



Hinc patriam sustinet

Instituto Superior de Agronomia
Universidade Técnica de Lisboa

ESTUDO DOS ASPECTOS TECNOLÓGICOS E AMBIENTAIS DA CULTURA DE RICINO PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Daniela Sequeira Machado

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em
Engenharia do Ambiente – Tecnologias Ambientais

Orientador: Professora Doutora Suzana Ferreira Dias

Co-Orientador: Professora Doutora Elizabeth Duarte

Júri:

Presidente: Doutor Bernardo Manuel Teles de Sousa Pacheco de Carvalho, Professor Associado do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Vogais: Doutora Elizabeth da Costa Neves Fernandes de Almeida Duarte, Professora Catedrática do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutora Maria Suzana Leitão Ferreira Dias Vicente, Professora Auxiliar do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa;

Doutor Jorge Manuel Barros d' Almeida Gominho, Técnico Superior do Instituto Superior de Agronomia da Universidade Técnica de Lisboa

Lisboa, 2009

AGRADECIMENTOS

Quero deixar aqui expresso o meu agradecimento a todos aqueles que colaboraram para o desenvolvimento deste trabalho.

Tenho de agradecer em primeiro lugar às minhas Orientadoras, a Professora Doutora Suzana Ferreira Dias e a Professora Doutora Elizabeth Duarte, pela partilha de todos os conhecimentos, pelo seu grande apoio, incentivo, dedicação, disponibilidade e amizade com que sempre me trataram. É graças a elas que posso dizer que terminei a Tese, pois nunca me deixaram desistir e sempre me transmitiram coragem.

À Eng. ^a Carla Tecelão, que apesar de estar a desenvolver a sua Tese de Doutoramento, arranjou um espaço na agenda para analisar as minhas amostras, e abdicou da sua família e de adiantar o seu trabalho. A ela um grande bem - haja, pois sem a sua ajuda não seria possível realizar este trabalho.

Ao Eng. Lourenço d'Orey pela paciência e pela partilha de todos os conhecimentos necessários, para o arranque da parte laboratorial. Demonstrou ser um grande amigo também. Ao Dr. Jorge Gominho por todos os conhecimentos transmitidos e pela colaboração no ensaio piloto.

Os meus agradecimentos à Rosário, à Marília, à D. Graziela, à Maria Júlia e ao Sr. José Pedro do DAIAT, pela simpatia e pronta disponibilidade em auxiliar.

Aos responsáveis pelo IICT e a todos os seus colaboradores, pela disponibilização de equipamento laboratorial indispensável à realização deste trabalho.

Quero agradecer aos colegas e amigos que fiz durante o meu percurso, em especial à Raquel Oliveira, à Cláudia Duarte e à Sandra Domingos, o vosso apoio foi fundamental.

À minha avó pela compreensão da minha ausência, por me ter incentivado e pelos sacrifícios demonstrados ao longo de toda a minha vida. És a minha mãe e não sei como viverei quando me faltares.

Ao Bruno por todo o amor, paciência, carinho e incentivo que tem demonstrado nos momentos bons e maus. Sempre acreditaste em mim!

DEDICATÓRIAS

Quero dedicar este trabalho ao meu pai e ao meu avô que já partiram e deixaram grande saudade.

E à minha avó e ao Bruno que estão sempre do meu lado.

“Pouco conhecimento faz que as criaturas se sintam orgulhosas.
Muito conhecimento, que se sintam humildes.

É assim que as espigas sem grãos erguem desdenhosamente a cabeça para o céu, enquanto
que as cheias as baixam para a Terra, sua mãe.”

Leonardo Da Vinci

RESUMO

Este trabalho visa a produção, à escala laboratorial, de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos, EMAG) a partir de óleo de rícino (*Ricinus communis L.*). A planta do rícino pertence à família *Euphorbiaceae*.

Foi realizada a transesterificação alcalina do óleo em questão usando metanol, na presença do catalisador (metóxido de sódio), durante 60 minutos, com vista à obtenção de ésteres metílicos de ácidos gordos (EMAG). A modelação da reacção de transesterificação e optimização das condições foram realizadas de acordo com a Metodologia das Superfícies de Resposta.

Factores como a temperatura, a quantidade de catalisador e a razão molar metanol/óleo influenciam a reacção de transesterificação. Estes efeitos foram avaliados de acordo com uma matriz central compósita rotativa. Assim sendo, a temperatura variou entre 26,4 °C e 93,6 °C, a quantidade de catalisador variou entre 0,12 % e 2,48 % (m/m), e a razão molar metanol/óleo entre 0,95:1 e 11,05:1.

De acordo com os resultados obtidos, verificou-se que o aumento da concentração de catalisador promove a formação de EMAG. A interacção temperatura vs catalisador tem um efeito negativo, ou seja, quando estas variáveis aumentam em simultâneo, ocorre diminuição de produção de EMAG.

PALAVRAS-CHAVE: biodiesel, Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (EMAG), Metodologia das Superfícies de Resposta, óleo de rícino, transesterificação alcalina

ABSTRACT

This work aims the production of biodiesel (fatty acid methyl esters, FAME) at laboratorial scale, using castor oil (*Ricinus communis L.*). The castor plant belongs at *Euphorbiaceae* family of species.

Castor bean oil transesterification, with methanol was carried out in the presence of an alkaline catalyst (sodium methoxide), for 60 minutes, to produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Modeling transesterification reaction and optimization of reaction conditions were carried out at a lab-scale via Response Surface Methodology.

Factors like the temperature, the amount of catalyst (sodium methoxide) and the molar ratio methanol/oil affect the transesterification reaction. These variations were estimated following a central composite rotatable design. Thus the temperature ranged from 26,4°C to 93.6°C, the amount of sodium methoxide was between 0,12% and 2,48% (m/m), and the molar ratio methanol/oil was from 0,95:1 to 11,05:1.

The results obtained showed that FAME's production tends to increase with catalyst concentration. A negative effect of the interaction temperature vs. catalyst on FAME production simultaneously, a decrease in FAME production observed.

KEY WORDS: alkaline transesterification, biodiesel, castor bean oil, Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Response Surface Methodology.

EXTENDED ABSTRACT

The petroleum dependence and the pollution generated by its use are the big disadvantages of this fuel, which demand look for another source of energy. Biodiesel is the fuel obtained from vegetables oils or animal fat, which can substitute petroleum diesel, total or partially. It's possible to obtain biodiesel using transesterification, having glycerin as a derivate. The transesterification process is the chemical reaction of the triglycerides with alcohols (methanol or ethanol) using a catalyst (NaOH). The biodiesel obtained from renewable sources has as advantages the lower pollutant it gases emission and lower persistence in the soil.

The use of vegetable oils and their derivatives as a source of energy, replacing mainly fossil fuel, brings forth not only a new element to the energetic matrix of a nation but also new tendencies on economical, social, and environmental issues. Biodiesel is now the most important product of this new trend. It is a renewable fuel, which can now be produced mainly by the transesterification reaction, using vegetable oils and shortchain alcohols in the presence of catalysts.

Castor oil is more than just a raw material in great demand by the pharmaceutical and chemical industries. In several southern countries its use as a fuel is also being discussed in connection with social and ecological aspects. A few properties, in particular the extremely high viscosity and high water content, complicate the use of straight castor oil as a fuel for internal combustion engines. A better perspective may be possible by transesterification and the addition of this biodiesel to fossil diesel fuel.

This work aims the production of biodiesel (fatty acid methyl esters, FAME) at laboratorial scale, using castor oil (*Ricinus communis L.*). The castor plant belongs at *Euphorbiaceae* family of species.

Castor bean oil transesterification, with methanol was carried out in the presence of an alkaline catalyst (sodium methoxide), for 60 minutes, to produce Fatty Acid Methyl Esters (FAME). Modeling transesterification reaction and optimization of reaction conditions were carried out at a lab-scale via Response Surface Methodology.

Factors like the temperature, the amount of catalyst (sodium methoxide) and the molar ratio methanol/oil affect the transesterification reaction. These variations were estimated following a central composite rotatable design. Thus the temperature ranged from 26,4°C to 93.6°C, the amount of sodium methoxide was between 0.12% and 2.48% (m/m), and the molar ratio methanol/oil was from 0.95:1 to 11,05:1.

The results obtained showed that FAME's production tends to increase with catalyst concentration. A negative effect of the interaction temperature vs. catalyst on FAME production simultaneously, a decrease in FAME production observed.

KEY WORDS: alkaline transesterification, biodiesel, castor bean oil, Fatty Acid Methyl Esters (FAME), Response Surface Methodology.

Índice

AGRADECIMENTOS	I
DEDICATÓRIAS	III
RESUMO	V
ABSTRACT	VI
EXTENDED ABSTRACT	VII
ÍNDICE DE FIGURAS	XIII
ÍNDICE DE TABELAS	XVI
1.INTRODUÇÃO	1
1.1.Enquadramento do Tema.....	1
1.2.Objectivo do trabalho	2
2.O RÍCINO	2
2.1.Botânica	2
2.2. Características Gerais da Planta	3
2.3. Caracterização da matéria-prima.....	7
3. A MATRIZ ENERGÉTICA PORTUGUESA	10
3.1.Petróleo	10
3.2.Diesel	10
3.3.Biocombustíveis	11

3.4.O conceito de biodiesel.....	12
3.5.Biodiesel na Europa.....	13
3.6.Biodiesel em Portugal.....	13
3.7.Combustível de Acordo com as Normas Europeias	15
3.8.Porque se deve usar biodiesel?	15
3.9.Consequências do uso de biodiesel para o ambiente.....	16
4.PRODUÇÃO DE BIODIESEL	18
4.1.Processo de Produção	18
4.2.Reacção de Transesterificação.....	20
4.2.1.Reagentes	20
4.2.1.1. Álcool	20
4.2.1.2. Catalisadores	21
4.2.2.Cinética da reacção.....	21
4.2.3. Factores que influenciam a transesterificação.....	25
4.2.3.1. Ácidos Gordos Livres e Água.....	25
4.2.3.2. Razão Molar álcool/óleo.....	25
4.2.3.3.Tipo de Catalisador	26
4.2.3.4.Tempo e Temperatura de Reacção	26
4.2.3.5. Agitação	27
4.3. Separação e Purificação dos Produtos da Transesterificação.....	27
4.3.1. Recuperação do Metanol	29
4.3.2. Lavagem do Biodiesel	30
4.3.2.1. Tipos de lavagem	30
4.3.2.3. Reagentes de lavagem	31

4.3.2.4. Reaproveitamento das águas de lavagem.....	31
4.3.2.5. Drenagem da água	32
4.3.2.6. Tratamento das Águas de Lavagem	32
4.3.3. Decantação do Glicerol e Seu Destino.....	33
5.PARTE EXPERIMENTAL	38
5.1.MATERIAIS	38
5.1.1.Óleo.....	38
5.1.2.Reagentes	39
5.1.3.Equipamentos e utensílios	39
5.2.MÉTODOS	40
5.2.1. Produção de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos) à escala laboratorial	40
5.2.1.1.Modos de operação comum	40
5.2.2. Selecção do banho cromatográfico	42
5.2.3.Testes de identificação da banda cromatográfica dos EMAG	43
5.2.4.Análise dos produtos da reacção de alcoólise.....	45
5.2.5.Metodologia de Superfície de Resposta e Delineamento Experimental.....	46
5.2.5.1.Ensaio realizado	49
5.2.6. Produção de biodiesel à escala piloto.....	51
5.2.6.1.Modos de operação do equipamento	51
5.2.6.2.Ensaio realizado	54
5.2.7.Teste do catalisador.....	55
6.RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO.....	56
6.1. Produção de biodiesel à escala laboratorial – modelação e optimização das condições reaccionais.....	65

6.1.1.Resultados do RSM.....	65
6.1.2.Produção de biodiesel à escala piloto.....	70
7. CONCLUSÕES	72
8. BIBLIOGRAFIA.....	73

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1 - Planta de Rícino	3
Figura 2.2 - Folhas de Rícino	4
Fig.2.3 – Flores estaminadas do Rícino	5
Fig.2.4 – Flores pistoladas do Rícino	6
Fig.2.5 – Sementes do Rícino	7
Fig. 2.6 - Representação da estrutura do ácido ricinoléico	9
Fig. 4.7 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel	19
Fig. 4.8 - Reacção de transesterificação de um óleo vegetal	20
Fig. 4.9 - Transesterificação de triacilglicerois com metóxido de sódio	22
Fig.4.10 - Mecanismo reaccional da transesterificação por catálise ácida	24
Fig. 4.11 -Tipos de transporte para a assimilação de glicerol pela levedura <i>Saccharomyces Cervisiae</i>	36
Fig.5.12 - Boletim das análises do óleo de rícino	38
Fig. 5.13 – Reactor de vidro de parede dupla	41
Fig. 5.14 – Central Composite Rotatable Design para dois factores X1 e X2	47

Fig. 5.15– Reactor cedido pela Fundação Maria Manuela e Vasco de Albuquerque d’Orey	53
Fig.5.16 - Ampola de decantação com biodiesel	55
Fig. 6.17 (a) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por <i>n</i> - hexano e éter etílico (50:50), (v/v)	56
Fig. 6.17 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por <i>n</i> -hexano e éter etílico (50:50), (v/v)	57
Fig. 6.18 – Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por <i>n</i> - hexano e éter petróleo	58
Fig. 6.19 (a) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v)	58
Fig. 6.19 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v)	59
Fig. 6.20 (a) – Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 1	60
Fig.6.20 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 1	61
Fig.6.21- Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 2	61
Fig.6.22 – Cromatograma dos EMAG obtidos no ensaio 12 (ponto estrela da matriz central compósita rotativa): O pico com tempo de retenção (RT) de 9,26 minutos é o padrão interno; os restantes são ésteres metílicos dos diferentes ácidos gordos presentes.	63
Fig. 6.23 – Cromatograma dos EMAG obtido no ensaio 18 (ponto central) da matriz central compósita rotativa	64
Fig.6.24 - Superfície de resposta relacionada com a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (metanol/óleo) e da temperatura	69

Fig.6.25. - Superfície de resposta relacionada com a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura 70

Fig. 6.26 (a) – Placa TLC obtida por desenvolvimento dos Testes 1 e 2 (testes ao catalisador para avaliar a sua actividade) (desenho exemplificativo) 71

Fig. 6.26 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento dos Testes 1 e 2 (testes ao catalisador para avaliar a sua actividade) (fotografia da placa resultante)..... 71

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1- Composição de algumas oleaginosas	8
Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas dos óleos	8
Tabela 3.3 – Comparação dos diferentes óleos	17
Tabela 5.4. – Matriz Central Compósita Rotativa Codificada	50
Tabela 5.5. – Matriz Central Compósita Rotativa Descodificada	51
Tabela 5.6 – Quantidades de óleo, metanol e solução de metóxido de sódio a 25 % (m/v) usados no reactor piloto	54
Tabela 6.7- Produção de EMAG dada pela razão entre o somatório das áreas dos picos do Cromatograma (A) e a área do padrão interno (A _{pi}), obtido nos ensaios da matriz central compósita rotativa.	66
Tabela 6.8: Efeitos lineares (L), quadráticos (Q), interações e níveis de significância (p) dos factores considerados	67
Tabela 6.9: Efeitos lineares, interações e níveis de significância (p), dos factores considerados (T, RM e C) na produção de EMAG, de acordo com uma matriz factorial com repetição do ponto central.....	67

1. INTRODUÇÃO

1.1. Enquadramento do Tema

A preocupação geral pelo carácter não renovável dos combustíveis fósseis, a alta participação no sector dos transportes, o consumo elevado de energia como fonte primária e a contaminação atmosférica, principalmente nas zonas urbanas, converteram-se em forças impulsionadoras da investigação mundial sobre combustíveis alternativos.

No que diz respeito aos motores diesel, o Biodiesel representa a melhor alternativa para substituir parcial ou totalmente o Diesel ou Gasóleo derivado do petróleo, dadas as vantagens técnicas, estratégicas e ambientais que oferece. O biodiesel obtém-se mediante a reacção entre um óleo vegetal ou animal, com um álcool de baixa massa molecular, na presença de um catalisador.

A chave da economia de produção de biodiesel baseia-se nas matérias-primas utilizadas. O principal objectivo de qualquer país ou região consiste na implementação de processos de produção baseados em matérias-primas disponíveis localmente. Estes processos devem ser optimizados com o intuito de se obter um biocombustível com um custo de produção competitivo e que possua uma qualidade adequada.

A produção de combustíveis a partir de fontes naturais renováveis é uma solução para contornar limitações económicas e ambientais do uso de petróleo e derivados, cujas reservas são esgotáveis. Além disso, estimula a diversificação de culturas, proporciona a redução da poluição do ar e habilita as entidades a contestar os recursos oriundos de créditos de carbono.

No entanto, como a sua produção se encontra em crescimento acelerado, verifica-se por conseguinte, o aumento da quantidade de subprodutos da sua produção, principalmente o glicerol bruto e os efluentes gerados pelas lavagens para purificação do biodiesel.

Com o objectivo de reduzir os futuros problemas ambientais por acumulação de glicerol e aumento de efluentes gerados, de modo a tornar a produção de biodiesel mais rentável, a implementação de estratégias biotecnológicas e outras alternativas é de extrema importância e deveras imprescindível.

1.2.Objectivo do trabalho

Com este trabalho, foi realizada uma avaliação das potencialidades da utilização de óleo de rícino para a produção de biodiesel. O rícino, *Ricinus Communis*, é uma oleaginosa não comestível, que tem vindo a ser largamente estudada, principalmente no Brasil.

O óleo de Rícino tem diversas aplicações na medicina e mesmo em áreas ligadas a tecnologia, pode também ser usado para produzir Biodiesel.

A produção do biodiesel foi realizada por transesterificação do óleo com metanol, de acordo com ensaios de delineamento experimental e otimizada com base na Metodologia das Superfícies de Resposta.

A partir dos resultados à escala laboratorial, foram avaliadas as potencialidades do óleo em questão, como fonte de matéria-prima, para produção de biodiesel.

2.O rícino

O Rícino (*Ricinus communis L.*), também conhecida como Carrapateira, Mamona e Castor Bean, pertence à família *Euphorbiaceae*. De origem tropical, a planta é proveniente da região Leste da África, provavelmente da Etiópia, tendo ocorrência natural desde a latitude 40° Norte até 40° Sul, sendo cultivada comercialmente em mais de 15 países. (Bazanto *et al.*, 1976)

2.1.Botânica

O género *Ricinus* é considerado monotípico, pertence à família *Euphorbiaceae*, sendo reconhecidas as subespécies *R. sinensis*, *R. zanzibarensis*, *R. persicus* e *R. africanus*, as quais englobam 25 variedades botânicas, todas compatíveis entre si.

A sua sistemática é a seguinte:

Reino: *Plantae*

Divisão: *Magnoliophita*

Classe: *Magnoliopsida*

Ordem: *Malpighiales*

Família: *Euphorbiaceae*

Subfamília: *Acalyphoide*

Gênero: *Rícinus*

Espécie: *R.communis*

2.2. Características Gerais da Planta

O Rícino é tradicionalmente considerado como planta daninha em várias culturas, onde como infestante, as suas folhas grandes podem sombrear diferentes espécies cultivadas, ocasionando perdas de produtividade (Fig.2.1). Do ponto de vista fisiológico, por apresentar eficiência fotossintética relativamente baixa (metabolismo C3), o Rícino pode ser qualificado como espécie de alta sensibilidade à competição com plantas daninhas por água, luz e nutrientes (Instituto Agronómico do Brasil).



Figura 2.1 - Planta de Rícino

Fonte: www.ff.up.pt/toxicologia/monografias

Raiz

O sistema radicular é vigoroso, do tipo pivotante, profundo. Há forte emissão de radículas ao longo das raízes, conferindo grande área de absorção de água e nutrientes do solo.



Caule

Quando a planta é jovem, o caule é brilhante, tenro e succulento. À medida que a planta envelhece, torna-se lenhoso. Apresenta grande variação na coloração, podendo ser verde, arroxeado e vermelho, apresenta cera, rugosidade e nós bem definidos, com cicatrizes foliares proeminentes. É uma planta perene, arbustiva muito ramificada de caules glabros e fistulosos, na sua maioria com dois a três metros de altura. (Instituto Agronômico do Brasil, Bazanto *et al.*, 1976).

Folhas

As folhas são simples, grandes, com largura do limbo variando de 10 a 40 cm, podendo chegar a 60 cm no comprimento maior, do tipo digitolobadas, denticuladas, de pecíolos longos com 20 a 50 cm de comprimento (Fig.2.2) (Bazanto *et al.*, 1976). As principais variações nas folhas do Rícino são na cor, na cerosidade, no número de nervuras principais, no comprimento do pecíolo e na profundidade dos lóbulos (Instituto Agronômico do Brasil).



Figura 2.2 - Folhas de Rícino

Fonte: www.ff.up.pt/toxicologia/monografias

Flor

A característica padrão do desenvolvimento da parte aérea é emitir ramos laterais, logo após a emissão da inflorescência primária, na qual termina o caule principal (Fig.2.3 e 2.4). Todos os ramos terminam com inflorescência. O desenvolvimento das ramificações é um importante



factor de produção pois cada ramo vai formar um rácemo de rícino (Instituto Agronómico do Brasil).

O Rícino é uma planta monóica que apresenta inflorescência do tipo panicular, denominada de rácemo, com flores femininas na parte superior e masculinas na inferior (estames ramificados de cor amarela). A polinização é anemófila (pelo vento), podendo a taxa de alogamia chegar a mais de 40%, em plantas de porte alto (acima de 2,5 m). Em plantas de porte anão (até 1,5 m) ou médio (2,0 m), a taxa de fecundação cruzada é de aproximadamente 25%. Estes índices podem, também, ser afectados pelo tipo de ramificação, aberta ou fechada. Os grãos de pólen são pequenos e ovais e cada flor chega a ter mais de 60 mil grãos de pólen (Instituto Agronómico do Brasil).



Fig.2.3 – Flores estaminadas do Rícino

Fonte: www.ff.up.pt/toxicologia/monografias





Fig.2.4 – Flores pistoladas do Rícino

Fonte: www.ff.up.pt/toxicologia/monografias

Fruto

O fruto do Rícino – o ovário fecundado e desenvolvido – é uma cápsula elipsóide com 15 a 25 milímetros de altura, que pode ser lisa ou com estruturas semelhantes a espinhos, podendo ser deiscente ou indeiscente. O cacho – infrutescência – tem conformação cônica, cilíndrica ou mais ou menos esférica, variando no comprimento de 10 a 80 cm, dependendo do ambiente e cultivar. O fruto pode apresentar-se de cor verde, vermelha ou colorações intermediárias. (Instituto Agronómico do Brasil).

Semente

A semente é o óvulo da flor, após a fertilização. Varia na cor, forma, tamanho, peso, proporção do tegumento, presença ou ausência de carúncula. A semente geralmente é oval, de cor castanha com estrias brancas. Floresce ao longo de todo o ano e propaga-se exclusivamente por sementes. Possui um ciclo de vida curto de cerca dos dois a três anos. A semente apresenta dormência, que varia entre cultivares e entre rácemos, tornando-se quase nula após nove meses de armazenamento (Fig.2.5) (Instituto Agronómico do Brasil).





Fig.2.5 – Sementes do Rícino

Fonte: www.ff.up.pt/toxicologia/monografias

2.3. Caracterização da matéria-prima

O óleo de rícino é um óleo viscoso extraído a partir da semente do Rícino, é ligeiramente amarelo acastanhado com cheiro forte e sabor característico.

O seu principal componente é o ácido ricinoléico, que é um hidroxí-ácido. O mesmo encontra-se na forma de um triacilglicerol simples, denominado triricinoleína, cuja concentração em percentagem por massa é cerca de 88%. Para além deste triacilglicerol é possível encontrar pequenas quantidades de tripalmitina (ácido palmítico-2,0%), triestearina (ácido esteárico-1,0%) e outros triacilgliceróis (Tabela 2.1) (Suarez, 2009).

A qualidade do óleo é muito importante visto que algumas características fora das especificações exigidas podem reduzir a eficiência das reacções químicas ou comprometerem a qualidade final do produto a ser fabricado.



Tabela 2.1- Composição de algumas oleaginosas (Fonte: Suarez, 2009)

	Símbolo	Nabo forrageiro	Girassol	Soja	Rícino	Pinhão-manso
Palmitico	C16:0	5,6	6,0	14	2,0	16
Palmitoleico	C16:1 (n9)	0,1	-	-	-	-
Esteárico	C18:0	2,8	4,4	4,0	1,0	5,0
Oleico	C18:1 (n9)	29,6	20,5	24	3,0	44
Ricinoléico	C18:1 (n9:OH- n12)	-	-	-	88	-
Vacênico	C18:1 (n11)	19,5	0,6	-	-	-
Linoléico	C18:2 (n9,12)	10,2	65,2	52	5,0	35
Linolénico	C18:3 (n9,12,15)	0,9	0,1	5,0	-	-
Araquídico	C20:0	9,7	0,3	0,4	1,0	-
Gadoléico	C20:1 (n9)	10	0,2	-	-	-
Gadóico	C20:1 (n11)	0,5	-	-	-	-
Behêmico	C22:0	15	1,1	0,6	-	-
Erúcido	C22:1	1,0	-	-	-	-
Lignocérico	C24:0	1,7	0,4	-	-	-
Nervônico	C24:1 (n15)	-	-	-	-	-

Tabela 2.2 - Propriedades físico-químicas dos óleos (Fonte: Suarez, 2009)

	Pinhão - manso	Soja	Rícino	Gasóleo
Acidez (mg KOH/g)	17,32	0,2	9,53	-
Densidade (g/cm ³)	0,8900	0,9200	0,9578	0,828
Viscosidade cinemática 40°C (cSt)	24,529	36,8	285	2,6

A viscosidade do óleo de rícino é a mais elevada entre os óleos acima mostrados, devido à presença de três grupos funcionais existentes na molécula do seu principal constituinte, o ácido ricinoléico (Conceição *et al.* 2005), nomeadamente um grupo carboxilo no carbono 1, uma dupla ligação no carbono 9 e um grupo hidroxilo no carbono 12 (Fig.2.6 e tabela 2.2).

A presença do grupo hidroxilo na molécula confere ao óleo e aos seus derivados uma estabilidade extra, pois previne a formação de hidroperóxidos. O ácido ricinoléico representa, em média, 89% do ácido gordo presente no óleo de ricino. Também estão presentes o ácido linoléico (4,0%) e o ácido oléico (3,0%), entre outros com percentagens menos representativas. Assim, o grupo hidroxilo presente e a dupla ligação tornam o óleo apropriado para muitas modificações químicas (Conceição *et al.* 2005).

Estas forças aumentam a viscosidade tanto do óleo quanto do biocombustível (Suarez, 2009).



Fig. 2.6 - Representação da estrutura do ácido ricinoléico

Fonte: Ferreira *et al.*, 2006



3. A matriz energética Portuguesa

3.1. Petróleo

A partir da descoberta de petróleo (1859), o uso dessa fonte de energia alastrou-se pelo mundo e a sua utilização tornou-se indispensável para as sociedades industrializadas. A utilização em larga escala deste hidrocarboneto fóssil, desde os primórdios até os dias actuais, fez com que emergisse uma crença duvidosa: de que a Era do Petróleo poderia chegar ao fim.

As razões mais apontadas pelos especialistas para explicar os constantes aumentos dos preços do barril de petróleo estão, geralmente, relacionadas com dois factores. O primeiro está ligado a uma conjunção de elementos geopolíticos que afectam a oferta: as principais áreas produtoras estão localizadas em regiões de conflitos de ordem religiosa e política, e sem visibilidade de solução no curto prazo (Rathmann *et al*, 2006). A segunda explicação está relacionada com alta procura mundial por petróleo que provoca situações de escassez relativa.

Segundo Rathmann *et al* (2006), a procura mundial por esse combustível fóssil, cresceu 5% entre os anos de 2003 e 2004, devido ao rápido crescimento do consumo nos Estados Unidos, na Ásia e, em particular, na China. O impacto desses aumentos nos preços do barril está relacionado com a diminuição contínua das reservas de petróleo, que de acordo com cientistas da área pode chegar ao esgotamento nos próximos 45 anos.

3.2. Diesel

Em 1900, o inventor alemão Rudolph Diesel levou à exposição internacional de Paris um motor com novo sistema de funcionamento, chamado “ciclo Diesel”. O motor era movido com óleo de amendoim e, nas primeiras décadas do século XX, foram utilizados óleos de várias outras espécies vegetais para o seu funcionamento. O alto custo de produção de sementes desde aquela época foi uma dificuldade para utilização do motor Diesel. A abundância de petróleo no início do século XX e o baixo custo para a refinação de seu óleo fez com que os óleos vegetais fossem substituídos pelo óleo refinado de petróleo, que então foi chamado de “óleo diesel”.

Nas décadas de 30 e 40 do século XX, óleos vegetais eram utilizados apenas em caso de emergência (Ma & Hanna, 1999).

3.3. Biocombustíveis

As constantes oscilações dos preços do petróleo e o provável esgotamento deste combustível fóssil fazem com que países dependentes desta matéria-prima procurem alternativas à sua matriz energética. Como o carvão e o gás natural, opções encontradas actualmente, são potenciais poluentes e estão fadadas ao esgotamento devido ao aumento da procura por energia nos próximos anos, abrem-se oportunidades para os combustíveis renováveis e com menores danos para meio ambiente: os biocombustíveis.

Os biocombustíveis são fontes de energias renováveis, derivados de produtos agrícolas como a cana-de-açúcar, plantas oleaginosas, biomassa florestal e outras fontes de matéria orgânica. Em alguns casos, os biocombustíveis podem ser usados tanto isoladamente, como adicionados aos combustíveis convencionais (Esalq, 2007). Como exemplos, pode-se citar o biodiesel e o etanol.

Há algumas décadas, a indústria automobilística vem actuando no sentido de reduzir as emissões de gases pelos veículos, visando atender as crescentes exigências ambientais. O sector dos transportes é, actualmente, um dos principais responsáveis pela libertação de gases na atmosfera, respondendo por aproximadamente 26% do total das emissões, o que tem levado a indústria automobilística a promover grandes investimentos na pesquisa por alternativas à utilização dos derivados de petróleo (Goldenstein & Azevedo, 2006).

No entanto, embora a substituição dos derivados de petróleo por biocombustíveis contribua em princípio para a redução das emissões dos gases de efeito estufa, é necessário observar as condições de sua produção. Essas podem ter impactos contrários sobre o meio ambiente causando um saldo negativo da operação. O impacto ambiental causado pela produção dos biocombustíveis, de acordo com Rosenthal & Sachs (2007), vai depender das culturas escolhidas, da maneira como são cultivadas e processadas. O resultado pode levar tanto a uma redução de até 90% das emissões de gases estufa quanto a um aumento de 20%, segundo a Agência Ambiental Europeia de Copenhaga.

Quando se faz referência ao uso da biomassa para produção de combustíveis de fontes renováveis, há um grande debate acerca da possível substituição das áreas destinadas à produção de alimentos para população por áreas destinadas à produção de óleos, visando à alimentação de motores.

Segundo Peres *et al* (2005), a produção de óleos pode não ser viável para muitos países. Assim, os biocombustíveis aparecem no centro das importantes discussões actuais. Para Coelho (2005), não são apenas as questões como o meio ambiente e os benefícios estratégicos em relação à substituição do combustível fóssil que estão em pauta, mas também as suas produções e o comércio porque podem trazer benefícios significativos na área social devido às perspectivas de criação de rendimento e empregos, principalmente nas áreas rurais dos países que investirem nesta fonte energética.

3.4.O conceito de biodiesel

De acordo com o Decreto-lei 62/2006 entende-se por Biodiesel, o “éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível”.

O biodiesel é um combustível biodegradável alternativo ao diesel de petróleo, criado a partir de fontes renováveis de energia, sem enxofre na sua composição, que pode ser utilizado em motores diesel, caso esteja de acordo com as normas de qualidade da Agência Nacional do Petróleo - ANP, sem a necessidade de qualquer tipo de adaptação e sem perda de desempenho. A sua utilização contribui para o aumento da vida útil do motor, pois é melhor lubrificante que o gasóleo; por ser originado de matérias-primas renováveis (basicamente álcool e óleo vegetal ou gordura animal) e possuir queima limpa, gera menos poluentes do que a combustão do gasóleo.

Sendo um produto extremamente miscível, mesmo não contendo petróleo, pode ser misturado ao gasóleo convencional em qualquer proporção, sem que isso gere qualquer tipo de prejuízo ou perda de desempenho do motor.

Para identificar a proporção da mistura de biodiesel ao gasóleo definiu-se uma nomenclatura que se baseia nas proporções do biodiesel e gasóleo, ou seja, por exemplo, quando se tem uma mistura de 2% de biodiesel e 98% de gasóleo, esta recebe o nome de B2; uma mistura com 5% de biodiesel e o resto de gasóleo é chamada de B5 e quando o combustível é apenas biodiesel designa-se por B100. As misturas entre 2% e 20% são as mais utilizadas no mercado mundial (Wehrmann *et al* 2006).

O nome biodiesel é muitas vezes confundido com a mistura diesel+biodiesel, disponível em alguns postos de combustível, pelo que a designação correcta para a mistura vendida deve ser precedida pela letra B (do inglês Blend), (Wehrmann *et al* 2006).

3.5. Biodiesel na Europa

As refinarias de petróleo da Europa têm procurado eliminar o enxofre do gasóleo. Como a lubricidade do gasóleo dessulfurado diminui muito, a correcção tem sido feita pela adição do biodiesel, já que a sua lubricidade é extremamente elevada. Esse combustível tem sido designado, por alguns distribuidores europeus, de “Super Diesel”.

Na Europa foi assinada pelo Parlamento Europeu, em Maio de 2003, a Directiva 2003/30/CE, visando a substituição de combustíveis fósseis por combustíveis renováveis. A proposta é alcançar 5,75% em 2010.

O uso do Biodiesel na União Europeia recebe incentivos à produção através de uma forte desagravação tributária e alterações importantes na legislação do meio ambiente.

3.6. Biodiesel em Portugal

O Governo aprovou no dia 16 de Fevereiro de 2005, a isenção dos impostos dos produtos petrolíferos (ISP) para biocombustíveis, como medida de desenvolver este combustível verde e reduzir a dependência de Portugal face ao petróleo.

A directiva comunitária sobre os biocombustíveis estabelecia que cada Estado membro da União Europeia deveria assegurar que, até 31 de Dezembro de 2005, toda a gasolina e gasóleo utilizados nos transportes públicos incorporasse dois por cento de biocombustível, o que não foi cumprido.

Essa percentagem deverá atingir os 5,75 por cento em 2010, sendo objectivo da Comissão Europeia não só reduzir a emissão de gases poluentes, tendo em vista o cumprimento do Protocolo de Quioto, mas também reduzir a dependência do sector dos transportes em relação ao petróleo. A isenção de ISP era um dos principais incentivos aguardados pelos agentes económicos interessados em desenvolver a fileira dos biocombustíveis em Portugal, uma vez

que têm um custo adicional de produção mais elevado do que os combustíveis fósseis, o que os torna menos competitivos.

A criação de uma fileira de biocombustíveis em Portugal permitirá instalar fábricas de biodiesel e bioetanol, potenciar a produção de culturas energéticas de regadio, nomeadamente no perímetro do Alqueva, diminuir a dependência das importações de petróleo e reduzir as emissões de dióxido de carbono (CO₂).

De acordo com a Associação Portuguesa de Empresas Petrolíferas, o mercado português já conta com gasóleo com biodiesel, através da incorporação de até 5 por cento deste componente renovável, em todo o gasóleo distribuído pelo aparelho nacional de refinação e logística.

Esta medida, enquadrada na directiva europeia 2003/30/CE de 2003, traduziu-se numa iniciativa efectiva de redução de emissões através da introdução de energias renováveis. O impacto positivo desta medida a nível ambiental é expressivo, permitindo a redução de emissões de dióxido de carbono em cerca de 400 mil toneladas por ano.

Da mesma maneira, a incorporação de biodiesel no gasóleo garante menores emissões de partículas, de hidrocarbonetos e de enxofre. O biodiesel contém 11 por cento de oxigénio, o que torna a combustão mais limpa. O desempenho e o consumo dos motores não sofrem alterações. A implementação da distribuição de gasóleos com biodiesel representa uma redução de 15 a 20 por cento nas importações portuguesas no que se refere a gasóleo, contribuindo simultaneamente para a diversificação das fontes e para a redução da dependência energética.

Apesar de os custos de produção serem mais elevados, o preço final do gasóleo ao consumidor não sofre qualquer alteração, visto, como referimos anteriormente, o Governo conceder isenção fiscal a nível do ISP.

3.7. Combustível de Acordo com as Normas Europeias

O Biodiesel é um éster de óleos vegetais, designadamente de Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (EMAG) obtidos por transesterificação com metanol, e.g. colza, soja, palma, cardo ou rícino.

A norma que rege a qualidade do gasóleo a nível europeu (EN 590) estipula que o gasóleo pode incorporar até 5 por cento de Biodiesel, desde que cumpra as especificações constantes da norma a que está sujeito (EN 14214). Assim, os gasóleos sem ou com biodiesel (até 5 por cento) estão incluídos na mesma norma, sendo ambos referenciados como o mesmo produto – gasóleo – para todos os efeitos de qualidade e de operacionalidade. Isto permite que a generalização da distribuição possa ser efectuada. O gasóleo disponibilizado passará a incorporar até 5 por cento de biodiesel.

A conformidade dos EMAG com as exigentes normas europeias é certificada por laboratórios acreditados (o INETI, em Portugal, ou o SGS, na Alemanha, entre outros).

3.8. Porque se deve usar biodiesel?

Cada vez mais o preço da gasolina, gasóleo e derivados de petróleo tendem a subir. A cada ano o consumo aumenta e as reservas diminuem. Além do problema físico, há o problema político: a cada ameaça de guerra ou crise internacional, o preço do barril de petróleo dispara.

O efeito estufa, que deixa o nosso planeta mais quente, devido ao aumento de dióxido de carbono na atmosfera (para cada 3,8 litros de gasolina que um automóvel queima, são libertados 10 kg de CO₂ na atmosfera). A queima de derivados de petróleo contribui conseqüentemente para o aquecimento do clima global devido ao aumento dos níveis de CO₂ na atmosfera.

3.9. Consequências do uso de biodiesel para o ambiente

A menor emissão de gases poluentes é uma das principais vantagens do uso de biodiesel. Barnwal & Sharma (2005) analisaram a emissão de gases poluentes pelas combustões de biodiesel e de gasóleo, obtendo resultados favoráveis para o biocombustível. Concluíram que o SO₂ é totalmente eliminado, a fuligem diminui em 60%, o monóxido de carbono e os hidrocarbonetos diminuem em 50%, os hidrocarbonetos poliaromáticos são reduzidos em mais de 70% e os gases aromáticos diminuem em 15%.

Num estudo realizado, em 1998 pelos Departamentos de Agricultura (USDA) e de Energia (USDE) dos Estados Unidos sobre a emissão de CO₂ pelo biodiesel produzido a partir de óleo de soja, desde a produção agrícola até à queima pelo motor, e do gasóleo, da extracção à combustão, as emissões de CO₂ pelo B20 e pelo B100 foram, respectivamente, 15,7% e 78,5% menores que as do gasóleo. Entretanto, esse mesmo estudo concluiu que a emissão de alguns gases é maior durante a combustão do biodiesel, como a de óxidos de azoto (NO e NO₂), cuja soma aumenta em 2,6% na mistura B20 e em 13,3% no B100, e a de ácido clorídrico (HCl), que aumenta em 2,8% no B20 e em 13,6% no B100.

A toxicidade de um composto para o solo depende das características de cada tipo de solo, e de sua concentração e actividade sobre a biota. Lapinskiené (2006) avaliou a toxicidade do biodiesel e do gasóleo no solo em concentrações de 1 a 13% de massa do solo. Em solo contaminado com biodiesel, as actividades respiratórias dos microrganismos e das enzimas desidrogenases aumentam quando a concentração aumentou até 13%. Em solo contaminado com gasóleo, essas actividades aumentaram até a concentração de 3% e diminuíram em concentrações maiores, ficando abaixo da actividade do solo não contaminado (controle), determinando toxicidade do óleo diesel quando em concentração maior que 3%.

Tabela 3.3 – Comparação dos diferentes óleos

Espécie	Nome científico	Origem do óleo	Teor de óleo (%)	Meses de colheita por ano	Rendimento (t óleo ha ⁻¹)
Dendê	<i>Elaeis guineensis</i> L.	Amêndoa	22	12	3 – 6
Côco	<i>Cocos nucifera</i> L.	Fruto	55 – 60	12	1,3 – 1,9
Babaçu	<i>Orbignya phalerata</i> Mart.	Amêndoa	66	12	0,1 – 0,3
Girassol	<i>Helianthus annuus</i> L.	Grão	38 – 48	3	0,5 – 1,9
Canola	<i>Brassica napus</i> L.	Grão	40 – 48	3	0,5 – 0,9
Mamona	<i>Ricinus communis</i> L.	Grão	45 – 50	3	0,5 – 0,9
Amendoim	<i>Arachis hypogea</i> L.	Grão	40 – 43	3	0,6 – 0,8
Soja	<i>Glycine Max</i> (L.) Merril	Grão	18	3	0,2 – 0,4
Algodão	<i>Gossypium hirsutum</i> L.	Grão	15	3	0,1 – 0,2

Fonte: BRASIL, 2005.

De acordo com a Tabela 3.3, o óleo de rícino, seria a melhor opção para a produção de biocombustível, por não ser adequado ao consumo humano. A rusticidade da espécie, altamente tolerante ao déficit hídrico, torna a planta promissora como produtora de biodiesel (Brasil, 2005).

O bagaço resultante da extração possui uma substância de altíssima toxicidade, a ricina, e um conjunto de glicoproteínas alergénicas (Carvalho, 1978; Kotroubas, 1999; Audi *et al.*, 2005), que permitem que o resíduo seja utilizado para alimentação animal somente depois de passar por tratamentos de inactivação das toxinas. A alergenicidade é um risco também para as pessoas que trabalham nas indústrias de extração de óleo, expostas à poeira elevada. Além disso, o óleo de rícino é mais viscoso que a maioria dos óleos vegetais, devido principalmente ao ácido ricinoléico, o que pode prejudicar o mecanismo de atomização do jacto de combustível e o funcionamento do sistema de injeção (Costa Neto, 2000).

Com o intuito de viabilizar a utilização do biodiesel de rícino, propõe-se a mistura com ésteres de outras oleaginosas, de viscosidade inferior. O não aproveitamento do rícino para outros fins também pode ser visto como uma desvantagem, considerando-se que o produtor fica dependente apenas do mercado do biodiesel.

A diversidade de espécies é importante para assegurar o fornecimento contínuo de matéria-prima, das indústrias de extração de óleo, e não apenas após a colheita de uma espécie.

O aumento da área agrícola para produção de bioenergia é um aspecto polémico, visto que o sector vem sendo acusado de degradar o ambiente e de ser emissor de gases de efeito estufa (Philip Robertson, 2000).

Dessa forma, o ónus ou o bónus da produção de biodiesel para o ambiente está na dependência das práticas agrícolas que serão utilizadas nos sistemas de produção das diferentes espécies. Dessa maneira, deve-se encarar a produção de biodiesel como uma alternativa para se diminuir o problema actual de consumo de petróleo, junto com outras fontes de energia renovável, como bioetanol, gás natural, carvão, hidroeléctricas e o aproveitamento de resíduos de lavouras, como o bagaço de cana e a casca de arroz.

4. Produção de Biodiesel

4.1. Processo de Produção

O biodiesel é, portanto, constituído quimicamente por uma mistura de ésteres monoalquílicos de ácidos gordos, obtidos da reacção de transesterificação de qualquer triglicérido com um álcool de cadeia curta, metanol ou etanol, na presença de um catalisador ácido ou básico. Os produtos do processo são o biodiesel, glicerol e uma mistura de álcool em excesso, reutilizável (Wehrmann *et al.*, 2006).

A transesterificação é o processo utilizado para a produção de biodiesel, visto que as características dos ésteres metílicos resultantes desta reacção são muito parecidas com as do gasóleo tradicional (Demirbas, 2006). Pode-se estabelecer um fluxograma do processo de produção do biodiesel a partir de óleos e gorduras ricas em triglicéridos, como pode ser visto na Figura 4.7.

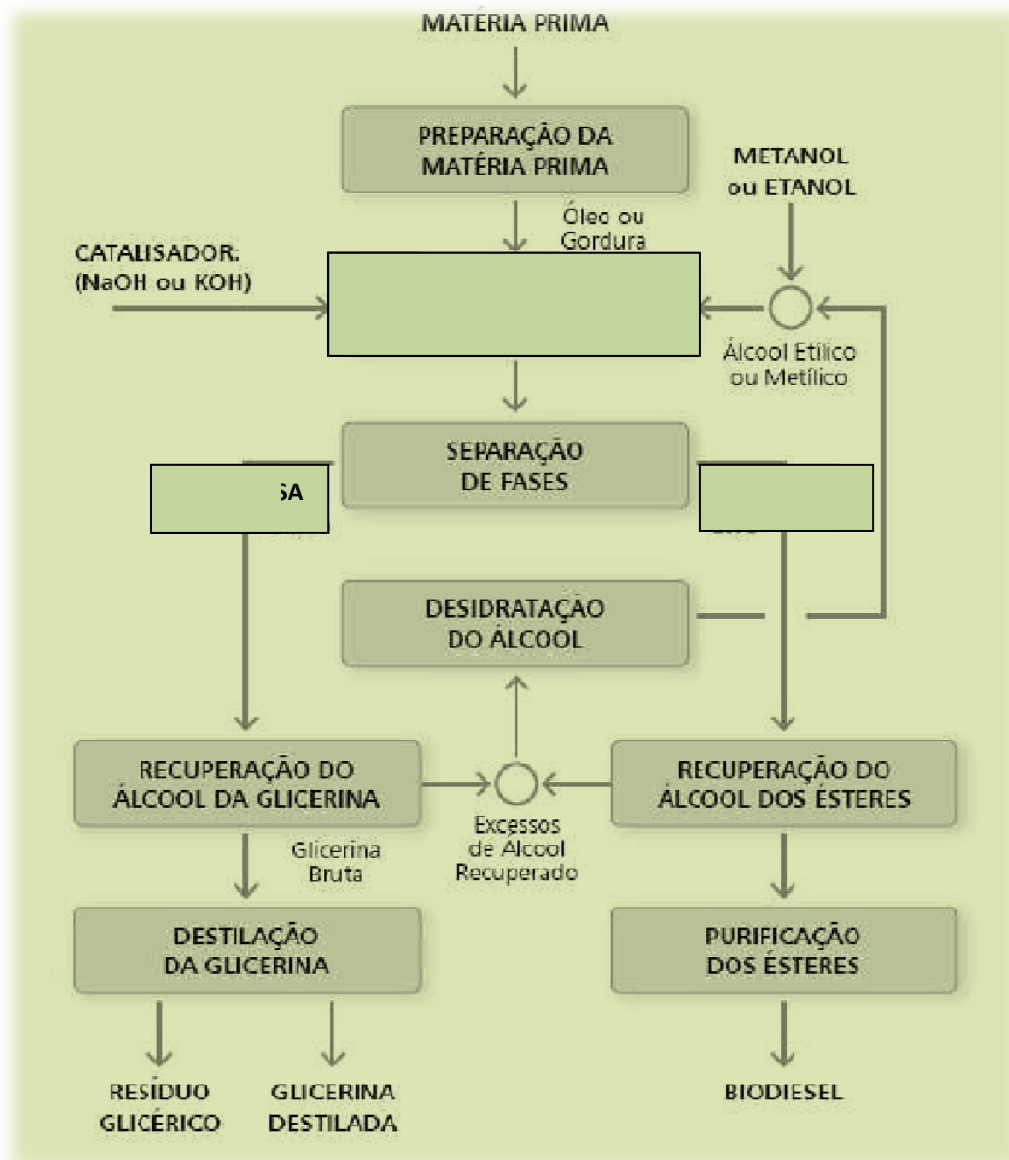


Fig. 4.7 - Fluxograma do processo de produção de biodiesel

Fonte: Parente (2003)

A compreensão do processo de produção é fundamental para o controlo da qualidade, pois através da compreensão deste é possível compreender a origem de alguns dos contaminantes do produto final.

4.2.Reacção de Transesterificação

A transesterificação é a reacção entre os triglicéridos dos óleos ou gorduras com um álcool de cadeia curta para formar novos ésteres e glicerol (Ma e Hanna, 1999) e encontra-se representada pela figura 4.8. Para acelerar a reacção usa-se, em regra, um catalisador, na maioria dos casos, uma base forte, mas também são referidos casos na literatura de catálise ácida e enzimática (Meher *et al.*, 2006; Oliveira e Rosa, 2004 e 2006). Como a reacção é reversível, utiliza-se sempre uma quantidade de álcool em excesso, relativamente à razão estequiométrica para facilitar a ocorrência da reacção no sentido directo (Ma e Hanna, 1999).

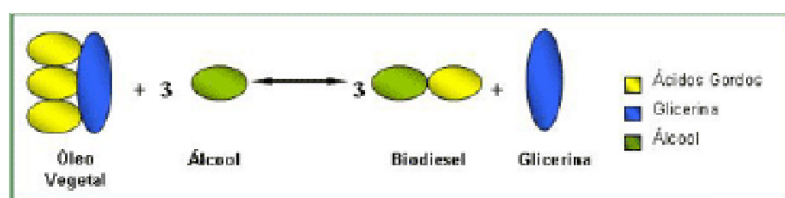


Fig. 4.8 - Reacção de transesterificação de um óleo vegetal

4.2.1.Reagentes

4.2.1.1. Álcool

A reacção de transesterificação pode ocorrer na presença de vários tipos de álcool de cadeia curta como o metanol, etanol, propanol, butanol e o álcool amílico (Ma e Hanna, 1999). O metanol é o álcool mais utilizado pelo seu baixo preço (Ma e Hanna, 1999; Lotero *et al.*, 2005), contudo, o etanol produzido a partir de matérias-primas vegetais, exerce um efeito menos prejudicial sobre o ambiente, sendo um perfeito candidato para a produção de combustíveis provenientes apenas de materiais biológicos (Demirbas, 2003).

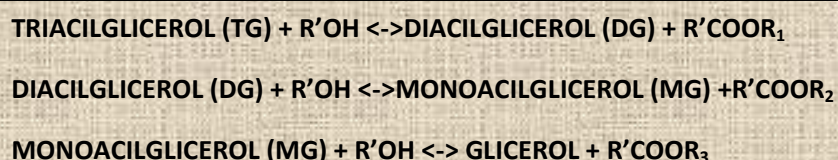
4.2.1.2. Catalisadores

Os catalisadores podem ser alcalinos, ácidos ou enzimáticos. Os alcalinos incluem o hidróxido de sódio, hidróxido de potássio e correspondentes alcóxidos de sódio e potássio. Os ácidos incluem o ácido sulfúrico, ácido sulfónico e ácido hidrolórico. A nível laboratorial tem-se testado a utilização de lipases, como biocatalisadores da reacção (Ma e Hanna, 1999).

Um factor a ter presente nestas reacções é a possível presença de fósforo nos óleos que pode conduzir à destruição dos catalisadores na reacção de transesterificação, reduzindo assim o rendimento em ésteres (Freedman *et al.*, 1984).

4.2.2. Cinética da reacção

A transesterificação é uma sequência de 3 reacções reversíveis e consecutivas. Na primeira reacção, a partir dos triacilgliceróis obtêm-se diacilgliceróis e numa segunda reacção a partir destes diacilgliceróis produzem-se os monoacilgliceróis. Na terceira e última reacção, produz-se glicerol a partir dos monoacilgliceróis. Em todas estas reacções, há sempre produção de ésteres dos ácidos gordos (Marchetti *et al.*, 2007; Lotero *et al.*, 2005).



Transesterificação Alcalina

A transesterificação alcalina é o processo que desperta maior interesse nas indústrias por ser o mais eficiente, o mais económico e por provocar menos efeitos corrosivos comparativamente à transesterificação ácida (Marchetti *et al.*, 2007). Esta reacção é rápida, aumentando a velocidade da reacção com a temperatura e consequentemente diminuindo o tempo de reacção (Ma e Hanna, 1999). Os reagentes utilizados na catálise alcalina devem respeitar certas especificações, pois este sistema é muito sensível à presença de ácidos gordos livres (AGL) e de água. Os ácidos gordos livres podem reagir com o catalisador alcalino (e.g. metóxido de sódio) e produzir sabões e água. Esta reacção de saponificação, além de consumir o

catalisador, provoca a formação de emulsões que posteriormente dificultam a separação e a purificação do biodiesel (Zhang *et al.*, 2003; Meher *et al.*, 2006).

Na catálise alcalina, o catalisador deve ser misturado e dissolvido no álcool antes da transesterificação começar, dando origem ao respectivo alcóxido, que aumenta a eficiência global da reacção (Marchetti *et al.*, 2007). Quando se dissolvem os catalisadores (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio) no álcool (metanol), forma-se uma solução iónica, na qual os iões Na^+ ou K^+ e os iões OH^- não estão directamente ligados. O ião OH^- é o mais activo e aquele que desempenha as funções de catalisador na transesterificação básica, como também é o ião reactivo nas reacções de saponificação, nas quais é consumido (Turner, 2005), (Fig.4.9).

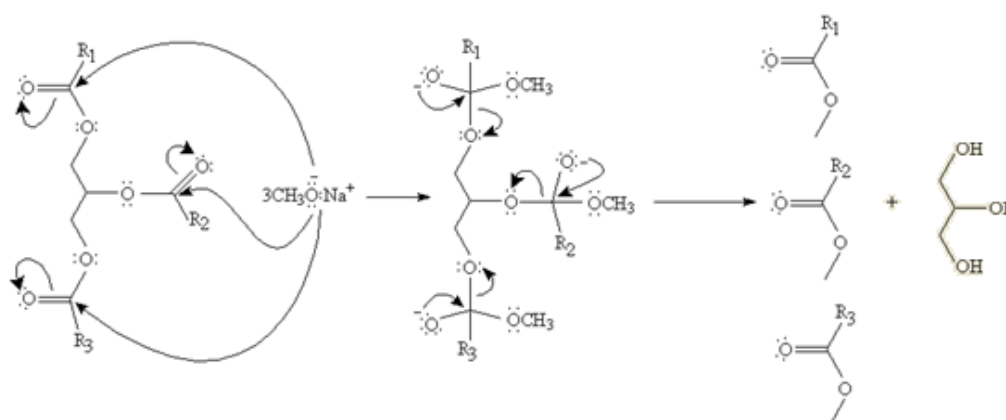


Fig. 4.9 - Transesterificação de triacilgliceróis com metóxido de sódio

A razão molar álcool/óleo a usar na catálise alcalina varia em regra entre 3:1 (razão estequiométrica) e 6:1. A razão molar 6:1 é a mais utilizada porque associa uma significativa conversão de triacilgliceróis com uma quantidade de álcool não excessiva (Marchetti *et al.*, 2007). Existem na literatura referências a razões molares mais elevadas, sem que correspondam a maiores rendimentos da reacção (Freedman *et al.*, 1984; Encinar *et al.*, 2005; Meher *et al.*, 2006).



A quantidade recomendada de catalisador alcalino varia entre 0,1 a 1 % p/p dos óleos ou gorduras (Ma e Hanna, 1999). A temperatura da catálise alcalina de óleos vegetais é normalmente conduzida perto do ponto de ebulição do álcool utilizado para minimizar os tempos de reacção (Freedman *et al.*, 1984).

Transesterificação Ácida

A transesterificação ácida é um método menos utilizado e mais apropriado para a produção de biodiesel quando os óleos ou as gorduras possuem teores de ácidos gordos livres relativamente elevados (superiores a 2%) (Marchetti *et al.*, 2007).

A nível industrial, grande parte do biodiesel é correntemente produzido a partir de óleos alimentares de origem vegetal, metanol e um catalisador alcalino. Porém, existem também óleos e gorduras de inferior qualidade, a baixos preços, que podem ser aproveitados e convertidos em biodiesel. Este tipo de óleos e gorduras contém frequentemente um teor de ácidos gordos livres (AGL), muito elevado, pelo que não deverão ser convertidos em biodiesel directamente por catálise alcalina (Meher *et al.*, 2006).

De facto, a presença de acidez elevada dá origem à produção de grandes quantidades de sabões, responsáveis pela diminuição do rendimento de reacção e, simultaneamente, pela maior dificuldade de separação das fases orgânica e aquosa (fase do biodiesel e fase do glicerol). Nestes casos, deverão ser submetidos a dois tipos de esterificação. Uma primeira, em que os AGL presentes nestes produtos de elevada acidez, são convertidos em ésteres metílicos dos ácidos gordos através de uma catálise ácida. Este “pré-tratamento” vai permitir que se efectue de seguida a transesterificação alcalina, que completa a reacção (Canakci & Van Gerpen, 2001) (Fig.4.10).

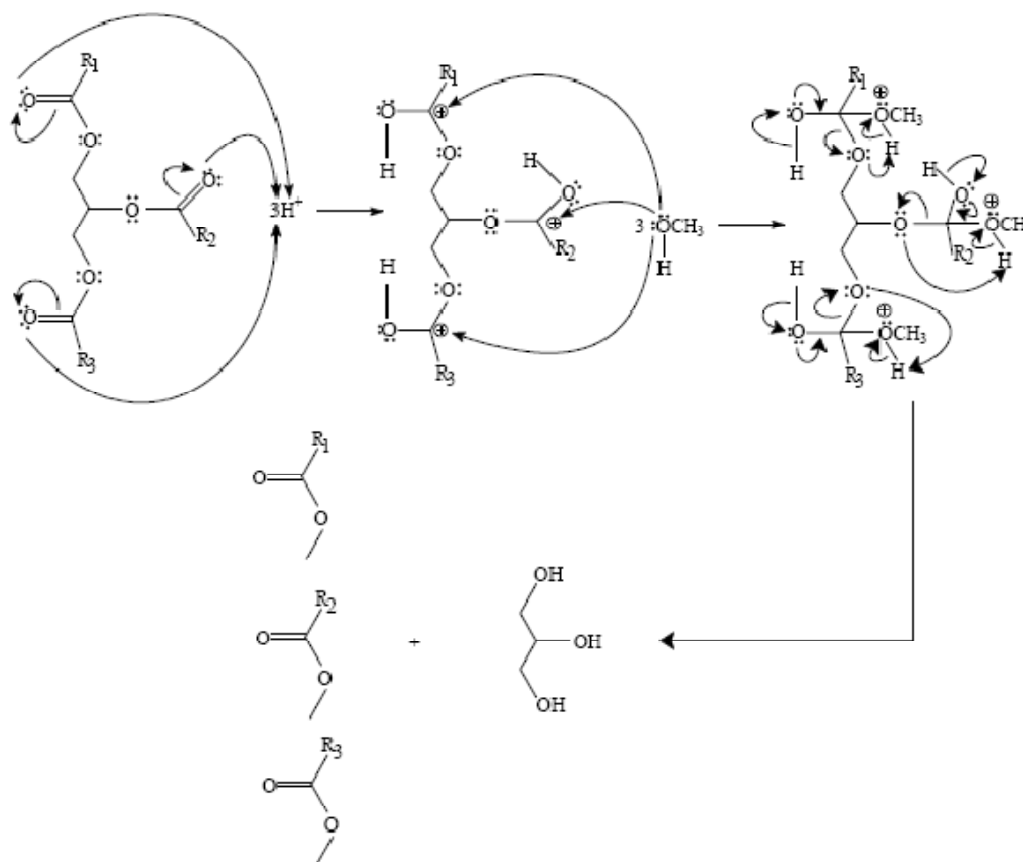


Fig.4.10 - Mecanismo reaccional da transesterificação por catálise ácida

A razão molar álcool/óleo frequentemente escolhida na catálise ácida é 30:1 (Marchetti *et al.*, 2007). Freedman *et al.* (1984) experimentaram as razões molares 6:1, 20:1 e 30:1 em catálises ácidas com metanol e obtiveram o maior rendimento de conversão com a maior razão molar (30:1). São referidas concentrações de catalisador a variarem entre 0,5 e 1 mol %. A reacção realiza-se usualmente a temperaturas superiores às utilizadas na catálise básica e num intervalo entre 55° C e 80° C (Marchetti *et al.*, 2007).



4.2.3. Factores que influenciam a transesterificação

O processo de transesterificação pode ser influenciado significativamente pelos seguintes factores: teores de ácidos gordos livres (AGL) e de água, razão molar álcool/óleo, tipo de catalisador, temperatura e agitação.

4.2.3.1. Ácidos Gordos Livres e Água

De acordo com Canakci e Gerpen (2001a), as matérias-primas com elevada quantidade de AGL, não devem ser transesterificadas pelo tradicional processo de catálise básica, porque o catalisador ao reagir com os AGL, forma sabões que interferem na reacção, removendo e bloqueando a sua acção e posteriormente impedindo a separação do glicerol e reduzindo a taxa de conversão de ésteres. Os AGL também podem ser um obstáculo nas transesterificações ácidas. Nestas reacções, os AGL reagem com o álcool, formando ésteres e produzindo moléculas de água (Canakci e Gerpen, 2001a) que irão novamente hidrolisar os ésteres formados e produzindo-se novamente AGL (Loterio *et al.*, 2005).

Além disso, o ácido sulfúrico que se usa como catalisador nestas reacções, tem uma grande afinidade para a água e estando esta presente na matéria-prima ou sendo produzida durante a reacção, será preferencialmente ligada às moléculas do catalisador do que às moléculas do álcool (Loterio *et al.*, 2005).

4.2.3.2. Razão Molar álcool/óleo

A razão molar álcool/triacilgliceróis é um dos factores mais importantes que afectam o rendimento em ésteres. A estequiometria da transesterificação requer 3 moles de álcool para uma mole de glicéridos para produzir 3 moles de ésteres de ácidos gordos e uma mole de glicerol (Ma e Hanna, 1999). Contudo, a transesterificação é uma reacção de equilíbrio onde é necessário um excesso de álcool para a reacção ocorrer no sentido directo.

A razão molar está directamente associada ao tipo de catalisador utilizado (Ma e Hanna, 1999). Freedman *et al.* (1986) verificaram que na catálise ácida do óleo de soja foi necessária uma razão molar de 30:1 de butanol e óleo, enquanto na catálise básica, utilizou-se a razão 6:1, obtendo-se o mesmo rendimento em ésteres e no mesmo tempo de reacção. A razão molar não

influi nos parâmetros físico-químicos da acidez, índice de peróxidos, índice de saponificação e índice de iodo dos ésteres metílicos (Tomasevic e Marinkovie, 2003).

Contudo, uma razão molar álcool/óleo vegetal muito elevada, interfere com a separação do glicerol, porque o meio de reacção apresenta uma maior solubilidade para o glicerol. Consequentemente, este álcool torna-se de difícil separação encontrando-se ligado à fase de biodiesel (Encinar *et al.*, 2005; Meher *et al.*, 2006). Neste contexto, embora haja necessidade de efectuar as reacções com um excesso de álcool em relação à razão estequiométrica, há conveniência de otimizar a razão molar de acordo com as características do óleo e com o tipo de álcool utilizado.

4.2.3.3. Tipo de Catalisador

As reacções de transesterificação com catalisadores básicos são mais rápidas que as reacções com catalisadores ácidos (Freedman *et al.*, 1984), sendo as primeiros 4000 vezes mais rápidos em relação às segundas (Farmo, 1954). Como foi referido anteriormente, na transesterificação por catálise básica, o catalisador mais utilizado é o metóxido de sódio 25% ou 30% em metanol. A desvantagem deste catalisador é o facto de este ser o catalisador de uma reacção secundária, saponificação, que vai produzir um dos principais contaminantes do biodiesel que é o sabão. Devido à ocorrência desta reacção secundária, não só aumentam os custos com a purificação do biodiesel, como também aumentam os custos com o catalisador e custos de produção já que o catalisador é gasto numa reacção indesejável.

4.2.3.4. Tempo e Temperatura de Reacção

Freedman *et al.* (1984) verificaram em experiências de transesterificação com óleos vegetais a diferentes temperaturas e tempos de reacção, uma relação directamente proporcional entre estes dois factores e a taxa de conversão e o rendimento em ésteres. A reacção de transesterificação por catálise alcalina normalmente ocorre perto da temperatura de ebulição do álcool utilizado. A transesterificação por catálise ácida utilizando vários tipos de álcool como o

metanol, o etanol e o butanol apresentou semelhante conversão em ésteres para a temperatura de 65 °C (Freedman *et al.*, 1984).

4.2.3.5. Agitação

Este é um factor de particular importância no processo de transesterificação para facilitar o contacto entre as fases álcool e triacilgliceróis. Estas fases não são miscíveis e formam no início da reacção duas camadas líquidas no interior do reactor, pelo que a agitação é preponderante para a efectivação da reacção (Noureddini *et al.*, 1996).

4.3. Separação e Purificação dos Produtos da Transesterificação

Os produtos resultantes de uma reacção de transesterificação são uma mistura de ésteres, glicerol, excesso de álcool, catalisador e pequenas concentrações de mono, di e triacilgliceróis (Ma e Hanna, 1999). O glicerol inicia a sua separação no seio da reacção, logo após o início da adição da mistura do álcool e do catalisador ao óleo. Este produto da transesterificação, é mais denso que os outros líquidos presentes no meio, pelo que de imediato se deposita formando uma fase na zona inferior do reactor onde ocorre a reacção (Norman, 1982). A insolubilidade do glicerol na fase dos ésteres metílicos provoca também a sua rápida separação. O glicerol na fase do biodiesel encontra-se fundamentalmente em suspensão designando-se por glicerol livre, e associado aos glicéridos que não completaram a reacção de transesterificação designando-se por glicerol ligado (Van Gerpen, sem data).

De acordo com Plank e Lorbeer (1992), a presença de mono, di e triacilgliceróis no biodiesel, resultantes de reacções de transesterificação incompletas causam sérios problemas como, por exemplo, a formação de depósitos nos motores e nas tubagens. A presença destes compostos pode ser detectada por cromatografia gasosa capilar e dá também origem a valores elevados de resíduo carbonoso. O metanol e os catalisadores alcalinos são muito solúveis na fase do glicerol pelo que a separação deste último arrasta também estes reagentes da reacção. Esta fase inferior é constituída aproximadamente por 50 % de glicerol, pelo excesso de metanol da reacção, por grande parte do catalisador e por sabões eventualmente formados no processo de transesterificação (Van Gerpen, sem data).

A fase superior do recipiente é constituída por ésteres metílicos, e por quantidades residuais de álcool, catalisador, glicerol e sabões que deverão ser removido por processos sucessivos de lavagem com água e desidratação sob vácuo com a finalidade de eliminar ao máximo a presença destes resíduos no biodiesel que têm um efeito negativo no desempenho deste biocombustível (Van Gerpen, sem data).

A separação do glicerol do biodiesel, é relativamente fácil, já que estes compostos, à temperatura ambiente são imiscíveis. Logo, com uma decantação e centrifugação obtém-se bons resultados.

A lavagem e purificação do biodiesel são operações de extrema importância para a garantia da qualidade do biodiesel. Karaosmanoglu *et al.* (1996) concluíram que a lavagem do biodiesel com água a 50° C, é o melhor método para obter uma purificação elevada (99%) e de alto rendimento (86%). A água quente é mais eficaz na lavagem e na remoção dos sabões e do glicerol dos ésteres do que a água fria (Canakci e Van Gerpen, 2001). A água residual dispersa no biodiesel pode provocar a hidrólise deste biocombustível e o consequente aparecimento de AGL com o tempo, sendo imperativo efectuar a secagem do biodiesel depois da fase das lavagens (Canakci e Van Gerpen, 2001).

Para além do glicerol, existem outros compostos produzidos nas reacções secundárias e existentes nas matérias-primas (que não reagem) e que requerem outros processos de purificação. Os principais contaminantes são o glicerol livre, metanol, metóxido de sódio, sabão e água proveniente das matérias-primas.

O tratamento final mais usual consiste na lavagem do biodiesel com água. Por norma este processo requer entre 2 a 4 lavagens, resultando na perda de algum biodiesel para a água. Para recuperar este biodiesel da água tem de efectuar-se uma dispendiosa destilação *flash*. Alguma água ficará retida no biodiesel que deverá ser retirada através de uma destilação. A presença de água no biodiesel é gravosa, sendo a problemática semelhante à existente com o gasóleo (Karaosmanoglu *et al.* 1996).

4.3.1. Recuperação do Metanol

Como se usa um excesso considerável de metanol para se poder produzir um biodiesel de qualidade, é de toda a conveniência realizar-se a recuperação do excedente, quer por razões ambientais quer por razões económicas. Para tal usa-se um condensador que poderá estar ou não ligado a uma bomba de vácuo, como por exemplo, um evaporador rotativo (Marchetti *et al.*, 2007).

Na produção de biodiesel a nível laboratorial a recuperação do metanol poderá ou não ser feita dependendo dos recursos laboratoriais e dos equipamentos.

Caso não se tenha a possibilidade de verificar se o metanol recuperado está suficientemente seco (isento de água) para que possa ser reintroduzido no processo, ou caso não se tenha acesso a um condensador ou a uma bomba de vácuo apropriada para recuperar o metanol, então este passo terá de ser dispensado.

A recuperação do metanol deverá ser feita após a drenagem da glicerina, pois, se for feita antes da mesma, irá deslocar o equilíbrio no sentido da degradação do biodiesel, diminuindo a qualidade do combustível produzido (Marchetti *et al.*, 2007).

Para se fazer a evaporação do metanol é necessário, pelo menos, elevar a temperatura até à temperatura de ebulição do metanol, 64.7°C à pressão atmosférica. Ao reduzir-se essa pressão, poder-se-á evaporar o metanol a temperaturas mais baixas (Marchetti *et al.*, 2007).

A evaporação do metanol poderá ser feita a 65°C à pressão atmosférica, ou a 55 °C caso se use vácuo a 745 mbar. A recuperação estará completa quando o caudal de condensado diminuir significativamente (Marchetti *et al.*, 2007).

Para se aumentar a rapidez da evaporação, poderemos incrementar ligeiramente a temperatura acima do ponto de evaporação do metanol (uns 2 a 5 °C), aumentar a área de evaporação, quer por agitação, quer fazendo a recirculação da mistura através de um chuveiro montado no topo do recipiente, ou diminuir a pressão no interior do mesmo.

No caso de se diminuir a pressão para promover a evaporação do metanol, dever-se-á ter em mente dois aspectos: a resistência do recipiente ao vácuo pretendido e a possibilidade do

aumento da evaporação de água (contaminante ao metanol) caso a temperatura de evaporação não seja reduzida na proporção adequada.

No recipiente no qual se fizer a evaporação do metanol, o aquecimento deverá ser por serpentina de fluido quente (água, óleo ou vapor) (Marchetti *et al.*, 2007).

4.3.2. Lavagem do Biodiesel

Em geral recomendam-se 3 lavagens para se garantir a remoção de contaminantes, de forma a que o biodiesel produzido respeite a legislação em vigor, contudo, poder-se-á reduzir o número de lavagens desde que se façam os ensaios adequados para garantir que o biodiesel produzido respeita a legislação Europeia no que diz respeito a contaminantes.

Qualquer que seja o tipo de lavagem, o pH da água deverá ser sempre corrigido para valores próximos de 7,00 mas não inferiores a 7,00 (Rahayu *et al.*, 2007)..

4.3.2.1. Tipos de lavagem

Existem várias maneiras de remover contaminantes do biodiesel, contudo apenas se irão abordar duas soluções de lavagem com água.

Entre as duas soluções apresentadas, a solução de borbulhamento, apesar de, em geral, proporcionar uma lavagem mais eficiente, possibilita uma maior oxidação do biodiesel caso não seja utilizado um anti-oxidante durante os processos de lavagem (Rahayu *et al.*, 2007).

A) Por borbulhamento

A lavagem por borbulhamento de ar é bastante conveniente pois evita um circuito de recirculação de água ligado ao tanque de lavagem, por outro lado tem inconvenientes como o barulho que os compressores de ar normalmente fazem, o depósito adicional de armazenamento de ar à pressão que se torna necessário, e a maior possibilidade de produção de espuma que poderá comprometer o processo de lavagem (Rahayu *et al.*, 2007).

O borbulhamento faz-se através de uma pedra difusora, do tipo das que se usam nos aquários, dimensionada para o caudal necessário ao nosso depósito de lavagem e colocada no fundo deste, sem obstruir o dreno inferior de efluentes e biodiesel (Rahayu *et al.*, 2007).

B) Por chuveiro de água

A lavagem por chuveiro de água é uma alternativa à lavagem por borbulhamento de ar. Neste processo, a água é recirculada do fundo cónico do tanque de lavagem até ao seu topo, através de uma bomba.

A água passa por um sistema de chuveiro, caindo sobre o biodiesel em inúmeras gotas que, devido à sua maior densidade, caem pelo biodiesel até chegarem à fase aquosa que se encontra no fundo do tanque.

Aqui, tal como no sistema de lavagem por borbulhamento de ar, o volume de água a ser usado é de 50% do volume de biodiesel a ser lavado (Karaosmanoglu *et al.* 1996).

4.3.2.3. Reagentes de lavagem

Os reagentes utilizados nas lavagens são: água hipo-salina ou desmineralizada; ácido fosfórico ou acético; ácido cítrico e anti-espuma (ex: SAG 471).

Um agente anti-espuma só deverá ser usado se houver produção excessiva de espuma ou uma elevada tendência para a emulsão. As quantidades de anti-espuma a utilizar deverão ser mínimas, da ordem de 0,005 g/L (Karaosmanoglu *et al.* 1996).

4.3.2.4. Reaproveitamento das águas de lavagem

A 1ª água é rejeitada, a 2ª e 3ª são armazenadas para a lavagem ("batch") seguinte. No "batch" seguinte, a 2ª água faz a 1ª lavagem, a 3ª água faz a segunda lavagem e água nova fará a 3ª lavagem, ou seja, o processo decorre em contra-corrente. Desta forma minimiza-se o consumo de água tornando o processo menos dispendioso e mais amigo do ambiente (Rahayu *et al.*, 2007).

4.3.2.5. Drenagem da água

Após cada lavagem, a água deverá ser removida por drenagem. O tempo de " drenagem" deverá ser de pelo menos 2 horas. Após este tempo, drena-se a água até começarem a sair vestígios de sabões e biodiesel. Nesta etapa suspende-se a drenagem durante 10 minutos, fazendo-se a drenagem final a um caudal mais reduzido até aparecer o biodiesel (Rahayu *et al.*, 2007).

A remoção da água do biodiesel poderá ser feita por decantação. Este processo não requer consumo de energia, mas é muito mais moroso.

Para se remover a água em suspensão no biodiesel por decantação dever-se-á usar um vaso de fundo cónico (ampola de decantação à escala laboratorial), onde se deverá armazenar o biodiesel por um período de cerca de três semanas, de forma a sedimentar a água no fundo do cone. Após este período, drena-se a água e o biodiesel estará pronto para a filtração final (Rahayu *et al.*, 2007).

O processo de sedimentação poderá ser acelerado pela temperatura. Pode-se, por exemplo colocar o vaso de decantação num local quente, aproveitando, por exemplo, a energia solar, diminuindo assim o tempo de sedimentação.

Após uma decantação eficaz, o biodiesel deverá apresentar uma coloração amarelo palha ou quase incolor (dependendo do óleo usado na produção) e não deverá apresentar turbidez (Karaosmanoglu *et al.* 1996).

4.3.2.6. Tratamento das Águas de Lavagem

A água que é utilizada nas lavagens, regra geral não poderá ser descarregada na rede de esgotos sem tratamento prévio, ou seja, em grande parte dos casos é necessário a construção de uma ETARI ou o envio desta água para uma ETAR com a capacidade de tratar esta água residual.

Com o crescimento do mercado do biodiesel, têm havido um crescimento do número de soluções, para a produção e purificação do biodiesel. As soluções para a purificação mais utilizadas e alternativas às lavagens são actualmente o Magnesol e as colunas de resinas de permuta iónica (Purolite PD206 e Amberlite BD10DRY).

O Magnesol é silicato de magnésio e tem a capacidade de purificar o biodiesel adsorvendo os contaminantes nele existentes, permitindo assim obter um biodiesel limpo sem recorrer as lavagens e destilações. O Magnesol tem o inconveniente de ter partículas muito finas na ordem dos 5nm e a sua separação é normalmente de grande complexidade e de elevados custos. Se a quantidade de contaminantes, quando se adiciona o Magnesol for muito elevada, forma-se uma emulsão na interface de grandes dimensões, que é muito difícil de separar do biodiesel.

As resinas de permuta iónica Purolite PD206 e Amberlite BD10DRY, são resinas muito semelhantes, já que ambas têm a capacidade de adsorver metanol, água e glicerina e reter por permuta iónica o catalisador e os sais. A grande vantagem das resinas de permuta iónica é a facilidade de implementar ou adaptar em processos já existentes, a menor geração de detritos (1Kg de resina trata entre 1500-2000Kg de biodiesel, dependendo no nível de contaminantes), é uma operação de baixos custos energéticos e sem operações adicionais como a destilação ou filtração.

4.3.3. Decantação do Glicerol e Seu Destino

Após a reacção, deve seguir-se um período de sedimentação de 4 a 8 horas em que a temperatura não deverá ficar abaixo dos 38°C, de forma a evitar a solidificação do glicerol (Norman, 1982).

Dependendo do sistema de remoção do metanol em excesso utilizado, o que se decanta poderá não ser só glicerol, mas uma mistura de glicerol, álcool não utilizado e contaminantes diversos como flocos resultantes de alguma eventual saponificação.

Após sedimentação, o glicerol deverá ser drenado até ao biodiesel aparecer. Entre estas duas fases (glicerol/biodiesel) é comum aparecerem alguns sabões de ácidos gordos resultantes de alguma saponificação. A quantidade destes sabões está relacionada com o teor de água no óleo e no metóxido, sendo tanto menor quanto mais secos (isentos de água) estiverem os reagentes (Norman, 1982)..

Se algum biodiesel sair no final da decantação do glicerol, poderá ser recuperado pois este sobrenada o glicerol.

A mistura glicerol/álcool decantada pode armazenar-se em depósitos de inox ou de polietileno de alta densidade para posterior processamento, ou poderá ser processada de imediato, entrando directamente num destilador.

No caso de se armazenar a mistura glicerol/álcool, se a temperatura ambiente estiver abaixo dos 38°C, a glicerina solidificará no fundo do depósito e o álcool sobrenadará a glicerina, portanto, no caso de se pretender retirar o conteúdo para processamento ou para outro depósito, será necessário aquecer os depósitos que contém a mistura a cerca de 45°C (Norman, 1982).

Com o intuito de evitar futuros problemas derivados da acumulação de glicerol e para tornar a produção de biodiesel mais competitiva, torna-se necessário a procura de alternativas para o uso do glicerol bruto gerado nesta produção. O glicerol na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce, solúvel em água e álcool, insolúvel em éter e em clorofórmio.

Devido às suas características físicas e químicas e ao facto de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria de cosméticos, farmacêutica, detergentes, no fabrico de resinas e aditivos e na indústria de alimentos.

O glicerol obtido resultante da transesterificação de triacilgliceróis com álcool apresenta impurezas como água, sais, ésteres, álcool e óleo residual, que lhe conferem um baixo custo (Ooi *et al.*, 2004).

A rentabilidade de vários processos químicos depende em parte, da venda dos subprodutos, permitindo a redução dos custos de produção e consequentemente, do preço final do produto. Dessa forma, existe um grande interesse na purificação do glicerol ou no seu reaproveitamento directo, sem tratamento, o que proporcionará a viabilização do processo de produção de biodiesel, permitindo que este se torne competitivo no crescente mercado de biocombustíveis. Os processos para sua purificação incluem filtração, destilação a vácuo, descoloração e troca de iões para a remoção principalmente de iões Na⁺ utilizados como catalisadores (Yong *et al.* 2001). No entanto, os tratamentos de purificação são de custo excessivamente elevados para pequenos e médios produtores nacionais de biodiesel. Devido a este facto, a descarga de efluentes contendo glicerol no meio ambiente sem nenhum tratamento, aumentando consequentemente os problemas e riscos ambientais, é um risco a considerar.

A conversão microbiana de glicerol por processos biotecnológicos em produtos de maior valor, é uma alternativa relevante para a maior valorização da produção de biodiesel (Ito et al., 2005). Neste sentido, a biotecnologia moderna, com todo seu avanço trará grandes contribuições e permitirá a obtenção de biomoléculas e produtos com importantes propriedades.

O glicerol é também um composto considerado fundamental dentro do sistema metabólico de microrganismos, pois actua como precursor de numerosos compostos e como regulador de vários mecanismos bioquímicos intracelulares (Lages *et al.*, 1999). Em microrganismos eucariótas, o glicerol constitui o principal composto formado para regular as variações de actividade de água em ambientes altamente osmofílicos (Wang *et al.*, 2001).

A mistura residual resultante é submetida ao processo de acidificação com ácido concentrado (HCl, H₂SO₄, ou H₃PO₄) para a separação de glicerol e ácidos gordos do sabão. No entanto, a maior parte dos processos de tratamento de glicerol é conduzida utilizando HCl ou H₂SO₄, sendo o H₃PO₄ restrito pelo alto custo.

O glicerol recuperado alcança concentrações superiores a 80 % (m/m), com quantidades variáveis de água e álcool. Posteriormente, o glicerol com excesso de ácido é neutralizado com solução de NaOH e submetido a tratamento térmico (70 °C) para eliminar os componentes voláteis (recuperação de álcool) (Ooi *et al.*, 2004; Fukuda *et al.*, 2001).

Nesta forma, parcialmente livre de impurezas, o glicerol pode ser utilizado como substrato de fermentação por várias espécies de microrganismos. As características físicas, químicas e nutricionais do glicerol bruto dependem do tipo de ácido gordo (gordura animal ou óleo vegetal) e do tipo de catálise usada na produção de biodiesel. No entanto, a procura pelo glicerol purificado é muito maior, devida ao seu valor económico.

A aplicação do glicerol na indústria está condicionada ao grau de pureza, que deve ser igual ou superior a 95%. Para obter grau de pureza superior a 95% (p/p) (grau alimentício ou farmacêutico), o glicerol deve ser submetido a destilação, mas sob custo elevado.

Por outro lado, o glicerol bruto contém elementos nutricionais, como, fósforo, enxofre, magnésio, cálcio, nitrogénio e sódio, e que são passíveis de serem utilizados por microrganismos para o seu crescimento durante processos fermentativos (Thompson & He, 2006).

O glicerol é considerado uma fonte de carbono altamente reduzida e assimilável por bactérias e leveduras sob condições aeróbias e anaeróbias para a obtenção de energia metabólica, como regulador do potencial redox e para a reciclagem de fosfato inorgânico dentro da célula (Dillis *et al.*, 1980).

Foram desenvolvidos vários estudos visando a utilização de glicerol como fonte de carbono por microrganismos, especialmente por bactérias. Muitos deles apontam principalmente a mecanismos de assimilação de glicerol por estes microrganismos para a produção de compostos intermediários de polímeros, resinas e aditivos para combustíveis (Papanikolaou *et al.*, 2002; Ito *et al.*, 2005; Cheng *et al.*, 2007). O transporte do glicerol através da membrana celular constitui a primeira etapa para o seu metabolismo. De uma forma geral, a assimilação de glicerol por parte dos microrganismos envolve o transporte passivo (Gancedo, 1968) e transporte activo (Neves *et al.*, 2004) através da membrana plasmática (Fig. 4.11).

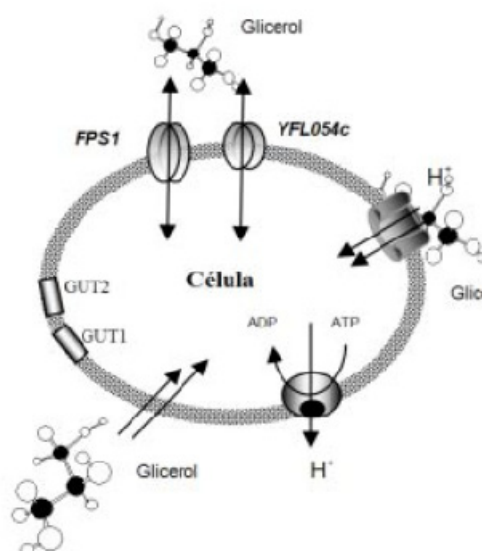


Fig. 4.11 -Tipos de transporte para a assimilação de glicerol pela levedura *Saccharomyces Cerevisae*

FPS1 e YFL054c são proteínas de transporte, GUT1 e GUT2 são genes para expressão de enzimas de assimilação de glicerol. (Baseado em: Neves *et al.*, 2004)



Exemplos de microrganismos que usam o glicerol como substrato: bactérias como *Escherichia coli*, e numerosas espécies de leveduras, e.g. *Debaryomyces hansenii*, *Pichia sorbitophila*, *Saccharomyces cerevisiae*, *Zygosaccharomyces rouxii* (Lages *et al.*, 1999).

Foi também realizado um estudo por Morán *et al.*, (2009), em que o glicerol é usado como co-substrato num processo de co-digestão anaeróbia. Neste estudo, realizou-se a comparação do rendimento de biogás obtido quando se usam diferentes substratos, em condições mesofílicas (34°C), com um Tempo de Retenção Hidráulico de 30 dias e com agitação constante nos reactores usados.

Em primeiro lugar avaliou-se, separadamente, o rendimento, no que diz respeito à produção de biogás, de uma lama primária e de uma lama activada provenientes duma ETAR de León. De seguida, foi introduzido nos diferentes sistemas, actuando neste caso como co-substrato, glicerol a 2 % (v/v). Os resultados obtidos levaram a concluir que quando existe a adição de glicerol residual, proveniente do processo de produção de biodiesel, existe um aumento da quantidade média de biogás produzido. Assim sendo, encontra-se um destino viável do glicerol residual e ainda se verifica um aumento do rendimento energético proveniente da valorização dos resíduos testados.

5. PARTE EXPERIMENTAL

5.1. MATERIAIS

5.1.1. Óleo

Para a produção dos ésteres metílicos, usámos óleo de rícino farmacêutico, devido à impossibilidade de extrair o óleo das sementes. O óleo em questão é do laboratório Maialab, Lda e tem as seguintes características:

PARÂMETRO	UNIDADE	MÉTODO	ESPECIFICAÇÃO	RESULTADOS
Carácter Físico				
Aparência	Líquido límpido, viscoso, praticamente incolor ou levemente amarelado.			
Cor	Gardner	-	Máx.4	1,3
Carácter Químico				
Índice de Ácido	mg KOH/g	FPVIII, 2.5.1	$\leq 2,0$	0,54
Índice de Saponificação	mg KOH/g	FPVIII, 2.5.6	175 - 187	180
Índice de Iodo	g I/100 g	FPVIII, 2.5.4	80 - 90	84
Índice de Hidroxila	mg KOH/g	FPVIII, 2.5.3, mét. A	143 - 170	166,6
Humidade	%	-	$\leq 0,3$	0,16
Viscosidade a 20 ° C	dPas	-	9,5 – 1,1	9,53

Fig.5.12 - Boletim das análises do óleo de rícino

(Laboratório Maialab Lda)

5.1.2.Reagentes

- ❖ Sulfato de sódio anidro, da Merck
- ❖ Metanol, da J.T. Baker
- ❖ Metóxido de sódio, da Aldrich, com um grau de pureza de 25% e 30% (m/v metanol)
- ❖ *N-hexano* 95%, da J. T. Baker
- ❖ Ácido acético p.a., da Panreac Química S.A.
- ❖ Éter etílico p.a., da J. T. Baker
- ❖ Éter de petróleo 40-60°C p.a., da Panreac Química S.A.

5.1.3.Equipamentos e utensílios

- Cartuchos de filtro de papel da Whatman;
- Placas de agitação magnética, Variomag/Compact;
- Reactores de vidro de parede dupla com cerca de 25mL de capacidade;
- Centrifuga Sigma 3K30, com o rotor 12154 para tubos “Eppendorf”, da B. Braun Biotech Internacional;
- Placas de Sílica Gel 60 com 0,25mm espessura e de 20x20cm de área da marca Macherey-Nagel;
- Tubos “Eppendorf”;
- Tina cromatográfica, de vidro 22x20x10cm;
- Seringa 100µL da Hamilton Bonaduz;
- Micropipeta de 1mL da Gilson;
- Erlenmeyer;
- 20 Balões periformes

5.2.MÉTODOS

5.2.1. Produção de biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos) à escala laboratorial

Os ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel) foram obtidos por reacção de alcoólise do óleo de rícino com metanol, na presença do catalisador metóxido de sódio. Foram testados diferentes procedimentos de separação dos produtos de reacção uma vez que não existia bibliografia com a sua descrição.

Inicialmente realizaram-se ensaios, para verificar qual o melhor banho cromatográfico a usar. Posteriormente, os ensaios foram realizados para identificar qual a banda cromatográfica que correspondia aos EMAG.

5.2.1.1.Modo de operação comum

A reacção efectuou-se à pressão atmosférica, em reactores de vidro de parede dupla (25mL), sob agitação magnética (Fig.5.13). A manutenção da temperatura da reacção é promovida através de um circuito fechado de circulação constante de água pela parede interna do reactor. A água é proveniente de um banho, que é mantido à temperatura pretendida para a reacção. A temperatura da reacção variou entre os 26°C e os 94°C.



Fig. 5.13 – Reactor de vidro de parede dupla

Em cada reacção foram usados 11mL de óleo de rícino. A quantidade de metanol, de catalisador, e a temperatura da reacção, variaram conforme os ensaios realizados. Os ensaios obedecem a uma matriz de delineamento experimental (matriz central compósita rotativa), baseada na metodologia das superfícies de resposta.

A reacção decorreu durante 60 minutos e foram retiradas amostras de 0,5mL. As amostras recolhidas foram colocadas em tubos “Eppendorf” a que se adicionou de imediato 0,5mL de água destilada para inactivar o catalisador e parar a reacção.

As amostras foram então centrifugadas a 12000 rpm, durante 10min, processo durante o qual a amostra é arrefecida até 4°C. Por centrifugação, consegue-se a separação de duas fases: o sobrenadante, onde se encontram os monoacilgliceróis, diacilgliceróis, triacilgliceróis, os ácidos gordos, e os ésteres metílicos; a fase inferior, onde estão os componentes hidrossolúveis da reacção (o glicerol, o metanol residual e o catalisador).



5.2.2. Selecção do banho cromatográfico

Para se poder seleccionar o melhor banho cromatográfico a usar, retiram-se diferentes amostras: uma de óleo de rícino, outra do sobrenadante do ensaio 18 (ponto central), uma amostra de azeite e outra de Biodiesel de *Datura Stramonium*.

As amostras foram diluídas na ordem de 1:10 com *n*-hexano. As soluções foram analisadas por cromatografia em camada fina.

Utilizaram-se 3 placas de sílica gel, (uma placa para cada banho), em que se individualizaram 4 colunas (uma para cada amostra), a fim de não haver mistura entre as amostras recolhidas para os diferentes ensaios. Em cada coluna fez-se a deposição em banda contínua de 50µl de amostra diluída 1:10 em *n*-hexano.

Banho Cromatográfico constituído por *n*-hexano e éter etílico, 50:50 (v/v)

De seguida, preparou-se a fase móvel, o banho da cromatografia em camada fina constituído por *n*-hexano e éter etílico, numa proporção de 50:50 (v/v).

Após eluição das placas, procedeu-se à sua revelação, borrifando-as com uma solução alcoólica de diclorofluoresceína (0,2% 2':7' – diclorofluoresceína em 95% de etanol).

Para a distinção e marcação das diferentes bandas formadas, as placas foram observadas à luz ultravioleta a 366 nm. Marcaram-se a lápis as áreas dos diferentes constituintes da amostra.

Banho Cromatográfico constituído por *n*-hexano e éter petróleo, 50:50 (v/v)

Preparou-se o banho da cromatografia em camada fina usando a composição, *n*-hexano e éter petróleo, numa proporção de 50:50 (v/v), respectivamente.

Mais uma vez, após eluição das placas procedeu-se à sua revelação, usando o protocolo descrito anteriormente.

Banho Cromatográfico constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v)

Usou-se a composição, éter de petróleo, éter etílico e ácido acético, numa proporção de 85:15:1 (v/v/v), respectivamente (Costa, 1994), para preparar o banho cromatográfico. Após eluição das placas, procedeu-se à sua revelação, borrifando-as com uma solução alcoólica de diclorofluoresceína (0,2% 2':7' – diclorofluoresceína em 95% de etanol). Para a distinção e marcação das diferentes bandas formadas, as placas foram observadas à luz ultravioleta a 366nm. Marcou-se a lápis as áreas dos diferentes constituintes da amostra, tal como nos ensaios anteriores.

5.2.3. Testes de identificação da banda cromatográfica dos EMAG

Para aferir qual a banda que correspondia aos EMAG foram seguidos os seguintes protocolos:

Realização de Ensaio Prévios

Ensaio Prévio 1

Procedeu-se a um ensaio de transesterificação nas condições descritas para o ensaio 18 da matriz considerada, (c.f. Tabela 5.5) de acordo com o ponto 5.2.1.1, (60°C, razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1,3% (m/m) de metóxido de sódio. Deixou-se arrefecer a mistura reaccional que de seguida foi transferida, na totalidade, para uma ampola de decantação.

Esta mistura foi neutralizada com 10 ml de solução aquosa de ácido sulfúrico a 10% (m/m) e logo de seguida retirou-se a fase inferior, mais densa, que corresponde ao glicerol.

A fase superior foi lavada 6 vezes com água quente ($\approx 60^{\circ}\text{C}$), transferida para um tubo de centrifugação, que foi colocado na centrífuga durante 10 minutos a 3000 rpm. Este protocolo foi baseado em Oliveira *et al.* (2005).

A fase sobrenadante, separada por centrifugação, foi lavada novamente 5 vezes com água quente.

Ao conteúdo recolhido na ampola de decantação, depois de todas as lavagens, adicionou-se 10 ml de *n*-heptano, 10 ml de solução saturada de cloreto de sódio e 5 grama de sulfato de sódio anidro.

Esta mistura foi transferida para uma balão de evaporação e levado ao evaporador rotativo, para remover o metanol e o *n*-heptano.

Por último, foi preparada uma placa de sílica gel (TLC) com o composto resultante do ensaio 18, antes das lavagens e com o composto purificado, a fim de comparar as bandas cromatográficas, seguindo os procedimentos já citados no ponto 5.2.1.1 e usando o banho constituído por 85 ml de éter petróleo, 15 ml de éter etílico e 1 ml de ácido acético. As soluções foram analisadas por cromatografia em camada fina.

Ensaio Prévio 2

Foram efectuados os ensaios 1 (40° C, razão molar metanol/óleo de 3:1 e 0,6% de catalisador) e 18 (60°C, razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1,3% (m/m) de catalisador), da matriz considerada (c.f. Tabela 5.4), tendo em conta os procedimentos do ponto 5.2.1.1, em diferentes condições reaccionais, de modo a avaliar as conversões obtidas. Os produtos da reacção foram separados por cromatografia em camada fina, usando o banho constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v).

Depois da revelação das placas TLC, foram “raspadas” as duas bandas superiores, isoladamente.

As bandas “raspadas” foram “lavadas” com 10 ml de éter petróleo, para um balão de Erlenmeyer, filtradas e de seguida transferidas para um balão periforme que foram colocados no evaporador rotativo, a 30 °C e a uma pressão que varia entre 100 mbar e 0 mbar.

Os compostos presentes em cada banda, foram dissolvidos em 100 µl de uma mistura de *n*-hexano com 0,1 % de moristato de metilo (padrão interno) e analisadas num Cromatógrafo Gasoso equipado com uma coluna capilar (30m x 0,25 mm ID x 0,25 µm de filme).

A temperatura de injeção e detecção usados foram 250°C e 260°C, respectivamente. O hélio foi usado como transportador com um fluxo de 1,5 ml/min. O oxigénio e o hidrogénio foram fornecidos ao detector com fluxos de 350 ml/min e 35 ml/min, respectivamente.

Para cada cromatograma obtido, calculou-se a razão entre o somatório das áreas de todos os picos individualizados, (excepto a área do pico do padrão interno), e a área do pico do padrão interno. Este valor é proporcional à massa de EMAG produzidos, e como tal, foi utilizado como indicador da conversão em EMAG.

5.2.4. Análise dos produtos da reacção de alcoólise

Para se poder analisar a produção dos ésteres metílicos foram seguidos os procedimentos do ponto 5.2.1.1. sendo estes aplicados à matriz considerada (c.f. Quadro 5.3).

Neste caso, as placas de sílica gel foram divididas em duas colunas, uma coluna para cada ensaio, e em cada coluna fez-se a deposição em banda contínua de 200 µl de amostra diluída 1:10 em *n*-hexano.

O banho cromatográfico escolhido usado, tinha como constituição éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v) e foi aplicado o protocolo do Ensaio Prévio 2.

5.2.5. Metodologia de Superfície de Resposta e Delineamento Experimental

Os ensaios de modelação da alcoólise e optimização das condições operatórias foram conduzidos de acordo com o método das Superfícies de Resposta (“Response Surface Methodology” – RSM). Este método permite testar mais do que uma variável em simultâneo, num determinado processo que queremos estudar. Consiste num conjunto de técnicas estatísticas e matemáticas, utilizadas na modelação e análise de problemas em que a resposta de interesse é influenciada por vários factores em simultâneo (Montgomery, 1991; Sengo, 2008).

Este procedimento determina as condições operatórias óptimas para o sistema, sem respostas ambíguas, com redução do número de experiências necessárias, responde a questões específicas e evita repetir ensaios, o que se traduz em economia de tempo e dinheiro. Através da metodologia das superfícies de resposta, obtêm-se equações polinomiais, em função das variáveis definidas como significativas na resposta, que correspondem graficamente a superfícies, denominadas por Superfícies de Resposta (Sengo, 2008).

No RSM podemos usar quatro tipos de matrizes de delineamento experimental: Factorial completa, Factorial fraccionada, Matriz central compósita (“Central Composite Design”, CCD) e Matriz central compósita rotativa (“Central Composite Rotatable Design”, CCRD). Esta última foi a usada para este trabalho.

A matriz CCR é constituída por uma matriz factorial, por um conjunto de pontos estrela e um conjunto de repetições do ponto central. A matriz factorial $2k$ (k é o número de variáveis) corresponde aos pontos extremos que são os pontos que vão definir a zona de interesse. São os vértices de um cubo cujo centro é a origem $(0, 0)$, e os extremos inferior e superior são $(-1, 1)$ (Montgomery, 1991; Sengo, 2008) (Fig. 5.14).

Os pontos exteriores à matriz factorial, mas dentro do domínio experimental, representados por $(-\alpha, \alpha)$, são os pontos estrela. São dois para cada variável e estão situados nos eixos de referência a uma distância de $2k/4$ e permitem testar a aplicabilidade do modelo (Montgomery, 1991; Sengo, 2008). No caso de duas variáveis, $\alpha = \sqrt{2}$.

Os pontos estrela vão diminuir a influência dos pontos centrais no resultado final e baixar o ruído que a região de interesse possa trazer, caso esta tenha sido mal definida. Se a região de interesse não for a mais apropriada, o erro vai ser elevado. O ponto central $(0, 0)$, situado na origem dos eixos, permite estimar a variância do erro experimental, que se considera constante ao longo de todo o domínio experimental. Deverão existir várias repetições deste ponto central (Montgomery, 1991; Sengo, 2008).

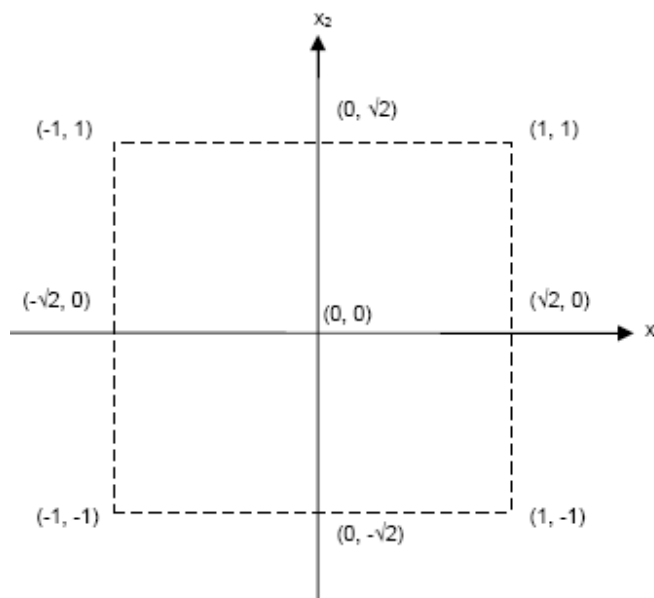


Fig. 5.14 – Central Composite Rotatable Design para dois factores X1 e X2



Para a elaboração de um delineamento experimental eficaz, temos de fazer estudos preliminares, que nos permitam: (i) identificar as variáveis que actuam no processo: (ii) identificar correctamente a região de interesse no espaço em que o processo actua: (iii) determinar o ponto central: (iv) definir os níveis em que os factores que influenciam o processo irão variar (Sengo, 2008).

As equações polinomiais que se obtêm através deste método, traduzem a resposta, Y, em função das variáveis de decisão, xi, dando origem a uma Superfície de Resposta com (k+1) dimensão, sendo k o número de variáveis xi.

O estimador de Superfície de Resposta para duas variáveis é:

$$Y = b_0 + b_1x_1 + b_2x_2 + b_{11}x_1^2 + b_{22}x_2^2 + b_{12}x_1x_2$$

Y – Variável dependente

x_1, x_2 – Variáveis independentes

b_1, b_2 – Coeficientes lineares

b_{11}, b_{22} – Coeficientes quadráticos

b_{12} – Coeficiente linear da interacção x_1x_2

O ponto óptimo da resposta equivale ao cálculo dos extremos da função polinomial, (máximo ou mínimo). Para calcular os valores máximos ou mínimos das variáveis x_1 e x_2 , calculamos as suas respectivas derivadas parciais.

O ajuste do modelo aos resultados experimentais é traduzido pelo coeficiente de determinação R^2 , sendo R o coeficiente de correlação entre as variáveis independentes. R^2 varia entre 0 e 1, e quanto mais próximo estiver de 1, mais o modelo se ajusta aos dados experimentais.

A partir de R^2 pode-se calcular o coeficiente de determinação ajustado, R^2 ajustado, a partir da seguinte equação (Wiesberg, 1985, Sengo, 2008):

$$R^2_{\text{ajust}} = 1 - [(n-1)/(n-k)] \times (1-R^2)$$

n = número de observações

k = número de coeficientes da equação de regressão

O R^2 ajustado deve ser sempre apresentado em conjunto com o R^2 quando se estuda a aplicabilidade do modelo. O R^2 ajust também varia entre 0 e 1 e é sempre inferior a R^2 , mas quanto mais próximo estiver da unidade, mais o modelo se ajusta à realidade.

Os valores preditos pelo modelo devem ser confrontados com os valores observados experimentalmente. Estes últimos devem ser expressos graficamente e a sua informação deve ser complementada com os valores de R^2 e R^2 ajust.

5.2.5.1. Ensaio realizados

Os ensaios de delineamento experimental foram realizados de acordo com a matriz central compósita rotativa, para compreender as interacções e efeitos na reacção, da temperatura, quantidade de catalisador e razão molar metanol/óleo (Tabela 5.4).

Tabela 5.4. – Matriz Central Compósita Rotativa Codificada

	Ensaio	Catalisador	Temperatura	Razão Molar
Matriz Factorial	1	-1	-1	-1
	2	-1	-1	1
	3	-1	1	-1
	4	-1	1	1
	5	1	-1	-1
	6	1	-1	1
	7	1	1	-1
	8	1	1	1
Pontos Estrela	9	-1,68	0	0
	10	1,68	0	0
	11	0	-1,68	0
	12	0	1,68	0
	13	0	0	-1,68
	14	0	0	1,68
Pontos Centrais	15	0	0	0
	16	0	0	0
	17	0	0	0
	18	0	0	0

A Temperatura da reacção variou entre 26°C e 94°C, a quantidade de catalisador (metóxido de sódio) utilizado foi entre 0,12% e 2,5% (m/m), a razão molar metanol/óleo aplicada foi desde 0,95:1 até 11:1. Os ensaios decorreram durante 60 minutos e foram retiradas amostras ao fim desse tempo. Realizaram-se 18 ensaios, nas condições apresentadas na Tabela 5.5.



Tabela 5.5. – Matriz Central Compósita Rotativa Descodificada

E	Temperatura (°C)	Razão Molar MeOH/Oleo	Catalisador (% m/m)
1	40	3	0,60
2	40	9	0,60
3	80	3	0,60
4	80	9	0,60
5	40	3	2,00
6	40	9	2,00
7	80	3	2,00
8	80	9	2,00
9	60	6	0,12
10	60	6	2,48
11	26,4	6	1,30
12	93,6	6	1,30
13	60	0,95	1,30
14	60	11,05	1,30
15	60	6	1,30
16	60	6	1,30
17	60	6	1,30
18	60	6	1,30

5.2.6. Produção de biodiesel à escala piloto

Para além dos ensaios à escala laboratorial, de produção de ésteres metílicos a partir do óleo de rícino, realizou-se um ensaio à escala piloto.

5.2.6.1. Modo de operação do equipamento

Para a realização dos ensaios à escala piloto, foi utilizado um reactor de fabrico caseiro, cedido pela Fundação Maria Manuela e Vasco de Albuquerque d'Orey (Fig. 5.15).

O reactor é constituído por três depósitos independentes de aço inox, com uma capacidade de 15L cada, dois deles têm agitação e cinta de aquecimento funcionando como reactores para fabrico do biodiesel e um outro depósito onde se processa a lavagem.



Tem um painel de comandos para a cinta de aquecimento e para a agitação. A cinta de aquecimento fornece o calor necessário para o processo através do aquecimento das paredes do reactor.

A agitação é conseguida pela recirculação externa do meio reaccional com auxílio de bomba através de tubo de pvc. O controlo da temperatura é realizado através de um termómetro localizado junto à base do reactor.

A alimentação, quer de óleo, quer de metanol e metóxido, é feita através de funil directamente no topo do reactor. A recolha do produto final, biodiesel e fase aquosa, é realizada com a abertura da válvula de saída localizada abaixo do reactor. (Sengo, 2008)

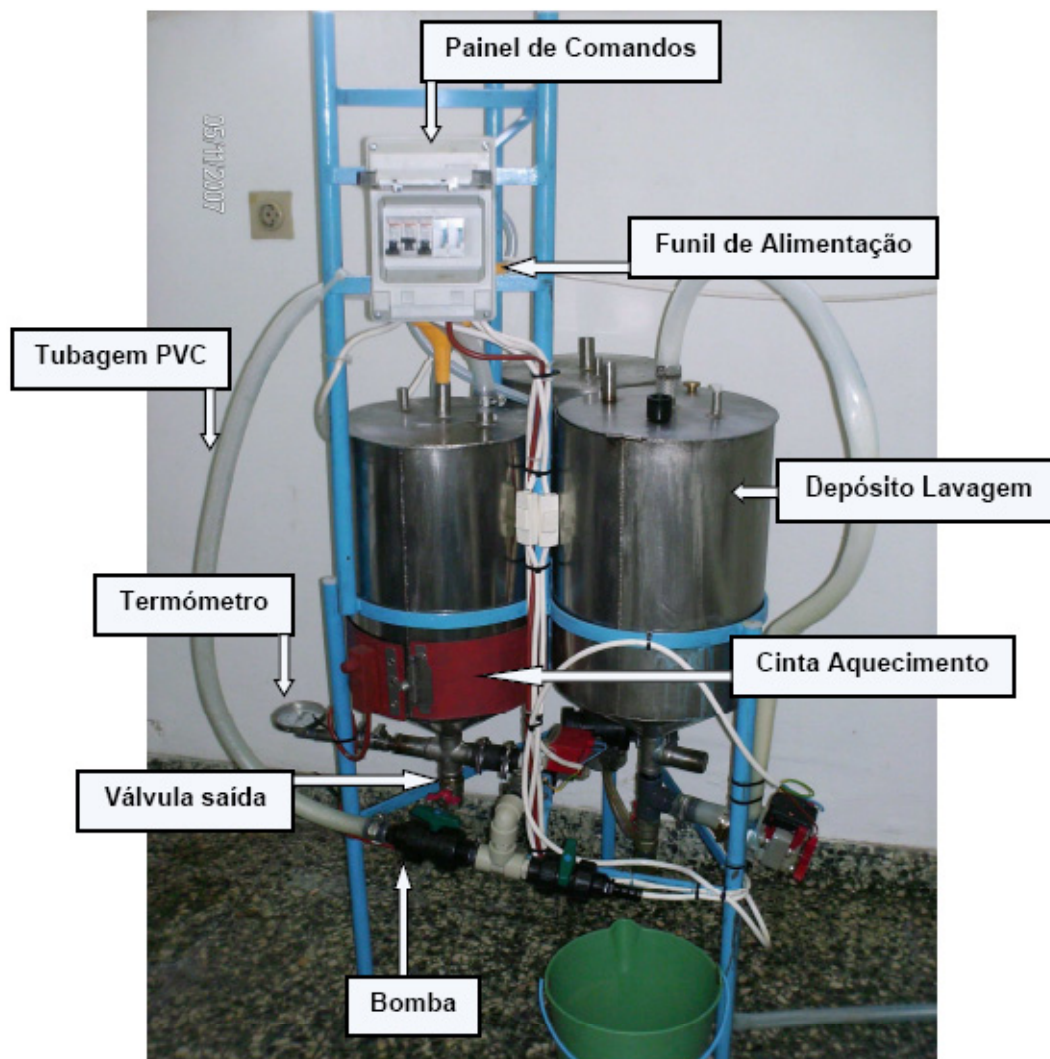


Fig. 5.15– Reactor cedido pela Fundação Maria Manuela e Vasco de Albuquerque d’Orey

Fonte: Sengo, (2008)



5.2.6.2. Ensaio realizado

Realizou-se um ensaio à escala piloto, a 60°C, utilizando uma razão molar metanol/óleo de 6:1 e 1,3% (m/m) de metóxido de sódio.

Os cálculos realizados para saber as quantidades de metanol e de metóxido necessárias para a realização do ensaio encontram-se na Tabela 5.6.

Tabela 5.6 – Quantidades de óleo, metanol e solução de metóxido de sódio a 25 % (m/v) usados no reactor piloto

Ensaio	Óleo (mL)	Metanol (mL)	Metóxido (mL)
1	5000	1012,5	265

O ensaio realizou-se seguindo o procedimento do ensaio à escala laboratorial (c.f. 5.2.1.1.). Foram utilizados 5 litros de óleo de rícino, pré-aquecido, até aos 55°C para acelerar o processo. A cinta de aquecimento foi ligada com antecedência para aquecer as paredes do reactor até à temperatura pretendida (60°C). Introduziu-se o óleo no reactor pelo funil de alimentação. Ligou-se a agitação e deixou-se que a temperatura estabilizasse nos 60°C.

De seguida, adicionou-se 11012,5 mL de metanol, esperou-se até a temperatura estabilizar a 60°C, e adicionou-se 265 mL de solução de metóxido a 25% (m/v). Deixou-se a reacção decorrer durante 90 minutos.

Quando terminado o processo, desligou-se o equipamento, deixou-se repousar; retirou-se o biodiesel no dia seguinte.

O biodiesel do reactor piloto foi transferido para frascos de vidro escuro e de seguida colocado em 2 âmpolas de decantação, de 2 litros de capacidade, cada uma.



Fig.5.16 - Ampola de decantação com biodiesel

As ampolas ficaram em repouso durante aproximadamente uma semana.

5.2.7. Teste do catalisador

Como não se verificou separação de fases durante a decantação do produto do ensaio piloto, decidiu testar-se o catalisador (metóxido de sódio) a 25% e a 30% (m/v), para avaliar a sua actividade.

No **teste 1** (metóxido a 25%) foram usados 11 ml do suposto “biodiesel” da ampola de decantação, em vez de óleo de rícino. A este volume foram adicionados 2,75 ml de metanol (razão molar metanol/óleo de 6:1) e 0,581 ml de metóxido de sódio (1,3% (m/m) de catalisador).

A reacção ocorreu a 60° C e o banho cromatográfico usado era constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v).



No teste 2 (metóxido a 30%) seguiu-se o mesmo procedimento do teste 1, mas adicionaram-se 0,48 ml de metóxido de sódio (1,3% (m/m)).

6.RESULTADOS E SUA DISCUSSÃO

Antes de mais é muito importante referir, que existiram grandes dificuldades na implementação das técnicas, de modo a aferir o método mais preciso e correcto para cumprir o objectivo do trabalho, uma vez que a bibliografia existente demonstrou-se insuficiente.

Assim sendo, foi necessário realizar vários ensaios para seleccionar o melhor Banho Cromatográfico e para identificar qual a banda cromatográfica que corresponderia ao Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos.

Seleção do Banho Cromatográfico

Com os vários banhos testados, obtiveram-se os resultados seguintes (Fig. 6.17 (a) a 6.19 (b)):

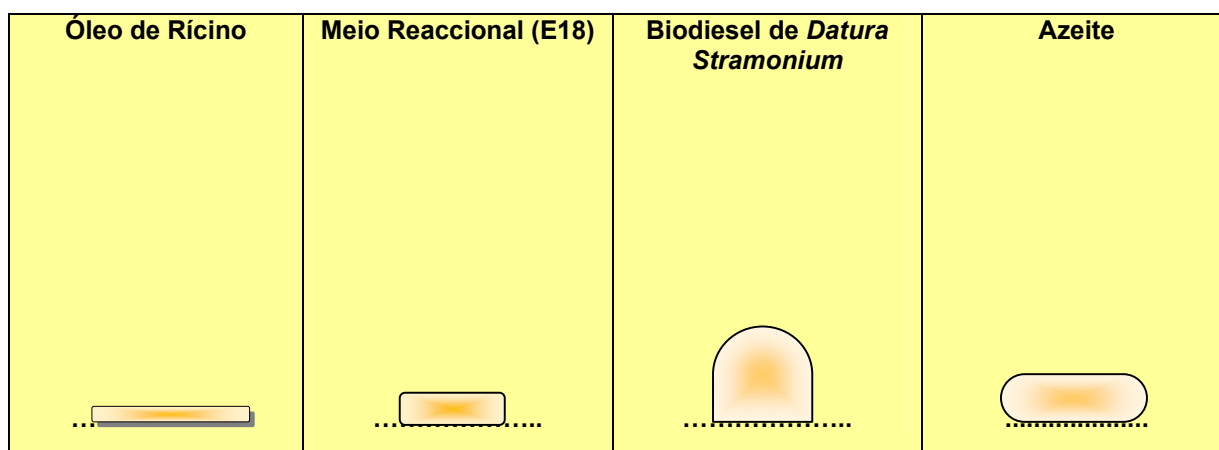


Fig. 6.17 (a) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por *n*-hexano e éter etílico (50:50), (v/v) (desenho exemplificativo)

Legenda:

..... Local da deposição, na placa de sílica gel, dos diferentes compostos

Exemplo da forma das bandas dos compostos depois da revelação da placa de sílica gel

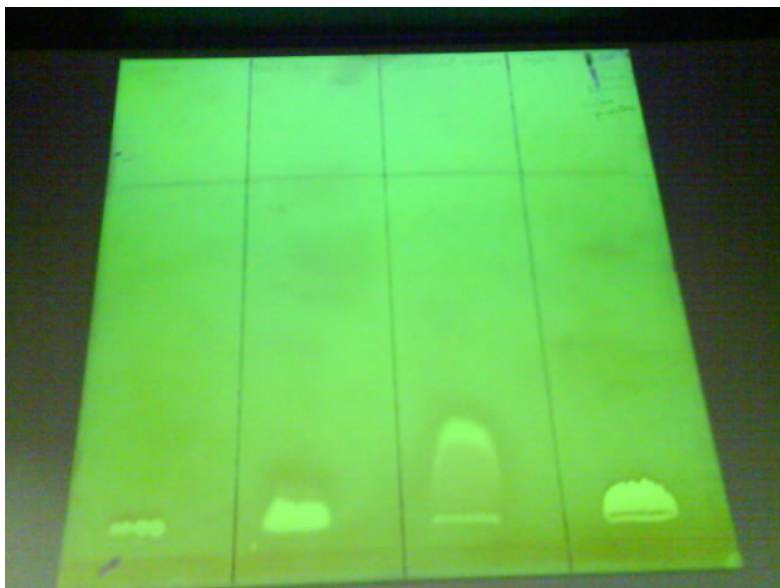


Fig. 6.17 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por *n*-hexano e éter etílico (50:50), (v/v) (fotografia da placa resultante)



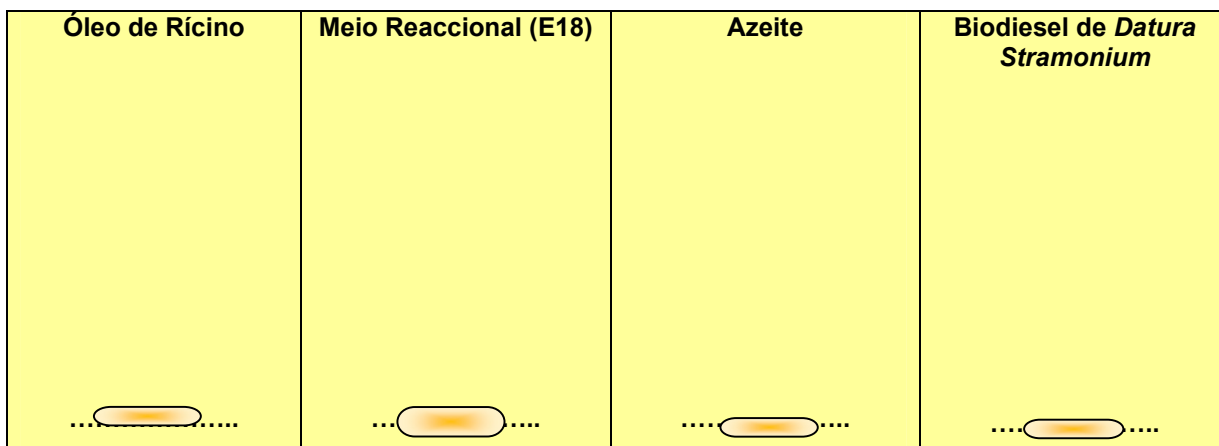


Fig. 6.18 – Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por n- hexano e éter petróleo (desenho exemplificativo)

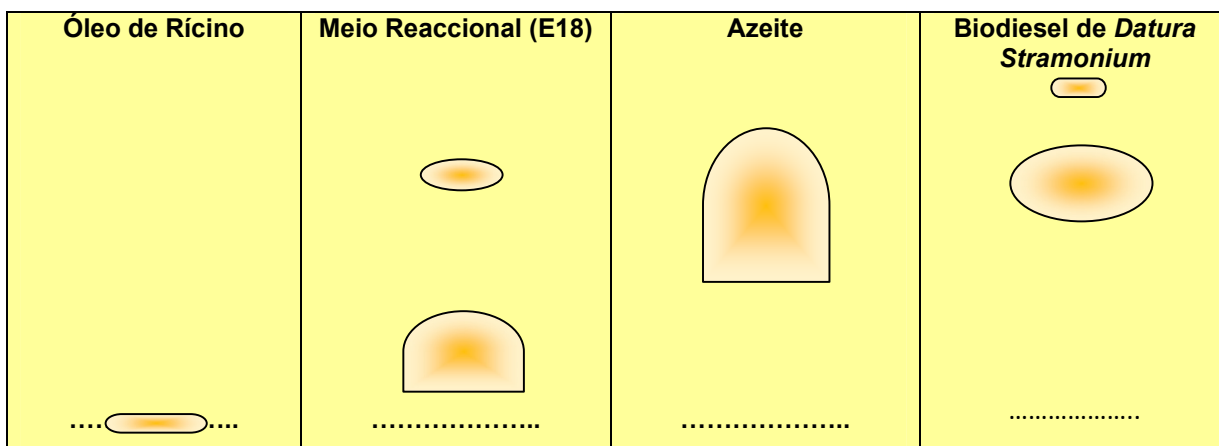


Fig. 6.19 (a) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v) (desenho exemplificativo)

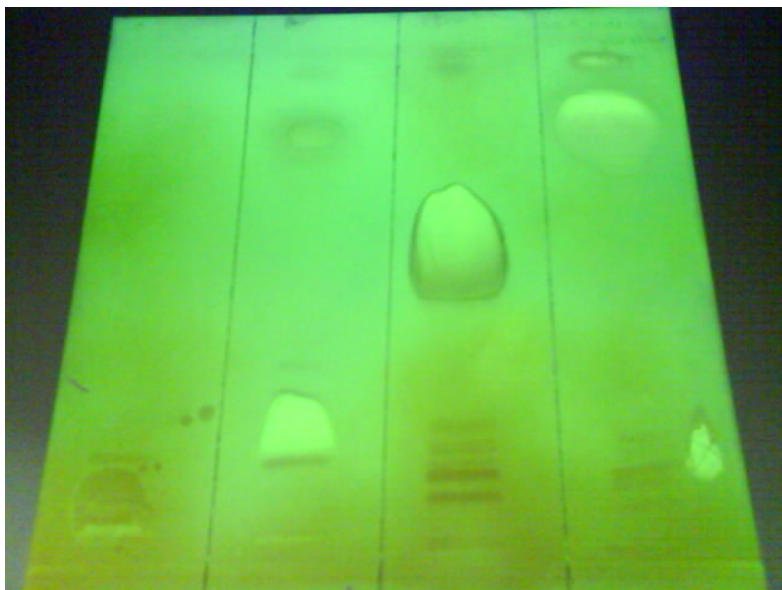


Fig. 6.19 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento num banho constituído por éter petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v) (fotografia da placa resultante)

Como era conhecido o comportamento do biodiesel da espécie *Datura Stramonium* (trabalho realizado pelo Sr. Engenheiro Lourenço d'Orey para obtenção do grau de Mestre), em cromatografia por camada fina, foi possível estabelecer uma comparação de comportamento dos diferentes compostos, com os diferentes banhos usados.

De acordo com as Fig. 6.17(a) e 6.17(b), no banho constituído por *n*-hexano e éter etílico (50:50), (v/v), não se verificou migração de nenhum dos compostos, apenas se pôde observar um pequeno “arrastamento” do composto biodiesel da espécie *Datura Stramonium*.

Observando a Fig. 6.18, pôde concluir-se que o banho cromatográfico constituído por *n*-hexano e éter petróleo (50:50), (v/v), não é adequado para ser usado na técnica de cromatografia em camada fina, com o fim de analisar os compostos em questão, uma vez que não se observou a migração dos mesmos.

Por último, tendo em conta as Fig. 6.19(a) e 6.19(b) foi possível concluir que o banho constituído por éter de petróleo, éter etílico e ácido acético (85:15:1), (v/v/v) é o mais adequado para realizar a técnica de cromatografia em camada fina, para o tipo de compostos utilizados. Isto porque se verificou migração dos diferentes compostos à excepção do óleo de rícino,



porque este se encontrava na sua forma mais complexa e não dissociado, e também porque se conhecia o comportamento do biodiesel da espécie *Datura Stramonium*.

No entanto, não foi possível aferir, qual das bandas cromatográficas que surgiram na placa da Fig.6.19(a) e 6.19 (b), depois da aplicação do Meio Reaccional (E18), seriam as correspondentes aos EMAG formados a partir da transesterificação de óleo de rícino.

Assim sendo, foi necessário realizar **Testes de identificação da banda cromatográfica dos EMAG**. Os resultados obtidos são ilustrados nas figuras seguintes (Figuras 6.20 e 6.21):

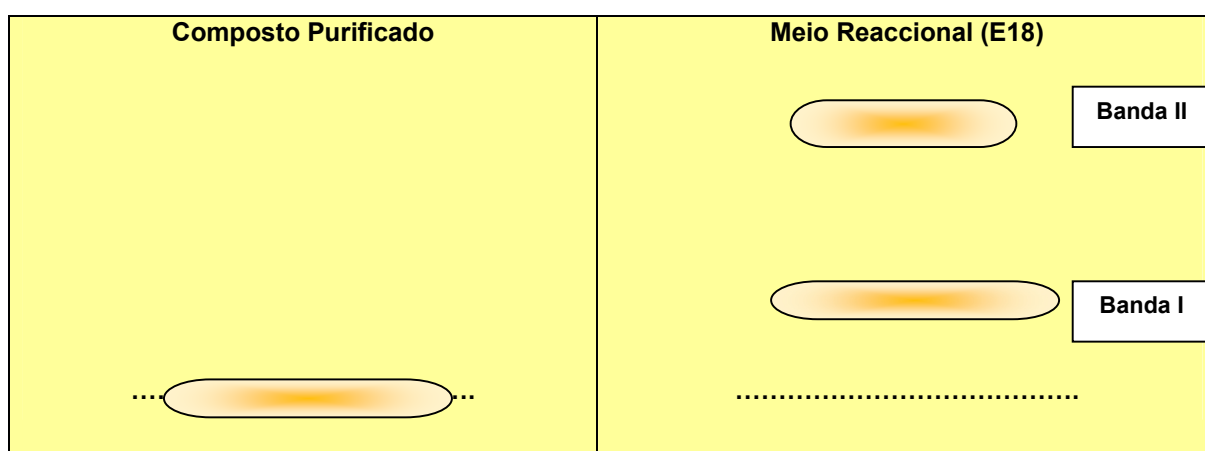


Fig. 6.20 (a) – Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 1 (desenho exemplificativo)

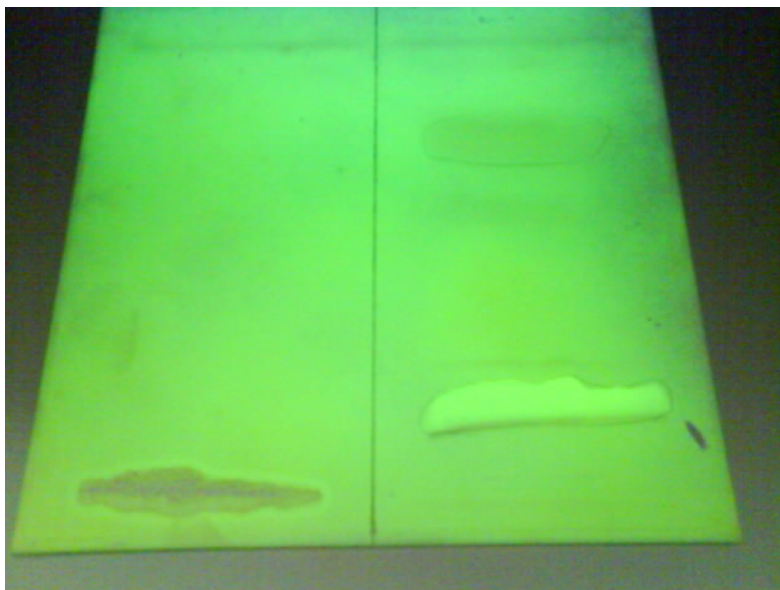


Fig.6.20 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 1 (fotografia da placa resultante)

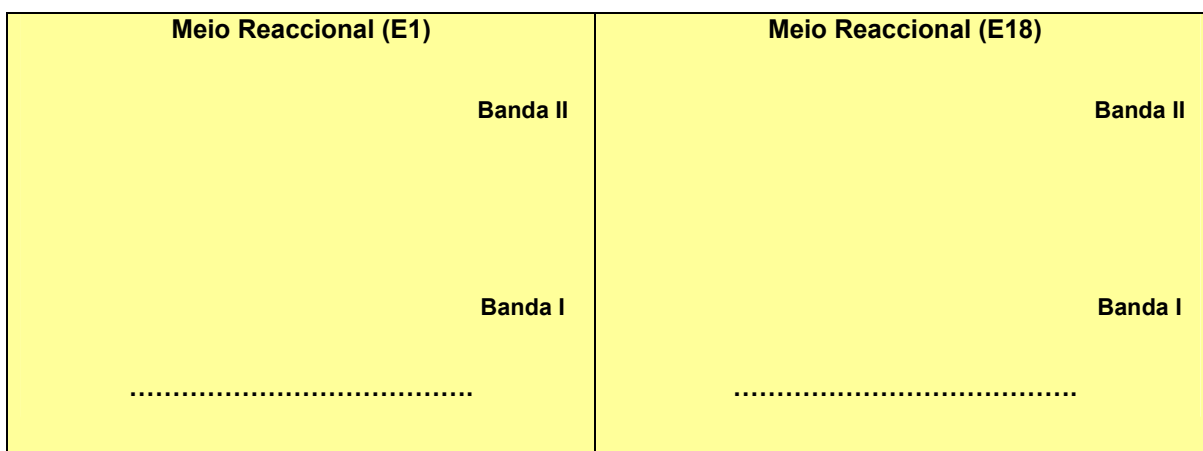


Fig.6.21- Placa TLC obtida por desenvolvimento do Ensaio Prévio 2 (desenho exemplificativo)



De acordo com as Fig. 6.20 (a) e 6.20 (b), pôde concluir-se que o Composto Purificado não migrou, pois não surgiu nenhuma Banda Cromatográfica, na placa de sílica gel. Este facto não permitiu concluir qual a Banda correspondente aos EMAG formados a partir da transesterificação de óleo de rícino. A falta de conclusões poderá ter sido resultante da perda do Composto, devido às sucessivas lavagens, que foram necessárias para a sua purificação.

Observando a Figuras 6.20 (a), 6.20 (b) e 6.21 pôde concluir-se que surgem duas bandas cromatográficas, (Banda I e Banda II).

Como se pode verificar, os EMAG formados a partir da transesterificação de óleo de rícino não migram da mesma forma que os EMAG produzidos a partir de outros óleos vegetais. Tal pode explicar-se pelo facto do óleo de rícino ser maioritariamente constituído por um hidroxí-ácido, o ácido ricinoléico, de natureza mais polar que os restantes ácidos gordos constituintes dos outros óleos

Nos testes realizados para identificação da banda dos EMAG, por Cromatografia Gasosa Capilar (Ensaio Prévio 2), verificou-se que estes correspondem à Banda II.

As figuras 6.22 e 6.23 mostram os cromatogramas obtidos para as amostras dos ensaios 12 e 18.

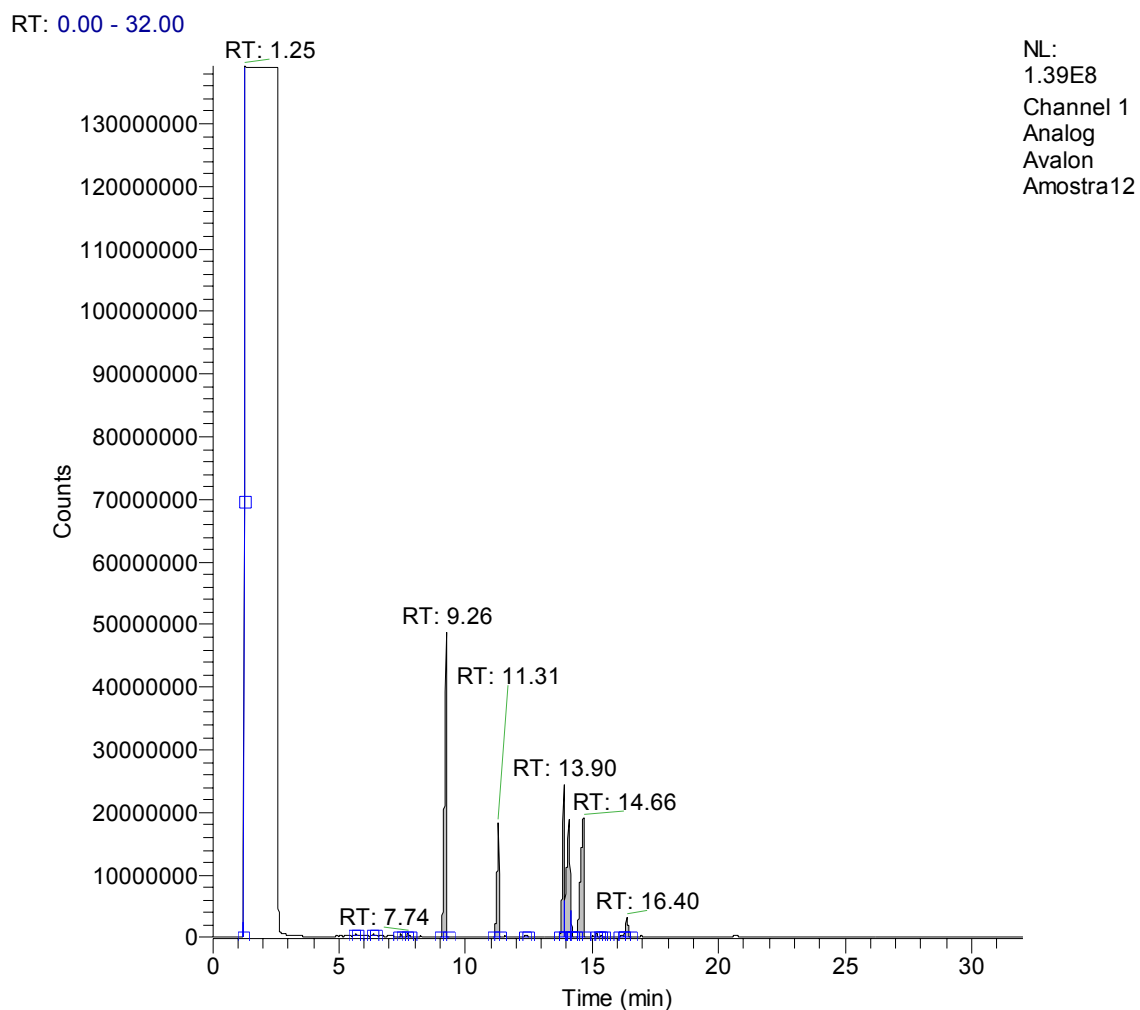


Fig.6.22 – Cromatograma dos EMAG obtidos no ensaio 12 (ponto estrela da matriz central compósita rotativa): O pico com tempo de retenção (RT) de 9,26 minutos é o padrão interno; os restantes são ésteres metílicos dos diferentes ácidos gordos presentes.



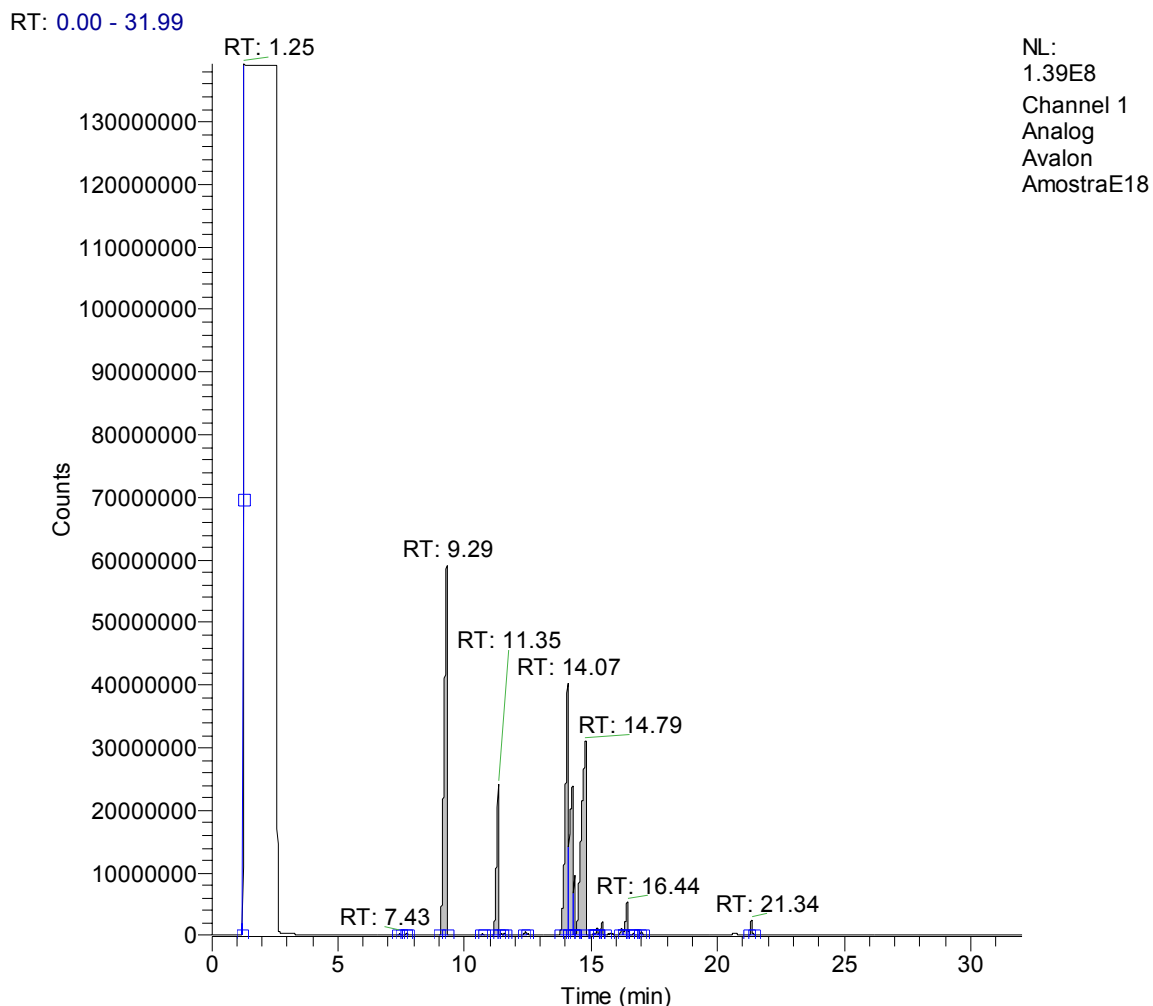


Fig. 6.23 – Cromatograma dos EMAG obtido no ensaio 18 (ponto central) da matriz central compósita rotativa

Em face deste resultado, foi possível analisar as amostras de todos os ensaios da matriz central compósita rotativa, por separação da banda dos EMAG por Cromatografia em Camada Fina, seguida de análise por Cromatografia Gasosa Capilar.



6.1. Produção de biodiesel à escala laboratorial – modelação e optimização das condições reaccionais

6.1.1. Resultados do RSM

Os resultados obtidos nos ensaios, realizados à escala laboratorial segundo uma matriz central compósita rotativa (c.f. 5.5), (Tabela 6.7.) foram analisados através do programa StatisticaTM, da Stasoft, versão 5, USA.

Pretendeu-se perceber quais são as variáveis com efeitos significativos na alcoólise do óleo de rícino, com metanol na presença de metóxido de sódio.

Na Tabela 6.8, encontram-se os resultados relativos dos efeitos lineares e quadráticos das variáveis consideradas, bem como das interacções lineares entre elas.

Como se pode observar, nenhum dos factores tem efeito significativo na produção de EMAG ($p \gg 0,05$). Esta situação é confirmada pelos valores de R^2 de 0,4194 e de R^2 ajustado igual a 0, que indicam a falta de ajuste do modelo aos resultados experimentais. Numa tentativa de melhorar o ajuste do modelo aos resultados experimentais, consideraram-se apenas os resultados referentes à matriz factorial completa (ensaios 1 a 8) e aos pontos centrais (ensaios 15 a 18). Quando se considerou apenas esta matriz, os efeitos obtidos encontram-se na Tabela 6.9.

Tabela 6.7- Produção de EMAG dada pela razão entre o somatório das áreas dos picos do Cromatograma (A) e a área do padrão interno (Api), obtido nos ensaios da matriz central compósita rotativa.

Ensaio	Temperatura (°C)	Razão (1 óleo : x metanol)	% Catalisador	A/Api
1	40	3	0,60	0,18
2	40	9	0,60	1,5
3	80	3	0,60	3
4	80	9	0,60	1
5	40	3	2,00	6,7
6	40	9	2,00	4,4
7	80	3	2,00	1,7
8	80	9	2,00	5,41
9	60	6	0,12	1,33
10	60	6	2,48	0,83
11	26,36	6	1,30	1,16
12	93,64	6	1,30	2,09
13	60	0,95	1,30	1,73
14	60	11,05	1,30	3,43
15	60	6	1,30	2,34
17	60	6	1,30	2,68
18	60	6	1,30	2,65

Tabela 6.8: Efeitos lineares (L), quadráticos (Q), interações e níveis de significância (p) dos factores considerados (temperatura T, razão molar metanol/óleo RM, e concentração de catalisador C), na produção de EMAG, de acordo com a matriz central compósita rotativa.

Factor	Efeito	p
T (L)	- 0,015	0,988
T (Q)	-0,095	0,938
RM (T)	0,525	0,637
RM (Q)	0,578	0,637
C (L)	1,708	0,153
C (Q)	-0,480	0,693
T x RM	0,672	0,644
T x C	-1,577	0,295
RM x C	0,522	0,719

Tabela 6.9: Efeitos lineares, interações e níveis de significância (p), dos factores considerados (T, RM e C) na produção de EMAG, de acordo com uma matriz factorial com repetição do ponto central.

Factor	Efeito	p
T	-0,418	0,743
RM	0,182	0,886
C	3,132	0,058
T x RM	0,672	0,602
T x C	-1,58	0,256
RM x C	0,522	0,684

Nesta matriz, a concentração de catalisador tem um efeito positivo significativo s um nível de 0,058, na produção de EMAG. Ou seja, o aumento da concentração de catalisador promove a formação de EMAG. A interação de T x C tem um efeito negativo ($p = 0,256$) que não pode ser desprezado, e que indica que, quando aumentam T e C em simultâneo, ocorre uma diminuição da produção de EMAG.

Os valores de R^2 e de R^2 ajustado de 0,700 e 0,250, respectivamente, apontam para um ajuste razoável do modelo linear.

Este modelo é descrito pela seguinte equação polinomial de 1º grau:

$$A/A_{pi} = - 1,00 + 0,029 T - 0,467 RM + 4,87 C + 0,006 (T \times RM) - 0,056 (T \times C) + 0,124 (RM \times C)$$

Uma vez que as amostras de EMAG foram congeladas durante cerca de 2 meses até serem analisadas por GC (Cromatografia Gasosa), é possível que algumas delas tenham sofrido alguma alteração, o que explica uma certa falta de ajuste do modelo aos resultados. É possível também que o intervalo de variação experimental para cada factor, não tenha sido o mais adequado.

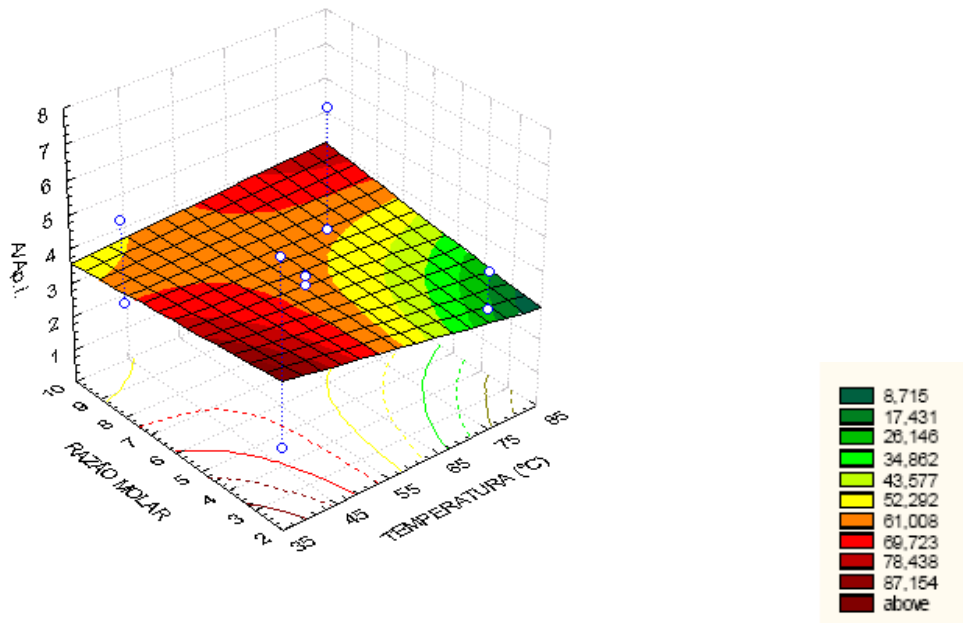


Fig.6.24 - Superfície de resposta relacionada com a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da razão molar (metanol/óleo) e da temperatura



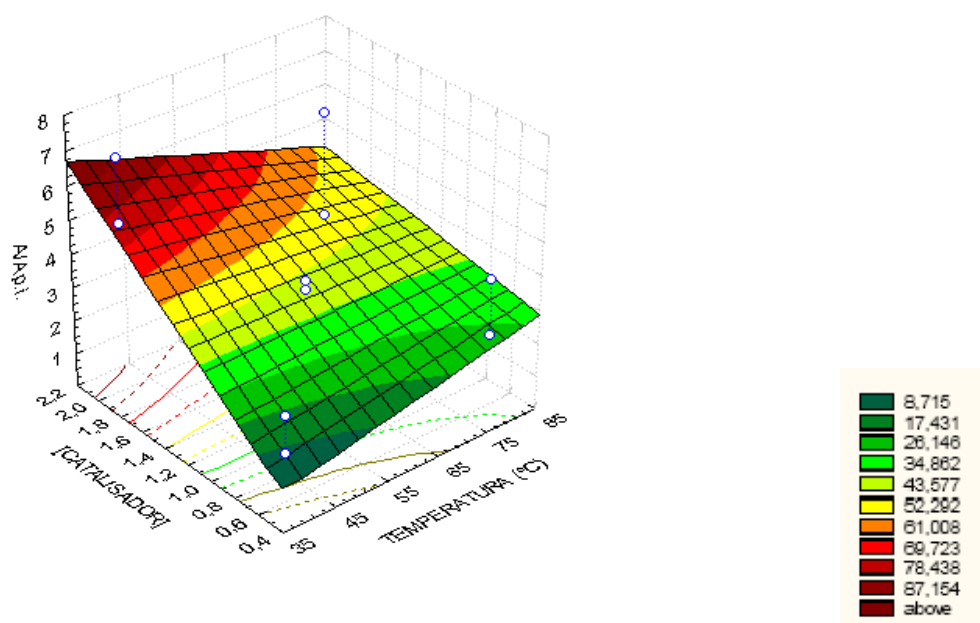


Fig.6.25. - Superfície de resposta relacionada com a produção de ésteres metílicos ao fim de 60 minutos, em função da concentração de catalisador e da temperatura

Esta equação que está relacionada com a produção de ésteres metílicos de ácidos gordos, descreve uma superfície plana sem máximos dentro do domínio experimental (Fig. 6.24. e 6.25.), em função das três variáveis consideradas.

6.1.2. Produção de biodiesel à escala piloto

O ensaio à escala piloto foi realizado nas condições de temperatura, razão molar metanol/óleo e catalisador correspondentes às condições que supostamente favoreciam a produção de EMAG, de acordo com os resultados obtidos em trabalhos anteriores com outros óleos.

No entanto, concluiu-se que a reacção de transesterificação não ocorreu, no reactor piloto, devido a causas desconhecidas. Uma vez que todos os reagentes estavam dentro da validade, foram realizados testes ao catalisador (Figuras 6.26 (a) e 6.26 (b)).



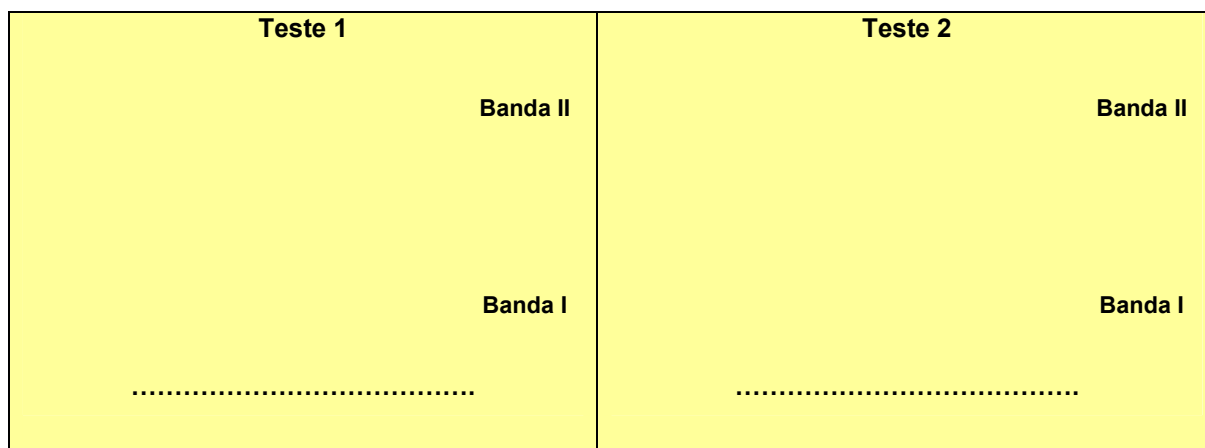


Fig. 6.26 (a) – Placa TLC obtida por desenvolvimento dos Testes 1 e 2 (testes ao catalisador para avaliar a sua actividade) (desenho exemplificativo)

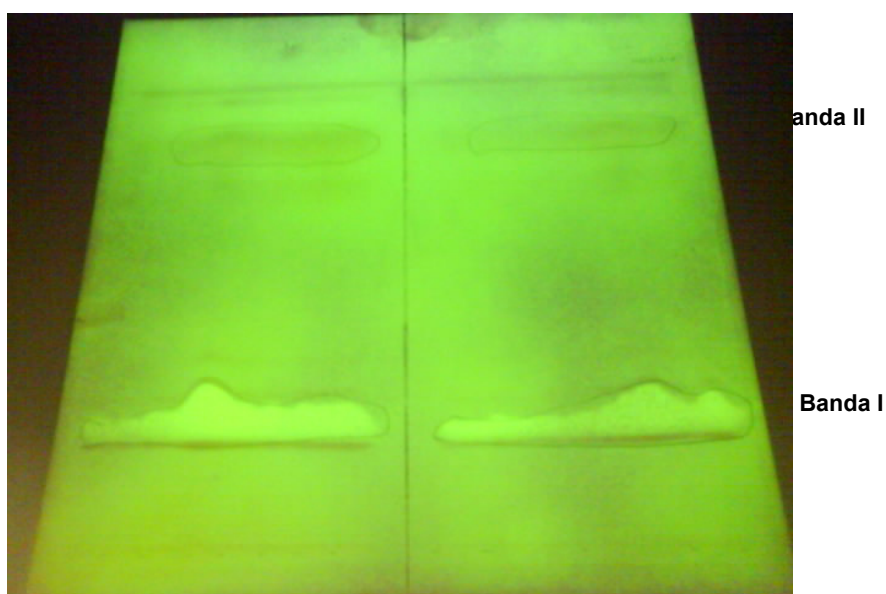


Fig. 6.26 (b) - Placa TLC obtida por desenvolvimento dos Testes 1 e 2 (testes ao catalisador para avaliar a sua actividade) (fotografia da placa resultante)

Destes testes, concluiu-se que ambas as soluções de metóxido de sódio utilizado, estavam activas.



7. CONCLUSÕES

Mais uma vez é muito importante referir, que existiram grandes dificuldades na implementação das técnicas, de modo a aferir o método mais preciso e correcto para cumprir o objectivo do trabalho, uma vez que a bibliografia existente demonstrou-se insuficiente.

De acordo com o trabalho experimental efectuado nesta tese, conclui-se que o óleo de rícino pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de biodiesel quando submetidos a um processo transesterificação alcalina.

As condições experimentais não foram optimizadas pela metodologia das superfícies de resposta, uma vez que as amostras de EMAG foram congeladas durante cerca de 2 meses até serem analisadas por GC (Cromatografia Gasosa), é possível que algumas delas tenham sofrido alguma alteração, o que explica uma certa falta de ajuste do modelo aos resultados. É possível também que o intervalo de variação experimental para cada factor, não tenha sido o mais adequado

No entanto, devido às inúmeras dificuldades analíticas, os resultados obtidos não são conclusivos, até porque não foi possível optimizar a reacção.

8. Bibliografia

ANP. Agência Nacional do Petróleo. Petróleo e Derivados. Disponível em:<<http://www.anp.gov.br/>>. Acesso em: 15 Março de 2009.

Audi, J.; Belson, M.; Patel, M.; Schier, J.; Osterloh, J." Ricin poisoning-a comprehensive review." *Journal of the American Medical Association*, v.294, n.18, p.2342-2351, 2005.

Barnwal, B.K.; Sharma, M.P. "Prospects of biodiesel production from vegetable oils in India." *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, v.9, n.4, p.368-378, 2005.

Bazanto, C.F; Sichmann, W. "Melhoramento da mamoneira (*Ricinus communis*)."

Biodiesel Purification. Amberlite. http://www.amberlyst.com/biodiesel_purification.htm. Acesso em Setembro de 2009.

Brasil. Ministério da Ciência e Tecnologia. Plano Nacional de Agroenergia. Brasília, 2005. 120p.

Canakci, M.; Van Gerpen, J. "Biodiesel production via acid catalysis." *American Society of Agricultural Engineers*. Vol. 42 (5): 1203-1210. 1999

Canakci, M.; Van Gerpen, J. "Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids." *American Society of Agricultural Engineers*. Vol. 44 (6): 1429-1436. 2001(a)

Canakci, M.; Van Gerpen, J. "A pilot plan to produce biodiesel from high free fatty acid feedstocks." ASAE Annual International Meeting. Sacramento Convention Center. Sacramento, Califórnia, USA. (2001b)

Carvalho, M.E.A. "Estudos para a obtenção de concentrados de proteínas da mamona desintoxicados e desalergenizados." 78f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Programa de Pós-graduação em Bioquímica, Universidade Federal do Rio de Janeiro. 1978.

Cheng, K.K.; Zhang, J.A.; Liu, D.H.; Sun, Y.; Liu, H.J.; Yang, M.D.; Xu, J.M. "Biotransformation of glycerol into 1,3-propanodiol." *Process. Biochem.* 42. 740. 2007.

Coelho, S.T.; Lucon, O. "Biofuels- Advantages and Trade Barriers." In: United Nations Conference on Trade and Development. p. 2-28. 2005.

Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Silva, F. C.; Bezerra, A. F., Jr.; Souza, A. G. "Thermoanalytical characterization of castor oil biodiesel." *Renewable Sustainable Energy Rev.* 11, 964–975. 2007.

Conceição, M. M.; Candeia, R. A.; Dantas, H. J.; Soledade, L. E. B.; Fernandes, V. J.; Souza, A. G. "Rheological Behavior of Castor Oil Biodiesel." *Energy & Fuels*, v. 19, n. 5, p. 2185-2188, 2005.

Costa Neto M. "Produção de biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras." *Química Nova*, v.23, n.4, p.531-537, 2000.

Costa M. A J. "Utilização de óleos vegetais e seus derivados como combustíveis alternativos." Relatório do trabalho de Fim de Curso de Engenharia Agronómica. Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia. 1994.

Cultura da Mamoneira. Instituto Agronómico. <[http://: www.iac.sp.gov.br/](http://www.iac.sp.gov.br/)> Acesso em: Abril de 2009.

Decreto-Lei n.º 62/2006 do Ministério da Economia e da Inovação, que transpõe para a ordem jurídica nacional a Directiva n.º 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.

Demirbas, A. "Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics." *Science Direct. Energy Conversion and Management*, 47: 2271-2282. 2006.

Demirbas, A.; Balat, M. "Recent advances on the production and utilization trends of biofuels: a global perspective." *Energy Conversion and Management*, 47: 2371-2282. 2006.

Dillis, S.S.; Apperson, A.; Schmidt, M.R.; Saier, M.H. "Carbohydrate transport in bacteria." *Microbiol. Rev.* 44. 385. 1980.

EN 14214 – Combustíveis Automóveis – Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) . 2005.

Encinar, J. M.; González, J. F.; Rodríguez-Reinares, A. "Biodiesel from frying oil. Variables affecting the yields and characteristics of the Biodiesel." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 5491-5499. 2005

ESALQ. Escola Superior de Agricultura "Luiz de Queiroz". Pólo Nacional de Biocombustíveis. Biocombustíveis. Disponível em: < www.polobio.esalq.usp.br >. Acesso em: Abril de 2009

Farmo, M. W. "Ester reactions of fatty materials." *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 31: 548-559. 1954

Feliciano F. W.; Pereira J.J." Introdução ao biodiesel." São Paulo e Mato Grosso do Sul, v.16, n. 84, 2007.

Felizardo, S. A.; Oliveira, B. L.; Rosa, M. F. "Matérias-primas alternativas para produção de biodiesel." *Libro de actas del XII Congreso Ibérico y VII Congreso Iberoamericano de Energia Solar*. Vigo, Galicia, España. 2004.

Ferreira, P.; Pereira, R.; Coelho, J.F.J.; Silva, F.M.; Gil, M.H. "Modification of the biopolymer castor oil with free isocyanate groups to be applied as bioadhesive." *International Journal of Biological Macromolecules* 40.144 –152. 2007.

Freedman, B.; Pryde, E.H.; Mounts, T.L. "Variables affecting the yield of fatty esters from transesterified vegetable oils." *Energy & Fuels* 19, 2185-2188. 2005.

Fukuda, H., Kondo, A., Noda, H. "Biodiesel fuel production by transesterification of oils." *J. Biosci. Bioeng.* 92, 405–416. 2001

Gancedo, C.; Serrano, R.; Rose, A.H.; Harrison, J.S."The yeast *Ill* - Energy-yielding metabolism", eds; Academic Press, New York, 205-259. 1989.

Goldenstein, M.; Azevedo, R. "Combustíveis alternativos e inovações no setor automotivo: será o fim da "era do petróleo"?" BNDES Setorial, Rio de Janeiro: BNDES, n. 23, p. 235-265, 2006.

Ito, T.; Nakashimada, Y.; Senba, K.; Matsui, T.; Nishio, M. "Hydrogen and ethanol production from glycerol - containing wastes discharged after biodiesel manufacturing process." *J. Biosci. Bioeng.* 100, 260. 2005

Karaosmanoglu, F.; Cigizoglu, K. B.; Tuter, M.; Ertekin, S. "Investigation of the refining step of biodiesel production." *Energy Fuels*, 10: 890-895. 1996

Koutroubas, S.D. "Adaptation and yielding ability of castor plant (*Ricinus communis* L.) genotypes in a Mediterranean climate." *European Journal of Agronomy*, v.11, n.3-4, p.227-237, 1999.

Lapinskiené, A. "Eco-toxicological studies of diesel and biodiesel fuels in aerated soil." *Environmental Pollution*, v.142, n.3, p.432-437, 2006.

Legislação Internacional. Protocolo de Quioto à convenção sobre alterações climáticas. ONU. 1997

Lotero, E.; Liu, Y.; Lopez, D. E.; Suwannakarn, K.; Bruce, D. A.; Goodwin, J. G. "Synthesis of biodiesel via acid catalysis." *Ind. Eng. Chem. Res.*, 44: 5353-5363. 2005

Ma, F.; Hanna, M.A. "Biodiesel production: a review." *Bioresource Technology*, v.70, n.1, p.1-15, 1999.

Marchetti, J. M.; Miguel, V. U.; Errazu, A. F. "Possible methods for biodiesel production." *Renewable & Sustainable Energy Reviews*, 11(6): 1300-1311. 2007

Meher, L. C.; Sagar, D. V.; Naik, S. N. "Technical aspects of biodiesel production by transesterification – a review." *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10: 248-268. 2006.

Montgomery D. C. "Response Surface Methods and Designs, in: Design and analysis of experiments." Ed. John Wiley & Sons. 521-568. 1991.

Morán, A.; Lobato, A.; Guerra, S.; Gómez, X. "Improvement in Anaerobic Digestion by Glycerine supplementation." *Proceedings Sardinia 2009*, Twelfth International Waste Management and Landfill Symposium S. Margherita di Pula, Cagliari, Italy; 5 - 9 October 2009 © 2009 by CISA Publisher, Italy.

Muralidharudu, Y.; Nagaraj, G. "Oil in some Indian castor (*Ricinus communis*) genotypes." *Journal of the Oil Technologists' Association of India*. 29(3):59–60. 1997.

Neves, L.; Lages, F.; Lucas, C. "New insights on glycerol transport in *Saccharomyces cerevisiae*." *FEBS Letters*, 565. 160 -162. 2004.

Norman, A. Barley's Industrial Oil and Fat Products. John Wiley and Sons. Dame Swern (ed). 4th edition, Vol.2. 1982

Noureddini, H.; Harkey, D.; Medikonduru, V. "A continuous process for the conversion of vegetable oils into biodiesel." *Chemical and Biomolecular Engineering Research and Publications*. Papers in Biomaterials. University of Nebraska – Lincoln. 1996

Oliveira, D.; Di Luccio, M.; Faccio, C.; Rosa, C.,L.; Bender, J.P., Lipke, N., Amroginski, C., Dariva, C., Oliveira, J.V. "Optimization of Alkaline Transesterification of Soybean Oil and Castor Oil for Biodiesel Production." *Applied Biochemistry and Biotechnology*. Vol.121 -124. 2005.

Ooi, T.L.; Yong, K.C.; Hazimah, A.H.; Dzulkefly, K.; Wan-Yunus, W.M.Z. "Glycerol residue- a rich resource of glycerol and medium chain fatty acids." *J. Oleo Sci.* .Vol. 53. 29-33. 2004.

Papanikolaou, S.; Muniglia, L.; Chevalot, I.; Aggelis, G.; Marc, I. "Yarrowia lipolytica as a potential producer of citric acid from raw glycerol." *J. Appl. Microb.* 92, 737 – 744. 2002.

Parente, E. J. de S. Biodiesel: uma aventura tecnológica num país engraçado".Disponível em:<www.tecnobio.com.br>.Acesso em Junho de 2009.

Peña, R.; Romero, R.; Martinez, M.,L.; Ramos, M.,J.; Martinez, A.; Natividad, R. "Transesterification of Castor Oil: Effect of Catalyst and Co-Solvent".*Ind. Eng. Chem. Res.* 48. 1186- 1189. 2009.

Peres, J.; Freitas E.; Gazzoni, D. "Biocombustíveis uma oportunidade para o agronegócio brasileiro." *Revista de Política Agrícola*, Brasília: CONAB, v. 14, n. 5, p. 31-41. 2005.

Philip Robertson, G. « Greenhouse gases in intensive agriculture: contributions of individual gases to the radiative forcing of the atmosphere." *Science*. v.289, p.1922-1925, 2000.

Plank, C.; Lorbeer, E. "Quality control of vegetable oil methyl esters used as diesel fuel substitutes: Quantitative determination of mono-, di-, and triglycerides by capillary GC." *Journal of High Resolution Chromatography*, Vol. 15, September: 609-612. 1992.

Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento. http://www.biotecnologia.com.br/revista/bio32/biodiesel_32.asp. Acesso em Agosto de 2009.

Rahayu, S.S.; Mindaryani, A. "Optimization of Biodiesel Washing by Water Extraction." *WCECS* 24-26. San Francisco, USA. 2007.

Rathmann, R. Biodiesel: "Uma Alternativa Estratégica na Matriz Energética Brasileira." *Seminário de Gestão de Negócios*, 2., Curitiba, 2005.

Resinas de troca iônica. Purolite. www.purolite.com.br. Acesso em Agosto de 2009.

- Sachs, I. "A revolução energética do século XXI." *Revista Estudos Avançados*. 2007
- Savy, A. "Melhoramento da mamona." In: BORÉM, A. Melhoramento de espécies cultivadas. Viçosa: UFV, 1999;
- Sebadelhe, C. S.; Oliveira, A. C.; Rosa, M. F. "Produção de biodiesel a partir de matéria-prima do sector oleícola." CIES 2006, XIII Congresso Ibérico e VIII Congresso Ibero-Americano de Energia Solar, 9-10 Novembro, Lisboa. Silva. 2006.
- Sengo, I.C. "Produção de biodiesel a partir de óleo de sementes de cardo"; Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Alimentar; Universidade Técnica de Lisboa, Instituto Superior de Agronomia; Lisboa 2008.
- Suarez, P. A. Z.; Santos, A. L. F.; Rodrigues, J. P.; Alves, M. B." Composição e análises físico-químicas das diversas oleaginosas para a produção de combustíveis alternativos." *Quim. Nova* 3, 768 - 775. 2009.
- Tomasevic, A. V.; Marinkovic, S. S. "Methanolysis of used frying oils." *Fuel Process Technol*, 81: 1-6. (2003)
- Thompson, J.C.; He, B.; *Appl. Eng. Agric.*22, 261.2006.
- Turner, T. L. "Modeling and simulation of reaction kinetics for biodiesel production." Master of Science in Mechanical Engineering. Graduate Faculty of North Carolina State University. 2005
- Van Gerpen, J.; Hammond, E. G.; Johnson, L. A.; Marley, S. J.; Yu, L.; Lee, I.; Monyem, A. "Determining the influence of contaminants on biodiesel properties." Final report prepared for the Iowa Soybean Promotion Board. Iowa State University, July 31. 1996 Acesso: http://journeytoforever.org/biofuel_library/bdgerpen96.pdf (Acedido em 15/05/2009)
- Van Gerpen, J. (s/data) "Biodiesel production and fuel quality." University of Idaho. Acesso: <http://www.uidaho.edu/bioenergy/biodieselED/publication/01.pdf> (Acedido em 15/05/2009)
- Van Gerpen, J.; Shanks, B.; Pruszko, R.; Clements, D.; Knothe, G. "Biodiesel Analytical Methods." National Renewable Energy Laboratory. U.S. Department of Energy. 2004.
- Wang, W. G.; Lyons, D. W.; Clark, J. N. N.; Gautam, M.; Norton, P. M. "Emissions from nine heavy trucks fueled by diesel and biodiesel blend without engine modification." *Environ Sci Technol*. 34, 933 – 939 . 2000.

Wehrmann, M.; Vianna, J.; Duarte, L. "Biodiesel de Soja: Política Energética, Contribuição das Oleaginosas e Sustentabilidade." In: Encontro da Associação Nacional de Pós-Graduação em Ambiente e Sociedade, 3., 2006, Brasília. **Anais...** Brasília: ANPPAS, 2006.

www.ff.up.pt/toxicologia/monografias

Yong, K.C.; Ooi, T.L; Dzulkefly, K.; Wan-Yunus, W.M.Z.; Hazimah, A.H.; *J. Oil Palm Res.* 13.39.2001.

Zhang, Y.; Dubé, M.A.; Mclean, D.D.; Kates, M. "Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment." *Bioresource Technology*, 89:1-16. 2003