

Universidade de Brasília - UnB
Faculdade UnB Gama - FGA
Curso de Engenharia de Energia

**BIODIESEL ETÍLICO:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS
ALTERNATIVOS DE PURIFICAÇÃO**

Autora: Érica Santos Silva
Orientador: Sandra Maria Luz
Co-orientador: Joana Maia Moreira Dias

Brasília, DF
2013



Érica Santos Silva

**BIODIESEL ETÍLICO:
PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS ALTERNATIVOS DE
PURIFICAÇÃO**

Trabalho de conclusão de curso submetida ao curso de graduação em Engenharia de Energia da Universidade de Brasília, como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia

Orientador: Professor Sandra Maria Luz

Co-Orientador: Professora Joana Maia Moreira Dias (Universidade do Porto)

Brasília, DF

2013

CIP – Catalogação Internacional da Publicação*

Santos Silva, Érica.

Título do Trabalho de Conclusão de Curso: Biodiesel etílico: produção, caracterização e processos alternativos de purificação / Érica Santos Silva. Brasília: UnB, 2013. 103 p.84: il. ; 29,5 cm.

Monografia (Graduação) – Universidade de Brasília
Faculdade do Gama, Brasília, 2013. Orientação: Sandra Maria Luz.

1. Biodiesel etílico. 2. Óleo de Girassol. 3. Óleo usado.

I. Maria Luz, Sandra. II. Dr.

CDU Classificação



**BIODIESEL ETÍLICO: PRODUÇÃO, CARACTERIZAÇÃO E PROCESSOS
ALTERNATIVOS DE PURIFICAÇÃO**

Érica Santos Silva

Monografia submetida como requisito parcial para obtenção do Título de Bacharel em Engenharia de Energia da Faculdade UnB Gama - FGA, da Universidade de Brasília, em 19/11/2013 apresentada e aprovada pela banca examinadora abaixo assinada:

Prof. Dr. : Sandra Maria Luz, UnB/ FGA

Orientador

Prof. Dr. : Juliana Petrocchi Rodrigues, UnB/ FGA

Membro Convidado

Prof. Dr. : Grace Ferreira Ghesti, UnB/ IQ

Membro Convidado

Brasília, DF

2013

AGRADECIMENTOS

Gostaria primeiramente gostaria de agradecer a Deus por todas as vitórias concedidas para estar e chegar até aqui.

Aos meus pais, Deomar Santos e Elizeu Silva, agradeço o dom da vida, por toda dedicação e amor que colocaram em mim me permitindo ser o que hoje sou, todo discernimento, compreensão, apoio, carinho e ensinamentos. À minha irmã Juliana de um modo especial agradeço pelos sorrisos e alegrias que traz para os meus dias. Aos Avós maternos 'in memoriam', Avós paternos, Tios e Primos agradecem ao incentivo, apoio e torcida, sem vocês minha caminhada não seria a mesma.

Aos amigos agradeço a força, carinho e apoio, vocês foram indispensáveis para vencer cada dia, sejam eles estudando, trabalhando ou me divertindo.

Agradeço em especial à Universidade do Porto agradeço ao excelente recebimento e acolhimento. E de forma especial à minha orientadora Prof.^a Joana Maia Dias e coorientador Prof. Manuel Fonseca Almeida pelo conhecimento, paciência e dedicação ao meu trabalho, com propostas, desafios e apoio em todas as etapas de trabalho.

À Universidade de Brasília e aos meus professores onde iniciei minha formação profissional pela oportunidade de estar aqui. Ao CNPq e o programa Ciência sem Fronteiras pelo custeio e apoio financeiro, além da oportunidade de participar levando o nome do Brasil para o exterior. A professora e orientadora Sandra Maria Luz agradeço por todo ensinamento e apoio a anos.

Por fim, agradeço a todos que fizeram de alguma forma parte da minha história citados ou não pelo apoio.

O meu trabalho é uma gota no meio de um oceano, mas sem ele o oceano será menor.

(Madre Teresa de Calcutá)

RESUMO

A maior parte da energia consumida no mundo provém do petróleo, do carvão e do gás natural, combustíveis não renováveis e altamente poluentes. O biodiesel definido como mono-álquil éster de ácidos graxos é derivado de fontes renováveis, como óleos vegetais, gorduras animais e resíduos. Comumente obtido através do processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicerídeos em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos e o qual apresenta características físico-químicas semelhantes às do diesel fóssil.

Neste trabalho foi realizada a produção, caracterização e purificação do biodiesel de óleo de girassol virgem e óleo usado por via etílica, sendo esta uma solução promissora e de grande valia para o mercado.

Através de uma reação de transesterificação alcalina foram realizados diversos ensaios com vista à obtenção do melhor produto, se estabelecendo como melhores condições de reação: 60 minutos, 6:1 razão molar etanol: óleo, temperatura de 45°C e 1% m/m de catalisador NaOH. Posteriormente, a purificação com utilização da lavagem convencional (água e água ácida) foi comparada com a utilização de uma membrana cerâmica e uma resina de permuta iônica. As seguintes propriedades do biodiesel foram determinadas, considerando a norma europeia de qualidade EN 14214: teor em ésteres etílicos, índice de iodo, viscosidade cinemática a 40°C, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água e teor de sódio.

Foi possível produzir biodiesel etílico de qualidade; no entanto, os melhores resultados foram obtidos com a lavagem convencional, embora se tenha encontrado potencial com os métodos alternativos de purificação, mas que necessitam ser explorados em maior detalhe no futuro.

Palavras-chave: Biodiesel etílico, purificação, óleo de girassol, óleo usado.

ABSTRACT

Most of the energy consumed in the world comes from oil, coal and natural gas, non-renewable fuels and highly pollutant. The biodiesel, defined as mono-alkyl ester of fatty acids, is derived from renewable sources such as vegetable oils, animal fats and derived wastes, commonly obtained through the process of transesterification, in which occurs in the transformation of triglycerides into smaller molecules of fatty acid esters that present physical and chemical characteristics, similar to those of fossil diesel.

On this work the production, characterization and purification of ethylic biodiesel, from virgin sunflower oil and waste frying oil was studied, being considered an innovative and valuable solution for the market.

Through an alkaline transesterification reaction, several experiments were carried out in order to obtain the best product. The best selected reaction conditions were: 60 minutes, 6:1 molar ratio of ethanol to oil, temperature of 45 ° C and 1% wt. of NaOH as catalyst. Afterwards, the use of conventional washing (water and acidic water) for purification was compared with the use of a ceramic membrane and an ion exchange resin. The following properties of biodiesel were determined, based on the European standard EN 14214: ethyl esters content, iodine value, kinematic viscosity at 40 ° C, acid value, flash point, water content and sodium content.

It was possible to produce ethylic biodiesel of good quality, however, the best results were obtained with the purification using conventional washing, although it has been found potential with the alternative methods of purification studied, that need to be explored in greater detail in the future.

Keywords: Ethylic biodiesel, purification, sunflower oil, waste frying oil.

Índice

1	INTRODUÇÃO.....	1
1.1	COMBUSTÍVEIS - CONTEXTUALIZAÇÕES	1
1.2	BIOCOMBUSTÍVEIS	3
1.3	BIODIESEL.....	6
1.3.1	Reação de transesterificação.....	9
1.3.1.1	A importância da via etílica.....	9
1.3.1.2	Variáveis que influenciam a transesterificação	11
	Catalisador	12
	Tempo de reação	13
	Razão molar etanol:óleo	14
	Temperatura	14
	Velocidade de agitação.....	15
1.3.2	Purificação.....	15
1.3.2.1	Resinas de permuta iônica	17
1.3.2.2	Membranas	18
1.4	OBJETIVO DO TRABALHO.....	20
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	21
2.1	MATÉRIAS-PRIMAS	21
2.1.1	Obtenção da matéria-prima.....	21
2.1.2	Caracterização da matéria-prima.....	22
2.2	PRODUÇÃO DO BIODIESEL.....	23
2.2.1	Fase I: síntese do biodiesel	24
2.2.1.1	Seleção das condições experimentais de síntese do biodiesel e de pré-tratamento	24
2.2.1.2	Execução experimental	24
2.2.2	Fase II: Purificação do biodiesel	26
2.3	ANÁLISE DA QUALIDADE <i>VERSUS</i> CARACTERÍSTICA DO BIODIESEL	29
2.3.1	Teor em ésteres etílicos.....	29
2.3.2	Viscosidade cinemática a 40 °C.....	31
2.3.3	Índice de acidez	33
2.3.4	Ponto de fulgor	33

2.3.5	Teor de água.....	34
2.3.6	Teor de sódio.....	35
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	38
3.1	MATÉRIAS-PRIMAS.....	38
3.1.1	Caracterização das matérias-primas.....	38
3.1.1.1	Índice de acidez.....	38
3.1.1.2	Teor de água.....	38
3.2	ENSAIOS PRELIMINARES.....	39
3.2.1	Lavagem Convencional.....	39
3.2.1.1	Temperatura de 80°C.....	39
3.2.1.2	Temperatura de 30°C.....	40
3.2.1.3	Temperatura de 45°C.....	42
3.2.2	Purificação com membrana cerâmica.....	44
3.2.3	Purificação com resina de permuta iônica.....	44
3.3	ENSAIOS REPLICADOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO NAS CONDIÇÕES SELECIONADAS.....	45
3.4	ANÁLISE DA QUALIDADE <i>VERSUS</i> CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL.....	46
3.4.1	Teor em ésteres etílicos.....	46
3.4.2	Índice de iodo.....	48
3.4.3	Viscosidade cinemática a 40°C.....	49
3.4.4	Índice de acidez.....	49
3.4.5	Ponto de fulgor.....	50
3.4.6	Teor de água.....	50
3.4.7	Teor de sódio.....	51
4	CONCLUSÕES.....	53
5	REFERÊNCIAS.....	55
Anexo 1	TABELA DE CONSULTA GERAL.....	59
Anexo 2	FICHA DE SEGURANÇA DA RESINA PD206 (Purolite®).....	61
Anexo 3	Curva de calibração para determinação do teor de sódio.....	67

Índice de figuras

<i>Figura 1 - Variação do PIB mundial e a variação de consumo de energia (1998 - 2007).</i>	2
<i>Figura 2 - (a) Reservas comprovadas; (b) Produção por região - Barris diários; (c) Consumo anual por região.</i> ...	2
<i>Figura 3 - Consumo de biodiesel na Europa Produção EU (em '000 toneladas).</i>	3
<i>Figura 4 - Processos de produção de diversos biocombustíveis.</i>	5
<i>Figura 5 – Projeção de produção e consumo de etanol (bilhões de litros por ano).</i>	11
<i>Figura 6 - Mecanismo de catálise alcalina homogênea da etanólise, adaptado de Schuchardt, et.al.</i>	13
<i>Figura 7 - Representação da purificação de biodiesel usando a resina Purolite ® PD206: a) fenômeno de solvatação; b) permuta iônica.</i>	18
<i>Figura 8 - Mecanismo de separação de glicerol, sabão e FAEE, adaptado de Yong et al. (2009).</i>	19
<i>Figura 9 - Óleo de girassol comercial da marca “3 às Equilíbrio”.</i>	21
<i>Figura 10 - Óleo usado.</i>	21
<i>Figura 11 - Esquema para determinação do índice de acidez.</i>	23
<i>Figura 12 – Esquema da produção de Biodiesel.</i>	23
<i>Figura 13 - Filtração e secagem do óleo usado.</i>	24
<i>Figura 14 - Esquema para produção do Biodiesel.</i>	25
<i>Figura 15 - Início e fim da separação dos produtos da reação.</i>	25
<i>Figura 16 - Evaporador rotativo.</i>	26
<i>Figura 17 - Fases de purificação por extração líquido-líquido: a) separação de fases com resíduo de glicerol depois da retirada do etanol. b) lavagem com água c) água residual da lavagem d) desidratação do biodiesel e) Biodiesel final.</i>	27
<i>Figura 18 - Esquema da filtração com membranas cerâmicas: 1) Entrada de fluido na bomba 2) Retorno do fluido para recirculação 3) Saída do filtrado pela membrana - Produto final.</i>	28
<i>Figura 19 - Esquema da purificação com resina de permuta iônica: 1) Resina Purolite® PD206. 2) Biodiesel e resina 3) Resina e Biodiesel em agitação 4) Filtração do biodiesel purificado 5) Resina após filtração 6) Produto final.</i>	28
<i>Figura 20 - Cromatógrafo gasoso da marca DANI GC 1000 FPC (DANI Instruments S.p.A.) e respectivo sistema de aquisição de dados.</i>	30
<i>Figura 21 - Etapas da determinação da viscosidade cinemática a 40°C.</i>	32
<i>Figura 22 - Equipamento para medição do ponto de fulgor, marca STANHOPE SETA.</i>	33

<i>Figura 23 - Equipamento usado para determinação do teor de água através de coulometria - Karl Fischer.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 24 - Equipamento do Karl Fischer: 1) Local para inserção da amostra 2) Bureta e dessecante 3) Eléctrodo de leitura 4) Célula de titulação com reagente/solvente.</i>	<i>35</i>
<i>Figura 25 - Processo de preparação da amostra para análise no espectrofotômetro: 1) Pesagem de 1 g de amostra 2) secagem a 370°C. 3) Sólido avermelhado formado após secagem. 4) Mufla 5) Cinzas brancas e ácido nítrico 6) Ataque ácido 7) Diluição em 50 mL.</i>	<i>36</i>
<i>Figura 26 – Espectrofotômetro de absorção atômica usado para determinação do teor de sódio, marca Solar. ...</i>	<i>37</i>
<i>Figura 27 - Resultados dos ensaios a 80°C. Caso 1 e 2 (esquerda), caso 3 e 4 (direita).</i>	<i>40</i>
<i>Figura 28 - Cinética da reação, usando óleo virgem.</i>	<i>45</i>
<i>Figura 29 - Cromatogramas referentes a: a) Biodiesel de óleo de girassol virgem b) Biodiesel de óleo usado. Obtidos por lavagem convencional; C15:0 é o padrão interno.</i>	<i>48</i>

Índice de tabelas

<i>Tabela 1- Parâmetros das normas de qualidade do diesel e biodiesel, nos Estados Unidos, Europa e Brasil.</i>	<i>8</i>
<i>Tabela 2- Efeitos das impurezas no biodiesel e no motor.</i>	<i>16</i>
<i>Tabela 3 - Características básicas da resina de troca iônica PD206 (Purolite, 2012).</i>	<i>29</i>
<i>Tabela 4 - Índice de acidez das matérias-primas.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 5 - Teor de água nas matérias-primas.</i>	<i>38</i>
<i>Tabela 6 - Primeiros ensaios realizados a temperatura de 80°C.</i>	<i>40</i>
<i>Tabela 7- Primeiros ensaios realizados a temperatura de 30°C.</i>	<i>42</i>
<i>Tabela 8 - Primeiros ensaios realizados a temperatura de 45°C.</i>	<i>43</i>
<i>Tabela 9 - Pureza do biodiesel.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 10 - Teor médio de água para os ensaios com PD 206.</i>	<i>44</i>
<i>Tabela 11 - Conversão mássica de produto final de acordo com o tipo de purificação utilizada.</i>	<i>46</i>
<i>Tabela 12 - Conversão média/pureza do biodiesel etílico, usando diferentes processos de purificação.</i>	<i>47</i>
<i>Tabela 13 - Índice de iodo.</i>	<i>48</i>
<i>Tabela 14 - Viscosidade cinemática média, a 40°C.</i>	<i>49</i>
<i>Tabela 15 - Índice de acidez médio.</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 16 - Ponto de fulgor médio.</i>	<i>50</i>
<i>Tabela 17 - Teor médio de água.</i>	<i>51</i>
<i>Tabela 18 - Teor de sódio.</i>	<i>52</i>

Notação e Glossário

Simbologia

A_{EI}	Área do pico correspondente ao padrão interno	mV.s
C_{EI}	Concentração do padrão interno	mg.mL ⁻¹
C_{KOH}	Concentração rigorosa de KOH	mol.L ⁻¹
$C_{\text{viscosímetro}}$	Constante do viscosímetro	mm ² .s ⁻²
IA	Índice de acidez	mg KOH.g ⁻¹
II	Índice de iodo	g I ₂ /100g
m	Massa da amostra pesada	g
M_{KOH}	Massa molar de KOH	g.mol ⁻¹
T	Tempo	min
V_{EI}	Volume da solução de padrão interno	mL
V_{KOH}	Volume gasto de solução titulante	mL

Letras gregas

ν	viscosidade cinemática do biodiesel	mm ² .s ⁻¹
-------	-------------------------------------	----------------------------------

Siglas

AGL	Ácidos Graxos Livres
ASTM	<i>American Society of Testing and Materials</i> (Sociedade Americana de teste e materiais)
CEN	Comité Europeu de Normalização
EBIO	European Bioethanol Fuel Association
EN	<i>European standard</i> (Norma Européia)
EPA	<i>Environment Protection Agency</i> (Agência de Proteção Ambiental dos Estados Unidos)
FAEE	<i>Fatty Acid Ethyl Esters</i> (Ésteres etílicos de ácidos graxos)
FID	<i>Flame Ionization Detector</i> (Detector de ionização por chama)
GC	<i>Gas Chromatography</i> (Cromatografia Gasosa)
Mtep	Milhões de toneladas equivalentes de petróleo
PAC	Política Agrícola Comum

1 INTRODUÇÃO

A humanidade tem a adquirido consciência da necessidade de ter uma atitude responsável no cuidado e manutenção do seu *habitat* natural - o planeta terra. Debates relacionados as consequências das atividades humanas sobre a natureza têm ganhado notoriedade não só no meio científico, mas também, e com maior importância, na sociedade.

As questões energéticas têm promovido extensas discussões na comunidade acadêmica. As variações no preço do petróleo e o aumento da preocupação sobre o problemas ambientais têm levado a uma intensa busca por novas formas de energia, pois a produção e utilização de energia estão intimamente ligadas às questões ambientais e econômicas. Emissões gasosas de poluentes, aquecimento global, desmatamento e esgotamento de recursos naturais são exemplos de impactos causados pelo setor energético (Dincer e Rosern, 2007).

As fontes de energia tidas como renováveis ganharam maior destaque nas prospecções energéticas dos países. As Nações Unidas indicam que o setor energético necessita promover mudanças em quatro áreas estratégicas: fontes de energia menos intensivas em carbono; aumento da eficiência energética; fontes renováveis; e, sistemas de transporte sustentável (Dincer e Rosern, 2007).

1.1 COMBUSTÍVEIS - CONTEXTUALIZAÇÕES

“o perigo que ameaça a humanidade não é de falta de energia fóssil; bem ao contrário, ele provém da sobre abundância da energia fóssil. A economia da energia fóssil assemelha-se à economia da droga: uma abundância que arruína a saúde e conduz à morte na falta da vontade de se privar deste produto perigoso.”

(Henri Prévot, 2007)

O uso de uma fonte de energia alternativa aos combustíveis fósseis - petróleo, carvão e gás natural, tem ganhado importância em todo o mundo fundamentalmente depois do aumento de preço excessivo do petróleo da década de 70, assim como, mais recentemente, devido às preocupações ambientais, climáticas (Schuchardt,U; 1998).

De 2003 a 2007 a economia mundial passou por uma expansão considerável devido a uma variação crescente do PIB: 3,6% em 2003; 4,4% em 2005; 5% e 4,9% em 2007, segundo o estudo desenvolvido pelo Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (Ipea, 2008). No mesmo período, a variação acumulada do consumo de energia foi de 13%, passando de 9 828 milhões de

toneladas equivalentes de petróleo (Mtep) em 2003 para 11 099 Mtep em 2007, como pode ser observado na Figura 1.

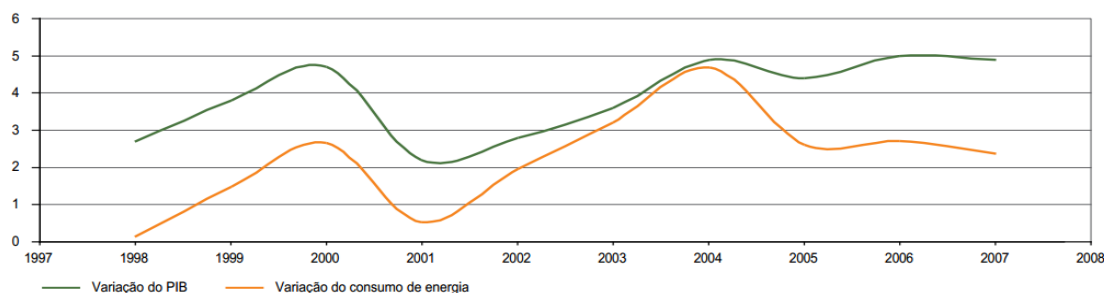


Figura 1 - Variação do PIB mundial e a variação de consumo de energia (1998 - 2007).

Fonte: Ipea, BP Petroleum, 2008. Adaptado do estudo de BP Statistical Review of World Energy.

Inúmeros fatores interferem na problemática do petróleo (combustível mais consumido) mas uma questão relevante e importante de se resaltar é a lei da oferta e da procura. Como mostra na Figura 2 (a), o Oriente Médio concentra as atenções mundiais quando o assunto é petróleo. O tamanho das reservas comprovadas da Arábia Saudita (25% do mundo) e do Iraque (11% do mundo) faz com que as do resto do planeta pareçam pequenas (British Petroleum, 2008). A América do Norte também possui reservas importantes, mas a extração nessa área é muito dispendiosa e difícil.

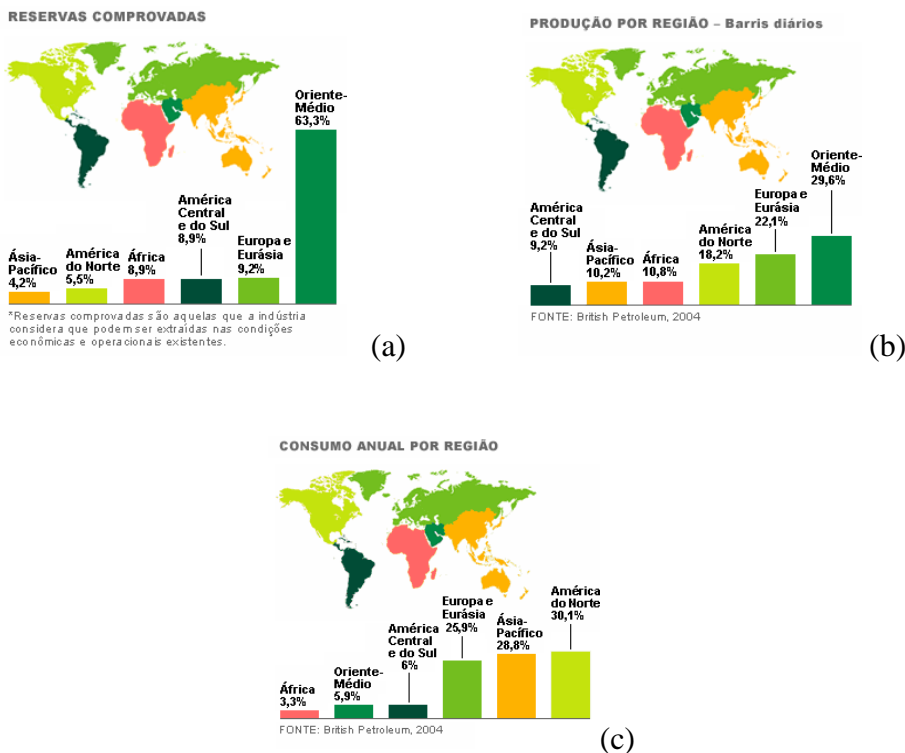


Figura 2 - (a) Reservas comprovadas; (b) Produção por região - Barris diários; (c) Consumo anual por região.

Fonte: British Petroleum, 2004

A disparidade de valores e proporções mostram-se quando observam-se que a Europa e a Ásia (principalmente a Grã-Bretanha e a Rússia) assim como os Estados Unidos também são grandes produtores e a diferença é que quase toda a produção do Oriente Médio é para exportação - oferta em torno de um terço do consumo mundial de petróleo, enquanto a dos Estados Unidos não chega a cobrir seu consumo interno, como pode ser observado nas Figura 2 (b) e (c).

Sendo assim, fica clara a necessidade de novas fontes de energia, onde se enquadra o contexto da bioenergia, como fonte de energia renovável e limpa que pode possuir qualidade e eficiência igual ou superior às fontes não renováveis (NREL, 2004).

1.2 BIOCOMBUSTÍVEIS

Os biocombustíveis são combustíveis produzidos a partir de biomassa. A sua conversão dá-se através de processos físicos, químicos e/ou biológicos da matéria-prima original (que podem ser culturas florestais e produtos agrícolas, resíduos de processos industriais, agrícolas e urbanos, entre outros) (EC, 2006a). Desta forma, a produção de biocombustíveis líquidos, como substitutos dos derivados do petróleo (em especial do diesel e gasolina) têm atraído particular interesse, sendo considerada uma das alternativas mais promissoras para o mercado da bioenergia (Chu e Goldemberg, 2007).

Na Europa, a Política Agrícola Comum (PAC), reestruturada em 2003, estabelece incentivos para que os agricultores europeus optem por cultivar produtos para fins energéticos, como a colza e a beterraba. A nova política prevê um incentivo de €45 por hectare destinado à produção de bioenergia, sendo que nestas áreas não podem ser produzidos cultivares para a produção de alimentos (FAO, 2008).

A Figura 3 apresenta a produção de biodiesel, substituto do diesel, nos anos de 1998 a 2011, na Europa. Os maiores produtores são a Alemanha e França, notoriamente. O biodiesel é produzido principalmente por óleo de colza (European Biodiesel Board- EBB, 2011).

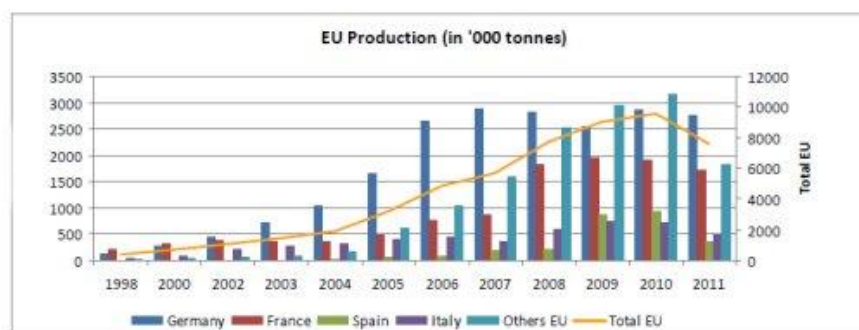


Figura 3 - Consumo de biodiesel na Europa Produção EU (em'000 toneladas).

Fonte: EBB, 2011.

A legislação europeia sobre os biocombustíveis baseia-se, atualmente na Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE. Esta diretiva aponta para que *“deverão ser estabelecidos objetivos nacionais obrigatórios coerentes com uma quota de 20 % de energia proveniente de fontes renováveis e uma quota de 10 % de energia proveniente de fontes renováveis no sector dos transportes no consumo energético da Comunidade, a atingir até 2020”* (Jornal Oficial da União Europeia, 2009).

No Brasil da Lei no 9.478, de 6 de agosto de 1997, passa a vigorar o seguinte: *“incrementar, em bases econômicas, sociais e ambientais, a participação dos biocombustíveis na matriz energética nacional. Fica introduzido o biodiesel na matriz energética brasileira, sendo fixado em 5% (cinco por cento), em volume, o percentual mínimo obrigatório de adição de biodiesel ao óleo diesel comercializado ao consumidor final, em qualquer parte do território nacional. O prazo para aplicação do disposto no caput deste artigo é de 8 (oito) anos após a publicação desta Lei, sendo de 3 (três) anos o período, após essa publicação, para se utilizar um percentual mínimo obrigatório intermediário de 2% (dois por cento), em volume. Os prazos para atendimento do percentual mínimo obrigatório de que trata este artigo podem ser reduzidos em razão de resolução do Conselho Nacional de Política Energética - CNPE, observados os seguintes critérios:*

I - a disponibilidade de oferta de matéria-prima e a capacidade industrial para produção de biodiesel;

II - a participação da agricultura familiar na oferta de matérias-primas;

III - a redução das desigualdades regionais;

IV - o desempenho dos motores com a utilização do combustível;

V - as políticas industriais e de inovação tecnológica.

Ainda caberá à Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis - ANP definir os limites de variação admissíveis para efeito de medição e aferição dos percentuais de que trata este artigo. O biodiesel necessário ao atendimento dos percentuais mencionados no caput deste artigo terá que ser processado, preferencialmente, a partir de matérias-primas produzidas por agricultor familiar, inclusive as resultantes de atividade extrativista. (Incluído pela Lei nº 11.116, de 2005), estabelecer diretrizes para programas específicos, como os de uso do gás natural, do carvão, da energia termonuclear, dos biocombustíveis, da energia solar, da

energia eólica e da energia proveniente de outras fontes alternativas.”(Presidência da República, Casa Civil, Subchefia para Assuntos Jurídicos, LEI No 11.097, DE 13 DE JANEIRO DE 2005.)

Nas Diretivas citadas acima, os biocombustíveis são definidos e descritos de acordo com suas fontes e formas de obtenção. Os principais biocombustíveis apresentam-se na Figura 4.

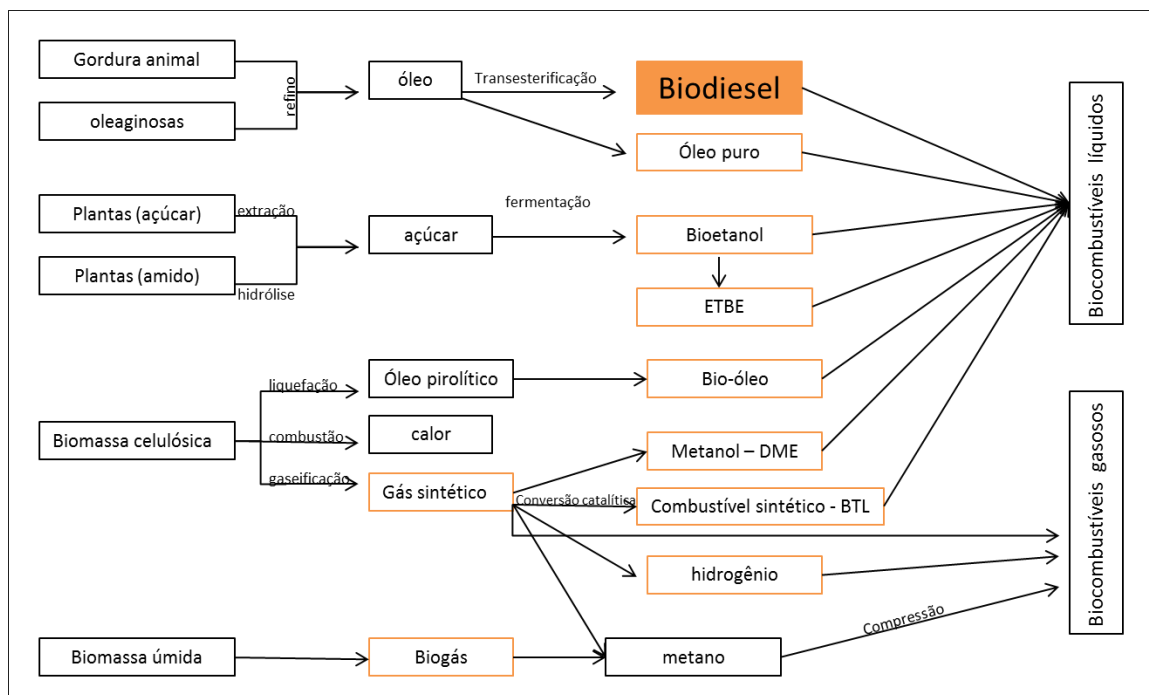


Figura 4 - Processos de produção de diversos biocombustíveis.

Fonte: *BioFuel Technology Handbook*, 2008.

As matérias primas usadas para a produção de biocombustíveis podem ser divididas em gorduras animais, plantas oleaginosas, outras plantas (elevado teor de açúcar), biomassa celulósica diversa e de biomassa húmida. Durante o processamento estas podem ser transformadas em biocombustíveis líquidos e/ou gasosos.

Outra classificação aos biocombustíveis é a separação em primeira e segunda e terceira geração. O biodiesel, bioetanol, ETBE - “Ethyl Tertiary Butyl Ether” (Éter etil-terciário-butílico) e os biocombustíveis de primeira geração possuem tecnologias de conversão e motores adaptados amplamente desenvolvidos e aprovados comercialmente. Eles são responsáveis pelos maiores potenciais de curto prazo quando o assunto são os biocombustíveis. Embora difiram nas propriedades e aplicações, assim como requisitos técnicos, e os aspectos económicos e potenciais, o principal objetivo é a substituição e redução do uso de combustíveis fósseis para todos (BioFuel Technology Handbook, 2008).

Biocombustíveis líquidos de segunda geração, tais como o etanol lignocelulósico ou o BTL – “Biomass to Liquid” (biomassa para combustível), ainda não estão disponíveis comercialmente, e as suas tecnologias de conversão ainda têm que ser estudadas em maior detalhe. O seu estudo justifica-se fundamentalmente na necessidade de substituição das matérias primas alimentares, as mais usadas na produção de biocombustíveis de primeira geração (BioFuel Technology Handbook, 2008).

Para os biocombustíveis gasosos a aposta comercial é o biometano, ou biogás, algumas estações já estão construídas e sua utilização não requer ajustes em veículos a gás natural.

1.3 BIODIESEL

O biodiesel pode ser definido como mono-álquil ésteres de ácidos graxos derivados de fontes renováveis ou resíduos, como óleos e gorduras vegetais ou animais e óleos usados (Canakci et al, 2006; Monyem, 2006), obtido convencionalmente através de um processo de transesterificação, no qual ocorre a transformação de triglicérides em moléculas menores de ésteres de ácidos graxos. Este combustível encontra-se registrado na *Environment Protection Agency* (EPA) como combustível e como aditivo para combustíveis pode ser usado puro a 100% (B100), ou em mistura com o diesel na forma de B20, B5 e B2. A sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores do ciclo diesel sem haver a necessidade de modificação no motor (Srivastava et al, 2000).

Para garantir a qualidade do biodiesel foi necessário estabelecer padrões de qualidade, que fixassem teores máximos admissíveis dos contaminantes por forma de garantir o cumprimento dos requisitos de emissões da queima, bem como o desempenho, a integridade do motor e a segurança no transporte e manuseio. Viu-se também necessário monitorar possíveis degradações do produto durante o processo de armazenamento (I. P. Lôbo, et al., 2009).

A Áustria foi o primeiro país a definir e aprovar os padrões de qualidade para biodiesel, aplicados a ésteres metílicos de canola (colza). Subsequentemente, padrões de qualidade foram sendo estabelecidos em outros países. Atualmente, o padrão de qualidade americano, elaborado pela ASTM (American Society of Testing and Materials), através da norma ASTM D6751, e o estabelecido na União Européia através da norma EN 14214 do Comité Europeu de Normalização (Comité Européen de Normalisation - CEN) são os mais conhecidos, geralmente usados como referência. No Brasil, as normas de qualidade foram estabelecidas pela Agência Nacional do Petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), através da Resolução nº 07 de

2008 (RANP 07/08) que substituiu a Resolução nº 42 de 2004, tornando os critérios de avaliação da qualidade do biodiesel brasileiro mais restritivos (Sharma, Y.C.,2005).

Um resumo das propriedades e limites de acordo com as referidas normas apresenta-se na Tabela 1.

Entre os parâmetros instituídos nas normas, encontram-se os que são provenientes da normalização do diesel mineral e os que derivaram de análises aos óleos vegetais. Parâmetros como viscosidade cinemática, ponto de fulgor e cinzas sulfatadas, embora tenham origem na normatização do diesel mineral, fornecem resultados bastante esclarecedores quanto à qualidade do biodiesel, conforme será descrito a seguir (I. P. Lôbo, et al., 2009).

Em Fevereiro de 1892, o engenheiro alemão Rudolph Christian Karl Diesel obteve a patente para o seu motor de autoignição. Em Agosto de 1897, na Alemanha, R. Diesel colocou em funcionamento, de forma eficiente, o primeiro modelo do motor “diesel”. Na França, em 1898, R. Diesel apresenta oficialmente o motor diesel, utilizando como combustível o óleo de amendoim (Srivastava et al, 2000).

Os primeiros motores tipo diesel eram de injeção indireta, razão pela qual, podiam ser alimentados a petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo a óleo de peixe. Nos seus estudos entre 1911 e 1912, Rudolf Diesel fez a afirmação abaixo traduzida:

“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, e ajudará no desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia, mas com o tempo, irá tornar-se tão importante quanto o petróleo e o carvão são atualmente.”

Tabela 1- Parâmetros das normas de qualidade do diesel e biodiesel, nos Estados Unidos, Europa e Brasil. (ANP, 2005).

Propriedade	Unidade	Portaria ANP 310/01 (para diesel)	ASTM D6751 (EUA)	EN 14214 (Europa)	Provisória ANP 07/2008 (Brasil)
Ponto de fulgor	°C	38	130	101	100
Água e sedimentos	% vol.	0,05	0,05	500mg/Kg	0,05
Viscosidade a 40°C	mm ² s ⁻¹	2,5 - 5,5	1,9 - 6,0	3,5 - 5,5	2,5 - 5,5
Cinzas sulfatadas, máx.	%(m/m)	0,02	0,02	0,02	0,02
Enxofre, máx.	mg/kg	0,2	500	10	10
Corrosão ao cobre, 3h a 50°C, máx	–	1	3	1	1
Número de cetano	–	42	47	51	45
Resíduo carbonoso, máx.	%(m/m)	0,25	0,05	0,3	0,05
Índice de acidez, máx.	mgKOHg ⁻¹	–	0,8	0,5	0,8
Glicerina livre, máx.	%(m/m)	–	0,02	0,02	0,02
Glicerina total, máx.	%(m/m)	–	0,24	0,25	0,25
Massa volumétricas a 20°C	kgm ⁻³	820 - 865	–	860 - 900 a 15 °C	850 - 900
Fósforo, máx.	%(m/m)	–	0,001	0,001	0,001
Destilação (90%),máx.	°C	360 (85%)	360	–	360 (95%)
Metanol (ou Etanol), máx.	%(m/m)	–	–	0,2	0,1
Na + K, máx.	mg/kg	–	–	5	10
Ca + Mg, máx.	mg/kg	–	–	5	10
Índice de iodo, máx.	–	–	–	120	Realizar registo
Monoglicerídeos, máx.	%(m/m)	–	–	0,8	0,8
Diglicerídeos, máx.	%(m/m)	–	–	0,2	0,2
Triglicerídeos, máx.	%(m/m)	–	–	0,2	0,2
Estabilidade à oxidação, 110°C, min.	H	–	a definir	6	6

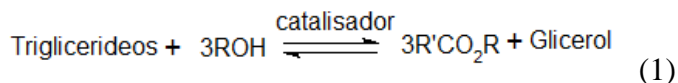
1.3.1 Reação de transesterificação

Existem várias formas de redução da viscosidade do óleo, visto que esta é a dificuldade principal à utilização dos óleos diretamente nos motores atuais, são usadas principalmente:

- Uso direto em mistura com o diesel;
- Pirólise ou craqueamento;
- Microemulsão;
- Transesterificação.

Na produção do biodiesel, o processo usado de forma massiva, por ser considerado mais econômico, com menor complexidade e mais eficiência, é a reação química denominada de transesterificação (J. M. Encinar et al, 2007).

Nessa reação, a matéria-prima (fundamentalmente óleos e gorduras vegetais ou animais) reage com um álcool (metanol, etanol, etc.) em excesso (devido à reversibilidade da reação) e na presença de um catalisador (básico, ácido, enzimático, etc.) e da reação resulta biodiesel (ésteres etílicos ou metílicos, etc.) e glicerol (J. M. Encinar et al, 2007), como mostra a Equação 1 .



(J. M. Encinar et al, 2007).

A transesterificação é a reação de um triglicerídeo com um álcool para formar ésteres (mono-álquil) e o subproduto glicerol. A estequiometria para a reação indica uma razão molar álcool/óleo de 3:1. No entanto, normalmente, é usado 6:1 ou outras proporções superiores para aumentar a conversão do produto (J. M. Encinar et al, 2007).

A reação de transesterificação consiste em uma sequência de três reações consecutivas e reversíveis. Primeiramente, ocorre a conversão de triglicerídeos em diglicerídeos, seguido pela conversão de diglicerídeos em monoglicerídeos, e, finalmente monoglicerídeos em glicerol, produzindo uma molécula de éster a partir de cada glicerídeo, em cada etapa (F. Ma et al, 1999; L.C. Meher, 2006).

1.3.1.1 A importância da via etílica

O biodiesel, produzido a partir da reação de transesterificação, pode usar diferentes tipos de álcool como reagente. O metanol e o etanol são os álcoois mais utilizados, constituindo, respectivamente, as vias metílica e etílica.

Em termos mundiais, a rota mais utilizada é a rota metílica. O metanol é um álcool geralmente obtido de fontes fósseis, por meio de gás de síntese, a partir do metano (Knothe, 2006). É, por isso, não renovável e escasso em diversos países.

Segundo Knothe (2006), as tecnologias de produção de biodiesel metílico estão dominadas, no entanto, não se pode desprezar a toxicidade muito elevada do metanol. Os danos causados por este a saúde podem ocasionar à cegueira e câncer.

Em contra partida, o etanol apresenta a vantagem de não ser tóxico, ser biodegradável e ser produzido a partir de várias fontes renováveis.

A produção de etanol na União Européia passou de 528 para 1 770 milhões de litros no período compreendido entre 2004 e 2007, segundo dados da Associação Européia de Bioetanol Combustível (European Bioethanol Fuel Association - EBIO). Em 2007, a França alcançou a posição de líder com 578 milhões de litros anuais contra 394 produzidos na Alemanha e 348 na Espanha. No continente europeu, a produção é predominantemente oriunda de beterraba, cereais e excedentes de produção de vinho. A expansão do mercado europeu de etanol nos próximos anos deverá ser sustentada principalmente em função da produção interna (EBIO, 2007).

No Brasil em 2005, a produção foi de 28,2 milhões de toneladas de açúcar, das quais 17,8 milhões destinaram-se à exportação, e 16,0 milhões de m³ de etanol, dos quais foram exportados 2,5 milhões. A preocupação crescente com as questões ambientais, incluindo o aquecimento global, aumenta o interesse pelas fontes de energia renováveis e contribui para a expansão da produção de biocombustíveis. Uma maior abertura dos mercados também contribui para o aumento da produção de biocombustíveis, favorecendo as exportações (MME,2007). Mas esses números podem mudar a partir do desafio de aproveitamento de uma maior parte do potencial da cana-de-açúcar, pois dados e estudos já realizados comprovam que apenas são usados 29% do potencial de produção da cana-de-açúcar. E a fim de ampliar o aproveitamento, a solução é a utilização da biomassa residual (bagaço, palha e resíduos). Na composição do bagaço da cana-de-açúcar tem-se, basicamente celulose (43,8%), hemicelulose (28,6%), lignina (23,5%), cinzas (1,3%) e outros componentes de baixa massa molecular - extrativos (2,8%) (Luz et al., 2007), os quais permitem a produção de 246 litros e 126 litros de etanol por tonelada de matéria seca, respectivamente. Assim, uma tonelada de bagaço, com 50% de umidade, tem o potencial de produção, via hidrólise, de 186 litros de etanol. Trabalhos nessa linha de pesquisa, envolvendo a produção de etanol de segunda geração, poderiam trazer muitos benefícios ao setor quando acompanhados de prática de gestão de custos nas empresas, desenvolvimento de políticas públicas, aprimoramento da forma de pagamento da cana de açúcar, entre outros (Marques, 2009).

Mas, naturalmente, a evolução da produção de cana-de-açúcar está relacionada com a expansão da área plantada e o aumento de produtividade da cultura. A perspectiva é de, nos próximos anos, aumentar a produção e a produtividade, de forma que o país deverá continuar ocupando importante posição nestes mercados.

De fato, as entidades do setor e o Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento sinalizam uma produção de 45,2 milhões de toneladas de açúcar e de 36,8 milhões de m³ de etanol em 2015. Uma projeção tendencial, com base na evolução histórica, aponta, para 2030, produção de 78 milhões de toneladas de açúcar e 67 milhões de m³ de etanol (EPE, 2007).

Para alcançar esses níveis de produção, tendo em conta a mesma evolução de produtividade agrícola e agroindustrial verificada nas últimas duas décadas, e não considerando avanços tecnológicos que configurem quebra estrutural, como a hidrólise de material celulósico, a produção de cana-de-açúcar deve alcançar, respectivamente nos anos de 2010, 2020 e 2030, valores de 518, 849 e 1.140 milhões de toneladas (EPE,2007).

Em perspectiva para o caso brasileiro, considerando a expansão da produção de cana-de-açúcar, aliado ao baixo custo da produção do etanol a partir dessa cultura, os fatos apresentados conduzem a um cenário em que se visualiza a expansão da produção e do consumo de etanol, conforme apresentado na Figura 5.

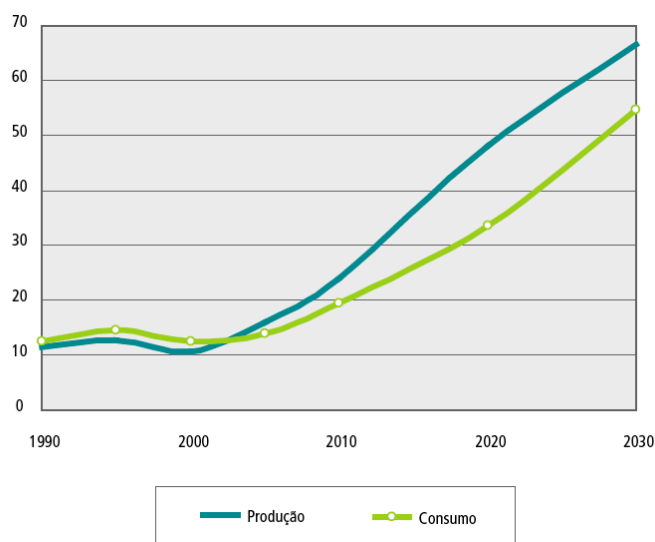


Figura 5 – Projeção de produção e consumo de etanol (bilhões de litros por ano).

Fonte: Plano Nacional de Energia 2030, MME e EPE, 2007

1.3.1.2 Variáveis que influenciam a transesterificação

A reação com o etanol é mais difícil do que com metanol, devido fundamentalmente à formação do azeótropo etanol-água, cuja separação é extremamente complexa, uma vez que se comporta quase como uma substância pura, com ponto de ebulição específico (Guenther et al,

1988). Assim, a otimização dos parâmetros de reação é um fator fundamental para alcançar conversões elevados (Encinar et al, 2007) pela rota etílica.

Existem algumas variáveis que afetam a reação e as principais seguem descritas abaixo.

Catalisador

A etanólise ocorre de forma mais lenta que a metanólise, visto que a utilização de catalisadores é fundamental para acelerar a velocidade da reação. As catálises estudadas e apresentadas na literatura para a produção de ésteres etílicos são geralmente, e tal como no caso da metanólise, classificadas como homogêneas, heterogêneas ou enzimáticas, de acordo com o tipo de catalisador (Lam MK et al, 2010; Vyas AP, 2010).

Na catálise homogênea - caso de estudo aplicado ao presente trabalho, a etanólise pode ocorrer de duas formas distintas; uma em que a reação se dá em um meio constituído por uma fase lipídica e uma fase de etanol em que o catalisador está dissolvido previamente (mais comum) ou outra, em que onde os reagentes e o catalisador são adicionados simultaneamente, sem prévia preparação da solução alcoólica (Korus AR et al, 1993). A catálise homogênea pode ainda ser realizada por um catalisador básico ou um ácido dependendo do objetivo e das condições de reação propostas (J. M. Encinar et al, 2007).

Os catalisadores básicos são usados com maior frequência para a produção de ésteres etílicos. Os catalisadores homogêneos básicos utilizados para a reação de transesterificação são de três tipologias principais: hidróxidos de metais (NaOH, KOH), respectivos alcóxidos de metais, metóxidos (NaOCH₃, KOCH₃) ou etóxidos (NaOCH₂CH₃, KOCH₂CH₃), e, carbonatos de sódio ou de potássio (Na₂CO₃, K₂CO₃) (Ganesan D et al, 2009; Balat M., 2010).

A maior parte dos estudos publicados na literatura sobre etanólise usam hidróxidos de metais ou alcóxidos como catalisadores. Este tipo de catálise proporciona conversões elevadas se obedecidas condições, tais como: teor de ácidos graxos livres de um valor máximo de cerca de 1% (m/m), concentrações de catalisador entre 0,5 e 1% (m/m), relativo à massa de óleo ou gordura e teor de água no etanol menor que 0,1%, ou seja, muito próximo de etanol absoluto. Os autores concordam em dizer que esta catálise é eficiente, mas que as condições da reação devem ser otimizadas para cada matéria-prima (Brunschwig C. et al, 2012).

O mecanismo de catálise alcalina homogênea da etanólise, de acordo com Schuchardt et al. (1998), apresenta-se na Figura 6. O primeiro passo envolve o ataque do íon alcóxido (RO⁻), formado entre o álcool e o catalisador básico (passo 1) ao carbono do grupo carbonila da molécula do triglicerídeo, resultando na formação de um tetraedro intermediário (passo 2) a

partir do qual se produz um mol de ésteres (passo 3), seguido da regeneração do alcóxido e produção de um mol de diglicerídeo (passo 4). As etapas respectivas repetem-se para os outros radicais - R'' e R''', conduzindo, sucessivamente, à formação de monoglicerídeos e glicerol.

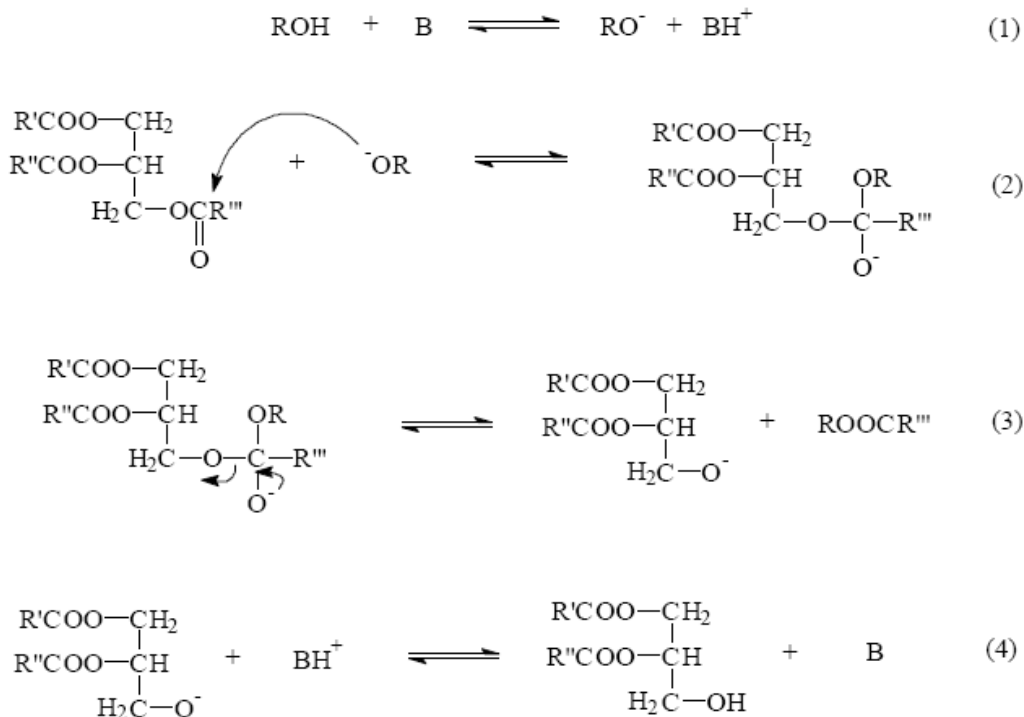


Figura 6 - Mecanismo de catálise alcalina homogênea da etanolise, adaptado de Schuchardt, et.al.

Fonte: Schuchardt, et.al. *J. Braz. Chem. Soc.* 1998, 9, 199.

Tempo de reação

Variações no tempo de reação têm um efeito menor sobre a taxa de conversão em ésteres etílicos por catálise alcalina homogênea. No entanto, todos os autores são unânimes em dizer que existe um tempo de reação ideal. Assim, verifica-se um aumento de conversão no início da reação até um máximo, diminuindo depois ligeiramente. O tempo de reação ótimo para a produção do éster etílico varia entre 60 e 180 minutos, dependendo da matéria-prima e condições de mistura, estando geralmente entre 60 e 90 minutos (Brunschwig C. et al, 2012 - Anexo 1).

A reação inicia-se muito rapidamente devido à boa miscibilidade de etanol no óleo. Depois de cerca de 10 minutos, a conversão já atinge um valor assintótico de mais de 90%, sendo que, posteriormente, a reação abrandando e atinge o equilíbrio (J. M. Encinar et al, 2007). Após 60 minutos, cerca de 95% de triaglicéridos já foram convertidos em ésteres etílicos pois o equilíbrio já foi atingido e depois entre 90-120 minutos a reação inversa inicia-se pelo que ocorre uma queda na conversão (Leung DYC et al, 2010).

Razão molar etanol:óleo

A razão molar etanol:óleo é um dos fatores que tem o maior efeito sobre a conversão em éster etílico. A conversão de conversão ótimo é alcançado para valores da razão molar entre 6:1 e 12:1, dependendo dos diferentes autores, apesar de se encontrarem na literatura valores que variam entre 3:1 - 20:1; na literatura é possível encontrar ainda valores de conversão em éster etílico desde 50 % m/m a 99,5% (Brunschwig C. et al, 2012- Anexo 1).

Estequiometricamente, o etanol é introduzido em excesso, para otimizar a conversão e reduzir os tempos de reação. A partir de uma determinada quantidade, o processo de purificação do éster etílico torna-se no entanto mais difícil e caro, devido ao aumento da solubilidade do éster etílico no etanol (Sharma YC,2008).

Vários estudos realizados experimentalmente (Brunschwig C. et al, 2012; Lang X, 2001) demonstraram que o efeito da razão molar etanol:óleo para a conversão de éster é dependente das condições de reação, e, sobretudo da concentração do catalisador. Consequentemente, para otimizar a conversão, não se utiliza elevada proporção molar de catalisador e de etanol:óleo. Por exemplo, para valores baixos de catalisador, a conversão aumenta à medida que a razão molar aumenta como mostra Oliveira et al. (2005). E para quantidades mais elevadas de catalisador, a conversão aumenta até um conversão máximo, e, em seguida, diminui à medida que a razão molar continua a aumentar.

De acordo com Encinar (2007) que comprovou experimentalmente o efeito desta variável, o aumento da razão molar etanol:óleo tem basicamente dois efeitos, um efeito positivo, uma vez que o equilíbrio da reação é deslocado no sentido dos produtos, e um efeito negativo, uma vez que o seu incremento aumenta também a solubilidade do glicerol nos ésteres etílicos, e, consequentemente, a conversão diminui. Por consequência, é necessário utilizar a razão molar de etanol:óleo que maximize a conversão, usualmente 6:1 ou 12:1. (Brunschwig C. et al, 2012).

Temperatura

A temperatura desempenha um papel importante promovendo transferências de massa e também pode ser prejudicial com a ocorrência de reações secundárias, se a temperatura for demasiadamente elevada (J. M. Encinar et al, 2007).

No caso da etanolise, o efeito da temperatura sobre a conversão em ésteres etílicos não é sistemático e depende dos outros parâmetros (razão molar etanol:óleo, quantidade de catalisador e teor de água) (Lam MK et al, 2010).

De acordo com a revisão bibliográfica tem-se que o efeito da temperatura:

- i) É positivo, quando maior a temperatura está ligada ao maior a conversão (Oliveira de D. et al, 2005; J. M. Encinar et al, 2007);
- ii) É desprezível em comparação com os outros parâmetros (Joshi H.,2010);
- iii) É negativo, uma vez que as altas temperaturas propiciam reações de hidrólise ou de saponificação que levam à perda de conversão em ésteres etílicos. Este fenômeno em mais elevadas temperaturas é ampliado pela presença de água (Bouaid A et al, 2007; Lam MK et al, 2010).

A temperatura que corresponde a um conversão ideal varia - encontrando-se estudos entre 20°C e 80°C, sendo que muito raramente excede o ponto de ebulição do etanol para catálise homogênea (Brunschwig C. et al, 2012).

Velocidade de agitação

A velocidade de agitação é um dos parâmetros que menos afeta o conversão do éster etílico, de acordo com a literatura. De fato, os diferentes estudos de otimização de parâmetros de reação (Brunschwig C. et al, 2012), não consideram a agitação da mistura reacional como uma variável relevante, sendo geralmente fixada entre 600 rpm ou 800 rpm, tal como geralmente acontece para a metanólise (Oliveira de D. et al, 2005; Bouaid A et al, 2007; Joshi H.,2010).

Uma das abordagens que se vê na literatura é a mistura preliminar do etanol com o catalisador, seguido da adição da matéria-prima (procedimento também comum para a metanólise) e alteração da velocidade de agitação. Outros métodos, como a utilização de ultrasons ou microondas foram testados, mas são mais dispendiosos e complexos e os resultados são semelhantes aos obtidos por simples agitação mecânica (Georgogianni KG.,2008).

1.3.2 Purificação

Após a reação de transesterificação, considerando as condições reacionais anteriormente descritas, é necessária a purificação do produto para obtenção de ésteres etílicos. Isto, porque o produto apresenta impurezas e não pode ser classificado como biodiesel até que as especificações de qualidade sejam cumpridas. Portanto, a fase de purificação nos métodos convencionais de produção é essencial e decisiva.

Entre as impurezas encontradas no biodiesel destacam-se: ácidos graxos, água, álcool, glicerol livre, sabões e catalisador. Níveis elevados de impurezas fazem, nomeadamente, com que a vida útil do motor possa ser reduzida. A Tabela 2 mostra alguns dos possíveis efeitos de cada impureza.

Tabela 2- Efeitos das impurezas no biodiesel e no motor.Fonte: M.Berrios, R.L. Skelton. *Chemical Engineering Journal* 144. 2008.

Impureza	Efeito
Ácidos Graxos Livres (AGL)	Corrosão Diminuição da estabilidade à oxidação
Água	Hidrólise (formação de AGL) Corrosão Crescimento bacteriano (intupimento dos filtros)
Álcool	Baixa viscosidade e densidade Baixo ponto de fulgor Corrosão de peças em alumínio e zinco
Glicerídeos	Alta viscosidade Depósito nos injetores (carbono residual) Cristalização
Sabões e Catalisador	Depósito nos injetores (carbono residual) Obstrução do filtro

Os métodos geralmente aceitos e mais usados para purificar o biodiesel podem ser separados em dois grupos: lavagem e tratamento por via seca. O método de lavagem, mais tradicional, é amplamente usado para remover os contaminantes da produção química (via transesterificação) do biodiesel. Porém, a adição de água no processo oferece muitas desvantagens, incluindo o aumento de custos e tempo de produção, assim como a geração de efluentes contaminados que carecem de tratamento. Adicionalmente, pode ocorrer a perda significativa do produto para a fase aquosa, assim como a formação de emulsões quando se utilizam matérias-primas com mais elevada acidez que podem resultar na formação de partículas de sabão, que reduzem o conversão (T. Sabudak, M. Yildiz, 2010).

O tratamento por via seca (sem adição de água) pode ser feito de várias formas, uma delas é a utilização de resinas de permuta iônica e outra por utilização de membranas, tais como as cerâmicas (M.Berrios, R.L. Skelton, 2008). O estudo destas alternativas é extremamente relevante tendo em consideração a melhoria da eficiência do processo assim como o seu desempenho ambiental.

Logo em seguida está descrito sucintamente as opções de purificação por via seca referidas.

1.3.2.1 Resinas de permuta iônica

A purificação com resina de permuta iônica é feita pelo contato do biodiesel (quer seja por um processo contínuo, quer descontínuo), com uma determinada quantidade de resina, durante um tempo pré-estabelecido. Neste processo não há limitações das temperaturas a utilizar; no entanto, a literatura fazem referência a não ultrapassar a temperatura de 100°C, para que não haja degradação do biodiesel e da resina. Alguns estudos que utilizaram resinas como a Purolite PD-206, Amberlite™ BD10dry™, Lewatit GF 202, foram realizados à temperatura ambiente. Em relação à quantidade de resina e o tempo de contato a ser utilizado isso varia de acordo com o fornecedor e as indicações técnicas (T. Sabudak et al., 2010; M.Berrios et al, 2008).

Berrios et al. (2008) estudaram e compararam a utilização de resinas de permuta iônica com a lavagem convencional, e demonstraram que com ambos os métodos é possível remover o glicerol e sabões; em relação às características do produto não encontraram nenhum efeito significativo sobre o índice de acidez ou a estabilidade de oxidação, que piorasse a sua qualidade. Contudo, houve um pequeno aumento do índice de acidez com a resina de permuta iônica (0,27 relativamente a 0,18 mgKOH.g⁻¹ na lavagem convencional), justificado pela acidez da própria resina.

Sabudak et al. (2010), utilizando óleo usado, temperatura ambiente e razão de 1:1,5 de resina:biodiesel realizaram um estudo onde comprovou a eficácia das resinas de permuta iônica (resina PD 206). Em comparação com a lavagem convencional a resina apresentou melhores conversões (95,6 e 98,4 % m/m, respectivamente) e também melhor desempenho em análises como viscosidade a 40°C (4,92 e 4,63 mm².s⁻¹), índice de acidez (0,38 e 0,23 mgKOH.g⁻¹) e teor de água (422 e 372 mg.kg⁻¹).

A Purolite ® PD206, que foi usada neste trabalho, é uma resina de permuta iônica e absorvente, desenvolvida em específico para remover o glicerol livre, catalisador, sabões e sais do biodiesel bruto. É fundamentalmente constituída por uma estrutura polimérica de poliestireno

com divinilbenzeno e grupo funcional ácido sulfônico (apresenta pH ácido, troca H^+), sendo que a remoção do glicerol ocorre por meio do fenômeno de solvatação, (Figura 7 a) e a adsorção das impurezas, na forma iônica ocorre por permuta iônica (Figura 7 b).

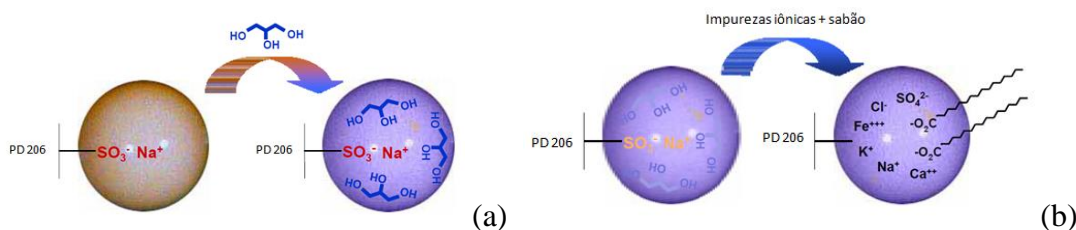


Figura 7 - Representação da purificação de biodiesel usando a resina Purolite® PD206: a) fenômeno de solvatação; b) permuta iônica.

Fonte: Ficha de segurança e modo de usar da resina Purolite® PD206 (online), 2011.

A permuta iônica e a adsorção são processos de separação baseados na velocidade de transferência de massa, na presença ou não de reação química, resultantes do contato direto entre duas fases (sólido-líquido ou sólido-gás) entre as quais os constituintes se distribuem. O objetivo destas operações é, normalmente, purificar (tratamento de efluentes líquidos ou gasosos) ou remover substâncias químicas indesejadas (Vogel, 1992).

1.3.2.2 Membranas

A purificação com utilização de membranas é um método muito promissor. Este método, quando utilizado para o biodiesel, consiste essencialmente na passagem de um determinado volume de biodiesel por meio de uma membrana de polissulfona (Leung et al, 2010) ou de cerâmica (Gomes et al., 2010). A membrana permite também a eficaz separação do glicerol, sendo um processo que ocorre apenas por seleção de tamanhos das moléculas, tal como ilustrado na Figura 8, onde apenas o *Fatty Acid Ethyl Esters* (Ésteres etílicos de ácidos graxos- FAEE) é obtido como produto final (Gomes, MCS, et al., 2010).

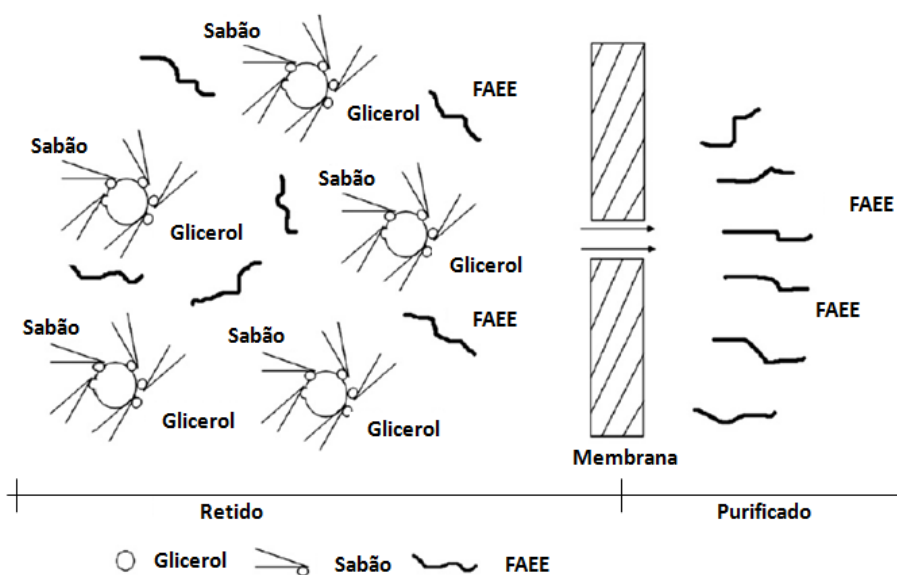


Figura 8 - Mecanismo de separação de glicerol, sabão e FAEE, adaptado de Yong et al. (2009).

Fonte: Yong et al. (2009).

A utilização de membranas para purificação de biodiesel representa atualmente um grande desafio. Para além do processo “convencional” de utilização das membranas, existem também estudos para o desenvolvimento da tecnologia de membranas no reator, utilizadas diretamente durante a reação, a separação e purificação do biodiesel bruto são facilitadas. Esta tecnologia já mostrou resultados na separação de óleo emulsionado que não reagiu dos subprodutos sabão e glicerol (L. M. Atadashi et al, 2011).

Yong et al. (2009) investigaram a purificação de biodiesel por membrana cerâmica. Diferentes porosidades da membrana de 0,1 μm , 0,2 μm e 0,6 μm , a temperaturas de 30, 40, 50 60, e 70 ° C, e pressões transmembranares de 0,05 e 0,2 MPa, foram utilizados. Os resultados do teor de sódio, de potássio, cálcio, magnésio e glicerol livre registrados foram melhores do que os obtidos com a utilização da lavagem com água. Os autores afirmaram que o tamanho da partícula formada por glicerol e sabão, em peso molecular, teve média de 2,21 μm , e sendo maior do que o tamanho molecular do biodiesel, sendo facilmente removida durante a separação com a membrana. A membrana cerâmica com a dimensão de poro de 0,1 μm foi a que obteve melhores resultados devido ao seu alto fluxo e estabilidade usando 300 $\text{Lm}^{-2}\text{h}^{-1}$ e por causa do baixo teor de sabão e glicerol livre no biodiesel bruto. O teor de glicerol livre, potássio, sódio, cálcio e magnésio no produto purificado foram reduzidos a 1,08 mg/kg, 1,40 mg/kg, 1,78 mg/kg, 0,81 mg/kg e 0,20 mg/kg, respectivamente.

Este novo processo de purificação de biodiesel mostrou a vantagem de não haver água residual em comparação com a lavagem convencional de água. No entanto, deve ser cuidadosamente estudado para garantir maior conversão do produto final, assim como a sua qualidade, utilizando diferentes matérias-primas e condições reacionais.

1.4 OBJETIVO DO TRABALHO

Este trabalho teve como objetivo a produção, caracterização e a avaliação de processos alternativos de purificação de biodiesel produzido pela rota etílica utilizando matéria-prima virgem e residuais.

De acordo com o objetivo fundamental, foram delineados os seguintes objetivos específicos:

- Produzir diferentes tipos de biodiesel etílico com um óleo de girassol virgem, variando as condições reacionais, por forma a selecionar as condições ótimas de produção;
- Após seleção das condições de produção, aplicar o processo à produção a partir de óleos usados;
- Avaliar metodologias de purificação por via seca e comparar com o processo convencional de lavagem, nas condições de produção anteriormente definidas;
- Caracterizar matérias primas e analisar a qualidade do biodiesel, de acordo com a norma europeia EN 14214 (a realizar paralelamente com as restantes atividades).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 MATÉRIAS-PRIMAS

2.1.1 Obtenção da matéria-prima

As matérias-primas utilizadas foram:

1. Óleo de girassol comercial da marca “3 às Equilíbrio”, que foi fornecido pela empresa Sovena, SA, Portugal (Figura 9).



Figura 9 - Óleo de girassol comercial da marca “3 às Equilíbrio”.

2. Óleo usado doado pela Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP), Porto – Portugal, tendo sido obtido de um sistema de recolha voluntária implementado nas suas instalações (Figura 10).



Figura 10 - Óleo usado.

2.1.2 Caracterização da matéria-prima

Foi realizada a determinação do índice de acidez das matérias-primas. O índice de acidez (IA) refere-se à quantidade de KOH (mg) necessária para neutralizar os ácidos graxos livres presentes em 1 g de amostra de óleo ou gordura. O seu valor avalia se esta pode ser transformada em biodiesel segundo um processo de transesterificação básica homogênea (tolera-se uma acidez inferior a 2 mg KOH⁻¹, ou 1% m/m) e também influencia a presença de ácidos graxos livres no produto.

A determinação do IA seguiu o procedimento indicado pela norma NP EN ISO 660, 2002, através o método do solvente frio, descrito a seguir.

MÉTODO DO SOLVENTE FRIO COM INDICADOR

Pesou-se, num Erlenmeyer, 20 ± 0,05 g de amostra e adicionaram-se 100 mL de uma solução de éter dietílico e etanol 96 % (1:1 em v/v), previamente neutralizada com KOH 0,1 M (solução padronizada) na presença de 0,3 mL de fenolftaleína. Procedeu-se então à titulação da solução com KOH 0,1 M até à mudança de cor do indicador. As análises para as diferentes matérias-primas foram efetuadas de forma a serem obtidos três resultados concordantes (diferença média entre dois resultados inferior a 3%) de acordo com a norma.

Para então se calcular o IA usou-se a equação seguinte:

$$IA = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m} \quad (2)$$

Sendo que, na Equação 2, M_{KOH} refere-se à massa molar de KOH (g.mol⁻¹), V_{KOH} é o volume gasto de solução titulante (mL), C_{KOH} é a concentração rigorosa de KOH (mol.l⁻¹) e m é a massa da amostra pesada (g). O valor do IA é expresso em mg KOH.g⁻¹ de amostra.

O material e equipamento usado para tal determinação apresentam-se na Figura 11.



Figura 11 - Esquema para determinação do índice de acidez.

Para as matérias-primas determinou-se também o teor de água cuja metodologia se apresenta no item 2.3.5.

2.2 PRODUÇÃO DO BIODIESEL

O diagrama apresentado na Figura 12, esquematiza a produção de biodiesel, que se fez segundo duas grandes etapas, a primeira - fase I - diz respeito à síntese do biodiesel, e a segunda - fase II – é referente à purificação do biodiesel, segundo o método convencional.

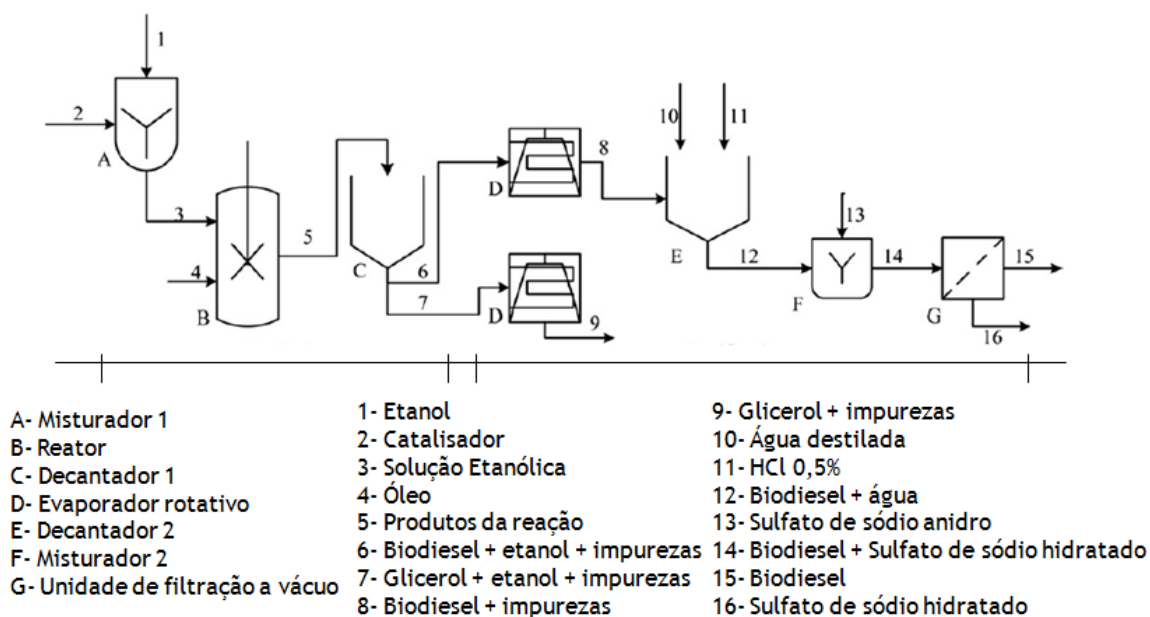


Figura 12 – Esquema da produção de Biodiesel.

Fonte: Dias, J.M, 2008.

2.2.1 Fase I: síntese do biodiesel

2.2.1.1 Seleção das condições experimentais de síntese do biodiesel e de pré-tratamento

Para se obter as condições ideais de temperatura (45°C), razão etanol:óleo (6:1), proporção de catalisador (1% m/m), tempo de reação (60 minutos), foi efetuada uma pesquisa bibliográfica para avaliação dos parâmetros que permitiram obter maior qualidade do biodiesel, tal como apresentado anteriormente.

No óleo usado optou-se por fazer um pré-tratamento devido às impurezas, já o óleo de girassol, sendo virgem, não necessitou de qualquer tratamento.

Foram realizados diversos ensaios para encontrar condições reacionais de produção que conduzissem a bons resultados. Depois da determinação das melhores condições de produção, o processo de produção do biodiesel foi realizado em duplicata para todo biodiesel produzido, para avaliar a reprodutibilidade dos ensaios.

2.2.1.2 Execução experimental

A síntese do biodiesel foi realizada por transesterificação básica homogênea. Inicialmente, como pré-tratamento do óleo usado realizou-se a secagem e filtração de forma a eliminar vestígios de água e impurezas que pudessem existir.

Por 30 minutos agitou-se numa placa de agitação o óleo usado com 25% m/m de sulfato de sódio anidro (NaSO_4), deixou-se decantar por 30 minutos e posteriormente filtrou-se com uma bomba de vácuo como mostrado na esquematização observada na Figura 13.

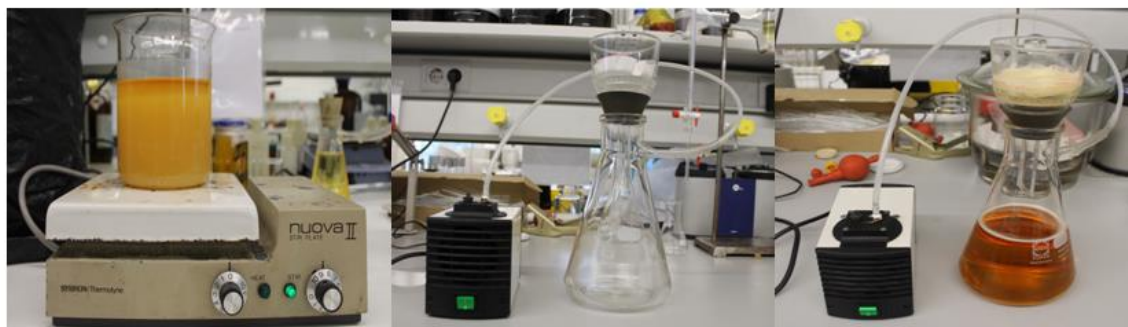


Figura 13 - Filtração e secagem do óleo usado.

Para dar início a reação de transesterificação, colocou-se a quantidade pretendida de matéria-prima no reator (balão de fundo redondo, com três bocais, equipado com um condensador de refluxo ligado a um banho de refrigeração a 4 °C), imergindo este num banho termostático de água à temperatura de reação desejada de acordo com o ensaio (Figura 14).

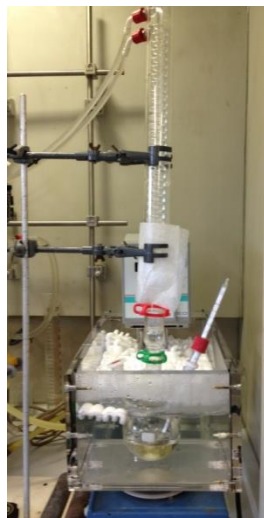


Figura 14 - Esquema para produção do Biodiesel.

O banho termostático foi colocado sobre uma placa de agitação. Aguardou-se que a temperatura no interior do reator atingisse a pretendida em seguida deu-se início à reação, adicionando ao reator o óleo em quantidade pré-estabelecida (variou de acordo com os objetivos de cada experimento) até que se chegasse à temperatura requerida. Em simultâneo, num béquero, pesou-se o valor referente à quantidade de álcool e catalisador necessários, tendo sido homogenizados. Posteriormente, após estabilização da temperatura, adicionou-se a solução etanólica. A mistura reacional manteve-se sobre intensa agitação por um tempo estabelecido. Ao fim do tempo de reação, transferiu-se o produto final para um funil de separação, onde se esperou até verificar uma separação clara de duas fases, de modo poder separar o éster - Biodiesel (fase superior), do glicerol (fase inferior), que por ser mais denso que o biodiesel, fica no fundo da ampola (Figura 15).

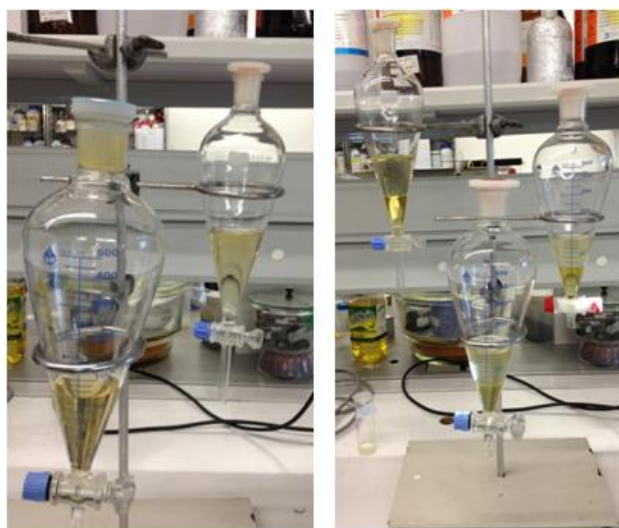


Figura 15 - Início e fim da separação dos produtos da reação.

2.2.2 Fase II: Purificação do biodiesel

Após a separação das duas fases, procedeu-se à purificação do biodiesel. Primeiramente, o biodiesel e o glicerol resultantes sofreram, separadamente, evaporação a pressão reduzida para recuperar o álcool em excesso (Figura 16). O banho foi colocado a 75°C, temperatura próxima do ponto de ebulição do etanol.



Figura 16 - Evaporador rotativo.

As condições operatórias adicionais do evaporador rotativo foram: 200 a 220 mbar de pressão mínima para o biodiesel e para o glicerol 250 a 300 mbar, velocidade de rotação de 30 rpm e tempo de evaporação de 40 minutos.

O glicerol foi armazenado, sendo que posteriormente pode ser valorado (nomeadamente por aplicação em produtos cosmética e outras aplicações). O biodiesel resultante foi colocado em um funil de separação, para que fossem removidas todas as restantes impurezas (fundamentalmente restos de catalisador, sabões e glicerol).

Essa etapa de purificação foi uma parte importante e representativa do processo e do presente trabalho. Primeiramente, foi realizada uma extração líquido-líquido, usando, numa primeira extração, igual volume de uma solução de ácido clorídrico (HCl) 0,5 % (V/V), seguida da utilização de igual volume de água destilada, repetidamente, até que o pH da água de lavagem estabilizasse e se aproximasse do da água destilada pura. Este processo foi responsável pela geração de uma quantidade significativa de efluente, o que acarreta em termos industriais elevados custos. Após lavagem, e porque quantidades residuais de água permanecem no produto final, procedeu-se à desidratação do biodiesel, por aquecimento a temperatura próxima de 100°C, durante cerca de 40 minutos, em agitação. Na Figura 17 é possível verificar o aspeto do biodiesel nas diferentes fases posteriores à reação de transesterificação, onde se incluem: decantação, lavagem com água e desidratação do biodiesel.

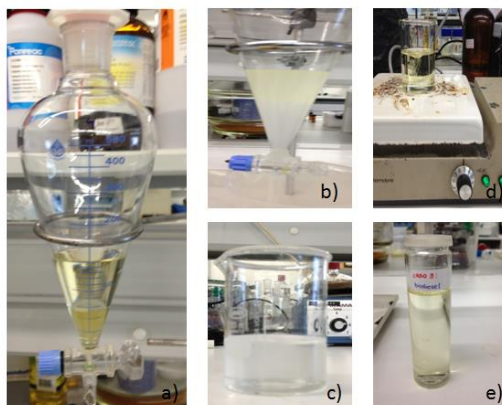


Figura 17 - Fases de purificação por extração líquido-líquido: a) separação de fases com resíduo de glicerol depois da retirada do etanol. b) lavagem com água c) água residual da lavagem d) desidratação do biodiesel e) Biodiesel final.

Depois da determinação das condições ideais, o processo otimizado foi repetido para confirmar a reprodutibilidade e apenas a fase de purificação foi alterada para avaliar processos alternativos ao convencional.

Como formas alternativas de purificação foram propostas e realizadas a purificação com membranas cerâmicas e com resinas de permuta iônica.

As membranas cerâmicas de TiO_2 usadas foram da marca *Atech innovations gmbh*, para microfiltração, adquiridas com porosidade de $0,05 \mu\text{m}$ e $0,1 \mu\text{m}$, possuem um diâmetro interno de 6 mm e externo de 10 mm , comprimento de 25 cm , apenas um canal interno para passagem do fluido, suporta pH de 0 a 14 e uma superfície de filtração de $0,0475 \text{ m}^2$. O esquema da filtração foi realizado da mesma forma para os dois materiais. A Figura 18 possibilita entender melhor como se procedeu à purificação com as membranas cerâmicas. Existe um fluxo de saída do produto (Figura 18-1), à temperatura ambiente, que passa pela bomba, de caudal 400 L.h^{-1} , é bombeado passando pelo cartucho de alumínio ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), que contém a membrana no seu interior, e, posteriormente, sai retornando ao recipiente para a recirculação (Figura 18-2). O biodiesel recolhido (Figura 18-3) após a primeira passagem foi sujeito a análises sem novas passagens pela membrana. É válido ressaltar que para uma avaliação mais criteriosa e correta de qualidade torna-se necessário de posteriores passagens.

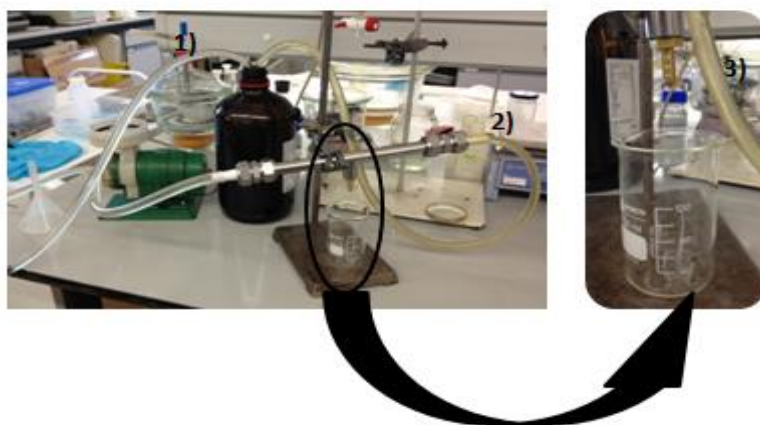


Figura 18 - Esquema da filtração com membranas cerâmicas: 1) Entrada de fluido na bomba 2) Retorno do fluido para recirculação 3) Saída do filtrado pela membrana - Produto final.

No que diz respeito às resinas, utilizou-se a Purolite PD206. Esta resina deve ser usada depois de separação do glicerol e antes ou após a recuperação de álcool. O volume máximo recomendado é 0,3 L/h/kg de resina. Os níveis máximos de sabão recomendados são 750-1000 ppm, se o índice de acidez estiver dentro do permitido pela norma. Para o caso deste estudo, usou-se 50 g biodiesel não purificado em contato com 20 g de resina num *béquer* em agitação por 60 minutos, após o fim deste tempo a mistura passou por uma filtração simples e o biodiesel obtido foi, posteriormente, caracterizado (Figura 19).

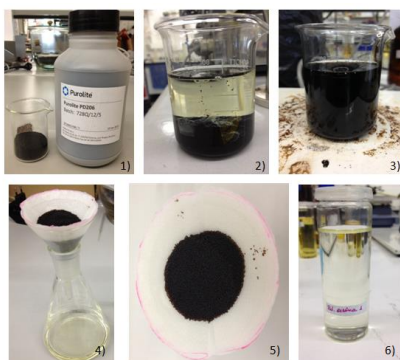


Figura 19 - Esquema da purificação com resina de permuta iônica: 1) Resina Purolite® PD206. 2) Biodiesel e resina 3) Resina e Biodiesel em agitação 4) Filtração do biodiesel purificado 5) Resina após filtração 6) Produto final.

Algumas características básicas da resina estão na Tabela 3 (Purolite® PD206 Guide,2012).

Tabela 3 - Características básicas da resina de troca iônica PD206 (Purolite, 2012).

Fonte: Ficha de segurança PD206 (Purolite), 2012.

Características básicas	
Aplicação	Purificação de biodiesel
Estrutura polimérica	Poliestireno em gel entrecruzado com divinilbenzeno
Aparência	Partículas esféricas rígidas
Grupo funcional	Ácido sulfônico
Forma iônica de troca	H ⁺

Após purificação em todos os casos, o biodiesel foi armazenado em frascos de vidro, na geladeira e na ausência de luz, de forma a evitar qualquer alteração.

2.3 ANÁLISE DA QUALIDADE *VERSUS* CARACTERÍSTICA DO BIODIESEL

As análises realizadas, de acordo com os meios laboratoriais existentes, basearam-se nos requisitos exigidos pela norma Européia EN 14214 -2009, que “engloba as características, especificações e métodos de ensaio mais relevantes para FAME” usando-os para FAEE, e admitindo os mesmos valores limites e assim o produto como biodiesel, isto, uma vez que não existe uma norma específica para FAEE.

Tendo em conta que o biodiesel etílico ainda está de alguma forma, em fase experimental, e muitas propriedades, características e métodos não estão na legislação vigente de forma específica para FAEE o biodiesel obtido foi analisado primeiramente em relação ao teor de ésteres etílicos, que determina a pureza do produto e é o parâmetro mais indicativo da conversão, sendo também determinadas posteriormente as seguintes propriedades: índice de iodo, viscosidade cinemática, índice de acidez, ponto de fulgor, teor de água e teor de sódio, cujas metodologias específicas se descrevem a seguir. Os ensaios de repetibilidade para as determinações foram realizados como exigido pelas normas.

2.3.1 Teor em ésteres etílicos

O teor de ésteres metílicos do biodiesel foi determinado de acordo com a norma EN 14103 -2003, sendo este parâmetro primordial, pois determina a pureza do produto.

A determinação para os ésteres etílicos foi feita através de cromatografia gasosa, usando etil pentadecanoato ($C_{17}H_{34}O_2$, C15: 0) como padrão interno (a norma para FAME usa metil heptadecanoato), sendo os resultados expressos em percentagem mássica.

A preparação da amostra para análise foi realizada da seguinte forma: em um balão volumétrico de 50 mL, preparou-se um padrão interno 10mg/mL de etil pentadecanoato.

Em seguida, pesou-se 50 mg de biodiesel, em balança analítica, e adicionou-se 1 mL, medido por uma pipeta de precisão, da solução de padrão interno. Esta amostra foi diluída em heptano em uma fração amostra:heptano de 1:7, com uma micropipeta 143 μ L de amostra e 1000 μ L de heptano, e as amostras prontas para análise foram armazenadas na geladeira em frascos de âmbar de 4 mL.

A análise foi realizada em um cromatógrafo gasoso (CG) da marca DANI GC 1000 FPC (DANI Instruments S.p.A.), como demonstra a Figura 20, sendo utilizada uma coluna capilar ATWAX (Heliflex Capillary, Alltech) de 30 m de comprimento, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 μ m de espessura de filme.

No cromatógrafo, o injetor *split* foi mantido a 250°C, ao passo que o detector de ionização de chama (*FID: flame ionization detector*) foi colocado a 255°C. O nitrogênio (N_2) foi utilizado como gás de arraste. O volume de amostra injetado foi de 1 μ L. Foi realizada uma rampa de temperatura para separação dos compostos. Para tal, utilizou-se um programa de temperatura com início aos 120°C, aumentando 4°C/min até esta atingir os 220°C, mantendo-se constante a essa temperatura durante dez minutos (35 minutos de análise). Foram realizados três ensaios concordantes para cada amostra.



Figura 20 - Cromatógrafo gasoso da marca DANI GC 1000 FPC (DANI Instruments S.p.A.) e respectivo sistema de aquisição de dados.

O software do CG permitiu obter um cromatograma, que relaciona as áreas dos picos de cada éster com a sua percentagem mássica, sendo que só foram considerados os picos com áreas iguais ou superiores a 5,000 mV.s. Depois de executado todo o procedimento indicado pela norma, procedeu-se ao cálculo do teor em EE, obtido segundo a Equação 3:

$$\text{Teor de EE} = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} - C_{EI}}{m} \times 100\% \quad (3)$$

Nesta, $\sum A$ refere-se ao somatório das áreas de todos os EE identificados no cromatograma, A_{EI} é a área do pico correspondente ao padrão interno ($C_{17}H_{34}O_2, C_{15:0}$), C_{EI} é a concentração do padrão interno, em mg/mL, V_{EI} representa o volume da solução de padrão interno, em mL, e m é a massa de amostra de biodiesel, em mg. O valor do teor em EE é expresso em % m/m e a norma específica em valores maiores que 96% m/m de pureza.

Índice de iodo

O índice de iodo (II) é um parâmetro que relaciona as ligações covalentes duplas ou triplas nos ácidos graxos constituintes do biodiesel para determinar o grau de insaturação do biodiesel.

O grau de insaturação tem efeito sobre propriedades como a densidade volumétrica e a viscosidade do biodiesel, sendo também de grande importância na estabilidade à oxidação, uma vez que esta diminui à medida que o grau de insaturação aumenta.

A sua determinação foi realizada de acordo com o anexo B da norma EN 14214. Com a composição obtida em 2.3.1, determinou-se o índice de iodo. O seu valor é expresso g I_2 /100 g, neste caso de ésteres etílicos de ácidos graxos, embora os fatores utilizados tenham sido de ésteres metílicos, que se apresentam, no referido anexo, sendo obtido pela Equação 4. De acordo com a norma, este parâmetro deve ser no máximo 120 g I_2 /100 g.

$$II = \sum (\% \text{ éster etílico} \times \text{fator do éster etílico}) \quad (4)$$

2.3.2 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade do biodiesel aumenta com o comprimento da cadeia carbônica e com o grau de saturação, tendo influência no processo de queima na câmara de combustão do motor. Elevadas viscosidades ocasionam problemas, como anteriormente alguns mencionados na Tabela 2.

Sabões residuais, bem como os glicerídeos não reagidos (mono-, di- e triglicerídeos) e os produtos da degradação oxidativa do biodiesel, aumentam a viscosidade do mesmo. Estes contaminantes podem, portanto, ser monitorados indiretamente através da determinação da viscosidade cinemática a 40°C. A norma EN 14214 (método analítico EN ISO 3104) estabelece um intervalo aceitável de viscosidade de 3,5 a 5,0 mm².s⁻¹, enquanto a norma ASTM D6751 (método analítico D 445) permite um intervalo pouco mais amplo, de 1,9 a 6,0 mm².s⁻¹ (Lobo et al, 2009).

Em cada ensaio, foram utilizados 10 mL de amostra de biodiesel, introduzida num viscosímetro, calibrado à temperatura de análise. Este foi inserido num banho a 40°C, onde aguardou 20 minutos. Com uma pera colocada na entrada mais estreita do viscosímetro, aspirou-se o biodiesel através do capilar, até que o menisco ultrapassa-se o traço de referência superior do viscosímetro. Deixou-se posteriormente fluir livremente a amostra pelo capilar, e com um cronômetro determinou-se o tempo de escoamento entre a passagem do menisco no traço de referência superior até ao traço inferior. O esquema de medição da viscosidade cinemática a 40°C está ilustrado na Figura 21.



Figura 21 - Etapas da determinação da viscosidade cinemática a 40°C.

Calculou-se a viscosidade cinemática a 40°C do biodiesel segundo a seguinte equação:

$$v = C_{\text{viscosímetro}} \times t \quad (5)$$

Na Equação 5, v é a viscosidade cinemática a 40°C do biodiesel, $C_{\text{viscosímetro}}$ é a constante do viscosímetro (mm².s⁻²) a 40°C e t o tempo de escoamento entre a passagem do menisco superior do biodiesel, desde o traço de referência superior até ao traço inferior, em segundos.

2.3.3 Índice de acidez

A acidez pode afetar a estabilidade do biodiesel, corroer e originar a formação de depósitos nos motores. As possíveis causas de um aumento da acidez relacionam-se com a matéria-prima, assim como as condições de armazenamento.

A determinação do IA do biodiesel foi realizada por titulação volumétrica, seguindo o procedimento indicado pela norma EN 14104 -2003, com a variação apenas da quantidade de amostra utilizada que foi fixada em $5,00 \pm 0,01$ g para todas as amostras, devido a pouca quantidade de biodiesel produzido em alguns ensaios. O método utilizado para a determinação do IA do biodiesel foi similar ao apresentado em 2.1.2. O resultado final é expresso em mg.KOH.g^{-1} de amostra.

2.3.4 Ponto de fulgor

O ponto de fulgor do biodiesel, expresso em graus Celsius ($^{\circ}\text{C}$), foi determinado segundo a norma ISO 3679 -2004, por método iterativo e com o aparelho de determinação do ponto de fulgor em vaso fechado.

Esse parâmetro caracteriza a temperatura mínima onde é observada a liberação de vapores, em quantidade suficiente para forma uma mistura inflamável com o ar, sob a ação de uma chama. O ponto de fulgor do biodiesel é muito mais elevado do que o do diesel e a norma EN ISO 3679 estabelece o valor mínimo 120°C , isso ocorre devido à ligação polar que permite uma maior interação entre as moléculas e assim aumenta o grau de hidratação.

Este parâmetro é muito importante por razões de segurança no armazenamento e transporte, assim como para controlar se o álcool em excesso foi removido de forma eficiente.



Figura 22 - Equipamento para medição do ponto de fulgor, marca STANHOPE SETA.

As instruções utilizadas foram indicadas no manual do equipamento (Figura 22), presentes na Norma ISO 3679 -2004. O início da análise deu-se pela verificação das condições

do equipamento, controlando o nível do gás butano utilizado como combustível no isqueiro, seguindo a ignição das duas chamas (piloto e para fulgor), controlando as suas dimensões – exigidas pela norma – através de um regulador de chama. Injetou-se seguidamente a amostra de 2 mL no reservatório fechado, aquecendo-o até à temperatura desejada, para que, quando a amostra entrasse em contato com a chama de análise, verifica-se a ocorrência da fulgor ou não (com um detetor incorporado no equipamento). Sendo um método de medição interativo, todo o processo terminou quando se determinou a temperatura tal que há fulgor, no entanto, com um intervalo de menos 1 °C, não ocorre fulgor. Este valor é denominado ponto de fulgor.

2.3.5 Teor de água

Com relativo conteúdo no biodiesel, o teor de água, mesmo em pequenas quantidades, pode trazer muitos problemas. Embora não seja miscível com água, uma das razões pelas quais o biodiesel pode absorver a água é a existência de mono e diglicerídeos que sobraram de uma reação incompleta na sua produção. Estas moléculas podem agir como um emulsificante, permitindo que a água se misture com o éster. Além disso, pode haver água residual do processamento ou resultante do armazenamento (Lobo et al., 2009).

Um teor elevado de água pode causar problemas, como:

- Redução do poder calorífico do combustível, com maior produção de coque e menor potência do motor;
- Corrosão na bomba de combustível, bombas injetoras, linhas de combustível e outros componentes essenciais para a vida útil do motor;
- Aumento do crescimento microbiano, podendo causar entupimentos.

A norma EN 14214 estabelece o método coulométrico pela EN ISO 12937 (Karl Fischer-Figura 23), fixando a concentração máxima aceitável de água no biodiesel em 500 mg kg⁻¹.



Figura 23 - Equipamento usado para determinação do teor de água através de coulometria - Karl Fischer.

Para tal determinação, mediu-se aproximadamente 1 mL de amostra, em uma seringa, pesou-se em balança analítica a amostra e a seringa, injetou-se de seguida a amostra no equipamento (Figura 24-1), para que em contato com o reagente CombiCoulomat frit (Merk) fosse produzido iodo para consumo da água e titulação, posteriormente pesou-se novamente a seringa para saber exatamente a quantidade de amostra injetada. Após o término da titulação, o aparelho apresenta, com a inserção da quantidade de amostra, o resultado em porcentagem.



Figura 24 - Equipamento do Karl Fischer: 1) Local para inserção da amostra 2) Bureta e dessecante 3) Eléctrodo de leitura 4) Célula de titulação com reagente/solvente.

2.3.6 Teor de sódio

O teor de sódio permite saber a quantidade de catalisador e/ou a quantidade de sabão presente no biodiesel, uma vez que se utilizou hidróxido de sódio como catalisador. Valores

elevados podem ocasionar problemas como depósito nos injetores (carbono residual) e obstrução dos filtros (Lobo et al, 2009).

O teor de sódio no biodiesel foi determinado por espectrofotometria de absorção atômica (AA). A norma EN 14214 refere o método EN ISO 14108. O teor máximo permitido é de 5 mg kg⁻¹.

O procedimento consistiu na utilização de 1 g de amostra, que se pesou num cadinho de platina, se secou em uma placa de aquecimento a 370°C, por cerca de 40 minutos, para que evaporasse todo o líquido ficando apenas um sólido avermelhado. De seguida, levou-se esse sólido à mufla, a 550°C por 60 minutos, com o objetivo de se obter apenas cinzas brancas. Finalizado o tratamento térmico fez-se um ataque com ácido, utilizando 5 mL de ácido nítrico (HNO₃) concentrado, aqueceu-se até evaporar praticamente tudo e em seguida adicionou-se mais 5 mL de ácido e transferiu-se para um balão volumétrico de 50 mL, completado com água destilada até alcançar o volume total (Figura 25).

De acordo com a concentração de sódio das amostras, fizeram-se diferentes diluições. As diluições das amostras de biodiesel foram de 1:4 e de 1:400 para o glicerol (não purificado).



Figura 25 - Processo de preparação da amostra para análise no espectrofotômetro: 1) Pesagem de 1 g de amostra 2) secagem a 370°C. 3) Sólido avermelhado formado após secagem. 4) Mufla 5) Cinzas brancas e ácido nítrico 6) Ataque ácido 7) Diluição em 50 mL.

No espectrofotômetro, da marca Solar (Figura 26), realizou-se primeiramente a curva de calibração com cinco concentrações de padrão diferentes: 0,2, 0,5, 1, 2 e 3 mL (Anexo 3) e posteriormente fez-se a leitura das amostras. No caso do sódio, a gama de absorbância ocorreu

na faixa dos 589 nm, a lâmpada usada foi da marca Photron LAMPS, Hallow cathode Lamp, naturalmente para o elemento sódio.



Figura 26 – Espectrofotômetro de absorção atômica usado para determinação do teor de sódio, marca Solar.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

3.1.1 Caracterização das matérias-primas

As matérias-primas utilizadas foram caracterizadas de acordo com o índice de acidez e teor de água.

3.1.1.1 Índice de acidez

Os resultados do índice de acidez encontram-se na Tabela 4.

Tabela 4 - Índice de acidez das matérias-primas.

Índice de acidez			
	Óleo Virgem	Óleo Usado	
I.A	0,19± 0,05	0,62± 0,13	mg KOH.g ⁻¹

Verificou-se que os valores estão dentro das condições permitidas para transesterificação alcalina, ou seja, acidez inferior a 2 mg KOH.g⁻¹.

3.1.1.2 Teor de água

Um dos principais fatores que influenciam no conversão final do produto é a presença de água na matéria-prima que leva à formação de ácidos graxos livres, provocando a formação de sabões quando reagem com o catalisador básico. Na Tabela 5 apresentam-se os resultados para as matérias-primas.

Tabela 5 - Teor de água nas matérias-primas.

	Óleo Virgem	Óleo Usado
Teor de água (mg.kg ⁻¹)	586 ± 2	668 ± 4

A quantidade de água em óleos alimentares usados geralmente é elevada e quando é superior a 1000 mg.kg⁻¹ favorece a saponificação, consome o catalisador e reduz a eficiência da reação de transesterificação alcalina (J. M. Encinar et al, 2007). Por isso se faz necessário o pré-

tratamento, como já relatado no item 2.2.1.2. Como se pode comprovar, os valores apresentados são reduzidos pelo que permitem a realização do processo, sem necessidade de pré-tratamento.

3.2 ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objetivo inicial da produção de um biodiesel etílico de qualidade foram realizados vários ensaios para determinação das melhores condições experimentais. Os subcapítulos seguintes (3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3) mostram os resultados desses ensaios, separados de acordo com condições reacionais fixas, nomeadamente, diferentes temperaturas. Note-se que todos os ensaios preliminares foram realizados apenas com óleo de girassol virgem.

3.2.1 Lavagem Convencional

3.2.1.1 Temperatura de 80°C

De acordo com a revisão bibliográfica (Anexo 1), foram realizados alguns ensaios de transesterificação a 80 °C, variando a razão molar etanol:óleo, a percentagem de catalisador e o tempo de reação.

Nos primeiros ensaios não se obteve resultados favoráveis, não foram obtidas reações com boa separação, ou em que a separação não era possível pelos métodos convencionais (Figura 27, direita), tendo também sido observada a formação de sabões, nos casos em que se utilizou maior concentração de catalisador (2 %m/m, Figura 27, esquerda). Nestes casos, como se pode observar na Tabela 6, não se pôde calcular a conversão/pureza, pois não se conseguiu separar os produtos, já nos casos 5 e 6 nota-se uma boa separação e na análise cromatográfica verificou-se uma conversão média próxima dos 90% m/m.

Tabela 6 - Primeiros ensaios realizados a temperatura de 80°C.

Condições	Casos						Unidades
	Caso1	Caso2	Caso3	Caso4	Caso5	Caso6	
Temperatura	80						°C
Tempo total de reação	60	240	60	60	120	120	min
Etanol/Óleo	7:1	7:1	7:1	7:1	12:1	12:1	% m/m
Catalisador	2	2	0,6	1	1	0,6	% m/m
Óleo	150	150	40	40	46	23	g
Etanol	55	55	14,66	14,66	28,74	14,37	g
Catalisador	3	3	0,24	0,24	0,46	0,14	g
Conversão média	Não houve separação de fases apenas formou sabão		Formou-se uma fase única não permitindo separação de fases nem análise		90,59	93,40	% m/m

A temperatura foi inicialmente selecionada devido ao grande número de trabalhos que possuem-a como ótima, tal como referido (Anexo 1), e por ser próxima ao ponto de ebulição do etanol, sendo indicadas boas conversões em tal circunstâncias, nomeadamente para o metanol.

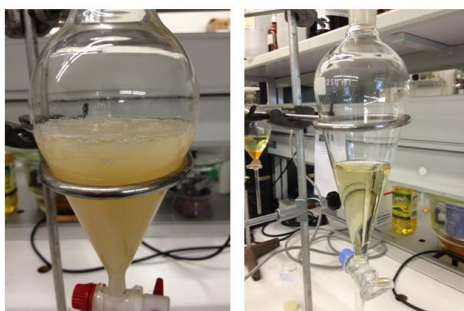


Figura 27 - Resultados dos ensaios a 80°C. Caso 1 e 2 (esquerda), caso 3 e 4 (direita).

3.2.1.2 Temperatura de 30°C

Mediante as condições já determinadas e os resultados conseguidos, tentou-se utilizar novos métodos, por forma a conseguir uma conversão maior que 96,5 % m/m, estabelecida pela norma EN 14214 - 2009. Para tal, estudou-se a metodologia de transesterificação em duas etapas,

com remoção de glicerol, para melhorar a conversão, deslocando o equilíbrio (G. Mendow et al., 2011).

O processo de transesterificação em duas etapas é baseado no processo industrial de Henkel, onde após cada etapa ocorre a separação da glicerina e lavagem do produto (Assmann et al., 1991). No estudo Mendow et al, 2011, cerca de 91% do catalisador não foi consumido na reação, apresentando-se na fase rica em glicerina, a remoção desta fase pelo que a adição de novo catalisador e álcool deve promover transesterificação remanescente, nota-se também um maior conversão com temperaturas mais baixas no caso de transesterificação em duas etapas.

Tendo esse conceito, foram realizados alguns ensaios para ver a possibilidade de atingir o valor mínimo de 96,5 % m/m de pureza. Os resultados apresentam-se na Tabela 7. No casos 1 e 2 as condições são as mesmas a única diferença está na purificação, pois no caso 1 após cada fase foi retirado do produto final, o etanol e feitas lavagens, e no caso 2 a lavagem e retirada do etanol foi feita apenas na 2ª etapa e o resultado é nítido que com a lavagem e retirada do etanol na 1ª etapa é melhor a conversão final. O caso 3 teve como diferença o tempo de reação na 2ª etapa, pois com o aumento do tempo foi possível que existisse uma maior produção de ésteres etílicos, mas tal não aconteceu como pretendido, e a conversão foi menor para este caso e isso é explicado pela reversibilidade da reação que ao chegar a um determinado ponto começa a fazer o processo inverso e assim reduzir a conversão.

Tabela 7- Primeiros ensaios realizados a temperatura de 30°C.

Condições	Casos			Unidades
	Caso1	Caso2	Caso3	
Temperatura	30			°C
Tempo total de reação	120	120	180	Minutos
Tempo 1ª etapa	60	60	60	Minutos
Tempo 2ª etapa	60	60	120	Minutos
Etanol/Óleo	12:1	12:1	12:1	% m/m
Catalisador	0,6	0,6	0,6	% m/m
Óleo	46	46	46	g
Etanol 1ª etapa	28,74	28,74	28,74	g
Etanol 2ª etapa	14,37	14,37	14,37	g
Catalisador 1ª etapa	0,28	0,28	0,28	g
Catalisador 2ª etapa	0,138	0,138	0,138	g
Conversão média 1ª etapa	75,50	/	67,06	% m/m
Conversão média 2ª etapa	95,31	91,80	75,19	% m/m

3.2.1.3 Temperatura de 45°C

Ainda com a tentativa de se obter o valor de conversão referido na norma EN 14214 - 2009 outra temperatura foi avaliada. A temperatura selecionada foi de 45°C, tendo por base a informação bibliográfica apresentada no Anexo 1.

Apesar da transesterificação em duas etapas estar provada como uma boa solução o gasto de energia e tempo para sua realização é muito maior que em apenas em uma etapa, por tanto, avaliou-se novamente a transesterificação em uma etapa e os resultados apresentam-se na Tabela 8.

No caso 1 a razão etanol:óleo estava muito baixa e não permitia uma reação completa, devido a estequiometria mínima que precisa ser respeitada para uma reação completa,

propiciando a formação de sabão e não biodiesel (passível de observação visual). Para o caso 2, o resultado não foi satisfatório observando que a concentração de catalisador era muito elevada e também facilitava a saponificação e não a transesterificação, para os casos 3 e 4 apenas o tempo de reação foi modificado observando que em 30 minutos a reação ainda não estava completa e ainda era necessário mais tempo de reação, sendo que, ao final de 60 minutos a conversão pretendida na norma foi obtida. A tentativa do caso 5 era a possibilidade de diminuir a concentração de catalisador, para redução de custos e para facilitar a purificação, mas o conversão não foi o esperado.

Tabela 8 - Primeiros ensaios realizados a temperatura de 45°C.

Condições	Casos					Unidades
	Caso1	Caso2	Caso3	Caso4	Caso5	
Temperatura	45					°C
Tempo total de reação	30	30	30	60	60	Minutos
Etanol/Óleo	2:1	6:1	6:1	6:1	6:1	% m/m
Catalisador	1	1,5	1	1	0,6	% m/m
Óleo	46	46	46	46	46	G
Etanol	4,84	14,54	14,55	14,66	14,69	G
Catalisador	0,46	0,69	0,46	0,46	0,28	G
Conversão média	saponificou	início de separação mas ainda saponificou	89,59	97,67	88,19	% m/m

Com os resultados dos diversos casos feitos, as melhores condições para a produção foram definidas como as observadas no caso 4: 45 °C, 60 min, 6:1 etanol:óleo e 1% m/m catalisador.

Após seleção das melhores condições para produção de biodiesel etílico, realizou-se a produção de uma quantidade bastante superior de combustível, em duplicata, para se avaliar a qualidade (de acordo com 2.3) assim como os processos de purificação alternativos. Fez-se o mesmo para o biodiesel de óleo usado (resultados em 3.4.1), utilizando as condições estabelecidas para o óleo virgem.

3.2.2 Purificação com membrana cerâmica

Para a determinação da melhor membrana a ser usada no trabalho realizou-se a produção do biodiesel de acordo com as melhores condições e fez-se a purificação tradicional, assim como após a passagem pela membrana (depois de removido o etanol em excesso). Os resultados que serão descritos fazem apenas menção a membrana de 0,1 μm pois foi a que apresentou melhores resultados, pelo que se decidiu explorar melhor o seu comportamento.

3.2.3 Purificação com resina de permuta iônica

Nas bibliografias referentes ao uso de resinas, aparecem vários métodos com bons resultados. Para a definição das melhores condições de utilização foram realizados quatro ensaios à temperatura ambiente, onde o tempo de contato foi o mesmo (60 minutos) e se variou a percentagem em massa de resina em relação ao biodiesel. O resultado da pureza apresenta-se na Tabela 9. Foi também analisado o teor de água (Tabela 10), e o melhor procedimento e que posteriormente será utilizado em outras análises foi o de 40% m/m resina:biodiesel, isso porque apesar da conversão próxima entre 2 e 40% m/m o teor de água possui uma diferença considerável tornando-o melhor para aplicação.

Tabela 9 - Pureza do biodiesel

	Conversão (pureza)				
	6 % m/m	2 % m/m	30 % m/m	40 % m/m	
Óleo virgem	92,10	90,27	88,30	91,62	%
Óleo Usado	89,63	89,91	87,32	91,35	m/m

Tabela 10 - Teor médio de água para os ensaios com PD 206.

	Teor de água				
	6 % m/m	2 % m/m	30 % m/m	40 % m/m	
Óleo virgem	0,0564	0,0794	0,0180	0,0108	% m/m
Óleo Usado	0,0623	0,0865	0,0196	0,0125	

3.3 ENSAIOS REPLICADOS PARA PRODUÇÃO DE BIODIESEL ETÍLICO NAS CONDIÇÕES SELECIONADAS

Com as condições definidas, foram realizados 3 ensaios com a matéria-prima virgem, para avaliar a reprodutibilidade. Também foi realizado um ensaio para avaliar a cinética da reação, tendo-se verificado, a necessidade de 60 minutos para atingir a conversão estabelecida pela norma, como mostra a Figura 28.

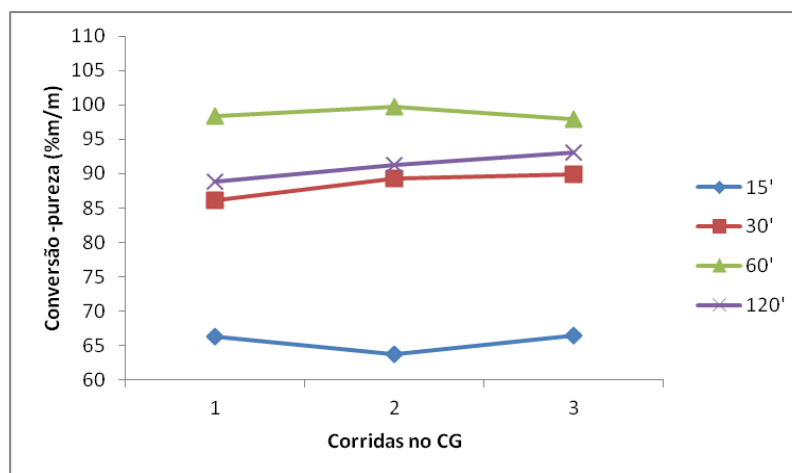


Figura 28 - Cinética da reação, usando óleo virgem.

Obter um produto de qualidade é o objetivo principal quando a referência é um novo produto, mas para o caráter industrial o conversão de transformação da matéria-prima bruta (óleo) em produto final (biodiesel) é um ponto que define se sua rentabilidade é viável (Brunschiwig C. et al., 2012).

Os principais fatores que influenciam a conversão em produto é o tipo de lavagem feita e a qualidade desta, portanto pode-se dizer que neste quesito a fase da purificação do biodiesel é decisiva, pois podem ocorrer perdas consideráveis de produto nesta.

Através da razão percentual entre a quantidade de biodiesel obtido e a quantidade inicial de matéria-prima utilizada (Equação 6), avaliou-se a conversão em produto, com os resultados obtidos expressos na Tabela 11 que de acordo com o tipo de purificação utilizado obteve-se diferentes percentagens.

$$\text{Conversão em produto (\%)} = \frac{\text{Massa de produto final (g)}}{\text{Massa inicial de matéria - prima (g)}} \times 100 \quad (6)$$

Tabela 11 - Conversão mássica de produto final de acordo com o tipo de purificação utilizada.

Conversão mássica			
	Lavagem convencional	Membranas cerâmicas	Resina PD206
Óleo virgem	90,52	96,57	98,36
Óleo usado	85,63	90,36	96,35

% m/m

Analisando a Tabela 11 e comparando os resultados obtidos pelos três tipos de purificação nota-se claramente que as maiores conversões são obtidos para o óleo virgem, isso se deve a fatores como o índice de acidez, teor de água já referidos no item 3.1.1. A transesterificação do óleo usado teve assim uma conversão em produto mais baixo, devido à maior dificuldade nas purificações, provocada pela formação de emulsões. No entanto, para o caso da membrana, as diferenças já foram menores.

Em todos os tipos de purificação, para facilitar a separação e evitar uma maior perda de biodiesel optou-se pela evaporação do etanol antes da separação de fases, pois sem a presença de álcool a separação de fases é mais nítida.

3.4 ANÁLISE DA QUALIDADE *VERSUS* CARACTERÍSTICAS DO BIODIESEL

Como referido no Capítulo 2, as amostras de biodiesel produzidas nas melhores condições anteriormente definidas, foram caracterizadas segundo os requisitos da EN 14214, pelas propriedades referidas em 2.3. Os resultados apresentados são a média das réplicas de cada tipo de biodiesel produzido. Os resultados obtidos para as várias propriedades são comparados com a bibliografia.

3.4.1 Teor em ésteres etílicos

A conversão indicada na Norma EN 14103 -2003 referencia valores maiores que 96,5%*m/m*. Mas nem sempre é possível, de acordo com o tipo de purificação e a matéria-prima utilizada, como prova a bibliografia já referida. Na Tabela 12 estão os valores médios de duas réplicas do biodiesel produzido e de três corridas no CG/FID.

Este parâmetro de caracterização do biodiesel define a sua pureza; a composição de EE, identificada por CG, está entre o C16:0 e C22:2 (Figuras 29). Nota-se que a lavagem convencional utilizando água ácida e água destilada é a que proporciona maior pureza. Mas isso

pode ser melhorado com um maior estudo e aprimoramento dos processos para as outras formas de purificação. Verificou-se que as amostras de óleo virgem possuem melhor desempenho em todas as lavagens, pelo que as naturais impurezas presentes no óleo usado têm influência nos resultados. Uma variação relativa percentual da pureza de 0,49% para o óleo de girassol virgem e 0,54% para o óleo usado, confirmou o esperado que de fato, nestas condições, tem-se uma elevada conversão em produto, apesar de que a pureza ainda não é a adequada utilizando os processos alternativos de purificação.

Tabela 12 - Conversão média/pureza do biodiesel etílico, usando diferentes processos de purificação.

Conversão (pureza)				%m/m
	Lavagem convencional	Membrana	Resina PD 206	
Óleo virgem	98,66 ± 1,22	89,80 ± 1,54	91,60 ± 0,89	
Óleo Usado	98,05 ± 0,27	84,60 ± 1,65	90,60 ± 0,96	

A conversão com uso das membranas cerâmicas segundo Atadashi, 2011, variou entre 79,07 e 86,36% e essas purezas podem ser melhoradas com o uso, por exemplo, de condições super críticas ou ultrassons na reação. Sabudak, 2010, no estudo realizado com a resina PD 206 afirmou purezas que variaram entre 85,80 a 98,40 % m/m com transesterificação em uma ou duas etapas. Assim percebe-se que os resultados encontrados não estão fora do esperado nas referências bibliográficas, pelo que, independentemente dessa situação, devem ser realizados estudos posteriores para aferir metodologias que se traduzam em melhorias neste aspecto.

O coeficiente de variação associado a esta determinação por cromatografia gasosa foi cerca de 0,5 % para as triplicatas.

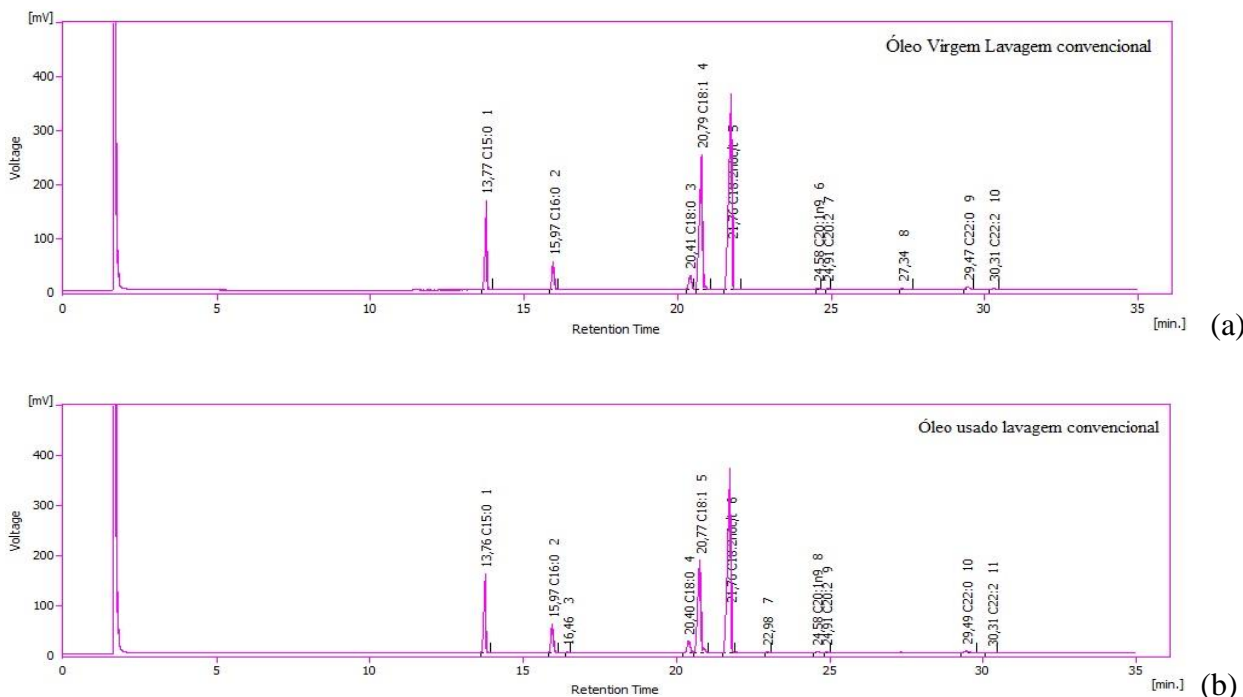


Figura 29 - Cromatogramas referentes a: a) Biodiesel de óleo de girassol virgem b) Biodiesel de óleo usado. Obtidos por lavagem convencional; C15:0 é o padrão interno.

3.4.2 Índice de iodo

Foram determinados os valores do índice de iodo obtidos experimentalmente, para cada amostra de biodiesel, estando os resultados expressos na Tabela 13.

Tabela 13 - Índice de iodo.

Índice de iodo		
Óleo virgem	124 ± 2	g I ₂ /100 g
Óleo Usado	126 ± 3	

Para o mesmo óleo, em princípio não há diferenças de II, mesmo havendo diferentes purezas, porque o que é biodiesel, seja mais ou menos, vai ter sempre a mesma composição, que proporcionalmente é a mesma do óleo, não havendo assim variação percentual. Semelhante aos previstos pela bibliografia de 124 g I₂/100 g para o óleo de girassol virgem (Dias et al., 2008), o óleo usado obteve um valor acima do previsto na bibliografia que descreve valores entre 95 e 102 g I₂/100 g (T. Sabudak, 2010, J.M. Encinar, 2007), mas esse é um valor elevado II (comparativamente ao máximo legislado pela EN 14214, de 120 g I₂/100 g), se deve a elevada presença de C18:1 e C18:2 na composição nos referidos biodiesel (insaturado).

3.4.3 Viscosidade cinemática a 40°C

Os valores da viscosidade cinemática a 40°C obtidos para cada amostra de biodiesel estão indicados na Tabela 14.

Tabela 14 - Viscosidade cinemática média, a 40°C.

Viscosidade cinemática				
	Lavagem	Membrana	Resina PD	
	convencional	cerâmica	206	
Óleo virgem	4,94 ± 0,01	4,47 ± 0,04	4,91 ± 0,37	mm ² .s ⁻¹
Óleo Usado	5,04 ± 0,02	4,44 ± 0,08	4,81 ± 0,12	

Conforme indica a Tabela 14, todas as amostras de biodiesel produzidas com óleo de girassol virgem apresentaram valores próximos de viscosidade cinemática a 40°C requerida pela norma. Por outro lado, o biodiesel proveniente de óleo usado resultou na lavagem convencional uma pequena elevação, mas ainda assim está dentro do nível de erro aceitável de 0,5% sendo que para os outros tipos de purificação os valores ocorrem dentro do limite máximo estabelecido pela norma. Note-se que no caso da membrana cerâmica, houve uma diminuição da viscosidade, mas também a pureza foi mais baixa. Razões para este fato podem ser justificadas por ter sido retirado mais quantidade de glicerol e sabões do purificado.

3.4.4 Índice de acidez

Como se pode constatar pela Tabela 15, verificou-se nas amostras de biodiesel produzido a partir de óleo de girassol virgem possuem menor índice de acidez que o óleo usado e isso é justificado na bibliografia onde se verificam valores entre 0,31 e 2,5 mg KOH. g⁻¹ (M. Berrios, 2011; Lobo et al, 2009).

Tendo como base que a norma exige um índice de acidez inferior a 0,5 mg KOH g⁻¹, com óleo usado só se conseguiu cumprir este parâmetro usando a membrana cerâmica que conseguiram reter os ácidos graxos (Atadashi, 2011). Em relação ao uso da resina PD 206, e face à sua acidez, esta também poderá ser responsável pelo aumento de acidez observado.

Tabela 15 - Índice de acidez médio.

Índice de acidez				
	Lavagem	Membrana	Resina PD	
	convencional	cerâmica	206	
Óleo virgem	0,28± 0,01	0,12± 0,01	0,54± 0,01	mgKOH.g ⁻¹
Óleo Usado	0,94± 0,01	0,11± 0,01	0,90± 0,01	¹

3.4.5 Ponto de fulgor

Na Tabela 16 estão indicados os valores do ponto de fulgor das diversas amostras de biodiesel produzido.

Tabela 16 - Ponto de fulgor médio.

Ponto de fulgor				
	Lavagem	Membrana	Resina PD	
	convencional	cerâmica	206	
Óleo virgem	181± 2	170± 2	165± 3	°C
Óleo Usado	180± 3	172± 4	166± 2	

O limite mínimo especificado pela norma são 120°C, como pelos resultados observados pode-se concluir que quaisquer das metodologias permitem o seu cumprimento sendo assim não haverá problemas no armazenamento, manuseio e utilização de qualquer uma das amostras purificadas. Os resultados são concordantes com a bibliografia que indica valores que variam entre 167 e 119 a 196 °C para óleo de girassol virgem e óleo usado respectivamente (Brunschwig C. et al., 2012). No entanto, não se pode deixar de observar que existe uma variação dos valores apresentados, que provavelmente se relaciona com as impurezas presentes nas amostras purificadas com as membranas e as resinas, que fazem baixar o ponto de fulgor.

3.4.6 Teor de água

A norma exige um valor máximo de 500 mg.kg⁻¹, ou 0,05% m/m. A Tabela 17 mostra os resultados obtidos para os diferentes métodos de purificação. Nota-se que os valores obtidos para a lavagem convencional e para a resina de permuta iônica são abaixo dos valores permitidos, mas no caso as membranas ultrapassam essa exigência. Como solução, foi realizado ao produto purificado pela membrana, um agente dissecante, como se fez para a desidratação do óleo usado.

Usando 25% (m/m) de sulfato de sódio anidro (NaSO_4) em agitação por 30 minutos com biodiesel recolhido obteve-se os valores pretendidos, tendo-se obtido os valores médios de 104 e 143 mg.kg^{-1} para o óleo virgem e usado, respectivamente.

Tabela 17 - Teor médio de água.

Teor de água				mg.kg^{-1}
Lavagem convencional	Membrana cerâmica	Resina PD 206		
Óleo virgem	137 ± 3	544 ± 2	108 ± 2	
Óleo Usado	160 ± 3	597 ± 4	125 ± 3	

3.4.7 Teor de sódio

A contaminação com sódio e potássio é originada pela utilização de catalisadores no processo de produção do biodiesel na forma de KOH ou NaOH, porém ambos na forma de íons causam a formação de sabões insolúveis que geram depósitos no motor e, além disso, catalisam reações de polimerização (T. Sabudak, 2010).

O biodiesel obtido com a utilização de catalisador alcalino, normalmente gera uma pequena quantidade de sabões, mas isso pode ser agravado no caso da via etanólica e ainda mais quando desse utiliza óleo usado (J.M. Encinar, 2007).

A Tabela 18 mostra os resultados obtidos de acordo com a metodologia citada em 2.3.6 e a curva de calibração obtida para o sódio (Anexo 3). A norma estipula um máximo de 5 ppm. Assim, nota-se que na lavagem convencional ocorreu uma diminuição em relação ao biodiesel não purificado e está dentro da norma, visto que a margem de erro é menor que 2% e questões como a água utilizada podem influenciar na medição.

A resina PD 206 funcionou muito melhor para o óleo usado que para o óleo virgem, e isso pode ser justificado pela maior formação de sabão removido pela resina, logo, um melhor resultado. Em relação à membrana cerâmica, Wang (2009), determinou o teor de sódio no filtrado da membrana de porosidade 0,1 μm tendo obtido o valor de $1,36 \pm 0,34 \text{ mg.kg}^{-1}$, este resultado é melhor que o obtido com a lavagem convencional ($1,41 \pm 0,35 \text{ mg.kg}^{-1}$). Neste estudo, pela Tabela 18, nota-se que este não é o caso, pois se obteve considerável diferença entre a membrana e a lavagem convencional sendo esta a melhor.

Tabela 18 - Teor de sódio.

Teor de sódio					
	Sem	Lavagem	Membrana	Resina	
	purificação	convencional	cerâmica	PD 206	
Óleo virgem	70	0	69	108	ppm
Óleo Usado	153	8	289	1	

As ótimas condições de utilização de membranas cerâmicas dependem de condições como temperatura, pressão, e volumes de entrada e saída. Não foi contudo possível, devido ao pouco tempo e equipamentos disponíveis (utilizou-se uma bomba de volume constante), fazer a otimização de tais parâmetros. O ideal é utilizar um processo onde seja possível controlar todos esses parâmetros, com utilização de um controlador de temperatura, pressão e volume, etc, tal como realizado no estudo de Gomes (2010).

4 CONCLUSÕES

O presente trabalho permitiu concluir que, utilizando um óleo de girassol virgem e óleo usado com índice de acidez e teor de água dentro dos limites aceitáveis para a reação, a via de transesterificação etílica é vantajosa e possui capacidade industrial com bons resultados, ao nível da qualidade do produto e conversão mássico.

As melhores condições foram selecionadas, correspondendo a um tempo de 60 minutos, 1% m/m de NaOH, razão molar etanol:óleo de 6:1 e temperatura de 45°C, onde se obteve uma pureza de 97,67% m/m, utilizando a lavagem convencional. Apesar das membranas cerâmicas e da resina não terem respondido às exigências da norma, nas condições estudadas, ambas mostraram grande potencial.

As análises de viscosidade cinemática a 40°C, ponto de fulgor e teor de água obtiveram seus limites respeitados por todas as amostras e formas de purificação. O índice de acidez mostrou valores elevados para o óleo usado nas purificações com a lavagem convencional (água) e a resina PD 206. O teor de sódio obteve resultados diversos e não permitiu comprovar o seu efeito absoluto, ficando-se apenas como uma noção superficial no presente trabalho.

Nas experiências realizadas para melhoria da purificação pode-se concluir que, apesar dos bons resultados obtidos, existe muito trabalho a ser realizado pois utilizando membranas cerâmicas e resinas algumas condições ainda precisam de ser estudadas com vista a selecionarem-se as melhores condições de utilização.

Nas condições de produção selecionadas, o biodiesel etílico purificado com lavagem convencional foi o que permitiu o cumprimento dos requisitos de qualidade de acordo com a norma Européia EN 14214 -2009, fundamentalmente usando óleo virgem como matéria-prima.

O biodiesel purificado com membrana cerâmica obteve o pior resultado em relação à pureza apesar do melhor desempenho em termos de índice de acidez. Em relação ao biodiesel purificado com a resina PD 206 de forma geral respondeu aos resultados encontrados na bibliografia e sem dúvida pode ser melhorado com o ajuste das condições do sistema.

O trabalho realizado não deixa dúvidas quanto à validade da produção do biodiesel pela rota etílica, que provou ser valiosa e aplicável industrialmente, não oferecendo riscos de toxidade e perigo no armazenamento.

5 REFERÊNCIAS

- A. Bouaid ,M. Martinez, J. Aracil. A comparative study of the production of ethyl esters from vegetable oils as a biodiesel fuel optimization by factorial design. *Chemical Engineering Journal* 134 (2007) 93-99.
- A. Monyem, J. H. Van Gerpen. The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions. *Biomass & Bioenergy* 20 (2001) 317.
- A. Monyem, J.H. Van Gerpen, M. Canakci. Biodiesel production from oils and fats with high free fatty acids. *Trans. ASAE* 44 (2001) 35.
- A. Srivastava, R. Prasad, Triglycerides-based diesel fuels, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 4 (2000) 111–133.
- A.P. Vyas, J.L. Verma, N. Subrahmanyam. A review on FAME production processes. *Fuel* 89 (2010) 1-9.
- A.R. Korus, D.S. Hoffman, N. Bam, C.L. Peterson, D.C. Drown. Transesterification process to manufacture ethyl ester of rape oil. In: Colorado G, editor. *First biomass conference of the Americas: energy, environment, agriculture, and industry*. Burlington, Vermont, USA: National renewable energy laboratory (1993) 815-22.
- Agência Nacional de Petróleo, gás e biocombustíveis - ANP. *Dados Estatísticos, 2006*. Disponível em: www.anp.gov.br. Acesso em: 14 de Outubro de 2012.
- Agência Nacional de Petróleo, gás e biocombustíveis - ANP. *Resolução Nº. 42/2004*. Disponível em: www.anp.org.br. Acesso em: 14 de Outubro de 2012.
- Análise Química Quantitativa, Vogel, 5ª edição, 1992, LTC - Livros Técnicos e Científicos.*
- B. S. Guenther, N. A. Souza, D. X. Pires. *Química Orgânica: Teoria e Técnicas de Preparação, Purificação e Identificação de Compostos Orgânicos*, Rio de Janeiro: Editora Guanabara S.A. (1988).
- Beyond Petroleum (British Petroleum). BP Statistical Review of World Energy, 2008. BP Global. 2008.* Disponível em www.bp.com.
- C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin. Use of bioetanol for biodiesel production -Review. *Progress in Energy and combustion science* 38 (2012) 283-301.
- C.S.G. Maria, C.P. Nehemias, S.T.D. Barros. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 352 (2010) 271-276.
- D. Ganesan, A. Rajendran, V. Thangavelu. An overview on the recent advances in the transesterification of vegetable oils for biodiesel production using chemical and biocatalysts. *Reviews in Environmental Science and Biotechnology* 8 (2009).
- D. Oliveira, M. Luccio, C. Faccio, D.C Rosa, et al. Optimization of alkaline transesterification of soybean oil and castor oil for biodiesel production. *Applied Biochemistry and Biotechnology* 122 (2005) 553-560.


- D.Y.C. Leung, X. Wu, M.K.H. Leung. A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy* 87 (2010) 1083-1095.
- EBB (European Biodiesel Board). EBB Statistics, 2011. Disponível em www.ebb-eu.org. Acesso em: 16 de Outubro de 2012.
- EBIO, 2007. European Bioethanol Fuel Association. Bioethanol Fuel in Numbers. Disponível em: www.ebio.org.
- F. Ma, M.A. Hanna. Biodiesel production: a review, *Bioresour. Technol.* 70 (1999) 1–15.
- G. Knothe, J. V. Gerpen, J. Krahl, L.P. Ramos. *Manual de Biodiesel*. São Paulo: Edgard Blucher (2006).
- H. Joshi, B. R. Moser, J. Toler, T. Walker. Preparation and fuel properties of mixtures of soybean oil methyl and ethyl esters. *Biomass and Bioenergy* 34 (2010) 14-20.
- I. P. Lôbo, S. C. Ferreira, R. S. Cruz. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova*, Vol. 32, No. 6, (2009) 1596-1608,.
- Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA). Balança comercial 2008. 2008. Disponível em www.ipeadata.gov.br. Acesso em: 16 de Outubro de 2012.
- J. M. Dias, M.C.M. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel* 87 (2008) 3572–3578.
- J.M. Encinar, J.F. González, A. Rodriguez-Reinares, Ethanolysis of used frying oil. Biodiesel preparation and characterization. *Fuel Processing Technology* 88 (2007) 513-522.
- Jornal Oficial da União Européia. 2009. DIRECTIVA 2009/28/CE DO PARLAMENTO EUROPEU E DO CONSELHO de 23 de Abril de 2009 relativa à promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis que altera e subsequentemente revoga as Directivas 2001/77/CE e 2003/30/CE. Versão Portuguesa.
- K.G. Georgogianni, M.G. Kontominas, P.J. Pomonis, D. Avlonitis, V. Gergis. Conventional and in situ transesterification of sunflower seed oil for the production of biodiesel. *Fuel Processing Technology* 89 (2008) 503-509.
- L. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. Abdul Aziz, Biodiesel separations and purifications: A review , *Renewable Energy* 36 (2011) 437-443.
- L.C. Meher, D. Vidya Sagar, S.N. Naik, Technical aspects of biodiesel production by transesterification — a review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 10 (2006) 248–268.
- Lam MK, Lee KT, Mohamed AR. Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: a review. *Biotechnology Advances* 28 (2010) 500-518.

- M. Balat, H. Balat. Progress in biodiesel processing. *Applied Energy* 87 (2010) 1815-35.
- M. Berrios, R.L. Skelton. Comparison of purification methods for biodiesel. *Chemical Engineering Journal* 144 (2008) 459-465.
- M.C.S Gomes, N.C Pereira, S.T.D de Barros. Separation of biodiesel and glycerol using ceramic membranes. *Journal of Membrane Science* 352 (2010) 271-276.
- NREL (National Renewable Energy Laboratory). 2004. Determination of Extractives in Biomass. Laboratory Analytical Procedure 2004 (LAP-010 and LAP-001).
- Purolite® PD206, Guide, 2012. Disponível em: www.purolite.com
- T. Sabudak, M. Yildiz. Biodiesel production from waste frying oils and its quality control. *Waste Management* 30 (2010) 799-803.
- U. Schuchardt, R. Sercheli, R.M Vargas. Transesterification of vegetable oils: review. *J. Braz. Chem. Soc.*, v.9 (1998)199-210.
- W. Yong, W. Xingguo, L. Yuanfa, O. Shiyi, T. Yanlai, T. Shuze. Refining of biodiesel by ceramic membrane separation. *Fuel Processing Technology* 90 (2009) 422-427.
- X. Lang, A.K. Dalai, N.N. Bakhshi, M.J. Reaney, P.B. Hertz. Preparation and characterization of biodiesels from various bio-oils. *Bioresource Technology* 80 (2001) 53-62.
- Y.C. Sharma, B. Singh, S.N. Upadhyay. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel* 87 (2008) 2355-2373.
- Ministério de Minas e Energia (MME). Plano Nacional de Energia 2030. Ministério de Minas e Energia colaboração Empresa de Pesquisa Energética (EPE). Brasília. MME e EPE, 2007. p.324:il.

Anexo 1 TABELA DE CONSULTA GERAL

Referência: C. Brunschwig, W. Moussavou, J. Blin. Use of bioethanol for biodiesel production - Review. Progress in Energy and combustion science 38 (2012) 283-301.

Catalysis	Oil	Ethanol: oilmolar ratio	Catalyst	Catalyst amount (%wt oil)	T(°C)	Time (h)	f (rpm)	Yield (%)	Ref
Homogeneous alkaline	candlenut	7.5:1	KOH	1.5	room	1	600	99	[63]
	cardoon	12:1	NaOH	1	75	2	—	95	[19]
Homogeneous alkaline	castor oil	9:1	KOH	1	75	2	—	90	[19]
		11:1	KOH	1.75	30	1.5	—	86	[27]
	>19:1	NaOEt	>1.3 or 0.8–1.2	room	0.5	600	94	[55]	
	3:1	NaOH	0.5	70	3	400	96	[30]	
	5.7:1	KOH	1.1	reflux	2	—	30	[29]	
	6:1	NaOH	0.1	80	6	—	55	[57,58]	
	6:1	KOH	0.1	80	10	—	55	[57,58]	
	6:1	NaOMe	0.1	80	6	—	81	[57,58]	
	6:1	KOMe	0.1	80	6	—	78	[57,58]	
	6:1	K ₂ CO ₃	0.1	80	10	—	<50	[57]	
	6:1	CaCO ₃	0.1	80	10	—	no catalytic activity	[57]	
	castor seed	0.5:1 to 1.5:1	NaOEt or KOEt	0.3–1.5	45–55	0.5–1.5	—	98–100	[56]
	coconut	6:1	NaOH	0.75	room	0.1	sonication	98	[53]
		9:1	NaOH	1.0	78	0.01	—	100 ^a	[54]
	coffee	6:1	NaOMe	1.0	25	2.0	600	87	[64]
cotton	20:1	KOH	1.07	25	0.5	600	98	[60]	
	6:1	NaOH	1.0	60	1.25	—	89	[61]	
grapeseed	6:1	NaOH	0.1	80	1	—	80	[57]	
	6:1	NaOMe	0.1	80	1	—	88	[57]	
Jatropha curcas	6:1	KOMe	1.0	60	1	—	97	[65]	
linseed (flax)	6:1	KOH	3.0	75	1.5	—	99	[59]	
mustard	6:1	NaOMe	0.25	70	2	—	ND	[45]	
	7:1	KOH	1.5	32	1	600	91	[48]	
neem	7:1	KOH	1.5	20	1	600	100	[48]	
	6:1	KOH	1.5	35	1	600	98	[62]	
palm	10:1	NaOH	0.7	75	6.5–8	—	>88	[66]	
	3.4:1	KOH	1.0	60	2	—	96	[50]	
palm (tucum)	1st step 24:1	1st step H ₂ SO ₄	1st step 4	70	1st step 1	—	80 ^a	[142]	
	2nd step 4:1	2nd step KOH	2nd step 1.5	60	2nd step 0.08	—	90	[52]	
radish	1st step 11.7:1	NaOH	1st step 0.4	45	1	600	99	[67]	
	2nd step 6:1	NaOH	2nd step 0.03	80	0.25	—	94	[41]	
rapeseed	6:1	KOH	0.89	25	1.5	10000	92	[39]	
	10:1	KOH	1.66	25	1.5	10000	99	[40]	
	4.5:1	NaOMe	0.5	room	2	high	98	[43]	
	6:1	KOH	1.0	room	2	high	92	[43]	
	6:1	NaOMe	0.25	70	2	—	ND	[45]	
rapeseed (canola)	6:1	KOH	1.0	70	2	—	ND	[44]	
	9:1	NaOH	1.0	78	0.01	—	83 ^a	[54]	
rice bran	12:1	NaOH	0.3	70	1	600	97	[31]	
soybean	12:1	KOH	1.0	70	1	600	97	[31]	
	12:1	KOH	0.8	40	0.3	—	95	[33]	
	10.5:1	NaOH	1.0	70	2	—	93	[32]	
	9:1	NaOH	0.5	30	1	400	95	[30]	
	3:1	NaOH	0.5	70	3	400	93	[30]	
	34:6	KOH	1.1	reflux	2	—	96	[29]	
	12:1	KOH	1	30	1	600	95	[38]	
	7:1	NaOH	2.0	room	1	600	88/98 ^b	[49]	
	5:1	KOH	1.5	20	1	600	98	[48]	
	6:1	NaOMe	0.25	70	2	—	ND	[45]	
used frying oil (palm)	9:1	NaOH	1.0	78	0.01	—	94 ^a	[54]	
used frying oil (olive, sunflower)	12:1	KOH	1.0	78	2	—	74	[83]	
used frying oil (olive, sunflower)	12:1	NaOH	1.0	78	2	—	63	[83]	
used frying oil (olive, sunflower)	12:1	KOMe	1.0	78	2	—	64	[83]	
used frying oil (olive, sunflower)	12:1	NaOMe	1.0	78	2	—	59	[83]	

- 2. Secção 2: Identificação dos perigos**
- 2.1 Classificação da substância ou mistura**
 Classificação de acordo com a Directiva 67/548/CEE ou 1999/45/CE, na sua última redacção
 Classificação Xi;R36
- 2.1.1 Classificação de acordo com o regulamento (CE) N.º 1272/2008, na sua última redacção**
- Perigos para a saúde**
 Prejuízo grave para os olhos/irritação para os olhos Categoria 2 Provoca irritação ocular grave.
- Resumo dos perigos**
 Perigos físicos Não classificado quanto aos perigos físicos.
 Perigos para a saúde Irritante para os olhos.
 Perigos para o ambiente Não classificado quanto aos perigos para o ambiente.
- Riscos específicos** Provoca irritação ocular grave.
Sintomas principais Os sintomas podem incluir ardência, lacrimejamento, vermelhidão, inchaço e embaçamento da visão.
- 2.2 Elementos do rótulo**
 Rotulado de acordo com o Regulamento (CE) n.º 1272/2008, tal como definido no presente regulamento
- 
- Palavra de Aviso** Atenção
Advertências de perigo Provoca irritação ocular grave.
Recomendações de prudência
Prevenção Lavar bem depois de manusear. Pôr luvas/fato de protecção e uma protecção dos olhos/facial.
Resposta SE ENTRAR EM CONTACTO COM OS OLHOS: enxaguar cuidadosamente com água durante vários minutos. Se usar lentes de contacto, retire-as, se tal lhe for possível. Continuar a enxaguar. Caso a irritação ocular persista: consulte um médico.
Armazenagem Conservar afastado de materiais incompatíveis.
Eliminação Eliminar os conteúdos e as embalagens de acordo com as regulamentações locais/regionais/nacionais/internacionais.
Informação suplementar no rótulo Nenhum.
- 2.3 Outros perigos** Não atribuído.



FICHA DE DADOS DE SEGURANÇA

- 1. Secção 1: Identificação da substância/mistura e da sociedade/empresa**
- 1.1. Identificador do produto:**
 Nome comercial ou designação da mistura: PuroLite® PD206
 N.º CE: Não aplicável.
 Numero de registo: Esta mistura está isenta de registo de acordo com o disposto nos Títulos II e VI e no n.º 9 do Artigo 2.º do REACH.
- 1.2. Utilizações identificadas relevantes da substância ou mistura e utilizações desaconselhadas**
 Utilizações identificadas: Troca iónica, absorvente e/ou catalisador
 Utilizações desaconselhadas: Nenhum conhecido.
- 1.3. Identificação do fornecedor da ficha de dados de segurança**
- | | | |
|----------------------------|--|--|
| Distribuidor: | PuroLite International Limited
Llantrisant Business Park,
Llantrisant, Wales, UK CF72 8LF
Telefone: +44 1443 229334
Fax: +44 1443 227073 | PuroLite Global Sales Ltd. (Sucursal en España)
Avda. Parc Tecnològic del Vallès n.º 3
Parc Tecnològic del Vallès 08290 Cerdanyola del Vallès (Barcelona, España)
Telefone: +34 9358 20266
Fax: +34 9358 20268 |
| Fabricante: | PuroLite S.R.L.
Str. Aleea Uzinei nr.11,
505700 Victoria,
Judetul Brasov,
Romania
Telefone: +40 2682 43004
Fax: +40 2682 43002 | PuroLite
150 Monument Road
Bala Cynwyd, PA 19004 USA
Telefone: +1 610 668 9090
Fax: +1 610 668 8139 |
| | PuroLite (China) Company Limited,
Qianlong Economic Development Zone,
Qianyuan Town, Deqing County,
Huzhou City, Zhejiang, China
313216
Telefone: +86 572 8422908
Fax: +86 572 8425345 | |
| Pessoa de contacto: | Ken Shaner
Email: msds@purolite.com | |
- 1.4. Número de telefone de emergência:**
 + 1 866 387 7344
 + 1 760 602 8703

- 5. Secção 5: Medidas de combate a incêndios**
Riscos gerais de incêndio
 -O produto não é inflamável.
- 5.1 Meios de extinção**
 -Meios adequados de extinção
 -Extinguir com espuma, dióxido de carbono, pó químico ou água nebulizada.
 -Recursos de extinção inadequados:
 -Nenhum conhecido.
- 5.2 Perigos especiais decorrentes da substância ou mistura**
 -No caso de aquecimento e incêndio poderão formar-se vapores/gases nocivos.
- 5.3 Recomendações para o pessoal de combate a incêndios**
 -Equipamento de protecção especial para bombeiros
 -Usar aparelho respiratório autónomo e vestuário protector.
 -procedimentos especiais de combate a incêndios
 -Em caso de incêndio e/ou explosão não respirar os fumos. Retirar recipientes da área do incêndio, caso possa ser feito sem riscos. Impedir que as águas utilizadas no combate a incêndios ou provenientes de diluição alcancem rios, esgotos ou os abastecimentos de água potável.
-
- 6. Secção 6: Medidas a tomar em caso de fugas acidentais**
- 6.1 Precauções individuais, equipamento de protecção e procedimentos de emergência**
 -Para o pessoal não responsável pelas medidas de emergência
- 6.1.1** -Evitar o contacto com a pele e os olhos. Para informação sobre a protecção individual consultar a secção 8 da FDS.
- 6.1.2** -Para o pessoal responsável pelas medidas de emergência
 -Manter afastado todo o pessoal desnecessário. Usar vestuário de protecção tal como descrito na secção 8 desta Folha de Dados de Segurança.
- 6.2 Precauções a nível ambiental**
 -Prevenir dispersão ou derramamento ulterior se for mais seguro assim. Cobrir com capa plástica para impedir o alastramento. Não permitir a entrada em dispositivos de drenagem, esgotos ou cursos de água.
- 6.3 Métodos e materiais de confinamento e limpeza**
 -Evitar a produção de poeira durante a limpeza. Amontar e varrer, ou aspirar o derramamento e apanhar num contentor adequado para a destruição. Recolher e eliminar os derrames tal como indicado na secção 13 da FDS.
- 6.4 Remissão para outras secções**
 -Para informação sobre a protecção individual consultar a secção 8 da FDS. Para informações sobre a eliminação, consultar a secção 13 da FDS.
-
- 7. Secção 7: Manuseamento e armazenagem**
- 7.1 Precauções para um manuseamento seguro**
 -Utilizar com ventilação adequada. Usar vestuário de protecção tal como descrito na secção 8 desta Folha de Dados de Segurança. Respeitar as regras de boa higiene industrial.
- 7.2 Condições de armazenagem segura, incluindo eventuais incompatibilidades**
 -Manter os recipientes herméticamente fechados, em lugar seco, fresco e arejado.
- 7.3 Utilizações finais específicas**
 -Troca iónica, absorvente e/ou catalisador

- 3. Secção 3: Composição/informação sobre os componentes**
- 3.1 Substância** Não aplicável.
- 3.2 Mistura**
Informações gerais
- 3.2.1** Não aplicável.
- 3.2.2 Nome químico** % N° CAS / N° CE N.º registo REACH Número de índice Notas
 Ácido sulfónico de polistireno 90 - 99 69011-20-7 - - -
- Classificação:** DSD: Xi; R36
 CLP: Eye Irrit. 2; H319
- Água 1 - 10 7732-18-5 - - -
 231-791-2
- Classificação:** DSD: -
 CLP: -

DSD: Directiva 67/548/CEE.
 CLP: Regulamento Nº 1272/2008.

Notas sobre a composição

O texto completo de todas as frases R e H está patente na secção 16. Todas as concentrações são dadas em percentagem por peso, excepto se o ingrediente for um gás. As concentrações dos gases são dadas em percentagem por volume.

9. Secção 9: Propriedades físicas e químicas

9.1 Informações sobre propriedades físicas e químicas de base

Aspecto: Esferas.

Estado físico: Sólido.

Forma: Esferas.

Cor: Ouro, Âmbar escuro, Castanho-claro, Castanho-escuro, Preto.

Odor: Inodoro.

Limite de odor: Não disponível.

pH: Acídico

Ponto de fusão/ponto de congelação: Não disponível.

Ponto de ebulição, ponto de ebulição inicial e intervalo de ebulição: Não disponível.

Não disponível. Temperatura de auto-ignição: Não aplicável.

Inflamabilidade (sólido, gás): Não disponível.

Limite de inflamabilidade - inferior (%): Não disponível.

Limite de inflamabilidade - superior (%): Não disponível.

Propriedades oxidantes: Não aplicável.

Propriedades explosivas: Não aplicável.

Limite de explosividade: Não aplicável.

Pressão de vapor: Não aplicável.

Densidade do vapor: Não aplicável.

Taxa de evaporação: Não aplicável.

Evaporation rate: Não aplicável.

Densidade relativa : 1,2 - 1,3

Solubilidade (água): Insolúvel.

Coefficiente de partição n-octanol/água: Não há dados disponíveis.

Temperatura de decomposição: Não disponível.

Viscosidade: Não disponível.

Porcentagem volátil: Não disponível.

9.2 Outras informações: Não estão disponíveis mais informações relevantes.

10. Secção 10: Estabilidade e reactividade

10.1 Reactividade

-O produto é estável e não reactivo nas condições normais de utilização, armazenamento e transporte.

10.2 Estabilidade química

-O material é estável em condições normais.

10.3 Possibilidade de reacções perigosas

-Nenhuma reacção perigosa nas condições normais de utilização.

10.4 Condições a evitar

-Calor, faíscas, chamas, temperaturas elevadas.

10.5 Materiais incompatíveis

-Agentes fortemente comburentes. Ácido nítrico

10.6 Produtos de decomposição perigosos

-A decomposição térmica ou a combustão podem libertar óxidos de carbono e outros gases ou vapores tóxicos.

8. Secção 8: Controlo da exposição/protecção individual

8.1 Parâmetros de controlo

8.1.1 Valores-limite de exposição

-Não são indicados limites de exposição ao(s) ingrediente(s).

8.1.2 Processos de verificação recomendados

-Seguir os procedimentos de monitorização convencionais.

8.1.4 DNEL

-Não disponível.

PNEC

-Não disponível.

8.2 Controlo da exposição

8.2.1 Controlos técnicos adequados

-Proporcionar ventilação adequada.

8.2.2 Medidas de protecção individual, nomeadamente equipamentos de protecção individual

-Informações gerais:

-O equipamento de protecção pessoal deve ser escolhido em conformidade com as normas CEN e em cooperação com o fornecedor do equipamento de protecção pessoal.

-Protecção para os olhos/cara

-Se existir a hipótese de contacto, é recomendado o uso de óculos de segurança com protecção lateral.

-Protecção da pele

-Protecção das mãos

-Devem utilizar-se luvas de protecção para impedir o contacto com a pele. O fornecedor de luvas poderá indicar luvas adequadas.

-Outras

-Utilizar roupas apropriadas para prevenir contacto repetido ou prolongado com a pele.

-Protecção respiratória

-Não é normalmente necessário equipamento pessoal protector de respiração. Perigos térmicos Nenhum conhecido.

-Perigos térmicos

-Nenhum conhecido.

-Medidas de higiene

-Evitar o contacto com os olhos. Manusear de acordo com as boas práticas industriais de higiene e segurança. Observar sempre boas medidas de higiene pessoal, tais como lavar-se depois de manusear o material e antes de comer, beber ou fumar. Lavar frequentemente as roupas de trabalho e os equipamentos protectores para remoção de contaminantes.

8.2.3 Controlo da exposição ambiental

-O responsável pelo ambiente tem de ser informado de todos os derrames importantes

-
- 12. Secção 12: Informação ecológica**
- 12.1 Toxicidade**
-Não estão anotados dados de toxicidade para o(s) ingrediente(s).
- 12.2 Persistência e degradabilidade**
-Não há dados disponíveis.
- 12.3 Potencial de bioacumulação**
-Não há dados disponíveis.
- Mobilidade**
-Não há dados disponíveis.
- Destino ambiental - Coeficiente de partição**
-Não há dados disponíveis.
- 12.4 Mobilidade no solo**
-Não há dados disponíveis.
- 12.5 Resultados da avaliação PBT e mPmB**
-Not a PBT or vPvB substance or mixture.
- 12.6 Outros efeitos adversos**
-O produto não está classificado como perigoso para o ambiente. Contudo, isto não exclui a possibilidade de derrames grandes ou frequentes poderem ter um efeito nocivo ou deteriorante para o ambiente.
-
- 13. Secção 13: Considerações relativas à eliminação**
- 13.1 Métodos de tratamento de resíduos waste**
- Resíduos**
-Disponer em observação das definições da autoridade responsável local.
- Embalagens contaminadas**
-Os contentores vazios devem ser levados para um local aprovado para a manipulação de resíduos para a reciclagem ou a destruição
- Código da UE em matéria de resíduos**
-Os códigos dos resíduos devem ser atribuídos pelo utilizador baseando-se na aplicação para a qual o produto foi utilizado.
- Métodos de eliminação/informação**
-Recolher para reciclar ou eliminar em recipientes vedados em local de eliminação de resíduos autorizado. Eliminar os conteúdos e as embalagens de acordo com as regulamentações locais/regionais/nacionais/internacionais.
-
- 14. Secção 14: Informações relativas ao transporte**
- 14.1 ADR**
-O produto não está coberto por regulamentação internacional sobre o transporte de cargas perigosas.
- 14.2 RID**
-O produto não está coberto por regulamentação internacional sobre o transporte de cargas perigosas.
- 14.3 ADN**
-O produto não está coberto por regulamentação internacional sobre o transporte de cargas perigosas.
- 14.4 IATA**
-O produto não está coberto por regulamentação internacional sobre o transporte de cargas perigosas.
- 14.5 IMDG**
-O produto não está coberto por regulamentação internacional sobre o transporte de cargas perigosas.
- 14.6 Transporte a granel em conformidade com o anexo II da Convenção Marpol 73/78 e o Código IBC**
-Não existe informação disponível.

-
- 11. Secção 11: Informação toxicológica**
- Informações gerais**
-A exposição profissional à substância ou à mistura pode causar efeitos adversos.
- Informações sobre vias de exposição prováveis**
- Ingestão**
-Pode causar mal-estar se ingerido.
- Inalação**
-Não se prevê que este material apresente perigo por inalação em condições normais de uso. A inalação de poeiras pode causar irritação respiratória.
- Contacto com a pele**
-Pode provocar irritação ligeira da pele.
- Contacto com os olhos**
-Provoca irritação ocular grave.
- Sintomas**
-Contacto com os olhos: O contacto pode causar irritação e vermelhidão, lágrimas, dor e/ou visão turva.
- 11.1 Informações sobre os efeitos toxicológicos**
- 11.1.1 Não aplicável.**
- 11.1.2 Mistura**
- Toxicidade aguda**
-Pode causar mal-estar se ingerido.
- Corrosão/irritação da pele**
-O contacto prolongado com a pele pode provocar irritação temporária.
- Prejuízo grave para os olhos/irritação para os olhos**
-Provoca irritação ocular grave.
- Sensibilização respiratória**
-Não classificado.
- Sensibilização da pele**
-Não classificado.
- Mutagenicidade das gâmetas**
-Não classificado.
- Carcinogenicidade**
-Não classificado.
- Toxicidade reprodutiva**
-Não classificado.
- Toxicodinamia específica - exposição única**
-Não classificado.
- Toxicodinamia específica - exposição repetida**
-Não classificado.
- Perigo por aspiração**
-Não classificado.
- Informações sobre misturas versus informações sobre substâncias**
-Não disponível.
- Outras informações**
-Não disponível.

16. Secção 16: Outras informações**Lista das abreviaturas**

- DNEL: Nível derivado de exposição sem efeitos.
- PNEC: Concentração previsivelmente sem efeitos.
- PBT: Persistente, bioacumulável e tóxica.
- mPmB: Muito persistente e muito bioacumulável.

Referências

- Não disponível.

Informação acerca do método de avaliação conducente à classificação da mistura

- A classificação quanto aos perigos para a saúde e para o ambiente foi obtida por uma combinação de métodos de cálculo e dados de testes, quando disponíveis.

Texto completo de advertências ou frases R e frases H das Secções 2 a 15

- R36 Irritante para os olhos.
- H319 - Provoca irritação ocular grave.

Informação sobre formação

- Seguir as instruções da formação ao manusear este material.

Outras informações

- Esta mistura está isenta de registo de acordo com o disposto nos Títulos II e VI e no n.º 9 do Artigo 2.º do REACH.

Termo de isenção de responsabilidade

- A informação prestada nesta ficha de dados de segurança baseia-se nos conhecimentos actuais acerca do produto e nos requisitos legais e normas em vigor. Relaciona-se especificamente com os requisitos e normas em termos de higiene, segurança e ambiente, pode não identificar todos os perigos associados ao produto ou à sua utilização, correcta ou incorrecta, não implica qualquer garantia a respeito das propriedades do produto e aplica-se apenas quando o produto é utilizado para os fins indicados na secção 1. Este produto não é vendido como sendo adequado para outros fins e estas outras utilizações podem apresentar riscos não mencionados nesta ficha de dados de segurança.

Data de questão: outubro 9, 2012

Data de revisão: outubro 9, 2012

15. Secção 15: Informação sobre regulamentação**15.1 Regulamentação/legislação específica para a substância ou mistura em matéria de saúde, segurança e ambiente****Regulamentos da UE**

- Regulamento (CE) n.º 2037/2000 Substâncias que empobrecem a camada de ozono, Anexo I
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 2037/2000 Substâncias que empobrecem a camada de ozono, Anexo II
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 850/2004 relativo a poluentes orgânicos persistentes, Anexo I
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 689/2008 relativo à exportação e importação de produtos químicos perigosos, Anexo I parte 1
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 689/2008 relativo à exportação e importação de produtos químicos perigosos, Anexo I parte 2
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 689/2008 relativo à exportação e importação de produtos químicos perigosos, Anexo I parte 3
 - Não indicado.
- Regulamento (CE) n.º 689/2008 relativo à exportação e importação de produtos químicos perigosos, Anexo V
 - Não indicado.
- Directiva 96/61/CE: relativa à prevenção e controlo integrados da poluição (IPPC): Artigo 15.º, Registo Europeu das Emissões de Poluentes (EPER)
 - Não indicado.
- Regulation (EC) No. 1907/2006, REACH Article 59(1). Candidate List
 - Not listed.
- Regulamento (CE) Nº 1907/2006, REACH, n.º 1 do Artigo 59.º Lista de candidatos
 - Não indicado.

Outro regulamentação

- Esta Ficha de Segurança está conforme aos requisitos do Regulamento (CE) N.º 1907/2006. O produto não necessita ser etiquetado de acordo com as directivas EC ou das respectivas leis nacionais.

Regulamentações nacionais

- Cumprir os regulamentos nacionais de trabalho com agentes químicos.

15.2 Avaliação da segurança química

- Não foi efectuada qualquer Avaliação da Segurança Química.

Anexo 3 Curva de calibração para determinação do teor de sódio.

Em uma diluição com 15 mL de H₂O_{dest}, porções variantes de uma solução HNO₃^{1/10} anteriormente preparada, 4,8, 4, 5, 4, 3 e 2 mL respectivamente ao padrão 1, 2, 3, 4 e 5 foram adicionados concentrações de 0,2, 0,5, 1, 2 e 3 mL de uma solução padrão 20ppm de Na²⁺, tal solução padrão foi preparada a partir do padrão Na 1000 ppm, 2% HNO₃ da marca Sigma Aldrich.

Curva de Calibração		
	Concentração	Absorbância
Padrão 1	0,2	0,045
Padrão 2	0,5	0,077
Padrão 3	1	0,131
Padrão 4	2	0,261
Padrão 5	3	0,405

