidade oxidativa dos OAU recolhidos foi semelhante em ambas as campanhas, demonstrando este parâmetro a capacidade do óleo ser armazenado sem ocorrer degradação.

Determinou-se também, por análise cromatográfica, a composição dos dois lotes dos OAU em termos de ácidos gordos (Quadro 4-8).

Quadro 4-8 – Composição dos dois lotes dos OAU em ácidos gordos

Ácido gordo	% de ácido gordo	
	1ª Campanha	2ª Campanha
Mirístico (C14:0)	n.d.	0,22
Palmítico (C16:0)	13,65	14,72
Palmitoleico (C16:1)	0,14	0,15
Esteárico (C18:0)	4,24	4,51
Oleico (C18:1)	31,15	33,89
Linoleico (C18:2)	46,33	42,57
Linolénico (C18:3)	1,05	1,71
Araquídico (C20:0)	0,36	0,35
Eicosenóico (C20:1)	0,20	0,17
Behénico (C22:0)	0,57	0,46
Nervónico C24:0	0,20	n.d.
Ácidos Gordos Saturados	19,02	20,26
Ácidos Gordos Insaturados	78,87	78,49

n.d.- não detectado

Como se pode observar, o OAU recolhido na segunda campanha apresentou um conteúdo em ácidos gordos saturados ligeiramente superior ao OAU recolhido na primeira campanha, o que pode estar eventualmente associado à sua maior exposição a elevadas temperaturas.

De qualquer modo, em termos da composição em ácidos gordos, os dois lotes dos OAU podem ser classificados como sendo muito semelhantes, sendo maioritariamente constituídos por ácido linoleico e por ácido oleico. Comparando com a composição de um óleo de girassol

(Simas, 2008), pode afirmar-se que os dois lotes estudados se tratam essencialmente de misturas de óleo de girassol. Este facto não é de estranhar uma vez que este é o óleo mais vendido em Portugal para fins alimentares.

Porém, apesar dos óleos poderem ter propriedades diferentes consoante a sua proveniência, estudos anteriores (Tomasevic e Siler-Marinkovic, 2002) mostram que a qualidade do óleo não tem um efeito importante na produção de ésteres metílicos, desde que sejam escolhidas condições óptimas de transesterificação.

Da análise dos resultados obtidos nos diferentes parâmetros que foram determinados para cada lote dos OAU, constatou-se que as diferenças entre os OAU recolhidos em ambas as campanhas não eram significativas. Decidiu-se assim realizar os ensaios de transesterificação apenas com um dos lotes dos OAU, tendo-se seleccionado o óleo da primeira campanha.

4.3 Produção de biodiesel por transesterificação alcalina

Após a análise qualitativa e quantitativa dos óleos alimentares usados recolhidos nas duas campanhas, e tendo por base os resultados obtidos em ensaios anteriores realizados no UB/LNEG, foram realizados vários ensaios de transesterificação alcalina, em que se usaram diferentes temperaturas, catalisadores e quantidades de metanol, de forma a se encontrar as melhores condições para a produção de biodiesel a partir do lote de OAU obtido na 1^a campanha.

4.3.1 Ensaios prévios de produção de biodiesel por transesterificação alcalina

Foram realizados 7 ensaios prévios, como foi explicado na secção 3.3.1. Todos estes ensaios foram realizados em *erlenmeyer*, numa incubadora a 45°C, com 200 g de OAU, a 100 rpm.

Após a reacção de transesterificação, a separação de fases foi relativamente rápida, em todos os ensaios. Em termos de aspecto e características físicas visíveis os vários biocombustíveis eram semelhantes.

Os ensaios prévios foram realizados com amostragem sequencial em intervalos de 1 hora. As amostras foram analisadas de modo a se determinar a percentagem de ésteres metílicos presentes ao longo do processo de transesterificação. Foi também determinado, para cada um dos ensaios, o rendimento mássico. No Quadro 4-9 são apresentados os valores obtidos para

cada um dos ensaios realizados. Não foram feitas todas as medições, para as amostras das 2 e 3 horas, dado não se ter considerado significativo para o estudo da evolução do processo de transesterificação.

Quadro 4-9 – Percentagem de ésteres metílicos ao longo do processo de transesterificação, nos ensaios prévios

Condições de ensaio		Ésteres metílicos (% m/m)				
		1h	2h	3h	4h	4h Após purificação
I	1,2% NaOH 6:1 Metanol	91,1	90,1	90,6	92,4	95,2
II	1% NaOH 6:1 Metanol	92,5	-	-	93,5	94,8
III	0,8 % NaOH 6:1 Metanol	94,3	-	-	94,4	94,4
IV	1% KOH 6:1 Metanol	61,5	88,7	-	91,6	90,2
V	1% Metilato Sódio 6:1 Metanol	13,6	91,2	-	92,6	88,5
VI	1% NAOH 5,5:1 Metanol	90,7	-	-	93,0	91,8
VII	1% NAOH 5:1 Metanol	87,5	-	-	93,5	89,2

O objectivo destes ensaios foi perceber quais as melhores condições reaccionais para produção de biodiesel, de modo a se estabelecer as condições a aplicar numa unidade piloto e melhor permitir o seu dimensionamento, tendo em conta custos e qualidade do produto final.

Em relação ao teor em ésteres, os valores obtidos foram inferiores a 96,5%, o que é corrente para OAU, dada a elevada probabilidade de existirem outras substâncias presentes que não são possíveis de ser transesterificadas.

Nos primeiros 3 ensaios (I, II, III) (Figura 4-5) foi usado o mesmo catalisador e a mesma razão molar metanol:óleo (6:1), tendo-se variado a percentagem de catalisador (1,2% NaOH; 1% NaOH; 0,8% NaOH).

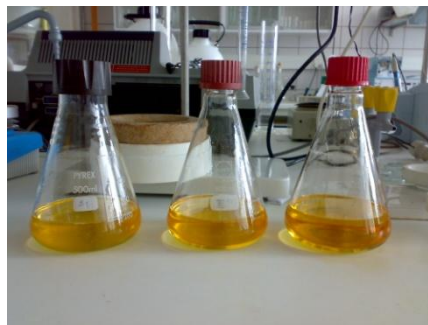


Figura 4-5- Os ensaios I, II, III, em processo de separação (à esquerda) e após purificação (à direita)

Tendo sido obtido um rendimento em ésteres semelhante nas três condições de ensaio, optou-se por repetir a condição II (1% NaOH), mas com catalisadores diferentes. Assim, nos ensaios IV e V foram usados KOH e metilato de sódio, respectivamente.

Na Figura 4-6 são apresentadas imagens dos ensaios IV e V durante o processo de separação de fases.

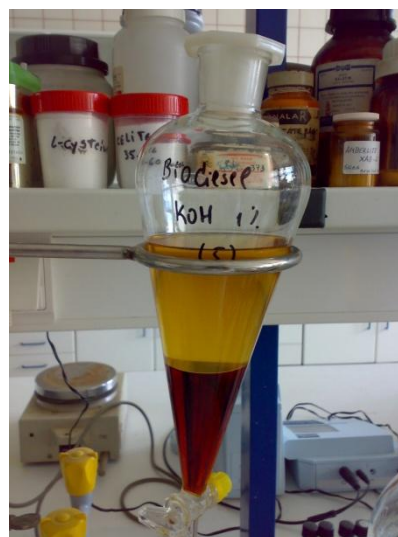


Figura 4-6- Ensaios IV (à esquerda) e V (à direita) em processo de separação

Com estes catalisadores não se obtiveram produtos finais com maiores percentagens de ésteres metílicos e, portanto, optou-se por considerar como melhor opção para os estudos posteriores a utilização de hidróxido de sódio (NaOH). Na Figura 4-7, apresentam-se os valores de ésteres metílicos, obtidos após o processo de purificação, nos vários ensaios, sendo visível que os melhores resultados foram obtidos quando se utilizou NaOH como catalisador.

Os valores de ésteres metílicos após purificação nos ensaios IV a VII refletem a possível ocorrência de hidrólise, justificada pelo tempo decorrido entre o final da reacção e o processo de purificação.

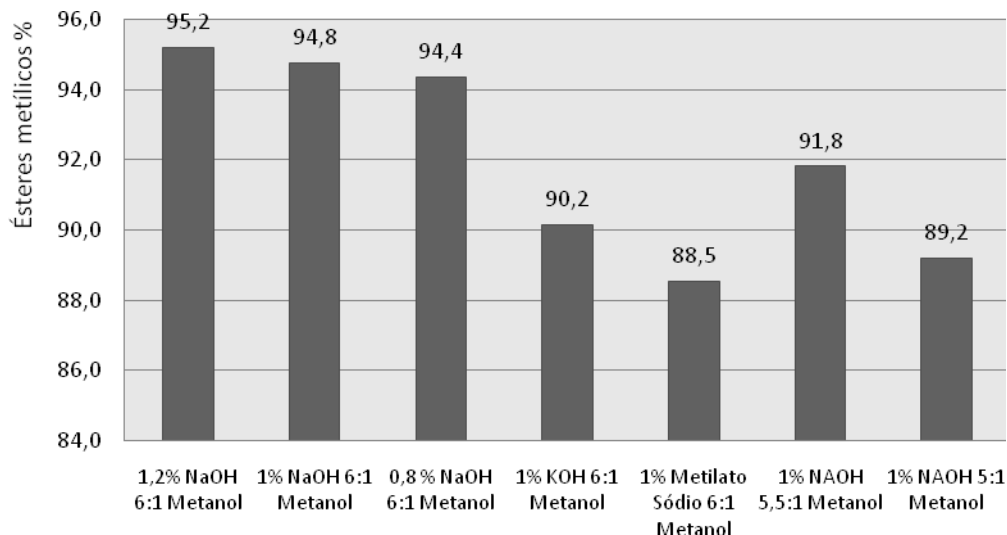


Figura 4-7 - Percentagem de ésteres metílicos formados com diferentes condições de transesterificação alcalina e após o processo de purificação do biodiesel

Nos ensaios VI e VII (Figura 4-8) utilizou-se como catalisador o NaOH, mas reduziu-se a razão molar metanol:óleo para 5,5:1 e 5:1, respectivamente. Este estudo foi realizado de modo a verificar se seriam obtidos resultados satisfatórios diminuindo a quantidade de álcool e consequentemente, o custo de produção de biodiesel. Como se pode observar pelos resultados obtidos (Quadro 4-9) verificou-se um ligeiro decréscimo na percentagem de ésteres no biocombustível, com a diminuição da quantidade de metanol no sistema reaccional, comparativamente ao ensaio II.

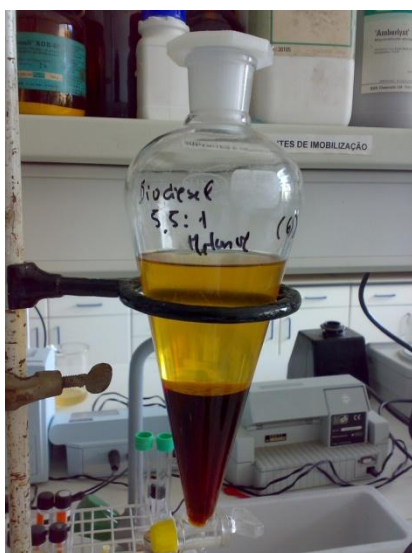


Figura 4-8- Ensaio VI (à esquerda) e VII (à direita) em processo de separação

Os dados que são apresentados no Quadro 4-9, permitem também concluir que a velocidade da reacção de formação de ésteres metílicos foi mais lenta com os catalisadores KOH e Metilato de Sódio.

Em termos globais, verificou-se um aumento da percentagem de ésteres com a maior proporção molar metanol/óleo que foi testada nestes ensaios (6:1) e com a maior percentagem de NaOH ensaiada (1,2%).

Para cada uma das condições de ensaio, determinou-se, por cromatografia gasosa capilar, o conteúdo em mono-, di- e triglicéridos nos biocombustíveis produzidos, ao fim de 1h e 4h de reacção de transesterificação (Quadro 4-10).

Quadro 4-10 - Percentagem de mono-, di- e triglicéridos presentes nos ensaios de transesterificação do segundo lote do OAU, ao fim de 1 hora e 4 horas de reacção

Condições de Ensaio		Glicéridos (% m/m)					
		1h			4h		
		Mono-	Di-	Tri-	Mono-	Di-	Tri-
I	1,2% NaOH 6:1 Metanol	0,05	0,04	0,03	n.d.	n.d.	n.d.
II	1% NaOH 6:1 Metanol	0,08	0,05	0,09	0,17	n.d.	n.d.

Quadro 4-10– (Continuação)

Condições de Ensaio		Glicéridos (% m/m)					
		1h			4h		
		Mono-	Di-	Tri-	Mono-	Di-	Tri-
III	0,8 % NaOH 6:1 Metanol	0,34	0,30	0,42	0,29	n.d.	n.d.
IV	1% KOH 6:1 Metanol	0,85	5,51	14,49	0,33	0,14	0,11
V	1% Metilato Sódio 6:1 Metanol	0,41	0,38	0,51	0,31	n.d.	n.d.
VI	1% NAOH 5,5:1 Metanol	-	-	-	0,29	n.d.	n.d.
VII	1% NAOH 5:1 Metanol	-	-	-	0,33	n.d.	n.d.

n.d. – não detectado

Dado que a percentagem de glicéridos revela se a reacção de transterificação foi ou não completa, pode-se afirmar, pela análise dos dados do Quadro 4-10, que a reacção efectuada no primeiro ensaio foi a mais completa, não havendo mono-, di- ou triglicéridos por reagir no biodiesel obtido ao fim de 4h de reacção.

Nos restantes ensaios, as percentagens de glicéridos presentes foram relativamente baixas e, nalguns ensaios, apenas estavam presentes alguns monoglicéridos.

De modo semelhante ao que se registou na análise das percentagens de ésteres, os resultados obtidos de glicéridos nos biocombustíveis indicam que os ensaios que tiveram as velocidades de reacção maiores foram aqueles em que se utilizou como catalisador o NaOH.

A reacção de transesterificação em que se usou como catalisador o hidróxido de potássio (KOH) foi a reacção mais lenta, apresentando uma elevada percentagem de glicéridos por reagir ao fim de 1 h de reacção, comparativamente com os casos em que se utilizou NaOH ou metilato de sódio.

Para a obtenção de um biodiesel com elevado rendimento ter-se-á de conjugar uma elevada percentagem de ésteres com um elevado rendimento de reacção.

Na Figura 4-9 são apresentados os valores para o rendimento mássico, em biodiesel, dos ensaios prévios de transesterificação.

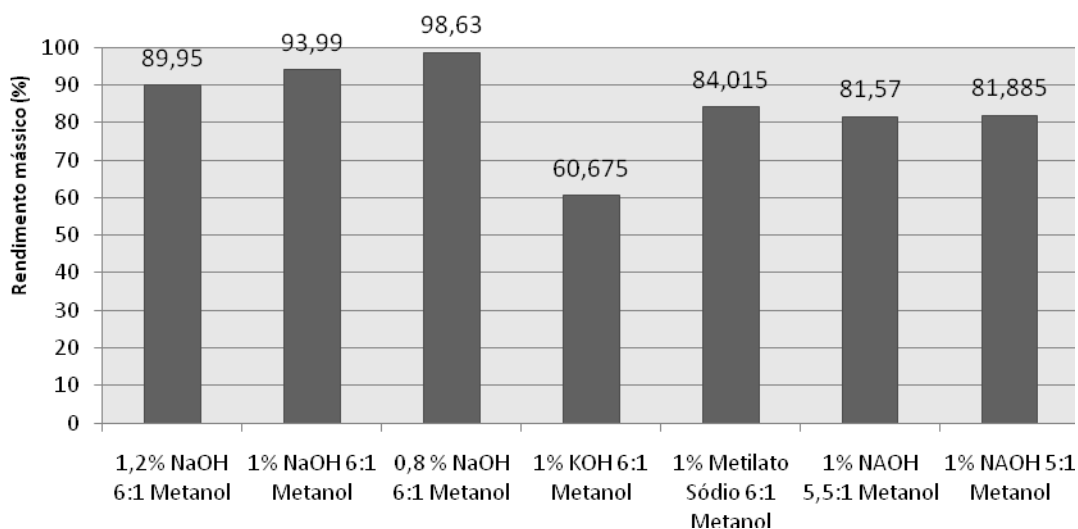


Figura 4-9 – Rendimento mássico, em biodiesel, dos ensaios prévios de transesterificação (%)

Como se pode observar, o processo de produção mais rentável, em termos de massa de biocombustível, foi o realizado nas seguintes condições reacionais: 0,8% NaOH e 6:1 metanol:óleo (ensaio III). Contudo, não foram estas as condições em que se obteve a percentagem de ésteres mais elevada, sendo essa de 95,2% para o ensaio I (1,2%NaOH e metanol/óleo 6:1).

O ensaio que se considerou apresentar os melhores resultados, conjugando a percentagem de ésteres e o rendimento mássico, foi o ensaio II (1% NaOH e 6:1 metanol/óleo). Este ensaio foi repetido, tendo-se alterado a temperatura para 55°C, no sentido de se perceber se seria vantajoso ou não aumentar a temperatura de processo de produção, o que teria necessariamente mais custos. Foi também repetido o ensaio IV (1% KOH e Metanol/óleo 6:1) sob a temperatura de 55°C, no sentido de averiguar se o baixo rendimento teria sido devido a uma baixa temperatura de ensaio (45°C).

No Quadro 4-11 são apresentados os resultados obtidos nestes ensaios em termos de percentagem de ésteres e de glicéridos.

Quadro 4-11 – Rendimento em ésteres e teor de glicéridos no biodiesel, dos ensaios de transesterificação II e IV realizados a 55° C

Condições de ensaio	Ésteres (% (m/m))		Glicéridos (% (m/m))		
	1h	4h – Após Purificação	Mono-	Di-	Tri-
II – 1% NaOH 6:1 Metanol a 55°C	90,8	91,9	0,29	n.d.	n.d.
IV- 1% KOH 6:1 Metanol a 55°C	90,6	91,3	0,33	n.d.	n.d.

n.d. – não detectado

Verifica-se que os resultados obtidos a 55°C não são significativamente diferentes dos anteriormente observados a 45°C.

Para a temperatura de 45°C, observou-se um aumento da percentagem de ésteres no biocombustível com o aumento de quantidade de catalisador. No entanto, o aumento da temperatura, de 45°C para 55°C, para a mesma quantidade de NaOH, não conduziu a uma alteração significativa na conversão de glicéridos em ésteres metílicos.

No Quadro 4-12 apresentam-se os valores de rendimento mássico para os ensaios II e IV a 55°C.

Quadro 4-12 - Rendimento mássico do biodiesel dos ensaios de transesterificação II e IV realizados a 55°C

Biodiesel	Rendimento mássico (%)
II- 1% NaOH 6:1 Metanol a 55°C	83,4
IV- 1% KOH 6:1 Metanol a 55°C	83,6

Na repetição do ensaio II (1% NaOH 6:1 Metanol/óleo) verificou-se um decréscimo de rendimento e na repetição do ensaio IV (1% KOH 6:1 Metanol) observou-se um aumento do rendimento, com o aumento da temperatura de reacção. No entanto, ambos os valores do rendimento em biodiesel foram inferiores a 84%.

4.3.2 Resultados obtidos no ensaio de transesterificação alcalina do OAU num reactor de produção de biodiesel

Ao analisar os resultados obtidos nos ensaios prévios, definiu-se que as melhores condições reaccionais de transesterificação correspondiam à utilização do NaOH como catalisador, na percentagem de 1% relativamente à quantidade de óleo, à temperatura de 45°C, e metanol na proporção molar metanol:óleo de 6:1. Estas foram as condições de ensaio onde se obteve a melhor percentagem de ésteres combinado com o melhor rendimento mássico.

Foi realizado um ensaio de transesterificação alcalina do OAU obtido na segunda campanha, em reactor, sob estas condições reaccionais. Foram determinadas as percentagens de ésteres, de glicéridos e o rendimento mássico do biodiesel obtido. Posteriormente, foi efectuada a caracterização química do mesmo. Nos quadros seguintes apresentam-se os resultados obtidos nestes ensaios (Quadro 4-13 e Quadro 4-14).

Após a reacção de transesterificação, a separação de fases foi relativamente rápida. Em termos de aspecto e características físicas visíveis, o biodiesel obtido apresentou uma coloração amarela intensa, ligeiramente opaca, antes de ser purificado, mas com um aspecto translúcido, após ter sido submetido ao processo de purificação. O glicerol obtido, como subproduto, apresentava uma coloração castanha/alaranjada, intensa e escura, e um odor pronunciado, com um travo a ranço.

Quadro 4-13 - Percentagem de ésteres metílicos obtidos no ensaio de transesterificação em reactor, do OAU obtido na segunda campanha

Condições reaccionais	Ésteres (% (m/m))
	Após purificação
1% NaOH Metanol/óleo 6:1 T: 45 °C Tempo de reacção: 4h Agitação:400 rpm	95,5

A percentagem de ésteres obtida no biodiesel produzido em reactor foi de 95,5%, tendo sido ligeiramente superior relativamente aos ensaios prévios (94,8%).

No entanto, este valor foi inferior a 96,5%, que corresponde ao teor limite mínimo da norma EN14214. Tal como referido anteriormente, para óleos alimentares usados não é de todo invulgar obter-se uma percentagem de ésteres inferior a este limite, dada a elevada probabilidade de existirem outras substâncias presentes que não são passíveis de ser transesterificadas (Zhang *et al*, 2002).

Num cenário em que o objectivo de uso deste biodiesel será para utilização exclusiva dentro do *campus* da FCT-UNL, nos geradores e nos automóveis, poderá considerar-se o seu uso no formato B100 ou em mistura com diesel, considerando somente este valor.

Quadro 4-14 - Percentagem de glicéridos obtidos no ensaio de transesterificação em reactor, do OAU obtido na segunda campanha

Condições reaccionais	Glicéridos (% (m/m))		
	Após purificação		
	Monoglicéridos	Diglicéridos	Triglicéridos
1% NaOH Metanol/óleo 6:1 T: 45°C; Tempo de reacção:4h; Agitação:400 rpm	0,36	n.d.	n.d.

n.d. - não detectado

No que diz respeito ao teor em glicéridos, pode-se concluir que a reacção foi praticamente completa, dado que os teores de diglicéridos e de triglicéridos foram nulos, havendo unicamente um valor muito baixo de monoglicéridos que não sofreram transesterificação.

Segundo a norma europeia EN14214, este seria um biodiesel de qualidade, no que se refere ao teor em monoglicéridos, diglicéridos e triglicéridos, dado que, segundo aquela norma, estes valores devem ser inferiores a 0,80 % (m/m), 0,20 % (m/m), 0,20 % (m/m), respectivamente.

No Quadro 4-15 apresenta-se o rendimento mássico obtido no biodiesel produzido em reactor, tal como referido anteriormente.

Quadro 4-15 - Rendimento mássico de biodiesel obtido no ensaio de transesterificação em reactor, do OAU obtido na segunda campanha

Condições reaccionais	Rendimento mássico (%)
1% NaOH Metanol/óleo 6:1 T: 45°C; Tempo de reacção:4h; Agitação:400 rpm	84,4

Comparando o valor apresentado no Quadro 4-15 com o rendimento obtido nos ensaios prévios, para as mesmas condições de reacção, o rendimento agora obtido no reactor de transesterificação foi inferior em cerca de 10%. No entanto, dado que o processo de separação das fases foi realizado de forma a retirar a maior quantidade possível de impurezas, de forma a não contaminar o biodiesel, pode ter ocorrido algum desperdício de biodiesel neste processo. De qualquer forma, a percentagem de rendimento mássico de 84% em biodiesel pode ser considerado um valor bastante aceitável, dado que se usou óleo alimentar usado como matéria-prima, o qual constitui uma matéria-prima muito contaminada, quando comparada com os óleos vegetais não processados no sector alimentar.

4.4 Caracterização do biodiesel produzido por transesterificação alcalina em reactor

O biodiesel produzido em reactor, após purificação, foi caracterizado através da determinação de alguns parâmetros, que se encontram contemplados na norma EN 14214, com o objectivo de se avaliar a qualidade do mesmo. No Quadro 4-16 são apresentados os resultados da caracterização química do biodiesel produzido em reactor.

Quadro 4-16 – Caracterização química do biodiesel produzido em reactor

Parâmetros	Unidade	Resultado	Valor limite (EN14214)
Teorde de água	mg/ kg	368	< 500
Índice de Acidez	mg KOH/g	0,218	< 0,50
Ponto inflamação	°C	< 70 °C	> 101
Índice de Iodo	g I ₂ /100 g	108	< 120
Estabilidade à Oxidação	h	4,68	> 6
Contaminação total	mg/kg	4	< 24
Fósforo	mg/kg	3,1	< 4,0
Metanol	%	0,22	< 0,20

Como se pode constatar da análise do Quadro 4-16, o biodiesel obtido difere do óleo que lhe deu origem (Quadro 4-7), ao nível do índice de acidez e da estabilidade à oxidação. Registou-se uma redução acentuada do índice de acidez e um aumento da estabilidade à oxidação do biodiesel produzido comparativamente ao OAU que foi utilizado como matéria-prima. Isto indica uma melhoria do produto final em relação à matéria-prima, como resultado quer do processo reaccional, quer do processo de purificação. Foi possível obter um biodiesel dentro dos requisitos da norma europeia no que respeita ao índice de acidez, ao teor de água, ao índice de iodo, à contaminação total e ao teor de fósforo.

Deve ser mencionado que relativamente ao teor de água, nas primeiras medições efectuadas, obtiveram-se valores superiores a 1400 ppm. Posteriormente, repetiu-se o processo de secagem em rotavapor, tendo-se obtido um valor inferior a 500 ppm. Verificou-se assim, que o processo de remoção de água efectuado inicialmente não tinha sido suficiente para retirar a quantidade de água necessária para permitir atingir o valor mínimo indicado na norma EN14214, sendo necessário mais tempo de secagem, mantendo as mesmas condições de temperatura e pressão. Após este segundo processo de secagem não foi efectuada uma segunda avaliação quantitativa do teor em ésteres metílicos e ponto de inflamação. No entanto, é provável que se obtivesse uma percentagem superior a 95,5%, conseguindo-se talvez um valor de ésteres metílicos dentro da especificação da norma europeia para este parâmetro, ou pelo menos mais próximo do limite exigido.

A estabilidade à oxidação do biodiesel não cumpriu o mínimo exigido pela norma EN14214, o que não é de estranhar tratando-se de um OAU que já sofreu degradação térmica na utilização a que já foi sujeito.

Um teor de fósforo no biodiesel superior ao referido na norma europeia pode criar depósitos nos pistões, válvulas e injectores, afectando a *performance*, a durabilidade e a fiabilidade do motor. Através da quantidade de fósforo, presente no biodiesel, pode-se inferir se o processo de refinação do óleo precisa de ser melhorado de modo a que o teor de fósforo presente se encontra dentro das especificações exigidas. No presente caso, o biodiesel produzido obedece às especificações no que respeita a este parâmetro.

O baixo valor obtido para o ponto de inflamação é geralmente indicativo de presença de metanol no biodiesel. Embora pelos valores apresentados no Quadro 4-16, o teor de metanol se encontre apenas ligeiramente acima do permitido, é de referir que a determinação do ponto

de inflamação foi realizada antes da segunda secagem ou seja, numa situação em que a quantidade de metanol era mais significativa.

O valor de contaminação total obtido para o biodiesel produzido demonstra que o processo de purificação do biodiesel foi eficientemente realizado.

Da análise global do processo experimental, constata-se que foi possível obter um biodiesel, a partir dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL, em que a maioria dos parâmetros analisados cumpre a norma europeia EN14214. No entanto é necessário, para obter um nível de qualidade superior, afinar alguns pontos, tais como os processos de pré-tratamento do óleo e de purificação do biodiesel relativamente à eliminação de metanol. O controlo de qualidade do biodiesel produzido é fundamental e incontornável, já que o não cumprimento dos parâmetros da norma EN14214 pode trazer problemas não só ao motor como também a qualquer outro componente do sistema do combustível.

5. Dimensionamento da unidade piloto de produção de biodiesel

A análise efectuada neste capítulo tem por objectivo apresentar as principais características técnicas da unidade piloto de produção de biodiesel, proposta para o *campus* da FCT-UNL.

Esta unidade piloto poderá representar uma opção ecológica para o *campus*, dada a reutilização dos OAU, e poderá ser igualmente utilizada como uma unidade experimental, permitindo aos alunos fazer investigação na área da produção de biocombustíveis.

Para o desenvolvimento deste trabalho foi feita uma visita à empresa Biosarg, uma unidade de produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados, actualmente em funcionamento no Seixal. A Biosarg é um projecto desenvolvido em parceria com a Câmara Municipal do Seixal para a recolha dos OAU e sua transformação em biodiesel (Figura 5-1).



Figura 5-1 – Sistema de produção de biodiesel a partir de óleos usados, da empresa Biosarg

O processo de transformação dos OAU utilizado pela Biosarg é a transesterificação básica, utilizando como álcool o metanol e como catalisador o hidróxido de sódio. No entanto, antes do seu processamento, os OAU são inicialmente sujeitos a um processo de pré-tratamento, que inclui uma decantação seguida de filtração. A unidade de produção apresenta a possibilidade de se efectuar a purga em todas as fases do processo, factor considerado de grande importância numa unidade experimental e de investigação, que se pretende para o

campus, visto que assim se podem controlar todas as fases do processo. Este sistema permite também otimizar a qualidade do biodiesel produzido.

Após análise das várias hipóteses existentes no mercado relativamente a equipamentos para produção de biodiesel, e tendo em conta o objectivo global da unidade piloto a instalar no *campus* da FCT-UNL, foi definida a melhor opção para este projecto, com a ajuda da empresa responsável pela instalação da unidade, a BB-Diesel.

Para dimensionar a unidade piloto, foi feito um balanço de massas partindo do pressuposto que se usariam as mesmas condições utilizadas no ensaio em reactor realizado no LNEG (4.3.2), que correspondiam à utilização do NaOH como catalisador, na percentagem de 1% (relativamente à quantidade de óleo), a uma temperatura de 45°C, e uma razão molar metanol/óleo de 6:1. Tendo em conta as condições acima referidas, obteve-se uma eficiência de 84% (Quadro 4-15). No Quadro 5-1 apresentam-se os valores das entradas e saídas de matéria-prima e de biodiesel da unidade piloto.

Quadro 5-1 - Balanço anual de OAU e biodiesel na unidade piloto, considerando um rendimento mássico de 84%

Entrada (OAU)	Saída (Biodiesel)
2000 L/ano	1776 L/ano

Apesar de, em média, serem produzidos cerca de 189 L de OAU por mês no *campus*, com uma produção anual estimada de 2278 L/ano (Quadro 4-6), foi considerado para este estudo uma produção de 2000 L/ano, efectuando-se uma redução de 278 L/ano, para fins de cálculos económicos. Esta redução é considerada como sendo uma *taxa de pessimismo*, de modo a compensar meses em que as produções de OAU sejam inferiores às previstas, como poderá acontecer com os meses correspondentes ao período de férias dos alunos (15 dias de Dezembro, Janeiro, Fevereiro, Julho, Agosto e 15 dias de Setembro).

Tendo em conta a estimativa de produção de biodiesel no *campus*, o sistema escolhido foi o BB200-CSRNA, com uma capacidade de produção de 200 L de biodiesel, sendo um equipamento integrado ou seja, permite fazer a preparação do metóxido, a admissão do óleo, o aquecimento do óleo, a reacção de transesterificação, a separação da glicerina e a purificação do biodiesel. É um equipamento com automação ao nível da segurança, desenhado para

pequenas unidades, e que permite a manipulação das várias fases. Esta característica levou a que se considerasse este equipamento como o mais indicado para uma unidade de investigação, em detrimento de equipamentos que integravam todas as fases.

Nas secções seguintes (5.1 e 5.2) apresenta-se o *lay-out* da unidade piloto, faz-se uma descrição do processo e faz-se a identificação dos equipamentos necessários, para posterior levantamento dos aspectos económicos (secção 6).

5.1 *Lay-out* da unidade piloto de transesterificação alcalina dos OAU proposta para o *campus* da FCT-UNL

Tendo por base a caracterização do processo produtivo, que inclui a composição dos óleos, as tecnologias de produção existentes e as propriedades e especificações do biodiesel, foi escolhida a tecnologia a implementar na unidade de produção de biodiesel, como anteriormente explicado.

Este processo consiste numa produção por lotes ou seja, há um fluxo de entrada de matéria-prima que abastece o(s) processador(es), sendo iniciado o processo de transesterificação quando se atinge o volume correcto. Quando o processo se encontra finalizado, o produto sai do processador, sendo iniciado um novo processo. O diagrama de produção da unidade piloto apresenta-se na Figura 5-2.

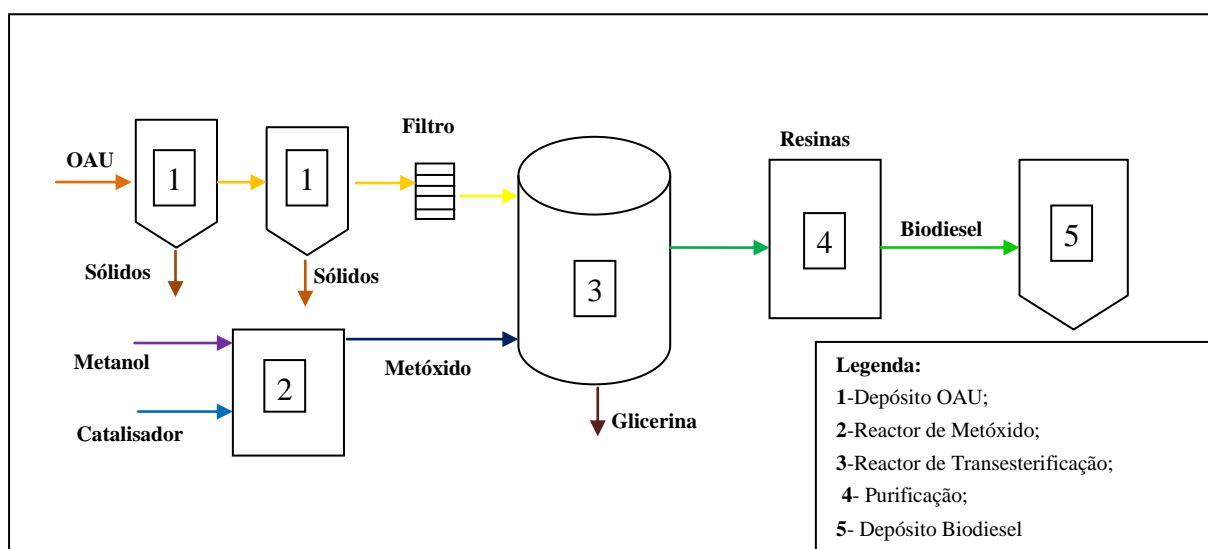


Figura 5-2- Diagrama de produção da unidade piloto

O OAU, após recolha, é colocado no primeiro depósito de fundo cónico da unidade onde, por decantação, é feita a separação da água e dos resíduos grosseiros, durante 24 horas. Após este período o depósito deverá ser purgado, devendo apurga ser feita pela válvula de fundo, até o óleo aparecer sem água e sem partículas grosseiras. Seguidamente é feita transferência do OAU para o segundo depósito de fundo cónico, efectuando-se o mesmo procedimento.

Após este pré-tratamento, o OAU é filtrado por uma malha de 60 a 100 microns, seguindo para o interior do reactor de transesterificação, por bombagem automática. Este filtro está já integrado no sistema escolhido, estando localizado no ducto de admissão do reactor.

Os resíduos gerados nesta fase do processo são os sedimentos que ficam nos depósitos de recolha de OAU, os resíduos purgados no primeiro e segundo depósitos cónicos da unidade e as partículas removidas por filtração. Estes resíduos devem ser armazenados e encaminhados para aterro sanitário, ou utilizados em compostagem, sendo dessa forma valorizados

A preparação do metóxido é efectuada no reactor de metóxido, devendo a adição do NaOH ser efectuada antes da entrada de metanol e de uma só vez, com a maior brevidade possível, a fim de evitar a libertação de gases e a absorção de humidade por parte do hidróxido de sódio. Durante o processo de preparação do metóxido devem ser utilizadas máscaras e luvas.

Para a preparação do metóxido, determina-se a quantidade, em gramas, de NaOH (ou outro catalisador) a adicionar por litro de óleo a processar e a quantidade de metanol, através do método já descrito anteriormente na secção 3.3.

Após o aquecimento do óleo a 45°C, já no reactor, faz-se entrar no reactor de transesterificação o metóxido previamente preparado, dando-se início à reacção de transesterificação, após definição da temperatura e agitação a usar no reactor.

No final da reacção, o reactor entra em modo de pausa até terminar o tempo de decantação, geralmente cerca de 5 horas, após o qual será emitido um sinal sonoro e uma mensagem para escoar a glicerina. A glicerina é retirada através do sistema de purga e após este passo faz-se seguir o biodiesel para a coluna de resinas de permuta iónica, onde circulará a um fluxo constante de 120 Litros por hora, até se esgotar o biodiesel dentro do reactor de transesterificação. No final desta operação terão sido retirados os contaminantes, por adsorção, e o biodiesel está pronto a ser utilizado, ou armazenado.

Apesar de no trabalho realizado à escala laboratorial se ter efectuado a purificação do biodiesel por lavagem deste com água, seguida de secagem, no processo a implementar à escala piloto optou-se pela purificação através de resinas, atendendo aos custos mais reduzidos e à maior eficiência do processo.

Os resíduos gerados na fase de produção correspondem à fase da glicerina, que apresenta impurezas tais como catalisador, álcool e ácidos gordos livres. Para que possa ter algum valor comercial e possa ser valorizada, evitando-se o seu encaminhamento para aterro sanitário, é importante proceder a alguma purificação da glicerina, nomeadamente uma neutralização.

5.2 Identificação e caracterização dos equipamentos a serem instalados na unidade piloto

Nesta secção faz-se a identificação de todos os equipamentos necessários ao funcionamento da unidade piloto de produção de biodiesel, de forma a fazer uma estimativa de custos inerentes à instalação da mesma, embora existam alguns componentes básicos e indispensáveis ao seu funcionamento, dos quais não será feito um levantamento exaustivo. Esses componentes são depósitos de recolha de resíduos do processo, ductos, bombas de transfega, materiais consumíveis da própria unidade, mobiliário, entre outros.

Como referido anteriormente, a opção escolhida para este projecto, tendo em conta os objectivos da unidade, foi um equipamento integrado, BB200-CSRNA. Este sistema é fornecido pela BB-Diesel e inclui a instalação da unidade, a formação, a manutenção e a garantia da mesma.

O sistema de produção de biodiesel BB200-CSRNA consiste basicamente numa unidade de produção de biodiesel, que se liga aos depósitos dos reagentes e ao depósito de armazenamento de biodiesel. Esta unidade completa faz, como já foi referido anteriormente, o processamento integrado de um total de 200 Litros de biodiesel pronto a ser utilizado. Possui um aquecimento eléctrico, com um consumo de cerca de 4 KWh e um sistema de mistura.

Dado que o metóxido é um reagente perigoso, o sistema BB200-CSRNA possui um reactor de metóxido que funciona de forma hermética, onde foram considerados as normas de segurança associados a este tipo de produto. A preparação do metóxido é efectuada em sistema semi-automático, embora completamente estanque, a fim de se evitar fugas de metanol e garantir

total segurança de operação. Este sistema semi-automático implica que o operador da unidade coloque os reagentes no reactor de metóxido e defina as quantidades necessárias para o processo.

Esta unidade de produção de biodiesel apresenta também outras características de funcionamento:

- Certificação CE de todos os equipamentos;
- Sistemas de segurança electrónicos e mecânicos de prevenção de falhas de pressão, enchimento e aquecimento;
- Constituintes normalizados para fácil substituição em caso de avaria;
- Sistema sincronizado por PLC central (dispositivo programável, que controla a unidade);
- Informações ‘*step by step*’ fornecidas pelo PLC;

Esta unidade permite também a utilização de outros catalisadores e alterações de concentrações destes, permitindo assim a realização de ensaios essenciais para trabalhos de investigação. O sistema de mistura de metóxido e válvulas de controlo remoto de entrada de metóxido são de acção pneumática, a fim de eliminar qualquer risco de explosão.

A coluna de resinas é constituída por 40 kg de resina Amberlite BD10Dry que permite purificar cerca de 36 000 Litros de biodiesel.

Os equipamentos identificados como necessários para a operação da unidade são descritos no Quadro 5-2.

Quadro 5-2 - Equipamentos a serem instalados na unidade piloto de produção de biodiesel proposta para o campus da FCT-UNL

Equipamento	Quantidade
Depósitos para matéria-prima de 500 L	2
Unidade de produção de Biodiesel BB200-CSRNA: Reactor de 300 Litros, em aço inox Reactor de metóxido de 40 Litros, AISI 316 Coluna de lavagem de biodiesel por resinas 120L/hora Bomba do reactor de 0,75 KW/160 litros por minuto Bomba pneumática de mistura de metóxido de 15L/min; 9m ³ ar/hora Unidades de aquecimento de 4KW	1

Quadro 5-2- (Continuação)

Equipamento	Quantidade
PLC de controlo automático de sistema	
Sondas de controlo de temperatura	
Sondas de controlo de nível	
Válvula de segurança de entrada de metóxido	
Sistema de admissão de óleo automático	
Depósitos para produto finalizado 500 L	2
Bombas de transfega	2
Depósitos (30L) para recolha dos OAU nos restaurantes	10

Relativamente aos depósitos, considerou-se necessária a existência de dois depósitos para a matéria-prima, permitindo assim maior flexibilidade nos prazos de produção do biodiesel, não se correndo o risco de não existir a capacidade necessária para o armazenamento dos OAU. Estes depósitos funcionarão também como um passo de pré-tratamento, dado que se pode transferir os OAU para um deles, esperar que decante alguns dias e, utilizando uma bomba de transfega, transferir para o outro, sendo esse depósito que irá alimentar o reactor, como já foi descrito na secção anterior (5.1).

Considerou-se igualmente necessária a existência de dois depósitos para o produto final, de modo a permitir o armazenamento de, pelo menos, o volume correspondente a 2 meses de produção.

6. Aspectos económicos da unidade piloto de produção de biodiesel

Após o levantamento das necessidades de equipamentos para implementar na unidade de produção de biodiesel, são apresentados, neste capítulo, os aspectos económicos da mesma, de forma a se avaliar a rentabilidade do investimento.

Como se prevê neste estudo, grande parte do consumo de diesel no *campus* da FCT-UNL poderá ser substituído pelo consumo de biodiesel obtido na unidade piloto, a partir dos OAU. O estudo económico será realizado com base na redução de custos mensais de aquisição de diesel e custos inerentes à produção do biodiesel, o que permitirá avaliar o tempo de retorno do investimento na unidade piloto. Os cálculos terão também em conta, como proveitos, o potencial de investigação da unidade e os benefícios da mesma para o desenvolvimento futuro da FCT.

6.1 Custos da produção de biodiesel

Os valores tomados em conta para estimar o custo por litro do biodiesel são cautelosos, assumindo preços elevados de reagentes. Os parâmetros considerados e respectivos valores de consumo e custo são apresentados no Quadro 6-1.

Quadro 6-1 – Custo médio de reagentes, por litro de biodiesel produzido na unidade piloto

Reagentes	Consumo médio por litro de OAU (kg/L)	Consumo médio por litro de biodiesel (kg/L)	Custo (€/kg)	Custo médio €/L Biodiesel
NaOH (99,8%)	0,009	0,011	0,2	0,0022
Metanol (99%)	0,20	0,24	0,45	0,108
Resinas iónicas	-	0,001	16,25	0,0163

* Valores fornecidos pela empresa BB-Diesel (www.bb-diesel.com)

Para o cálculo dos consumos dos reagentes foram consideradas as condições utilizadas no procedimento experimental realizado em reactor (1% NaOH, relativamente à massa de OAU, e uma razão molar metanol/óleo de 6:1). Considerou-se, para os cálculos, a densidade média do lote de OAU da primeira campanha, que foi o utilizado no ensaio em reactor (Quadro 4-4),

com um valor de 0,9408 kg/L. Para o cálculo do consumo médio de metanol por litro de biodiesel, considerou-se a massa molar do OAU, com um valor de 895,43 g/mol (Quadro 4-7), e massa molar do metanol de 32,04 g/mol.

Para o cálculo do consumo médio de resinas iónicas, por litro de biodiesel, foi tido em conta que uma coluna de resinas iónicas de 40 kg permite lavar cerca de 36 000 litros de biodiesel (informação fornecida pela empresa BB-Diesel).

Relativamente aos consumos energéticos, o consumo do equipamento é muito reduzido. Segundo informação presente em especificação técnica do equipamento, a produção de um lote de 200 L de biodiesel tem um consumo eléctrico total de 7430 Wh valor que, atendendo ao preço actual de energia eléctrica (0,13 €/KWh), é muito reduzido. No quadro seguinte apresentam-se os custos do consumo de energia eléctrica associados à unidade de produção (Quadro6-2).

Quadro 6-2 – Custos do consumo de energia eléctrica da unidade de produção de biodiesel

Energia eléctrica (BB200-CSRNA)	Valores por 200 L de biodiesel produzido
Admissão de óleo	75 Wh
Aquecimento do óleo	4650 Wh
Reacção de transesterificação	1100 Wh
Sistema de comando e electroválvulas	105 Wh
Lavagem do biodiesel (Resinas)	1500 Wh
Consumo eléctrico total	7430 Wh
Custo energético total	0,97 €
Custo energético por litro de biodiesel produzido	0,005 €

Com base nos valores do Quadro 6-1 e do Quadro 6-2 foi possível fazer-se uma estimativa do custo de produção de biodiesel a partir dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL (Quadro 6-3). Considerou-se que a matéria-prima será obtida sem qualquer custo, o que torna

realmente o processo com um custo muito reduzido. Poder-se-ia ter considerado algum custo para a recolha dos OAU, mas dado que as distâncias entre os estabelecimentos e a unidade piloto é pequena e a recolha será efectuada em veículos do próprio *campus* da FCT, que irão consumir o biodiesel produzido na unidade, optou-se por desprezar esse valor.

Quadro 6-3 – Custo de produção de biodiesel produzido a partir do OAU produzido no *campus* da FCT-UNL

	Custo (€/L)
Biodiesel	0,1265

Obteve-se assim um custo de produção de biodiesel a partir de OAU de 0,1265 €/L, valor bastante reduzido quando comparado com o preço actual do diesel (1,189 €/litro, preço do gasóleo da BP a 1 de Novembro de 2010, valor mais baixo entre as três maiores gasolinhas em Portugal).

6.2 Custos de implementação, funcionamento e manutenção da unidade piloto de produção de biodiesel

Os custos considerados na implementação, funcionamento e manutenção são fundamentalmente custos relacionados com a logística inicial e mensal, necessária para a unidade piloto. Na implementação da unidade não foi considerada a construção da estrutura física/local da unidade, considerando-se que se utilizaria um dos espaços já construídos no *campus*.

Na escolha de uma possível localização da unidade teve-se de se ter em conta não só o espaço ocupado pelos depósitos, reactores e ductos, mas também o espaço para o armazenamento dos OAU recolhidos, do biodiesel produzido, dos reagentes e dos resíduos. Será também necessária uma boa acessibilidade, atendendo ao meio utilizado para o transporte dos recipientes de recolha de OAU, dos restaurantes do *campus* para a unidade piloto. A segurança da unidade terá também de ser considerada na escolha do local.

Tendo em conta estes factores, sugere-se como localização a utilização de parte de um dos Hangares existentes no *campus* (Figura 6-1).

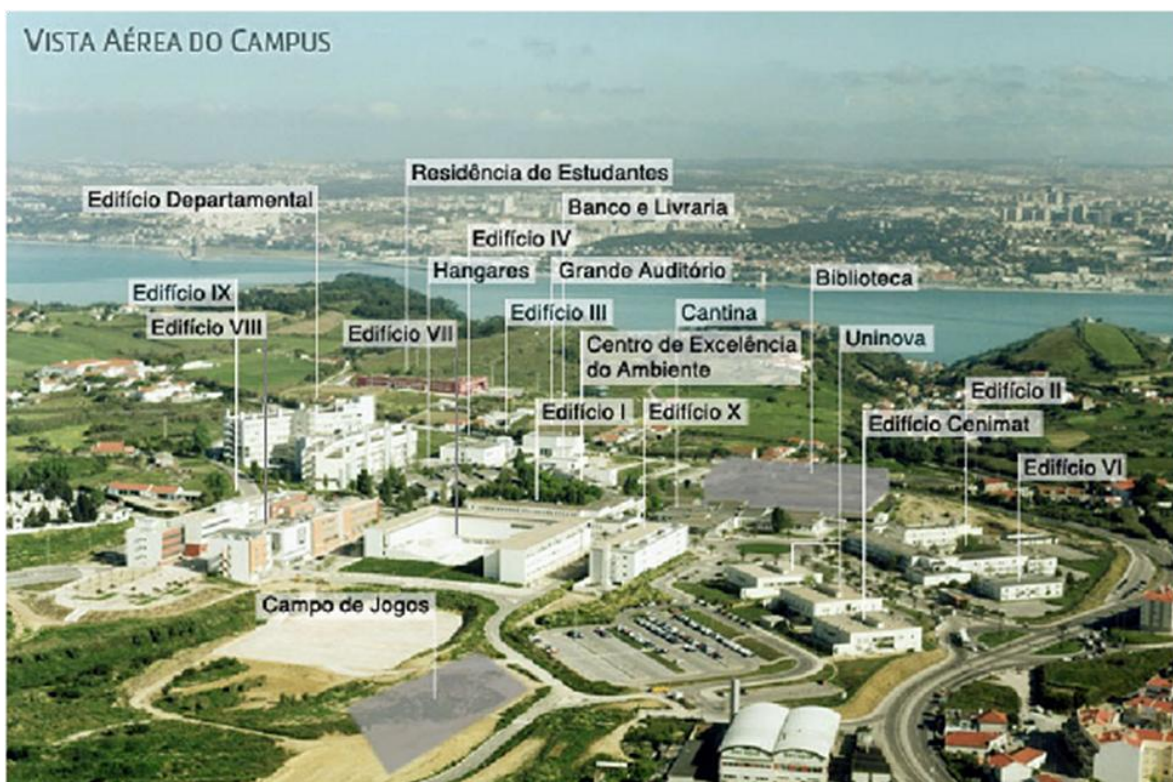


Figura 6-1 – Mapa do campus da FCT-UNL

O custo da instalação de toda a unidade é da responsabilidade da empresa, estando já incluído no custo de aquisição, tal como a formação para a utilização dos equipamentos e a garantia dos mesmos. O custo de aquisição da unidade de produção de biodiesel BB200-CSRNA é apresentado no Quadro 6-4, conjuntamente com o custo de outros equipamentos necessários à implementação da unidade piloto.

Quadro 6-4 – Custos de implementação da unidade de produção de biodiesel a partir de OAU

Equipamento	Quantidade	Custo Unitário (EUR)	Custo (EUR)
Depósitos decantação cónicos de 500L (OAU e Biodiesel)	2	660	1.320
Unidade de produção de Biodiesel BB200-CSRNA	1	13.900	13.900
Bombas de transfega	2	50	100
Recipientes para recolha de OAU (Referência I)	10	33	330
TOTAL	-	-	15.650

Relativamente aos depósitos para recolha dos OAU e para armazenamento do biodiesel, apresentam-se possíveis soluções no Quadro 6-5, com os respectivos custos.

Quadro 6-5 – Depósitos para recolha dos OAU e armazenagem do produto finalizado

Referência	Recipientes	Preço*	
I		27 L	29,75€
		34L	33,00€
		56 L	42,50€

*informação fornecida por empresa Manutan - www.manutan.pt

Para a recolha dos OAU foram seleccionados 10 recipientes com uma capacidade de 34 L. Uma vez que para as campanhas de recolha dos OAU já haviam sido adquiridos recipientes, considerou-se apenas a necessidade de aquisição de mais 10 recipientes, sendo que recipientes com capacidade de 34 L serão o ideal em termos de manuseamento dos mesmos.

Em termos do funcionamento da unidade piloto, este seria assegurado pelo responsável pela unidade, e por alunos a realizar projectos de investigação na própria unidade. Para o funcionamento da unidade piloto é necessário um sistema logístico que inclua as seguintes actividades:

- a) Distribuição e recolha dos depósitos de OAU nos restaurantes do *campus* da FCT-UNL;
- b) Gestão de stocks - Compra e armazenamento de reagentes;
- c) Armazenamento e acondicionamento de resíduos gerados (sedimentos presentes nos OAU, glicerina e resinas) e garantir o reencaminhamento correcto dos mesmos, para aterro sanitário, compostagem ou outros;
- d) Gerir as quantidades produzidas de biodiesel e a compra de diesel necessário.

Relativamente à manutenção da unidade, considera-se apenas a limpeza das instalações e a manutenção dos equipamentos, sendo o custo da manutenção assumida pela empresa BB-Diesel, durante 5 anos. Para a limpeza das instalações considerou-se um custo de 50 €/mês.

6.3 Custo do gasóleo consumido no *campus* da FCT-UNL

No que diz respeito ao consumo mensal de gasóleo no *campus* da FCT-UNL, a informação foi fornecida pela ex-Divisão de Logística e Conservação (actual Divisão de Apoio Técnico). Segundo a ex-DLC, o consumo de gasóleo nos veículos que circulam no *campus* da FCT-UNL é estimado em 60 L/mês (Quadro 6-6). No que concerne aos 9 geradores existentes no *campus* da FCT-UNL, a ex-DLC estimou que os consumos de diesel mineral nestes geradores sejam os apresentados no Quadro 6-7.

Quadro 6-6 – Consumo total mensal e anual de diesel mineral no *campus* da FCT-UNL

Equipamentos	Consumo
Veículos	60 L/mês
Geradores	84,5 L/mês
TOTAL MENSAL	144,5 L/mês
TOTAL ANUAL	1734 L/ano

Quadro 6-7 – Consumo de diesel mineral nos geradores do *campus* da FCT/UNL

	Consumo Diesel (L)
Abril 2008	32,94
Mai 2008	6,78
Junho 2008	82,42
Julho 2008	72,93
Agosto 2008	1 871,61
Setembro 2008	37,71
Outubro 2008	22,34
Novembro 2008	172,09
Dezembro 2008	<i>Não houve monitorização</i>
Janeiro 2009	75,47
Fevereiro 2009	<i>Não houve monitorização</i>
Março 2009	323,72
Média Consumo mensal	84,5

De realçar que em Dezembro de 2008 e Fevereiro de 2009 não se realizou o registo do nº de horas de funcionamento dos geradores, que permite calcular os consumos de diesel mineral, e que o elevado valor de Agosto é justificado por ser o mês em que se faz a manutenção anual

dos geradores e também dos postos de transformação (quando esta última acontece, os geradores são activados).

6.4 Avaliação dos proveitos da unidade piloto de produção de biodiesel

Para definir os proveitos desta unidade piloto e dado não ser fácil encontrar um valor efectivo para um benefício social, foi feita uma estimativa dos proveitos que a FCT-UNL poderá obter através do valor de propinas pagas por alunos que venham a realizar investigação na unidade piloto. Foi considerada a frequência de 1 aluno por semestre, ou seja, 2 alunos por ano (Quadro 6-4). O valor de propinas considerado foi o valor actual, definido para 2010/2011 na FCT-UNL, de 939,99 € (<http://www.fct.unl.pt>).

Também se considerou como proveitos a poupança na compra de diesel mineral devido à utilização do biodiesel produzido na unidade piloto. Esta poupança foi definida como a diferença do custo de aquisição de diesel mineral pela FCT-UNL e o custo de produção do biodiesel na unidade piloto. No Quadro 6-4 apresenta-se uma estimativa dos proveitos anuais obtidos através da instalação da unidade piloto de produção de biodiesel no *campus* da FCT-UNL.

Futuramente também se poderá considerar como proveito a venda da glicerina. Sendo actualmente uma hipótese pouco explorada em Portugal, existem unidades de produção que vendem glicerina para empresas em Espanha. Optou-se por não quantificar este valor, dado que não se encontrou um valor fiável.

Quadro 6-4 – Estimativa de proveitos anuais obtidos através da instalação da unidade piloto

	Proveitos
Propinas	1879,98 €/ano
Proveito por litro de biodiesel produzido (Custo do gasóleo *- Custo de biodiesel produzido)	1,063 €/L

*Considerou-se um custo de 1,189 €/Litro (preço gasóleo BP a 1 de Novembro de 2010, valor mais baixo entre as três maiores gasolinas em Portugal)

6.5 Balanço económico e tempo de retorno

Para completa análise dos aspectos económicos da implementação da unidade piloto, foram definidos pressupostos que estiveram na base do cálculo do tempo de retorno do investimento (Quadro 6-9), tendo em conta o factor de benefício social de um investimento em investigação e a tentativa de quantificação dos proveitos do mesmo. Este último aspecto é de extrema dificuldade, dada a incerteza económica associada ao aumento do conhecimento baseado em investigação.

Quadro 6-5 – Balanço de custos/proveitos da implementação da unidade piloto de produção de biodiesel, a partir de OAU, e tempo de retorno do investimento

Custos, proveitos e tempo de retorno	Custo/ Proveito
Custo de implementação da unidade piloto	15 650 €
Custo de produção do biodiesel	0,1265 €/litro
Produção anual de biodiesel	1 776 Litros/ano
Custo anual de produção de biodiesel (custo biodiesel x produção anual biodiesel)	224,66 €/ano
Consumo anual de diesel , actualmente	1 728 Litros/ano
Consumo anual de diesel, com unidade piloto de produção de biodiesel	0 Litros/ano
Proveito obtido da produção e consumo de biodiesel (custo diesel - custo biodiesel)	1,063 €/litro
Proveito obtido do consumo anual de biodiesel (proveito obtido do consumo de biodiesel x produção anual de biodiesel)	1 887,89 €/ano
Proveitos obtidos de investigação (2 alunos/ ano)	1 879,98 €/ano

Quadro 6-5- (Continuação)

Custos, proveitos e tempo de retorno	Custo/ Proveito
Proveitos totais	3 767,87 €/ano
Custo do funcionamento/manutenção (limpeza das instalações)	600 €/mês
Balanço líquido anual (Proveitos anuais – custos anuais)	2 943,21 €/ano
Tempo de retorno do investimento (Investimento/Balanço líquido anual)	5,32 anos

O tempo de retorno do investimento é aproximadamente de 5 anos e meio. Economicamente é um valor aceitável podendo-se assim considerar que se está perante um projecto viável, na medida em que se obtém anualmente um saldo positivo, sendo os proveitos superiores aos custos.

Estes cálculos foram realizados não tendo em conta a taxa de inflação, podendo esta ser variável ao longo dos anos. No entanto, dado que se inflacionou alguns custos e se reduziu a quantidade de produção de biodiesel da unidade, pode-se considerar um investimento seguro, em termos económicos.

7. Conclusão

Para uma correcta avaliação da possibilidade de implementação de uma unidade piloto de produção de biodiesel no *campus* da FCT-UNL, foi importante realizar uma quantificação dos OAU produzidos no *campus* da FCT-UNL. A quantificação foi realizada em duas campanhas, uma em época de aulas e outra durante a época de férias de alunos. Os resultados obtidos para ambas campanhas, 228,96 L e 111,50 L, época de aulas e época de férias respectivamente, foram os esperados, no sentido em que a diferença entre as quantidades das duas campanhas é bastante significativa, reflectindo a variação da ocupação do *campus* durante ambos os períodos. A partir dos valores obtidos para as duas campanhas foi feita uma estimativa anual de produção de OAU no *campus*, tendo se obtido um total de 2278 L.

A caracterização dos OAU produzidos nas duas campanhas permitiu comparar a qualidade dos OAU e perceber se a época do ano de cada recolha afectaria ou não as suas características. Da comparação efectuada não se detectou diferenças significativas nos OAU, concluindo-se assim que podemos considerar que temos uma qualidade de OAU constante ao longo do ano, permitindo assim manter as condições de produção de biodiesel, o que corresponde a uma situação ideal para o funcionamento de uma unidade de produção de biodiesel.

Dado que os OAU em ambas as campanhas não apresentaram diferenças significativas, foram feitos ensaios de produção de biodiesel, a partir dos OAU recolhidos na primeira campanha, de forma a otimizar a sua produção e encontrar as condições óptimas para estes OAU.

As produções efectadas nos ensaios prévios apresentaram rendimentos de produção de ésteres metílicos entre os 88,5% e os 95,2%, sendo o rendimento influenciado pelas características do óleo alimentar usado (nomeadamente o índice de acidez e o teor de água) e pelas condições de produção consideradas no presente trabalho (catalisador e razão molar metanol/óleo). A percentagem mais elevada foi obtida para as condições de 1,2% NaOH e razão molar 6:1 e a mais baixa para 1% metilato de sódio e razão molar 6:1 .

Em relação ao teor em ésteres, os valores obtidos são inferiores a 96,5%, o exigido pela norma EN 14214, o que para os óleos alimentares usados não é de estranhar, dada a elevada probabilidade de existirem outras substâncias presentes que não são passíveis de serem transesterificadas.

Relativamente ao rendimento mássico de biodiesel produzido, obtiveram-se valores entre os 60,68% e 98,63%, sendo o rendimento mais baixo correspondente às condições de 1% KOH e razão molar 6:1 e o rendimento mais alto para 0,8% NaOH e razão molar 6:1. Contudo não foram estas as condições em que se obteve a percentagem de ésteres metílicos mais elevada. O ensaio que se considerou ter melhores resultados, em termos de percentagem de ésteres metílicos e rendimento foi a utilização de NaOH como catalisador a 1% da massa de óleo e com metanol numa proporção molar de 6:1 relativamente à massa de óleo.

Após a produção em reactor de 2L de biodiesel nas condições optimizadas (1%NaOH e proporção metanol:óleo de 6:1), em que se obteve uma percentagem de ésteres de 95,5% e um rendimento mássico de 84,4%, foi feita uma caracterização do biodiesel de acordo com alguns parâmetros exigidos na norma EN14214 para se avaliar a qualidade do biodiesel produzido. Foi possível obter um biodiesel em que a maioria dos parâmetros analisados estavam de acordo com os limites da norma europeia. Para obter um nível de qualidade superior poderá ser necessário afinar alguns passos do processo, tais como processos mais eficientes de purificação do biodiesel e de pré-tratamento do OAU.

Dada a qualidade de biodiesel obtida considerou-se que, sendo o objectivo de uso deste biodiesel a sua utilização exclusiva dentro do *campus* da FCT-UNL, nos geradores e nos automóveis, poderá considerar-se o seu uso no formato B100 ou em mistura com diesel.

Partindo do pressuposto acima referido, das quantidades estimadas de produção de OAU e das condições optimizadas para a produção de biodiesel, dimensionou-se a unidade piloto para uma produção mensal de 200 L. O equipamento escolhido para a unidade foi um sistema integrado, BB200-CSRNA, com capacidade de produção de 200 L de biodiesel. Este sistema efectua a preparação do metóxido, a admissão do óleo, o aquecimento do óleo, a reacção de transesterificação, a separação da glicerina e a neutralização do biodiesel. Tem automação ao nível da segurança, sendo desenhado para pequenas unidades e permite a manipulação das várias fases do processo para controlo, o que o torna bastante flexível para actividades de investigação.

A avaliação económica do investimento necessário para a implementação da unidade foi considerada vantajosa, dado que o balanço anual dos custos e proveitos da unidade foi positivo, apresentando um tempo estimado de retorno do investimento de 5,3 anos.

Concluiu-se assim que a implementação da unidade piloto no *campus* da FCT-UNL tem viabilidade, trazendo vantagens ambientais, promovendo a valorização de um resíduo e potenciando a investigação na área da produção de biodiesel.

8. Referências Bibliográficas

Branco, Altherre; Nasato, Schiochet D.; Colpani, Lopes G. (2007) *Biodiesel*. Trabalho de Engenharia Bioquímica da Universidade Federal de Santa Catarina.

Directiva 2003/30/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003.

Felizardo, P. M. G.(2003) *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura*; Instituto Superior Técnico.

Finnveden, G., Johansson, J., Lind, P., Moberg, Å. (2000) *Life Cycle Assessments of Energy from Solid Waste*, Agosto. Fms-Report 2000. Stockholms Universitet: Sweden.

Gomes, R. (2006) *Manual do Biodiesel – Uma energia alternativa, uma solução energética*. Lisboa: Litexa Editora.

L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik (2006) *Technical Aspects of Biodiesel Production by Transesterification: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews.

Ma, Fangrui; Hanna, M. (1999) *Biodiesel production: a review*, Bioresource Technology, n.º??pag??;

Maskan, M. , Bagççý, H. (2003) *The recovery of used sunflower seed oil utilized in repeated deep-fat frying process*, Eur Food Resource Technology

Mendéz, M. (2006) *Feasibility study of a biodiesel production plant from oilseed*. Master thesis, University of Strathclyde.

Morrison, R.; Boyd, R.(1996) *Química Orgânica – 13ª edição*; Fundação Calouste Gulbenkian.

Oliveira, A.C., Felizardo, S.A., Oliveira, B.L., Rosa M.F. (2004) *Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel*. XII Congresso Ibérico e VII Ibero-Americano de energia solar, Vigo, Espanha, 14-18 Set., Asociación Española de Energia Solar.

Porfírio, J. A. (2007) *Apresentação: Biocombustíveis em Portugal: horizonte 2010 - A visão do MADRP*.

Semitela, S. M. L. (2007) *Gestão de Resíduos de Campus Universitários. Caso de estudo: Campus da FCT/UNL*. Dissertação de Mestrado em Engenharia do Ambiente, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

Rodrigues, S. (2006) *Óleos alimentares usados – Ponto de situação deste fluxo de resíduo a nível nacional*. Trabalho realizado no âmbito da cadeira de Gestão de Fluxos Especiais de Resíduos, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

Simas, A. S. L. (2008) *Produção de Biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática*. Dissertação de Mestrado em Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologias, Universidade Nova de Lisboa, Monte da Caparica.

Silva, S. d. (2009) *Breve enciclopédia do biodiesel*. Porto: Vida Económica.

Tomasevic, A. V., & Siler-Marinkovic, S. S. (2002) *Methanolysis of used frying oil*, Fuel Processing Technology

Zhang, Y; Dub, M.A.; Mclean, D.D.; Kates, M.(2003) *Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment*, Bioresource Technology

9. Recursos da internet consultados

BB-Diesel – Biodiesel Solutions. Acedido em: 10 de Setembro de 2010, em <http://www.bb-diesel.com/indexpor.htm#>

Biofuels Barometer July 2010- EurObserv'ER, Acedido em 1 de Novembro de 2010, em: <http://www.eurobserv-er.org/pdf/baro198.pdf>

EC - European Commission (2009). *Waste*. Acedido em: 05 de Novembro de 2010, em: <http://ec.europa.eu/environment/waste/index.htm>.

Instituto Nacional de Estatística (INE); Estatísticas Agrícolas 2006; 2007. Acedido em 04 de Março de 2010, em : <http://www.ine.pt/>

Rosa, Maria; Departamento de Energias Renováveis -INETI; *Biodiesel – Uma alternativa viável aos combustíveis tradicionais*, Workshop “Biodiesel em Oeiras”, 20/05/2005; Acedido em 2 de Agosto de 2010, em: http://www.oeinerge.pt/documentos/INETI_UATLA.pdf

Anexos

Anexo I

Quadro I.0-1- Inquérito realizado nos restaurantes do *Campus* da FCT/UNL

Bares	Consumo médio mensal de óleo (l/mês)	Empresa responsável pela recolha dos OAU	A empresa responsável pela recolha dos OAU é certificada (sim/não)	Condições de contrato (anual/mensal)	Existem mapas com as quantidades de OAU recolhidos (sim/não)*	Frequência da recolha dos recipientes	Número e capacidade dos recipientes para recolha dos OAU (nº e litros)	Período do ano em que o bar encerra
Casa do pessoal								
Bar Dona Teresa								
Bar Departamental								
Bar Girassol								
Restaurante <i>Campus.come</i>								
Bar Tico-Tico (Ed. VII)								
Bar D. Lídia								
Cantina								

Quadro I .0-2 - Código e tara dos recipientes distribuídos nos vários estabelecimentos de restauração

Estabelecimentos de Restauração	Código dos recipientes	Tara dos recipientes (kg)	Capacidade dos recipientes (L)
Bar Departamental	1	1,750	20
Bar Teresa Gato	2	2,250	50
Bar Tico-Tico	3	1,900	50
Girassol	4	0,850	30
Restaurante <i>Campus. Come</i>	7	1,400	30
Casa do pessoal	8	1,600	50
Bar Dona Lídia	9	0,850	15