

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D
COIMBRA

Filomena Graciana André Alfredo

**MONITORIZAÇÃO DA REAÇÃO DE
TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR
MEDIDAS DA VISCOSIDADE**

Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, área de Processo Ambiente e Energia orientada pelo Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira e apresentada ao departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

Março de 2022

1 2



9 0

FACULDADE DE
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE
COIMBRA

MONITORIZAÇÃO DA REAÇÃO DE TRANSESTERIFICAÇÃO DE ÓLEOS VEGETAIS POR MEDIDAS DA VISCOSIDADE

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química na especialidade de Processo Ambiente e Energia.

Autora

Filomena Graciana André Alfredo

Orientador

Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira

Júri

Presidente

**Professor Doutor Lino de Oliveira Santos
(Universidade de Coimbra)**

Orientador

**Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira
(Universidade de Coimbra)**

Vogal

**Professor Doutor Marco Paulo Seabra dos Reis
(Universidade de Coimbra)**

**Professor Doutor Hermínio José Cipriano de Sousa
(Universidade de Coimbra)**

Coimbra, março, 2022

“Por vezes sentimos que aquilo que fazemos
não é senão uma gota de água no mar.
Mas o mar seria menor se lhe faltasse
uma gota”.

(Madre Teresa de Calcutá)

Agradecimentos

À Deus, sempre presente, pela força para concluir esta etapa, pois sem Ele não seria possível.

Ao Professor Doutor Abel Ferreira, meu orientador, que me acolheu no tema desde o primeiro instante, me acompanhou pacientemente em cada etapa, que sempre se mostrou disponível e acessível para esclarecer dúvidas e apoiar as alterações neste trabalho, agradeço a orientação incansável que tornou possível a realização desta tese.

À empresa *Prio Energy S.A.*, que cedeu o óleo vegetal necessário para a realização da parte experimental deste trabalho.

Ao Engenheiro Saman Khalighi, pelo auxílio prestado durante a parte experimental do trabalho.

À academia da empresa Sonangol, pela bolsa de estudos que permitiu a realização deste sonho.

À minha família, em especial aos meus irmãos e ao meu pai André Alfredo, por todo o amor, incentivo e apoio emocional durante todo o meu percurso acadêmico.

Aos meus amigos, que caminharam comigo esta caminhada, por todo o apoio e paciência em todos os momentos.

A todos aqueles que direta e indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho, o meu muito obrigado.

Resumo

A monitorização das reações de transesterificação de óleos vegetais, é um processo importante que permite otimizar as condições de operação que garantam uma boa qualidade do produto final (biodiesel), prever e prevenir problemas relacionados com o processo, e ainda uma melhoria na gestão de recursos.

Este trabalho teve como objetivo a monitorização das reações de transesterificação do óleo de algodão refinado (*CSO*), por medidas da viscosidade. Foi utilizado como solvente/diluinte da reação o metanol, e o metóxido de sódio como catalisador. Considerando os parâmetros de influência da reação, temperatura (40, 50 e 60°C), razão molar metanol/óleo (4:1, 6.5:1 e 9:1 (m/m)) e quantidade de catalisador (0.5, 1.25 e 2% (m/m)), estudou-se o efeito destas variáveis na redução da viscosidade da mistura reacional e na conversão obtida ao longo do tempo. Selecionando como variáveis de resposta, a conversão do óleo em *FAMEs* (ésteres metílicos de ácidos gordos) aos 30 e 90 minutos (%C_30min e %C_90 min) e a viscosidade aparente da mistura aos 15 minutos de reação (_15min), foi efetuado um desenho de experiências (*DOE*) o qual através de métodos estatísticos permitiu estudar a significância de cada uma das variáveis de influência por comparação destes resultados com os obtidos experimentalmente. O tempo total de reação (90 minutos) e velocidade de agitação do sensor de medição da viscosidade na mistura reacional (200 rpm) mantiveram-se fixos durante todo o procedimento experimental. A conversão do óleo em *FAMEs* em função do tempo, foi analisada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons de alta resolução (*NMR* de 1H).

A temperatura foi a variável que mais influenciou a viscosidade da mistura reacional ao longo do tempo de reação, quando comparada com a razão molar metanol/óleo e percentagem de catalisador. As temperaturas de 50 e 60 °C, quando combinadas com uma percentagem de catalisador de 1.25 ou 2% (m/m), garantiram valores significativamente baixos de viscosidade (cerca de 1 mPa.s), reações completas e consequentemente valores mais elevados de conversão em *FAMEs* ($\leq 97\%$), aos 90 minutos de reação. Os resultados estatísticos mostraram uma significância do modelo (Valor_p ≤ 0.05) para as respostas %C_30 e %C_90 min, sendo não significativo para a resposta _15min com um Valor_p de 0.179. Para %C_30 min os fatores temperatura e quantidade de catalisador foram os mais significativos, ao passo que, para %C_90min os três fatores estudados obtiveram significância estatística. No que diz respeito a _15min, apenas a temperatura teve significância estatística. A conversão máxima de *FAMEs* 98.09% foi obtida a 60°C, com uma razão molar metanol/óleo de 9:1 (m/m) e uma percentagem de catalisador de 1.25 % (m/m). Este valor é próximo do valor previsto pelo modelo estatístico de regressão ajustado aos dados experimentais para a mesma experiência (98.14%).

Palavras-chave: Biodiesel; Monitorização; Viscosidade; Conversão; *NMR*; *DOE*.

Abstract

The monitoring the transesterification reaction is a very important process as it allows optimizing the operating conditions that ensure good quality of the final product (biodiesel), predicting and preventing problems related to the process and improving resources management.

This work aimed to monitoring the transesterification reaction of refined cottonseed oil (CSO), by measuring the viscosity. Methanol was used as reaction solvent/diluent, and sodium methoxide as the catalyst. The reaction influence parameters temperature (40, 50 and 60°C), methanol/oil molar ratio (4:1, 6.5:1 and 9:1 (w/w)) and amount of catalyst (0.5, 1.25 and 2% (w/w)), were combined to study the effect of these variables in reducing the viscosity of the reaction mixture and in the conversion obtained over time. For this purpose, the conversion of oil into FAMES (fatty acid methyl esters) at 30 and 90 minutes (%C_30min and %C_90 min) and the apparent viscosity of the mixture at 15 minutes of reaction (η_{ap_15min}), were selected as response variables for an experiment design (DOE) which through statistical methods allowed to study the significance of each of the influence variables by comparing these results with those obtained experimentally. The parameters' total reaction time (90 minutes) and agitation speed of viscosity measuring sensor in the reaction mixture (200 rpm) remained fixed throughout the experimental procedure. The conversion of the oil to FAMES as a function of time was analysed by high resolution proton nuclear magnetic resonance spectroscopy (1H NMR).

Temperature was the variable that most influenced the viscosity of the reaction mixture over the reaction time, when compared with the methanol/oil molar ratio and percentage of catalyst. Temperatures of 50 and 60 °C, when combined with a catalyst percentage of 1.25 or 2% (m/m), ensured significantly low viscosity values (about 1 mPa.s), complete reactions and consequently higher conversion values. in FAMES ($\leq 97\%$), at 90 minutes of reaction. The statistical results showed a significance of the model ($p_Value \leq 0.05$) for the %C_30 and %C_90 min responses, being not significant for the η_{ap_15min} response with a p-value of 0.179. For %C_30min the factors temperature and amount of catalyst were the most significant ($p_Value \leq 0.05$), while for %C_90min the three factors studied had statistical significance. Regarding η_{ap_15min} , only the temperature had statistical significance. The maximum conversion of FAMES 98.09% was obtained at 60°C, with a methanol/oil molar ratio of 9:1 (w/w) and a catalyst percentage of 1.25 % (w/w). This value is close to the predicted value by the statistical model fitted to the experimental data for the same experiment (98.14%).

Keywords: Biodiesel; Monitoring; Viscosity; Conversion; NMR; DOE.

Índice

Agradecimentos.....	i
Resumo.....	iii
Abstract	v
Índice De Tabelas.....	ix
Índice De Figuras	x
Lista De Abreviações	xiii
Capítulo 1: Introdução	1
1.1 Enquadramento.....	1
1.1.1 Relevância Do Estudo	1
1.1.2 Objetivos	1
1.1.3 Estrutura Do Trabalho.....	2
Capítulo 2: Energia.....	2
2.1 Dependência Energética E Emissões De Poluentes	2
2.2 Energia De Fontes Renováveis.....	3
2.3 Biocombustíveis	5
2.4 Biodiesel.....	6
2.4.1 Produção De Biodiesel Na Europa E Em Portugal	7
2.4.2 Composição Dos Óleos Para A Produção Do Biodiesel	9
2.4.3 Composição Do Biodiesel.....	12
2.4.4 Viscosidade Dos Óleos E Do Biodiesel	13
2.4.5 Propriedades Do Biodiesel	15
2.4.6 Padrões De Qualidade	17
2.4.7 Vantagens E Desvantagens Do Biodiesel	19
Capítulo 3: Reação De Transesterificação	20
3.1 Variáveis Que Afetam O Processo De Transesterificação	22
3.1.1 Efeito Da Temperatura.....	22
3.1.2 Efeito Da Razão Molar Álcool/Óleo	23
3.1.3 Efeito Da Agitação.....	23

3.1.4	Efeito Do Tipo De Álcool	24
3.1.5	Efeito Do Tipo E Quantidade De Catalisador	25
3.1.6	Efeito Dos Co-Solventes	25
3.2	Reações Secundárias	26
3.3	Monitorização Da Reação De Transesterificação	27
3.3.1	Técnicas De Monitorização.....	27
3.3.2	Relevância Das Técnicas Deste Estudo Face Às Técnicas Existentes	29
Capítulo 4: Procedimento Experimental.....		30
4.1	Materiais.....	30
4.2	Métodos.....	31
4.2.1	Sistema De Monitorização Da Reação De Transesterificação	31
4.2.2	Sistema De Medição Da Viscosidade Dinâmica	34
4.2.3	Desenho De Experiências (Doe)	35
4.3	Caracterização Do Biodiesel (Nmr)	37
4.3.1	Cálculo Do Rendimento Em Fames	38
Capítulo 5: Resultados E Discussão.....		39
5.1	Monitorização Da Reação De Transesterificação	39
5.2	Efeito Das Variáveis Independentes Na Reação De Transesterificação	42
5.3	Caracterização Do Biodiesel Por Nmr	50
5.4	Análise Estatística E Ajuste Do Modelo (Doe).....	59
Capítulo 6: Conclusões		70
Bibliografia		71
Anexos		78

Índice de Tabelas

Tabela 1: Produção de Biodiesel (DGEG, 2021), Adaptado.....	8
Tabela 2: Ácidos gordos dos óleos vegetais(% m/m) (Annisa et al., 2018), Adaptado.	11
Tabela 3: Composição do biodiesel de diversas fontes (Bajpai et al., 2006), Adaptado.....	12
Tabela 4: Composição do biodiesel (Govindan et al., 2010), Adaptado.	13
Tabela 5: EN 14214 Padrão de Biodiesel (Tsoutsos et al., 2019), Adaptado.....	18
Tabela 6: Padrões de qualidade do biodiesel (CSO) (Rashid et al., 2009), Adaptado.	19
Tabela 7: Compostos químicos e reagentes usados.....	30
Tabela 8: Intervalo experimental das variáveis (fatores).	36
Tabela 9: Indicações do método Box-Behnken.....	36
Tabela 10: Matriz de experiências para o DOE segundo a metodologia BBD.	37
Tabela 11: Valores da viscosidade aparente, η_{ap} , do óleo para cada experiência.	39
Tabela 12: Coeficientes da Equação (3) da viscosidade aparente.....	41
Tabela 13: Picos característicos dos espectros ¹ H NMR do CSO e do Biodiesel,(Moawia et al., 2019) Adaptado.....	51
Tabela 14: Fatores utilizados no desenho de experiências e respostas (conversões aos 30 minutos, %C ₃₀ , aos 90 minutos, %C ₉₀ e viscosidade aos 15 minutos, η_{15}	59
Tabela 15: Valores experimentais e previstos para cada uma das respostas.....	60
Tabela 16: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores para %C ₃₀ min.....	61
Tabela 17: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores para %C ₉₀ minutos.	63
Tabela 18: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores obtidos para a viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação (η_{15} min).	64
Tabela 19: Resultados ANOVA do método Box-Behnken.....	67

Índice de Figuras

Figura 1: Dependência energética dos combustíveis fósseis em Portugal. (DGEG, 2019), adaptado. ...	3
Figura 2: Contribuição das energias renováveis na energia final, em Portugal (DGEG, 2021).....	4
Figura 3:Contributo das energias renováveis no CFBE em Portugal, (DGEG, 2021), Adaptado.....	4
Figura 4:Evolução das emissões GEE (Mton CO ₂) (a); Contribuição das FER no CFBE (b), (NECP, 2019).....	5
Figura 5: Produção de biocombustíveis em Portugal (LNEG, 2019).....	6
Figura 6:Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, (LNEG, 2019).	7
Figura 7: Variação da quantidade de biodiesel produzido e biodiesel incorporado no gasóleo ao longo dos anos (DGEG, 2021).	8
Figura 8: Variação das emissões de NO _x , PM, CO e HC, em motores de ignição em função da percentagem de biodiesel incorporado, de B0 a B100 (Matias, 2015).	9
Figura 9: Reação de formação de triglicerídeos (Bewick et al., 2021), Adaptado.	10
Figura 10: Classificação dos fluidos (Chiarello et al., 2019), Adaptado.....	15
Figura 11: Reação de transesterificação (Talebian-Kiakalaieh et al., 2015) ,Adaptado.	20
Figura 12: Reação de metanólise em três passos (Zabala et al., 2014), Adaptado.....	21
Figura 13:Efeito do tipo de álcool no rendimento da reação de transesterificação (Hossain et al., 2010).	24
Figura 14:Reação de saponificação,(Gnanaprakasam et al., 2013), Adaptado.	26
Figura 15: Reação de hidrólise,(Gnanaprakasam et al., 2013), Adaptado.	26
Figura 16: Montagem experimental para o estudo da monitorização da transesterificação. 1- Banho termostático; 2- Banho de arrefecimento, 3- Placa de agitação magnética; 4- Reator em vidro; 5- Viscosímetro Brookfield; 6-Condensador; 7-Termómetro digital.....	31
Figura 17:Biodiesel produzido-UCO (a); Óleo alimentar usado(b).	33
Figura 18:Óleo usado-CSO(a); Biodiesel produzido-CSO(b).....	33
Figura 19:Sistema de medição da viscosidade dinâmica. 1- Termómetro Isotech TT1-10; 2- Sistema Termosel; 3- Viscosímetro Brookfield; 4- Controlador de temperatura.....	34

Figura 21:Viscosidade aparente da mistura reacional em função do tempo para as diferentes condições de operação.....	40
Figura 22:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (40°C).....	43
Figura 23: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (50°C).....	43
Figura 24:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (60°C).....	43
Figura 25:Viscosidade do biodiesel em função do tempo(r=4:1).....	45
Figura 26:Viscosidade do biodiesel em função do tempo(r=6.5:1).....	45
Figura 27:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (r=9:1).....	45
Figura 28:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=0.5%).....	47
Figura 29:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=1.25%).....	47
Figura 30:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=2%).....	47
Figura 31:Efeito da temperatura no aspeto das fases: (a) e (b)-40°C; (c) e (d)-60°C.....	48
Figura 32:Efeito da razão molar álcool/óleo no aspeto das fases: (a)- 4:1 e (b)- 9:1.....	49
Figura 33:Efeito da quantidade de catalisador no aspeto das fases: (a) 2% e (b) 0.5%.....	49
Figura 34: Espectros de ¹ H NMR do CSO(a) e do Biodiesel(b) (Moawia et al., 2019).....	50
Figura 35: Espectro NMR obtido para as amostras recolhidas aos 30 minutos de reação.....	52
Figura 36: Espectro NMR obtido para as amostras recolhidas aos 90 minutos de reação.....	52
Figura 37: Espectro NMR realçando as regiões (4.09-4.34 ppm) correspondente ao grupo metileno (C1 e C3) dos triglicérides, (a)-30 minutos e (b)-90 minutos.....	53
Figura 38:Espectro de ¹ H NMR nas regiões 3.61 a 3.77 ppm (Grupo H: metilo /protões metoxílicos do éster) e 2.24 a 2.44 ppm (grupo E: α-metileno do grupo éster).....	54
Figura 39: Espectro de ¹ H NMR na região 3.61 a 3.77 ppm e 3.50 a 3.52 ppm.....	54
Figura 40: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de FAMES em função do tempo a 40°C. ..	55
Figura 41: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de FAMES em função do tempo a 50°C. ..	55
Figura 42: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de FAMES em função do tempo a 60°C. ..	56
Figura 43:Viscosidade aparente do biodiesel ,η _{ap} , em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 60°C.....	56

Figura 44:Viscosidade aparente do biodiesel , η_{ap} , em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 50°C.	57
Figura 45: Viscosidade aparente do biodiesel, η_{ap} , em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 40°C.	58
Figura 46: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30mi).	62
Figura 47:Gráfico de contorno, obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30min).	62
Figura 48:Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, obtido para a conversão em FAMES aos 90 minutos de reação (%C_90min).	63
Figura 49:Gráfico de contorno, obtido para a conversão em FAMES aos 90 minutos de reação (%C_90min).	64
Figura 50: Gráfico de Pareto obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação.	65
Figura 51:Gráfico de contorno obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura aos 15 min. de reação, (a) Temperatura versus %Catalisador; (b) Temperatura versus Razão molar.....	66
Figura 52: Gráfico de resíduo obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30min).	68
Figura 53: Gráfico de resíduo obtido para a conversão em FAMES aos 90 minutos de reação (%C_90min).	68
Figura 54:Gráfico de resíduo obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação.	69

Lista de abreviações

<i>AEA</i>	Agência Europeia do Ambiente
<i>ASTM</i>	Sociedade Americana de Testes e Materiais
<i>BBD</i>	<i>Box-Benhken</i>
<i>CCD</i>	Desenho do Composto Central
<i>CFBE</i>	Consumo Final Bruto De Energia
<i>CI</i>	Injeção por Compressão
<i>CN</i>	Número de Cetano
<i>CP</i>	Ponto de Névoa
<i>CSO</i>	Óleo de Algodão
<i>DG</i>	Di Glicerídeo
<i>DOE</i>	Desenho de Experiências
<i>EN</i>	Normas europeias
<i>FA</i>	Ácidos Gordos
<i>FAMEs</i>	Ésteres Metílicos dos Ácidos Gordos
<i>FER</i>	Fontes de Energias Renováveis
<i>FFA</i>	Ácidos Gordos Livres
<i>FTIR</i>	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier
<i>GC</i>	Cromatografia Gasosa
<i>GEE</i>	Gases de Efeito Estufa
<i>HPLC</i>	Cromatografia Líquida de Alta Eficiência
<i>HVO</i>	Óleo Vegetal Hidrogenado
<i>IR</i>	Espectroscopia de Infravermelho
<i>ISO</i>	Organização Internacional de Normalização
<i>LNEG</i>	Laboratório Nacional de Energia e Geologia
<i>MG</i>	Mono glicerídeo
<i>NBB</i>	Conselho Nacional de Biodiesel
<i>NECP</i>	Plano Nacional de Energia e Clima
<i>NMR</i>	Espectroscopia Nuclear de Ressonância Magnética
<i>PP</i>	Ponto de fluidez
<i>rpm</i>	Rotações Por Minuto
<i>RSM</i>	Metodologia de Superfície de Resposta

<i>SEC</i>	Cromatografia de exclusão de tamanhos
tep	Tonelada Equivalente de Petróleo
ton	Toneladas
TG	Tri Glicerídeo
UE	União Europeia

Capítulo 1: Introdução

1.1 Enquadramento

1.1.1 Relevância do estudo

A aplicação de técnicas de monitorização das reações de transesterificação de óleos vegetais é útil segundo várias perspetivas na produção de biodiesel: permitem estimar as condições de operação favoráveis que conduzam a um rendimento ótimo da reação de produção de biodiesel à escala industrial; ajudam a conhecer e a controlar as propriedades termofísicas e a qualidade do produto final e desta forma a desenvolver o sistema de controlo de processo mais eficaz; ajudam a elaborar os diversos estudos cinéticos que visam a otimização das variáveis deste processo bem como corrigir e eliminar os problemas operacionais que possam surgir (Talavera-Prieto et al., 2020). A monitorização da reação de transesterificação por medidas da viscosidade permite acompanhar a evolução da conversão dos triglicerídeos (TG) em ésteres monoalquílicos de ácidos gordos, durante a reação, permitindo assim acompanhar a formação dos compostos na mistura reacional ao longo do tempo de reação, bem como estimar o tempo necessário para que a reação seja considerada completa. Deste modo pode-se fazer um melhor planeamento do processo e uma melhor gestão e economia dos recursos. De acordo com a literatura, a partir da monitorização contínua da viscosidade de uma mistura de reação em processos industriais, pode obter-se uma grande quantidade de informação pelo que é relevante verificar o desempenho desta técnica (Ellis et al., 2008).

1.1.2 Objetivos

O principal objetivo deste trabalho consistiu na monitorização da reação de transesterificação de um óleo vegetal, neste caso o óleo da semente de algodão, doravante designado por (CSO) por medidas da viscosidade ao longo do tempo de reação. Em tempos predefinidos foram recolhidas amostras do meio reacional, no sentido de ser depois estabelecida uma relação entre o rendimento da reação em função das variáveis independentes que influenciam a formação de ésteres metílicos de ácidos gordos (*FAMES*), nomeadamente a temperatura, razão molar álcool/óleo, e a quantidade de catalisador. A finalidade foi conhecer as condições em termos destas variáveis que garantam uma boa produção de biodiesel e uma otimização do processo de produção. Para tal, foi realizado um desenho de experiências (*DOE*) do qual resultaram o número de experiências a ser realizado e as combinações das variáveis independentes (fatores) a serem usadas.

Para cada uma das combinações possíveis, foi obtido experimentalmente o perfil da viscosidade dinâmica (aparente) em função do tempo de reação. O perfil destas curvas foi depois relacionado com o das curvas perfil-resposta que para este estudo se consideraram a curva da conversão dos ésteres

metílicos dos ácidos gordos (*FAMEs*) obtida através de análises de ressonância magnética nuclear (*NMR*) das amostras recolhidas aos 30 e 90 minutos de reação e a viscosidade aparente da mistura aos 15 minutos para cada uma das experiências.

Os resultados obtidos experimentalmente para a monitorização da reação de transesterificação foram comparados aos resultados obtidos por modelos estatísticos.

1.1.3 Estrutura do trabalho

O presente trabalho está organizado em seis capítulos. O primeiro consiste numa abordagem teórica sobre a motivação e objetivos do trabalho. O segundo aborda a questão da situação e dependência energética atual, a emissão de poluentes e fontes de energias alternativas, nomeadamente os biocombustíveis com foco principal no biodiesel que é o objeto do trabalho. No terceiro capítulo foram considerados os principais conceitos de todo o processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção do biodiesel, sua composição e propriedades. No quarto capítulo encontra-se descrito todo o procedimento experimental realizado ao longo do trabalho desde a montagem do sistema, aos materiais e métodos utilizados. No quinto capítulo apresentaram-se os resultados obtidos e respetiva discussão. Finalmente, a conclusão do trabalho foi apresentada no sexto capítulo.

Capítulo 2: Energia

2.1 Dependência energética e emissões de poluentes

A dependência crescente dos combustíveis fósseis a nível mundial para suprir as necessidades energéticas é um fato bem conhecido, amplamente discutido e controverso. A queima destes combustíveis liberta diversos poluentes para a atmosfera, nomeadamente o dióxido de carbono (CO_2), dióxido de enxofre (SO_2), óxidos de azoto (*NOx*), e materiais particulados que são prejudiciais não só para o meio ambiente, mas também para a saúde humana (AEA, 2021).

O consumo de energia é cada vez mais uma prioridade político-económica e por este motivo constituiu um dos cinco principais domínios de desenvolvimento estabelecidos pela estratégia 2020 que se orienta pelos objetivos de aumentar a eficiência energética em 20%, garantir de cerca de 20% de consumo em energia a partir de energia fontes renováveis para todos os países membros da UE e ainda reduzir as emissões de gases de efeito estufa em 20%.

A eficiência energética é um fator indispensável para o cumprimento do plano de descarbonização e uma resposta à necessidade de um sistema energético resiliente, seguro e autossuficiente (NECP,

2019). Segundo a DGEG em 2019 a dependência energética dos combustíveis fósseis em Portugal foi cerca de 74.2%, tal como pode ser observado na Figura 1.

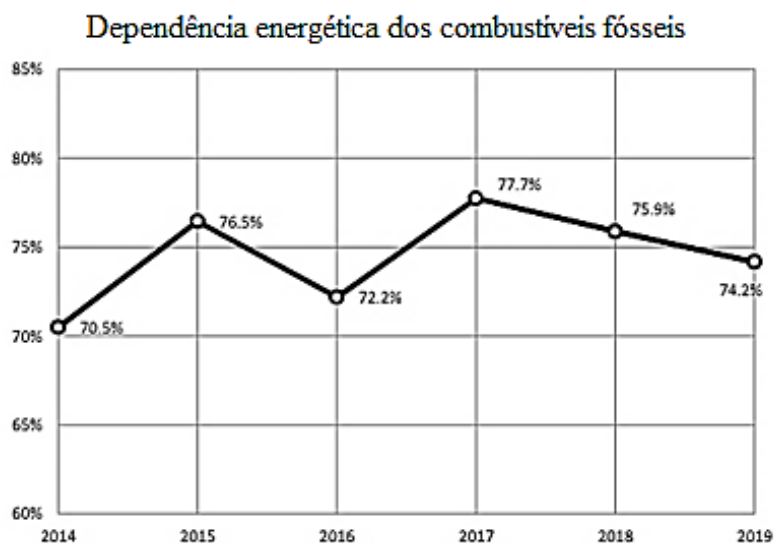


Figura 1: Dependência energética dos combustíveis fósseis em Portugal. (DGEG, 2019), adaptado.

O sector dos transportes continua a ser dos principais consumidores de energia e, consequentemente de emissões de gases com efeito de estufa tanto em Portugal, como na União Europeia, com 19% do total das emissões de gases de efeito estufa (DGEG, 2019). Por esta razão é imprescindível que este sector seja uma prioridade nas definições de novas políticas e medidas que visam promover alternativas mais sustentáveis com o objetivo de reduzir a dependência energética do petróleo e as emissões de poluentes

2.2 Energia de fontes renováveis

Das inúmeras motivações para recorrer às fontes de energia renováveis, podem citar-se entre outras, o preço do petróleo; a redução da dependência energética externa dos combustíveis fósseis para a indústria, transportes e uso doméstico; a independência face às consequências da constante diminuição da produção do petróleo e a redução das emissões de na atmosfera (Arenas et al., 2021).

Na União Europeia, o roteiro de energias renováveis estabeleceu para 2020 uma contribuição das energias renováveis em cerca de 20% para toda a comunidade. Alguns países incluindo Portugal conseguiram atingir e ultrapassar esta meta.

Em 2015, Portugal ocupava a quarta posição na incorporação de energias renováveis para a produção de eletricidade ao nível da UE com 44.6%, precedido nesta lista pela Dinamarca com 50.2%, a Áustria com 62.6% e em primeiro lugar a Suécia com 72.1%. Este valor subiu para cerca 57% em 2016 (Miguel, Mendes, & Madeira, 2018). Em 2019, a contribuição das energias de fontes renováveis (FER) em Portugal, foi de 28% da energia total final, divididos pelas respetivas categorias, tendo os

biocombustíveis apresentado um contributo de 6% (DGEG, 2021) , tal como pode ser observado na Figura 2.

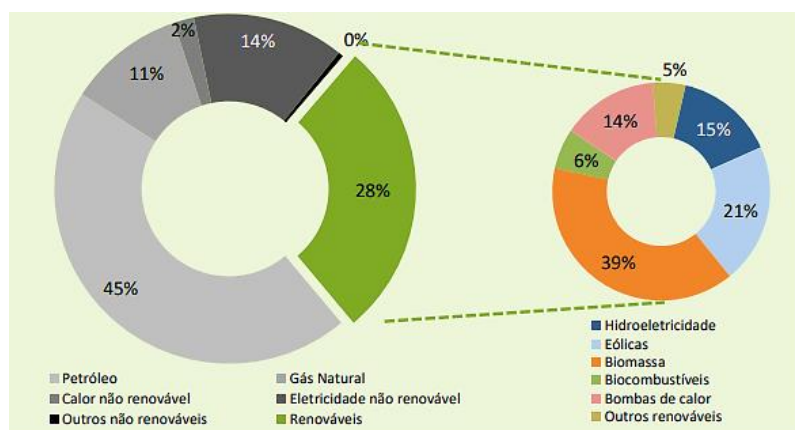


Figura 2: Contribuição das energias renováveis na energia final, em Portugal (DGEG, 2021).

De acordo com a diretiva 2009/28/CE, era expectável que até ao ano de 2020 a contribuição das energias renováveis no consumo final bruto de energia (CFBE) fosse de 31%. Segundo a (DGEG, 2021) em 2019, o peso das FER em ktep, era de 30.6%. Como se observa na Figura 3.

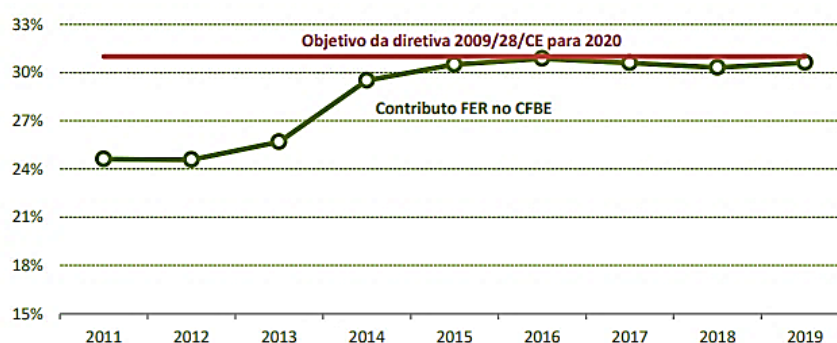


Figura 3: Contributo das energias renováveis no CFBE em Portugal, (DGEG, 2021), Adaptado.

Visando no uso eficiente dos recursos e na sustentabilidade, Portugal estabeleceu metas para 2030 que promovam não só a redução dos gases de efeito estufa (GEE), mas também a incorporação cada vez mais de energias renováveis nos mais diversos sectores, o que irá permitir não só a descarbonização da indústria, mas também a transição energética (Miguel et al., 2018).

Assim definiu-se, uma redução nas emissões de GEE de 45 a 55%, sendo 40% relativos ao sector dos transportes, que deverá incorporar cerca de 20% de energias renováveis face aos 10% definidos para 2020; um aumento da eficiência energética em 35%, um aumento do contributo das FER em 47% no consumo de energia final (Figura 4b), uma redução do consumo de energia primária em 35% e a diminuição da área ardida para metade (NECP, 2019 ; Costa e Silva, 2020).

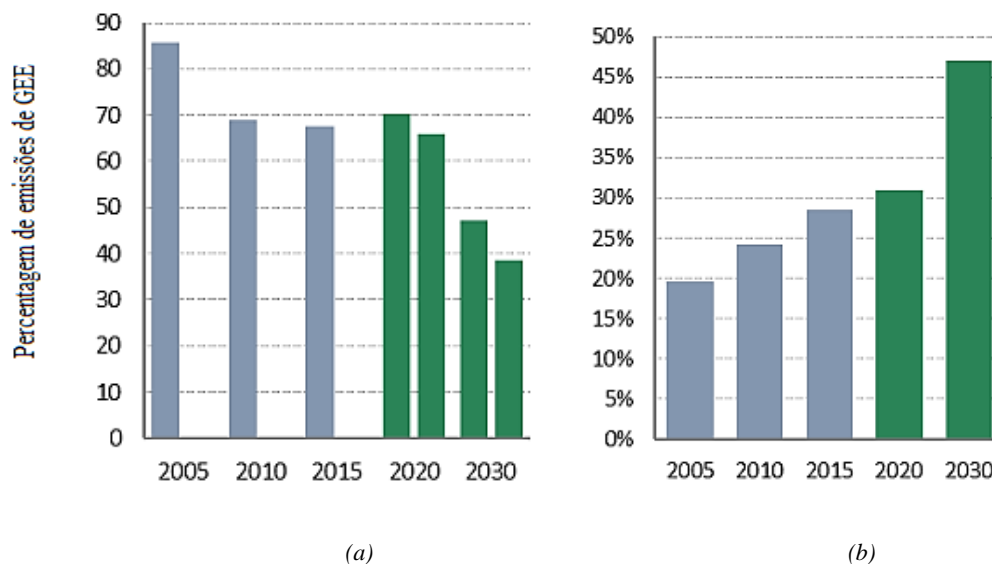


Figura 4: Evolução das emissões GEE (Mton CO₂) (a); Contribuição das FER no CFBE (b), (NECP, 2019).

2.3 Biocombustíveis

Os combustíveis fósseis têm vindo progressivamente a ser considerados menos atrativos, quer do ponto de vista económico, quer ecológico e ambiental. A queima destes combustíveis é dos principais contribuintes para os elevados níveis de na atmosfera, responsáveis pelo aquecimento global (Naik et al., 2010). Neste sentido, os biocombustíveis apresentam-se como uma alternativa mais sustentável aos combustíveis fósseis derivados do petróleo, no sentido não só de reduzirem as emissões de carbono para a atmosfera, mas também melhorando a independência e segurança energética e ainda contribuir para o desenvolvimento rural melhorando os rendimentos agrícolas (Luke et al., 2008).

Segundo a diretiva 2003/30/CE relativa à promoção da utilização de biocombustíveis no sector dos transportes, os biocombustíveis são definidos como sendo combustíveis líquidos ou gasosos produzidos a partir de biomassa agrícola, florestal ou de matérias residuais (LNEG, 2019).

Os biocombustíveis são geralmente agrupados em três categorias, designadas por gerações. Os biocombustíveis de primeira geração ou biocombustíveis convencionais, obtidos de matérias-primas alimentares, nomeadamente óleos vegetais, e incluem o biodiesel, o bioetanol e o biogás, que apesar de serem conhecidos e atrativos devido às inúmeras vantagens face aos combustíveis de origem fóssil e reduzirem os impactos ambientais, estes apresentam uma competitividade com o mercado alimentar o que constitui uma grande desvantagem (Luke et al., 2008). Os biocombustíveis de segunda geração são obtidos a partir de matérias-primas residuais não alimentares. Os exemplos incluem o etanol celulósico, que não apresenta competitividade com o sector alimentar, mas a sua produção em grande escala não é economicamente viável pois aumenta a demanda dos fatores de produção tais como água, fertilizantes, mão de obra entre outros. Por fim os biocombustíveis de terceira geração, produzidos a

partir de macro e microalgas apresentam um rendimento de produção dez vezes superior aos combustíveis de segunda geração (Naik et al., 2010; Luke et al., 2008).

A Figura 5 ilustra o total de biocombustíveis produzidos e importados em 2020, e mostra que o mercado nacional continua a ser liderado pela produção de biodiesel sendo cerca de 98% desse biodiesel incorporado em teor energético no gasóleo para uso no sector dos transportes.

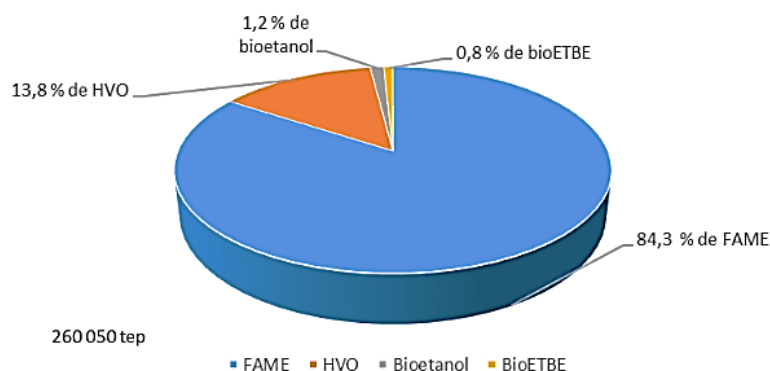


Figura 5: Produção de biocombustíveis em Portugal (LNEG, 2019).

Verificou-se no ano de 2020, por conta da pandemia Covid-19, uma queda de cerca de 5% em termos energéticos na produção e importação de biocombustíveis destinados à incorporação na gasolina e no gasóleo a nível nacional, tendo sido declarados 260 000 tep face aos 274 488 tep declarados em 2019 (LNEG, 2019).

2.4 Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível alternativo para o diesel derivado do petróleo, adaptado à tecnologia atual dos motores a diesel, sendo por isso um potencial substituto deste. Pode ser utilizado puro ou misturado com o diesel, designando-se a mistura pela letra B seguida da percentagem volumétrica de biodiesel incorporado. É composto por ésteres monoalquílicos dos ácidos gordos de cadeia longa produzidos a partir da transesterificação de matérias-primas de fontes renováveis contendo triglicerídeos, tais como óleos vegetais ou gorduras animais (Froehner et al., 2016).

Segundo a *National Biodiesel Bord (NBB)* entidade coordenadora de pesquisa e desenvolvimento da produção de biodiesel sustentável nos Estados Unidos, o biodiesel é o combustível mais diversificado do planeta, pois pode ser produzido a partir de uma vasta gama de matérias-primas, nomeadamente óleos vegetais, gorduras animais e ainda óleos alimentares usados (Araújo et al., 2013). Essa diversificação torna-o um biocombustível avançado ideal, apresentando uma redução nas emissões em mais de 50% quando comparado com os combustíveis de origem fóssil.

Considera-se o biodiesel um biocombustível bastante atrativo pois para além de ser uma fonte de energia renovável, é biodegradável, não tóxico e amigo do ambiente. O seu desenvolvimento contribui

em grande escala para a redução da dependência energética de combustíveis fósseis (Koohikamali et al., 2012; Rashid et al., 2009).

2.4.1 Produção de Biodiesel na Europa e em Portugal

A produção de biodiesel teve o seu início na Alemanha por volta de 1990 e era essencialmente destinado ao uso nos transportes. Em Portugal a primeira licença de comercialização de biodiesel foi emitida em 2005.

A nível mundial, cerca de 31% do biodiesel é produzido a partir do óleo de palma, 27% do óleo de soja e 20% do óleo de colza, sendo que o custo da matéria-prima utilizada contribui em cerca de 70% do custo de biodiesel produzido (Changmai et al., 2020).

Na União Europeia (UE) as matérias-primas mais usadas para a produção do biodiesel são os óleos de colza e girassol, estando os maiores produtores localizados na França, Alemanha, Rússia, Espanha e Ucrânia. Em 2015 cerca de 49% do biodiesel produzido foi proveniente do óleo de colza. No entanto, devido ao conflito com o sector alimentar e os incentivos inerentes ao uso de óleos alimentares usados, óleos reciclados e ainda o óleo de palma, a utilização do óleo de colza tem diminuído apreciavelmente, tendo-se registado uma redução de 23% de 2008 a 2015 (Changmai et al., 2020).

Em Portugal, a contribuição de cada tipo de óleo usado na produção de biodiesel para o ano de 2019, está apresentada na Figura 6, estando neste caso os óleos alimentares usados (OAU) em maior percentagem, o que vem confirmar o sucesso dos incentivos ao uso de matérias-primas recicladas (LNEG, 2019).

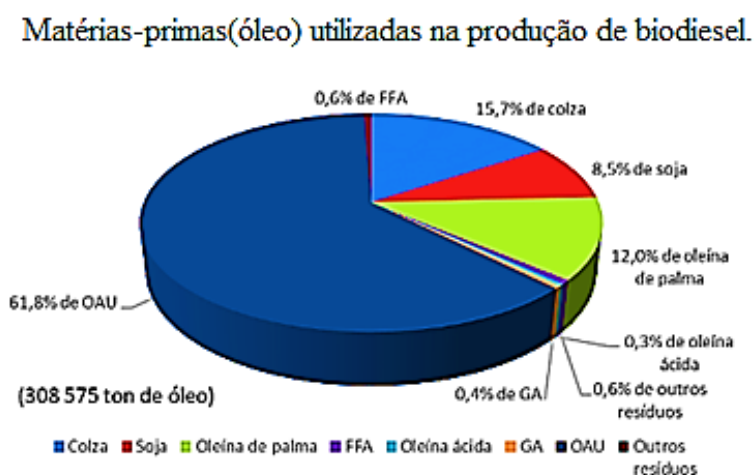


Figura 6: Matérias-primas usadas na produção de biodiesel, (LNEG, 2019).

A produção de biodiesel em Portugal aumentou progressivamente ao longo dos últimos anos tal como pode ser visto na Tabela 1.

Tabela 1: Produção de Biodiesel em Portugal (DGEG, 2021), Adaptado.

	Produção (ton)								
	2013	2014	2015	2016	2017	2018	2019	2020	2021
Biodiesel	310 448	341 106	363 066	336 820	355 911	363 404	392 808	392 878	329 819
Óleos virgens	305 593	335 184	287 329	205 594	174 209	181 596	185 740	153 666	157 251
Matéria residual	4 885	5 992	75 737	131 226	181 702	181 808	207 068	180 212	172 567

Nota: a matéria residual inclui óleos vegetais usados e gordura de origem animal.

Este aumento de produção é resultado dos incentivos criados pela Comissão Europeia com a criação da Diretiva EN 2003/30/CE e o enquadramento do Decreto-Lei (DL) 62/2006 de 21 de março, que impõe uma incorporação mínima de biodiesel no gasóleo numa percentagem de 7% (B7). Na Figura 7 pode-se observar a evolução destes valores ao longo dos últimos anos (DGEG, 2021).

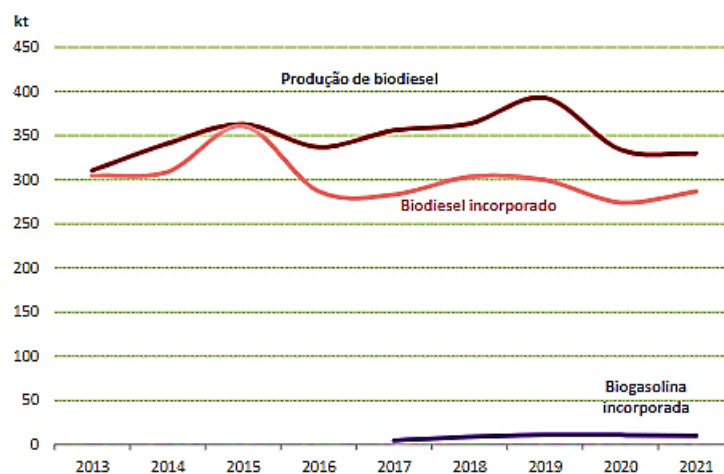


Figura 7: Variação da quantidade de biodiesel produzido e biodiesel incorporado no gasóleo (kton) ao longo dos anos em Portugal(DGEG, 2021).

O aumento do biodiesel incorporado no gasóleo no sector dos transportes, reduz não só as emissões de carbono e enxofre, mas também de hidrocarbonetos e materiais particulados. Por outro lado, a incorporação é traduzida num aumento da produção de NO_x como se mostra na Figura 8. A imposição desta incorporação do biodiesel no gasóleo aumenta cada vez mais a necessidade de controlar e garantir uma boa qualidade do biodiesel produzido por meio das mais diversas técnicas que serão abordadas ao longo deste trabalho.

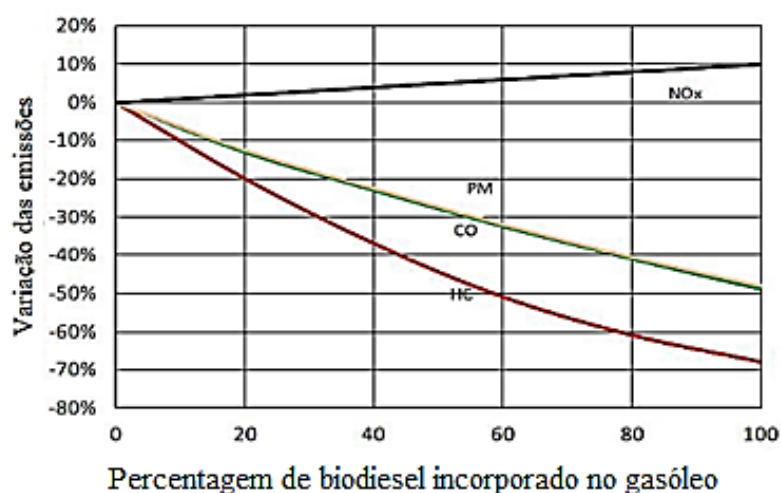


Figura 8: Variação das emissões de NO_x , PM, CO e HC, em motores de ignição em função da porcentagem de biodiesel incorporado no gasóleo, de B0 a B100 (Matias, 2015).

2.4.2 Composição dos óleos para a produção do biodiesel

Para a produção do biodiesel já foram testados vários tipos de óleos vegetais, tais como soja, girassol, algodão, mamona, canola, milho, colza, entre outros, incluindo os óleos vegetais usados. O tipo de óleo a ser usado depende de alguns fatores tais como o preço, a disponibilidade e a região geográfica (Froehner et al., 2016), ao passo que a sua qualidade e consequentemente a qualidade do biodiesel produzido a partir deste depende de todas as etapas envolvidas na sua produção, tais como as condições de armazenamento, entre outras.

O principal composto dos óleos vegetais são os triglicerídeos (90% a 98%), sendo os restantes 2% a 10% fitoquímicos solúveis em glicerídeos, derivados de sementes oleaginosas. Esses componentes não glicerídeos de gorduras e óleos representam uma ampla gama de classes químicas, como esteróis, álcoois terpênicos, tocoferóis, hidrocarbonetos, álcoois de cadeia longa, incluindo ceras, pigmentos carotenóides e compostos aromáticos contendo enxofre e azoto. Os triglicerídeos são basicamente sob o ponto de vista estrutural, moléculas de glicerol às quais se ligam três fragmentos de ácidos gordos de cadeia longa, polares, que por sua vez estão ligados por meio de ligações éster ao grupo glicerol. Estas cadeias podem conter entre quatro e vinte e quatro átomos de carbono distribuídos geralmente com 16 e 18 átomos (Annisa et al., 2018).

A reação de formação de triglicerídeos (TG), encontra-se ilustrada na Figura 9, onde R' , R'' e R''' designam grupos alquila de cadeias longas.

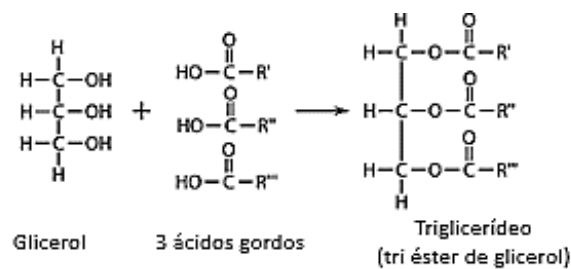


Figura 9: Reação de formação de triglicerídeos (Bewick et al., 2021), Adaptado.

Os triglicerídeos são facilmente degradados em compostos de cadeia mais curta, devido à sua estrutura, a temperaturas elevadas, ou pela presença de água originando os ácidos gordos livres (*FFAs*) (Aricetti et al., 2012). A presença de elevadas concentrações de *FFAs* prejudica a qualidade final do produto, e por este motivo é importante a determinação da concentração destes na matéria-prima a usar. É necessário um pré-tratamento do óleo caso a concentração em *FFAs* seja considerada elevada.

O teor de ácidos gordos livres e a humidade do óleo são parâmetros que determinam a sua viabilidade na reação de transesterificação, principalmente na presença de catalisadores alcalinos. Quando se verifica no óleo um teor de humidade elevada, igual ou superior a 0.3% (m/m) ponderal de água poderá ocorrer a inativação do catalisador durante a reação, ao passo que a presença de quantidades superiores a 0.5% (m/m) de *FFAs* no óleo ocorre a formação de sabão (Dias-Ferreira et al., 2012; Fang et al., 2018).

Os ácidos gordos constituintes dos triglicerídeos diferem entre si pelo comprimento da cadeia hidrocarbonada e pelo número e posição das insaturações. Assim estes podem ser saturados tais como o ácido palmítico (C16: 0) e o ácido esteárico (C18:0), monoinsaturados, aqueles que possuem uma dupla ligação como o ácido oleico (C18:1) e polinsaturados que apresentam duas ou mais ligações duplas caso dos ácidos linoléico (C18:2) e linolénico (C18:3).

Apesar de pequenas diferenças encontradas na literatura, o *CSO*, óleo usado neste trabalho é constituído por cerca de 38 a 58 % ácido linoléico, 18 a 26% de ácido palmítico, 15 a 20% de ácido oléico, 2 a 5% de ácido esteárico e 0.17 a 1.5% de ácido linolénico (Rashid et al., 2009; Yang et al., 2019; Annisa et al., 2018; Talavera-Prieto et al., 2019).

Na Tabela 2, são apresentadas as composições dos ácidos gordos relativos aos diferentes tipos de óleos.

Tabela 2: Ácidos gordos dos óleos vegetais (%m/m) (Annisa et al., 2018), Adaptado.

Óleo vegetal	Ácido Palmítico (C16:0)	Ácido esteárico (C18:0)	Ácido oléico (C18:1)	Ácido linoléico (C18:2)	Ácido linolenico (C18:3)
Girassol	6.1	5.3	21.4	66.4	-
Cártamo	6.4	2.5	17.9	73.2	-
Soja	6	5.2	20.2	63.7	5
Milho	10.6	2	26.7	59.8	0.9
Algodão	18	2	41	38	1
Colza	3.5	0.9	19.4	22.3	8.2
Canola	2.5	1	64.4	22.2	8.2
Amendoim	10	3	50	30	-
Linhaça	5	3	22	17	52
Azeitona	14	2	64	16	2
Coco	9	2	7	1	-
Palma	42	5	41	10	-

Para além das características mencionadas na escolha da matéria-prima para a produção de biodiesel, é também necessário ter em conta outras propriedades tais como a estabilidade oxidativa e as propriedades características de resistências a baixas temperaturas. A estabilidade oxidativa está relacionada com a resistência do óleo perante as mudanças físicas resultantes da interação química com o meio durante o seu armazenamento. Esta característica é fortemente afetada pela composição em ácidos gordos e o tamanho da cadeia, sendo que quanto mais rica em ácidos gordos for a matéria-prima usada melhor resistência a oxidação terá o biodiesel obtido (Portillo et al., 2015). No que diz respeito às propriedades de resistência a baixas temperaturas, sabe-se que um dos principais problemas associados com a utilização do biodiesel nos motores atuais é o entupimento dos filtros, que ocorre a baixas temperaturas, devido a formação sólidos de cera com núcleos cristalinos que vão aumentando de tamanho consoante o abaixamento da temperatura.

Portanto, o biodiesel produzido a partir de óleos vegetais mais ricos em ácidos gordos saturados têm ponto de fusão mais elevado e mais dificilmente atingem o ponto de congelação (Portillo et al., 2015; Hazrat et al., 2020). De acordo com (Portillo et al., 2015), o biodiesel produzido a partir dos óleos de colza, algodão, girassol, soja e amendoim apresentam melhor desempenho a temperaturas baixas.

2.4.3 Composição do biodiesel

A composição do biodiesel depende da composição do óleo usado para a sua produção. Na literatura, existem vários estudos que apresentam composições com ligeiras diferenças entre os valores, para os diferentes tipos de matéria-prima, tal como se pode observar nas Tabelas 3 e 4 respetivamente:

Tabela 3: Composição do biodiesel de diversas fontes (Bajpai et al., 2006), Adaptado.

Materia prima	Composição dos ácidos gordos do biodiesel (% m/m)				
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3
Girasol	3.5-6.5	1.3-5.6	14-43	44-68.7	-
Cártamo	6.4-7	2.4-29	9.7-13.8	75.3-80.5	-
Soja	2.3-11	2.4-6	22-30.8	49-53	2-10.5
Milho	7-13	2.5-3	30.5-43	39-52	1
Algodão	22-24	2.6-5	19	50-50.2	-
Colza	1.0-4.7	1-3.5	13-38	9.5-22	1-10
Canola	4-5	1-2	55-63	20-31	9-10
Amendoim	6-12.5	2.5-6	37-61	13-41	-
Linhaça	6	3.2-4	13-37	5-23	26-60
Azeitona	7-18.3	1.4-3.3	55.5-84.5	4-19	-
Coco	7.7-10.5	1-3	5-8.2	1-2.6	-
Palma	32-46.3	4-6.3	37-53	6-12	-
Sésamo	7.2-9.2	5.8-7.7	35-46	35-48	-
Babaçu	5.8-9	2.5-5.5	12-16	1.4-3	-

Tabela 4: Composição do biodiesel (Govindan et al., 2010), Adaptado.

Matéria prima	Composição dos ácidos gordos do biodiesel (% m/m)					% ácidos insaturados	% ácidos saturados
	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3		
Girasol	38.6	4.6	44.0	10.7	0.1	54.8	44.2
Soja	10.2	3.7	22.8	53.7	8.6	85.1	14.1
Algodão	20.1	2.6	19.2	55.2	0.6	75	23.8
Colza	3.5	0.9	64.1	22.5	8	94.6	5.4
Coco	10.2	3.6	8.2	2.7	0.0	10.9	81.5
Palma	39.5	5.1	43.1	10.4	0.1	53.6	45.6
Jatropha	15.6	10.5	42.1	30.9	0.2	73.2	26.2
Neem	18.2	20.1	41.3	16.4	0.3	58.0	39.6
Mahua	20.8	25.2	36.4	15.8	0.3	52.5	46.2
Karanja	9.9	7.8	53.2	19.1	0.0	72.3	17.8

No que diz respeito ao biodiesel produzido a partir do óleo de algodão (*CSO*), óleo vegetal usado na realização das experiências de monitorização da reação de transesterificação deste trabalho, pode observar-se que há uma concordância na literatura e que este está constituído maioritariamente por ácido linoleico (18:2) com 50 a 55% m/m, ácido palmítico (16:0) com 20 a 24%, ácido oleico (18:1) com 19%, ácido esteárico (18:0) com 2.6 a 5% e traços dos restantes ácidos (Govindan et al., 2010; Bajpai et al., 2006).

2.4.4 Viscosidade dos óleos e do biodiesel

A viscosidade é uma característica reológica dos fluidos, que mede a resistência destes quando sujeitos a uma tensão. Esta pode ser expressa em viscosidade absoluta ou dinâmica (η) medida em Pa.s ou viscosidade cinemática (σ) expressa geralmente em mm²/s. As duas relacionam-se entre si através da densidade, como indicado na equação (1):

$$\eta = \rho \sigma \quad (1)$$

Enquanto a viscosidade dinâmica mede a resistência interna do fluido quando submetido a uma tensão de cisalhamento, a viscosidade cinemática é definida como sendo a razão da viscosidade dinâmica pela massa volúmica do fluido. O viscosímetro usado neste trabalho mede a viscosidade dinâmica do fluido, que será de agora em diante denominada por viscosidade.

A viscosidade é considerada uma das propriedades mais importante de um combustível pois desempenha um papel muito importante na combustão da mistura combustível-ar, e conseqüentemente no arranque e bom funcionamento do motor, bem como no projeto de sistemas de injeção (Ferreira et al., 2021).

Dado que na produção de biocombustíveis, nomeadamente do biodiesel, se pretende um valor padrão da viscosidade, a sua monitorização é muito importante ao longo da produção. Se a viscosidade do biodiesel for muito elevada será necessária mais energia para ser bombeado e maior será o tamanho das gotas na câmara de combustão produzidas na pulverização e conseqüentemente haverá uma queima mais lenta do combustível. Esta ocorrência gera um atraso na ignição e na eficiência de combustão (Kinnal et al., 2018) e haverá ainda um aumento de depósitos na câmara de combustão e um desgaste da bomba e outros elementos do sistema de injeção devido ao esforço mecânico. Pelo contrário, se a viscosidade do biodiesel for demasiado baixa, há menor pulverização com formação de gotas de tamanho médio e logo um jato insuficiente de combustível que é bombeado levando à formação de uma fumaça de cor escura próximo ao injetor, que é característica da combustão na ausência de oxigénio (Ferreira et al., 2021).

Em termos de comportamento reológico, os fluidos podem ser classificados em newtonianos e não newtonianos. Os fluidos newtonianos apresentam uma relação linear entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação, tal como ilustra a Figura 10, ou seja, têm uma viscosidade constante independente da tensão de cisalhamento a que o fluido é sujeito para uma dada temperatura (Chiarello et al., 2019). No que diz respeito aos fluidos não newtonianos, a viscosidade destes varia consoante a tensão aplicada e a temperatura. Os perfis de viscosidade destes fluidos podem ou não ser lineares e não passam pela origem do gráfico da tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação. Os fluidos não newtonianos podem por sua vez, ser classificados em dilatantes quando a viscosidade aumenta com o aumento da tensão de cisalhamento aplicada, pseudoplásticos que se tornam menos viscosos quando se aumenta a tensão de cisalhamento e viscoplásticos que incorporam a subcategoria de plásticos de *Bingham*, e que necessitam da aplicação de uma tensão de cisalhamento inicial para começar a escoar (Chiarello et al., 2019).

A única diferença entre os viscoplásticos e os plásticos de *Bingham* é que os primeiros não apresentam uma relação linear da tensão de cisalhamento em função da tensão de deformação (Lober, 2009).

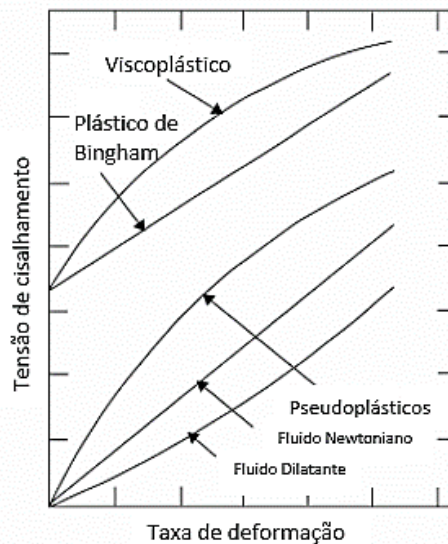


Figura 10: Classificação dos fluidos (Chiarello et al., 2019), Adaptado.

No caso dos fluidos não newtonianos dependentes do tempo, existem também dois grupos consoante a tensão diminui ou aumenta ao longo do tempo a uma determinada taxa de deformação e para uma temperatura constante, os tixotrópicos e os reopéticos. Para estes a relação entre a tensão de cisalhamento e a taxa de deformação é muito mais complexa (Ateeq, 2015).

No estudo conduzido por (Talavera Prieto et al., 2019) verificou-se que o óleo de algodão refinado exibiu um comportamento variável: para temperaturas até cerca de 353 K o comportamento observado era de um fluido newtoniano passando progressivamente a pseudoplástico a temperaturas superiores. O biodiesel obtido do CSO mostrava comportamento newtoniano em toda a gama de temperatura ensaiada.

2.4.5 Propriedades do biodiesel

É essencial estudar algumas propriedades físico-químicas do biodiesel visto que este é exposto a condições ambientais específicas e cujos valores são especificados pelas normas de qualidade. Segue uma breve descrição das principais propriedades do biodiesel:

- **Viscosidade cinemática**

A viscosidade é uma propriedade chave no combustível, pois influencia diretamente o processo de atomização. Quando muito elevada, mais difícil é a injeção do combustível na câmara de combustão e eventualmente ocorrerá a formação de depósitos no motor (Portillo et al., 2015; Rashid et al., 2009).

A viscosidade cinemática média do biodiesel a 40 °C é variável: desde 2.8 mm²/s para o biodiesel do óleo de coco que é rico em *FAMES* saturados e é muito próxima da viscosidade do petrodiesel, até 5.1 mm²/s para o biodiesel do óleo de Mahua (Giakoumis, 2013).

- **Ponto de névoa e ponto de fluidez**

Segundo (Boros et al., 2009) o ponto de nuvem ou ponto de névoa (*CP*) e o ponto de fluidez (*PP*) são as duas propriedades primárias do biodiesel pois permitem determinar o seu desempenho a temperaturas baixas.

Se o biodiesel for exposto a um ambiente com temperaturas mais baixas que o seu *CP*, o número de cristais produzidos no combustível irá aumentar com a redução da temperatura afetando não só a viscosidade, mas também a volatilidade do combustível. Ocorrerá então o entupimento dos filtros impedindo a passagem de combustível suficiente para a câmara de combustão (Hazrat et al., 2020). Geralmente o biodiesel apresenta um *CP* superior ao do diesel convencional, devido à presença dos ésteres saturados na composição do biodiesel (Boros et al., 2009). O *CP* do petrodiesel é de cerca de 2 °C enquanto o correspondente ao biodiesel é variável desde -15 °C (Castor) até 13 °C (Palma) (Giakoumis, 2013). O biodiesel do *CSO* possui *CP* de 1.8 °C.

- **Número de cetano**

O número de cetano (*CN*) é das qualidades mais importantes de qualquer combustível. É um indicador da qualidade de ignição do combustível, ou seja, indica o tempo de atraso da ignição, sendo que quanto maior o número de cetano, menor será este atraso (Govindan et al., 2010). O número de cetano do biodiesel é maior do que do diesel convencional e depende geralmente do tipo de óleo vegetal de origem. Este aumenta com o aumento da cadeia de carbono e diminui com o aumento do número de duplas ligações na cadeia (Bajpai et al., 2006). Para o diesel o *CN* é da ordem de 49.7 enquanto para o biodiesel este varia consoante o tipo de matéria-prima, entre 47 (girassol) e 63 (gordura animal) (Giakoumis, 2013).

- ***Flash point***

A *American Society for Testing and Materials, ASTM*, define o *flash point* como sendo a menor temperatura a que um combustível deve ser aquecido de modo que a mistura formada pelo vapor do combustível e ar presentes possa ser inflamada. O *flash point* é uma medida da inflamabilidade de um combustível. De acordo com (Bajpai et al., 2006) o diesel convencional tem um *flash point* mínimo de 54 °C e típico de 71 °C, ao passo que o biodiesel puro apresenta um *flash point* superior a 150 °C (Giakoumis, 2013), sendo por isso considerado não perigoso.

- **Estabilidade oxidativa**

A estabilidade oxidativa (*EO*) do biodiesel é uma das suas propriedades mais limitativas na sua utilização como combustível. Está relacionada com o grau de saturação das cadeias de ácidos gordos: quanto mais polinsaturadas as cadeias dos ésteres e mais conjugadas as ligações duplas nas suas moléculas, maior tendência do material para oxidar. É o caso dos biodieseis dos óleos de soja e girassol,

ricos em ácidos linoleico (C18:2) e linolénico (C18:3) com EO de 5 h e 1.3 h, respetivamente (Giakoumis, 2013). Pelo contrário, os biodieseis ricos em esteres saturados como os derivados do óleo de palma (EO = 11.4 h) e gorduras são mais estáveis (Giakoumis, 2013). Para o biodiesel derivado do CSO, EO = 2 h. Esta propriedade é influenciada por fatores externos como a presença de ar, luz, calor, peróxidos, entre outros (Bajpai et al., 2006).

- **Lubricidade**

O bom funcionamento das peças do motor diesel depende da correta lubricidade das peças, sendo que um combustível que não tenha boa lubricidade pode causar falhas e desgastes nas peças (Rashid et al., 2009). Quando comparado com o diesel convencional, o biodiesel conduz a uma melhor lubricidade.

- **Densidade**

Esta propriedade define a massa do combustível injetado na camara de combustão. O equipamento de injeção por compressão (CI) dos motores, funciona com um sistema de medição de volume, pelo que uma maior densidade para o biodiesel resulta no fornecimento de uma massa de combustível ligeiramente maior, ou seja, o biodiesel mais denso será aquele que tiver mais massa para o mesmo volume (Rashid et al., 2009; Portillo et al., 2015).

A densidade do biodiesel a uma dada temperatura varia essencialmente com o grau de saturação das cadeias dos *FAMEs*. À temperatura de 25 °C, os biodieseis derivados de gordura animal, ricos em esteres saturados C16:0 e C18:0 têm densidade da ordem de 873 kg/m³ enquanto para os constituídos maioritariamente por esteres polinsaturados a densidade é da ordem de 883 kg/m³. Para o biodiesel do CSO, a densidade é igual a 878 kg/m³ (Prieto et al. 2015).

2.4.6 Padrões de qualidade

Para tornar possível o controlo da qualidade do biodiesel produzido, vários países aplicam as normas implementadas pela Organização Internacional de Normalização (*ISO*), a Sociedade Americana de Testes e Materiais (*ASTM*) e as Normas Europeias (*EN*).

A *ISO 14214*, desenvolve vários padrões de qualidade para o petróleo e seus derivados, sendo que as especificações do biodiesel são baseadas neste padrão. Por outro lado, a *ASTM D6751*, descreve e apresenta diversos testes para assegurar o correto funcionamento do combustível (Portillo et al., 2015).

Na Tabela 5 estão apresentadas as especificações do biodiesel de acordo com a *EN 14214*:

Tabela 5: EN 14214 Padrões de qualidade do Biodiesel (Tsoutsos et al., 2019), Adaptado.

Propriedades	Unidade	Valor mínimo	Valor máximo	Especificação EN 14214:2012
Densidade (15°C)	Kg/m ³	860	900	EN ISO 12185
Viscosidade (40°C)	mm ² /s	3.5	5.0	EN ISO 3104
<i>Flash Point</i>	°C	101	-	EN ISO 3679
Número de cetano	-	51	-	EN ISO 5165
<i>Cloud point</i>	°C	-	16	EN 23015
Estabilidade Oxidativa (110°C)	h	8	-	EN 14112
Presença de Água	mg/kg	-	500	EN ISO 12937
Presença de enxofre	mg/kg	-	10	EN ISO 20846
Cinzas	% m/m	-	0.02	ISO 3987
Presença de Ésteres	% m/m	96.5	-	EN 14103
Metil éster do ácido linolenico	% m/m	-	12	EN 14103
Valor ácido	Mg KOH/g	-	0.5	EN 14104
Valor de iodo	g iodo/100g	-	120	EN 14111
CFPP	°C	-	13	EN 116

A Tabela 6 resume as propriedades do biodiesel produzido a partir do CSO, bem como os padrões de qualidade exigidos pela ASTM D6751 e a EN 14214 apresentadas no estudo realizado por (Rashid et al., 2009).

Tabela 6: Padrões de qualidade do biodiesel obtido do óleo de algodão (CSO) (Rashid et al., 2009), Adaptado.

Propriedades	Unidade	Biodiesel (CSO)	ASTM D6751	EN 14214
Densidade (25°C)	Kg/m ³	875± 15.7	-	860-900
Viscosidade cinemática (40°C)	mm ² /s	4.07 ± 0.004	1.9-6.0	3.5-5.0
<i>Flash Point</i>	°C	150± 300	93 min	120 min
Número de cetano	-	54.13±1.52	47 min	51 min
Cloud point	°C	7.00±0.11	Report	b
Estabilidade Oxidativa (110°C)	h	1.83±0.12	3 min	6 min
Presença de enxofre	mg/kg	0.011±0.001	0.05 max	-
Cinzas sulfatadas	% m/m	0.013±0.001	0.02 max	0.02 max
Valor ácido	Mg KOH/g	0.16±0.03	0.50 max	0.50 max
CFPP	°C	1.00±0.12	c	b
Lubricidade		139.5±2.6	a	a
Presença de metanol	% m/m	0.175±0.002	-	0.2 max
Total glicerol	% m/m	0.229±0.015	0.240 max	0.250 max

^a Valor não especificado. Aparece na literatura algumas vezes como 460 µm para EN 580 e 580 para a ASTM D975; ^b estes valores variam com o tempo e com o local; ^c valor não especificado.

2.4.7 Vantagens e desvantagens do biodiesel

Por ser produzido a partir de matérias-primas de origem renovável, o biodiesel apresenta inúmeras vantagens quando comparado com o diesel proveniente do petróleo, tais como emissões reduzidas de enxofre, um *flash point* consideravelmente mais elevado, elevado número de cetano que facilita a combustão e uma melhor lubrificação, aumentando a vida útil do motor (Tubino et al., 2018a). O elevado *flash point* do biodiesel (423 K), quando comparado com o diesel convencional (337 K) faz com que este não seja explosivo e nem inflamável em condições normais, tornando seguro o seu manuseamento, transporte e armazenamento (Changmai et al., 2020).

No entanto apesar do biodiesel poder ser considerado viável tecnicamente como substituto do diesel convencional, economicamente esta viabilidade não é verificada, pois, o seu custo ainda é 1.5 a 3 vezes maior do que o custo do diesel. Outro ponto importante a referir no que diz respeito as desvantagens do biodiesel é o cultivo das matérias-primas usadas na sua produção, que muitas vezes

causam impactos associados ao uso dos solos com consequências na biodiversidade. Há ainda a problemática do conflito com o sector alimentar e a ocupação dos solos, visto que este biocombustível é produzido principalmente a partir de matérias-primas alimentares, nomeadamente os óleos vegetais, o que pode causar a escassez destes alimentos e consequentemente um aumento do seu preço (Viesturs et al., 2014).

Na produção de biodiesel em grande escala há a desvantagem de geração de grandes quantidades do subproduto da reação, o glicerol, e o mercado para este ainda é relativamente pequeno. Estima-se que sejam produzidas a nível mundial cerca de 0.8 milhões de toneladas por ano de glicerol e que destas, 100 mil toneladas são provenientes da produção de biodiesel (His, 2005).

Capítulo 3: Reação de transesterificação

A reação de transesterificação consiste na reação química de um óleo vegetal ou gordura animal, contendo triglicerídeos, com um álcool, na presença de um catalisador, originando moléculas de ésteres alquílicos de ácidos gordos (biodiesel) como produto e o glicerol como subproduto da reação (Clark et al., 2013). Dependendo do tipo de álcool usado metanol ou etanol, estes ésteres podem ser, metílicos ou etílicos respetivamente. No entanto é mais comum o uso do metanol, sendo neste caso a reação designada por metanólise, produzindo-se assim os ésteres metílicos de ácidos gordos (*FAMES*).

Na Figura 11 pode ser observado o esquema da reação global de transesterificação de triglicerídeos: um triglicerídeo reage com três moléculas de metanol para gerar três moléculas de *FAMES* e uma molécula de glicerol. Esta reação é de razão molar 3:1. Na prática utilizam-se razões molares superiores a esta com o propósito deslocar o equilíbrio da reação no sentido de formação de produtos, aumentando a conversão do óleo e consequentemente o rendimento da reação (Zabala et al., 2014).

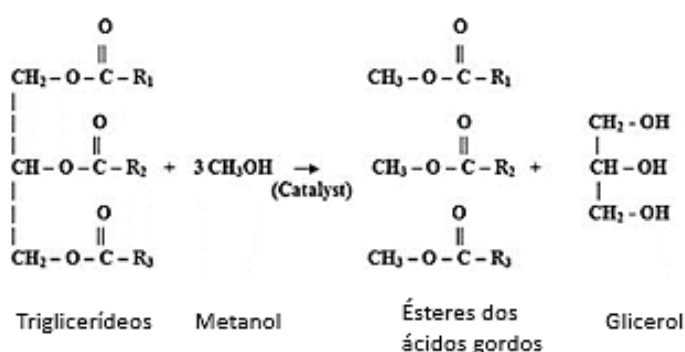


Figura 11: Reação de transesterificação (Talebian-Kiakalaieh et al., 2015) ,Adaptado.

A reação global de metanólise descrita na Figura 11, ocorre de fato em três passos reversíveis que se dão em paralelo, sendo que no primeiro uma molécula de triglicerídeo, TG, reage com uma molécula de metanol e dá origem a uma molécula de *FAME* e uma molécula de diglicerídeo (DG). Por sua vez, o

DG reage no passo seguinte com outra molécula de metanol originando uma segunda molécula de *FAME* e uma molécula de monoglicerídeo (MG), que por sua vez ao reagir no último passo com uma terceira molécula de metanol, dá origem a uma terceira molécula de *FAME* e como subproduto da reação o glicerol (*GLY*), tal como mostra a Figura 12:

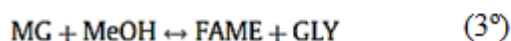
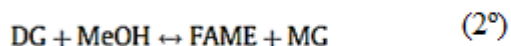
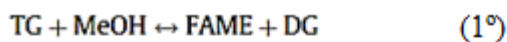


Figura 12: Reação de metanólise em três passos (Zabala et al., 2014), Adaptado.

A transesterificação de óleos vegetais tem-se mostrado uma opção viável no melhor desempenho dos óleos vegetais quando usados como combustíveis, visto que para além de reduzir completamente a viscosidade destes, melhora a qualidade do produto final, o biodiesel (Froehner et al., 2016).

A reação de transesterificação de óleos vegetais para a produção do biodiesel pode dar-se por catálise homogénea, que pode ser ácida ou básica(alcalina), e catálise heterogénea, que pode ser ácida, básica e enzimática (Attia et al., 2014).

A catálise homogénea é muito mais rápida do que a heterogénea e é atualmente o método mais usado a nível industrial para a produção de biodiesel. Porém esta técnica exige que o óleo usado tenha valores baixos de ácidos gordos livres, *FFA*, baixo teor de humidade de modo a evitar-se a formação de emulsões e reações secundárias para que haja um bom rendimento da reação.(Cordeiro et al., 2011). Por outro lado, a catálise heterogénea facilita as etapas subsequentes a reação de transesterificação como a separação de fases e a purificação do biodiesel oferecendo por isso vantagens ambientais.

Segundo (Hsiao et al., 2021), as reações catalisadas por ácidos são geralmente mais demoradas e apresentam rendimentos da reação baixos quando comparadas com as reações catalisadas por bases. Estas reações, para além de muito lentas, mais do que 3 horas de reação para a conversão completa, necessitam de temperaturas muito elevadas, geralmente superiores a 100°C e há o perigo de corrosão dos equipamentos (Schuchardt et al., 1998).

Para a produção de biodiesel a catálise básica usando catalisadores alcalinos é atualmente o método mais usado e mais eficaz, pois apresenta um baixo custo e uma taxa de conversão elevada. As desvantagens deste método são o elevado consumo de energia, a dificuldade na recuperação do glicerol residual e a produção de muitos efluentes, resultantes da purificação do biodiesel (Hsiao et al., 2021).

O catalisador alcalino mais usado para a metanólise é o metóxido de sódio, pois este garante rendimentos da reação superiores a 98% em aproximadamente 30 minutos de reação. Este catalisador

apesar de ser muito atrativo raramente são usados em processos industriais pois requerem a ausência de água. No entanto apesar de os catalisadores alcalinos hidróxido de sódio e hidróxido de potássio terem um custo mais baixo não garantem rendimentos elevados da reação, e geralmente requerem maiores quantidades de catalisador para atingir rendimentos próximos ao atingido pelo metóxido de sódio. Neste caso, há ainda a desvantagem de formação de água durante a reação, dando lugar a uma reação parasita de saponificação, responsável pela baixa conversão dos ésteres (Schuchardt et al., 1998).

A transesterificação por catálise enzimática tem atraído muita atenção na produção de biodiesel, pois permite chegar a um produto de alta pureza e permite uma fácil separação do subproduto, o glicerol. Neste tipo de catálise, os triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, são em primeiro lugar hidrolisados pela enzima (lipases) formando-se ácidos gordos os quais reagem com o álcool gerando ésteres monoalquílicos. Este mecanismo tem uma implicação relevante na síntese de biodiesel pois, ao contrário da alcoólise catalisada por bases em meio homogéneo, os ácidos gordos livres presentes em determinados óleos podem ser facilmente convertidos em ésteres monoalquílicos. A transesterificação pode ser promovida por diversas lipases sob temperaturas amenas (30 e 40 °C), com ou sem solventes e na presença de diferentes álcoois. O tempo na catálise enzimática é por vezes elevado, geralmente entre 48 e 72 horas. O custo da enzima e a sua perda de atividade por inibição do álcool e glicerol são barreiras para a implementação industrial deste processo. Atualmente, a rota enzimática para síntese de biodiesel está sob investigação extensiva na qual se procuram resolver estes problemas procurando métodos adequados para a comercialização que passam pela produtividade do biocatalisador e redução do custo da enzima (Pasha et al., 2021).

3.1 Variáveis que afetam o processo de transesterificação

Existem muitas variáveis que influenciam o processo de transesterificação de óleos vegetais para a produção de biodiesel, tais como a temperatura, a velocidade da agitação, a razão molar álcool/óleo, o tipo e quantidade de catalisador, o tipo de álcool usado, a adição de co-solventes, o tempo de reação, entre outras. Estas variáveis ou fatores afetam não só a conversão em *FAMES*, mas também a quantidade e qualidade do biodiesel formado.

Para a realização deste trabalho, decidiu-se estudar apenas o efeito da temperatura, razão molar álcool/óleo e a quantidade de catalisador na reação de transesterificação, tendo-se fixado para todas as experiências realizadas o tempo total de reação, a velocidade de agitação e o tipo de álcool e catalisador usados.

3.1.1 Efeito da temperatura

A reação de transesterificação é endotérmica e a temperatura é das variáveis que mais fortemente influencia o rendimento da reação. Tem-se encontrado que quanto mais elevada for a temperatura de reação, maior será a conversão em *FAMES* e conseqüentemente o rendimento da reação. Para

temperaturas inferiores a 50°C, o rendimento da reação é baixo e o produto final obtido poderá não atingir os padrões de qualidade do biodiesel estabelecidas pelas normas (Rashid et al., 2009; Istiningrum et al., 2017).

No entanto apesar das temperaturas elevadas serem atrativas no processo de transesterificação, a temperatura de operação deve ser sempre inferior à temperatura de evaporação do álcool usado, de modo a evitar a evaporação deste (Gnanaprakasam et al., 2013).

3.1.2 Efeito da razão molar álcool/óleo

Tal como observado na Figura 11, que descreve a reação global de transesterificação, é necessário ter metanol em excesso em relação ao óleo, razão molar 3:1, para uma reação completa bem-sucedida, pois desta forma o equilíbrio da reação é deslocado no sentido de formação de produtos. Alguns estudos mostraram que quando se aumenta a razão molar álcool/óleo a partir do mínimo 3:1 até 6:1 considerado o valor ótimo, há um aumento significativo no rendimento da reação. No entanto a partir deste valor, o aumento de álcool já não influenciava o rendimento da reação, causando apenas desperdício de reagentes. Há ainda evidências na literatura de que razões molares inferiores a 6:1 dão origem a reações incompletas (Rashid et al., 2009; Kwaji Highina et al., 2011).

Associa-se muitas vezes o efeito da razão molar álcool/óleo na reação de transesterificação ao tipo de catalisador usado. Geralmente catalisadores básicos requerem apenas uma razão molar 6:1, enquanto catalisadores ácidos precisam de razões molares da ordem de 30:1 para que se obtenha uma reação completa (Kwaji Highina et al., 2011).

3.1.3 Efeito da agitação

A agitação da mistura reacional, permite um aumento da área de contacto entre os componentes da mistura, óleo e álcool, o que facilita a ocorrência da reação (Rashid et al., 2009).

Segundo (Dias-Ferreira et al., 2012) a reação de transesterificação é limitada pela transferência de massa, uma vez que essa só se inicia quando as duas fases praticamente imiscíveis (metanol e óleo) são misturadas por meio da agitação. Neste sentido é fácil prever que quanto maior for a velocidade de agitação, mais fácil e rápida será a transferência de massa, mais homogênea estará a mistura no interior do reator, mais rápido se dá a reação por conta do catalisador devidamente distribuído, menores gotas de álcool, melhor difusão e conseqüentemente melhores rendimentos da reação.

De acordo com o estudo realizado por (Rashid et al., 2009), considerou-se a velocidade de agitação de 600 rpm como ideal pois implicava rendimentos da reação superiores a 95%. Verificou-se nesse estudo que abaixo de 600 rpm o rendimento era inferior a 90% e acima deste valor, ao invés de aumento, havia uma diminuição do rendimento e este fato foi atribuído ao possível atrito entre as partículas. No entanto um estudo feito por (Hosseini et al., 2012), provou que é possível aumentar o

rendimento da reação até cerca de 900 rpm e só acima deste valor se verifica a diminuição do rendimento ao invés do aumento. Nesse estudo com 900 rpm, obteve-se uma conversão de *FAMEs* de 97.3% aos 20 minutos de reação, valor este que já é superior ao exigido pela norma *EN 14214*, que estabelece ser necessário uma conversão de 96.5% no mínimo.

Com uma boa agitação, a conversão de *FAMEs* é obtida cerca de 85% aos 10 minutos de reação (Hosseini et al., 2012). Na maioria dos casos a velocidade de agitação máxima encontra-se no intervalo de 200 a 250 rpm (Gnanaprakasam et al., 2013).

3.1.4 Efeito do tipo de álcool

Os tipos de álcool mais tipicamente usados na reação de transesterificação de óleos vegetais são o metanol, , e o etanol . A utilização de um ou de outro depende não só de fatores económicos, mas também de fatores logísticos e de disponibilidade.

Por ser altamente reativo, o metanol a temperaturas baixas e para curtos períodos de tempo leva a rendimentos da reação satisfatórios. Apresenta baixo custo quando comparado com outros álcoois. No entanto, tem a desvantagem de ser muito mais tóxico do que o etanol. Um estudo feito por (Hossain et al., 2010) provou que a utilização do metanol conduz a rendimentos mais elevados da reação e também maiores quantidades de biodiesel produzidas, tal como mostra a Figura 13. Estes resultados estão de acordo com os dados encontrados na literatura num âmbito mais geral.

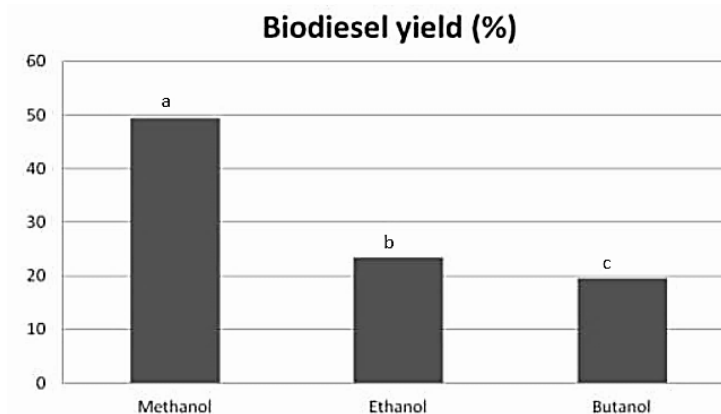


Figura 13: Efeito do tipo de álcool no rendimento da reação de transesterificação de óleos vegetais (Hossain et al., 2010).

A fase de separação da mistura obtida e posterior purificação do produto final é muito mais fácil e eficiente quando se usa o metanol pois a emulsão formada é destruída mais facilmente formando-se uma camada inferior rica em glicerol e uma camada superior rica em biodiesel, ao contrário do etanol por exemplo, que forma emulsões muito mais estáveis devido a presença de maiores cadeias carbonatadas não polares, dificultando assim a separação de fases, aumentando o tempo necessário para

a produção e diminuindo conseqüentemente a qualidade do biodiesel (Attia et al., 2014; Silva et al., 2015).

Outra vantagem do uso do metanol neste tipo de reação é o facto de este reagir muito facilmente com os triglicerídeos e permitir a dissolução quase imediata do catalisador, quando comparado com outros tipos de álcool (Koohikamali et al., 2012).

3.1.5 Efeito do tipo e quantidade de catalisador

O catalisador tem como principal função acelerar a velocidade da reação, baixando a sua energia de ativação. A escolha do catalisador a usar é muito importante pois para além de influenciar o rendimento da reação, permite otimizar o tempo e controlar a qualidade do produto final. Os tipos de catalisador mais comumente usados neste tipo de reações são o metóxido de sódio), o metóxido de potássio,), o hidróxido de sódio) e o hidróxido de potássio,).

Num estudo feito por (Rashid et al., 2009) ficou demonstrado que o metóxido de sódio conduz a um rendimento da reação mais elevado quando comparado com os restantes tipos de catalisadores. Pelo contrário os catalisadores com hidróxido apresentaram rendimentos mais baixos, sendo isto atribuído ao facto de a mistura destes catalisadores com o metanol levar a formação de pequenas quantidades de água e conseqüentemente a hidrólise de alguns ésteres produzindo sabão.

O metóxido de sódio para além de levar a rendimentos mais elevados, é económico e de fácil manuseamento, sendo por estas razões o catalisador alcalino mais usado nas reações de transesterificação. No entanto tem a desvantagem de ser tóxico e muito higroscópico.

À semelhança do que acontece com a razão molar álcool/óleo, o aumento da quantidade de catalisador acelera a reação, mas para valores maiores de um certo valor limite a influencia desta variável já não se faz notar na reação. (Rashid et al., 2009), mostrou no seu estudo que que um aumento da quantidade para além dum valor limite, ao invés de aumentar o rendimento da reação, o reduziu ocorrendo uma emulsificação do produto.

3.1.6 Efeito dos co-solventes

A adição de co-solventes acelera a velocidade da reação através do aumento da solubilidade do óleo no metanol, resultando num aumento do rendimento da reação (Attia et al., 2014; Encinar et al., 2016). Desta forma é cada vez menor a quantidade de catalisador necessária para a reação, podendo-se no limite suprimir-se a sua utilização.

Os solventes hidrofílicos são miscíveis com o metanol reduzindo a concentração deste e solventes hidrofóbicos são miscíveis com o óleo reduzindo a viscosidade deste. Nos dois casos a transferência de massa é facilitada e obtém-se melhores rendimentos da reação (Fu, 2009).

Os co-solventes hidrofóbicos usados na produção do biodiesel ficam na fase do biodiesel e podem ser facilmente separados deste por destilação, fato que é possível graças a baixa volatilidade do biodiesel. Os hidrofílicos co-solventes ficam no final da reação misturados com o glicerol na fase hidrofílica. Esta fase pode ser posteriormente separada por decantação (Fu, 2009). De acordo com a literatura, para a produção de biodiesel, os co-solventes mais usados são o n-hexano, a acetona, éter dietílico (DEE), éter dibutílico (diBE), metil terc-butil éter (tBME), e o tetrahydrofurano (THF).

3.2 Reações secundárias

- **Reação de saponificação**

Quando está presente água ou existe um teor elevado de ácidos gordos livres na reação de transesterificação, dá-se uma reação secundária indesejável, a reação de saponificação, tal como indicado na Figura 14.

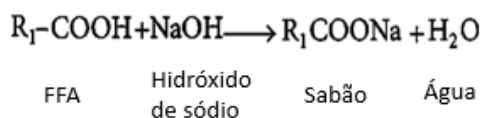


Figura 14: Reação de saponificação, (Gnanaprakasam et al., 2013), Adaptado.

A reação de saponificação ocorre paralelamente à reação principal de transesterificação. A formação de sabão conduz à emulsificação que torna difícil a separação do biodiesel e glicerol, acrescentando custos elevados às etapas de separação e purificação (Gnanaprakasam et al., 2013; Fang et al., 2018).

- **Reação de hidrólise**

Outra reação secundária indesejável que ocorre durante a produção de biodiesel é a hidrólise. Nesta reação a água presente no óleo vegetal usado, ou formada a partir da reação de saponificação irá hidrolisar os triglicerídeos formando mais ácidos gordos livres, tal como se observa na Figura 15.

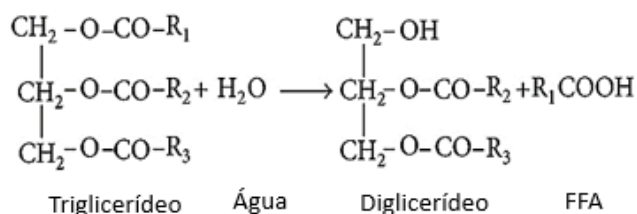


Figura 15: Reação de hidrólise, (Gnanaprakasam et al., 2013), Adaptado.

Segundo (Koohikamali et al., 2012) o tipo de álcool usado também influencia o aparecimento da reação de hidrólise, sendo por isso recomendado que seja utilizado álcool anidro para se evitar a formação dos ácidos gordos livres ao invés dos ésteres monoalquílicos.

3.3 Monitorização da reação de transesterificação

A monitorização da reação de transesterificação é geralmente dividida em dois tipos, a monitorização offline, que consiste na identificação rigorosa dos compostos da mistura, nomeadamente os ésteres metílicos, glicerol e outros produtos por meio da análise de amostras recolhidas da reação e a monitorização do processo em tempo real (monitorização online), que visa controlar o progresso do processo de conversão à medida que a reação ocorre. Cabe aqui realçar que algumas técnicas de controle do progresso e conversão da reação podem também ser feitas offline. A caracterização do produto final será discutida no capítulo 4.

3.3.1 Técnicas de monitorização

As técnicas analíticas mais adequadas para a monitorização online da reação de transesterificação são baseadas em propriedades físico-químicas facilmente mensuráveis tais como a viscosidade, densidade, pH, velocidade do som e índice de refração (Talavera-Prieto et al., 2020).

- **Monitorização da reação de transesterificação por medição da viscosidade**

Esta técnica consiste na medição da variação da viscosidade da mistura reacional ao longo do tempo. A variação da viscosidade na mistura é devida ao desaparecimento e aparecimento das espécies na reação, alterando a composição do meio reacional. O equipamento usado nesta técnica é um viscosímetro.

Para validar a aplicabilidade desta técnica (Ellis et al., 2008) realizaram um estudo no qual foram testados dois tipos de viscosímetros, um viscosímetro rotativo e um viscosímetro in situ usado à escala laboratorial e à escala piloto, colocado num reator de 300 litros. Em todos os casos os resultados obtidos foram satisfatórios, tendo a viscosidade da mistura diminuído consideravelmente ao longo do tempo. Esta técnica é simples fácil, barata e eficiente.

- **Monitorização da reação de transesterificação por medição da velocidade do som**

Esta técnica consiste na utilização de um sensor acústico em contacto com a mistura reacional, que permite o registo instantâneo e contínuo das medidas da velocidade de propagação do som no meio onde está inserido. Num estudo efetuado por (Zabala et al., 2014), foi utilizado um sensor acústico constituído por dois transdutores, um emissor e outro recetor sendo a velocidade do som medida com base na distância medida rigorosamente entre estes dois transdutores. A medida da velocidade do som

era obtida do tempo necessário para que uma onda acústica passasse pelo meio da reação desde o emissor até ao recetor. Os estudos encontrados na literatura, provam que esta técnica é rápida, precisa e simples, sendo por isso muito útil para estudar a cinética da reação.

- **Monitorização da reação de transesterificação por medição do pH**

A monitorização por medição do pH é uma técnica mais comumente usada em reações com soluções aquosas nas quais um dos reagentes ou produtos é um ácido ou uma base. A mudança do pH ao longo da reação deve-se a redução da concentração dos iões OH^- devido à diluição do óleo (Clark et al., 2013). Quando o pH se mantiver estável no meio reacional significa que se atingiu o estado estacionário. Um valor de pH baixo, indica um alto rendimento da reação. Esta técnica é barata e não destrutiva e pode ajudar a otimizar as condições de operação da reação.

- **Monitorização da reação de transesterificação por medição da densidade**

Num estudo apresentado por (Talavera-Prieto et al., 2020), o sistema de monitorização estava equipado com um densímetro de tubo vibrante equipado com uma célula de medição da densidade por onde circulava a mistura reacional, ligada a um sistema digital de aquisição de dados que permitia a leitura dos valores da densidade. A variação da densidade da mistura reacional devia-se à variação da composição do meio através do consumo de reagentes ao aparecimento dos produtos com diferentes densidades.

Num outro método proposto por (Tubino et al., 2018), para a monitorização da reação de transesterificação por medidas da densidade foi usada uma balança analítica. O método consistia em pesar a mistura reacional na balança de modo a ser possível o cálculo da densidade da mistura, visto que esta varia ao longo da reação à medida que o glicerol e o biodiesel se iam formando. Os dados da massa eram continuamente monitorizados e apresentados em forma de gráficos em tempo real.

Esta técnica no geral é considerada simples, prática e rápida. Porém no caso da balança analítica apresenta o inconveniente de não ser muito rigorosa e precisa, visto que as amostras retiradas para a pesagem deviam ter rigorosamente o mesmo volume, e a densidade do metanol variava muito ao longo da reação, alterando a densidade da mistura.

- **Monitorização da reação de transesterificação por medição do índice de refração**

A medição do índice de refração é feita por um refratómetro digital. Estes são os mais aconselhados e utilizados pois apresentam um tempo de medição relativamente curto e os resultados podem ser adquiridos computacionalmente (Tubino et al., 2014). De forma semelhante à densidade, a monitorização pode ser feita online, ou offline, sendo no segundo caso necessário uma separação da

amostra em fases antes da sua análise no refratômetro, devendo as duas fases serem analisadas separadamente.

Segundo um estudo feito por (Zabala et al., 2014), as medições foram feitas com um refratômetro de processo montado no circuito de recirculação de onde podiam ser obtidas as amostras. O refratômetro consistia numa câmara com um orifício onde era colocada a cabeça do refratômetro, o termopar e os restantes elementos óticos. Durante o funcionamento do sistema a mistura era bombeada enchendo a camara permitindo a leitura dos valores. No entanto este estudo concluiu que a técnica quando realizada online não foi bem-sucedida, por questões de instabilidade de caudal na câmara do refratômetro.

Por outro lado, no estudo realizado por (Tubino et al., 2014) obtiveram-se resultados satisfatórios com a medição online do índice de refração. Neste caso, foi utilizado um sistema diferente, onde para além do refratômetro se incluía um separador de fases, dois tubos capilares que eram responsáveis por transportar a amostra dentro e fora da célula do refratômetro garantindo um regime de fluxo contínuo. Apesar dos resultados satisfatórios a complexidade do sistema é aqui uma desvantagem.

De modo geral, as técnicas de refração não são consideradas muito práticas e são difíceis de implementar quando comparadas com outras técnicas como por exemplo as técnicas acústicas que são implementadas diretamente, não requerendo separação de fases e serem muito mais baratas (Talavera-Prieto et al., 2020).

O rápido desenvolvimento da tecnologia, nomeadamente sensores acústicos, de densidade e viscosidade, levará a mais estudos que usam estas propriedades para monitorização substituindo os métodos que utilizam técnicas e equipamentos menos práticos. A escolha da técnica e dos aparelhos depende do custo, tempo, dificuldade de implementação, prática e fiabilidade dos resultados.

3.3.2 Relevância das técnicas deste estudo face às técnicas existentes

Para este trabalho, como já mencionado, realizou-se a monitorização da reação de transesterificação por medidas da viscosidade.

Uma das principais razões para a realização da reação de transesterificação é a redução da viscosidade dos óleos vegetais que ao serem usados diretamente nos motores acarretam diversos problemas. Estes problemas são solucionados quando usamos o biodiesel, produto desta reação que apresenta uma viscosidade muito mais baixa. Portanto, o controle dessa propriedade e a sua correta monitorização é uma prioridade na transesterificação de óleos vegetais. Esta técnica destaca-se das outras referidas neste trabalho por ser de fácil implementação. Para além disso, o conhecimento da viscosidade do óleo e do biodiesel permite o projeto e a conceção de vários equipamentos utilizados na

fabricação do biodiesel, tais como, tubagens, reatores, bombas e misturadores entre outros (Talavera-Prieto et al., 2019).

Capítulo 4: Procedimento experimental

4.1 Materiais

Todos os compostos químicos usados neste trabalho estão indicados na Tabela 7. Os dados de segurança, bem como outras informações relevantes a cada um dos compostos, podem ser encontrados no Anexo A.

Tabela 7: Compostos químicos e reagentes usados.

Compostos	Origem	CAS Number	Pureza (%)
<i>Cottonseed oil 1</i>	Acros organics	801-29-4	Puro ^{a)}
<i>Cottonseed oil 2</i>	Sigma-Aldrich	801-29-4	Puro ^{a)}
Metóxido de sódio	Alfa Aesar	124-41-4	98
Metanol	Fischer Chemicals	67-56-1	≥99.99
Ácido sulfúrico	PanReac AppliChem	7764-93-9	≥96
Glicerol	Fischer Chemicals	56-81-5	≥99.5
Água destilada	CIEQPF	-	mili-Q

a) Reportado pelo fabricante.

Para a reação de transesterificação foi usado o óleo de algodão (*CSO*) e o metóxido de sódio (CH_3NaO) catalisador da reação dissolvido em metanol (CH_3OH). O ácido sulfúrico (H_2SO_4) foi usado em pequenas quantidades nos *vials* onde foram colocadas as amostras de biodiesel recolhidas ao longo do tempo com a finalidade de parar a reação e permitir assim o armazenamento seguro e eficaz das amostras (num frigorífico). No que diz respeito ao glicerol ($C_3H_8O_3$) e à água destilada, estes foram usados para preparar as soluções que permitiram construir as curvas de calibração que relacionam a viscosidade aparente do meio reacional medida no reator ao longo da reação com a viscosidade real correspondente a mesma temperatura.

4.2 Métodos

4.2.1 Sistema de monitorização da reação de transesterificação

O sistema de monitorização utilizado neste trabalho está ilustrado na Figura 16 (a) e (b).

a)



b)



Figura 16: Montagem experimental para o estudo da monitorização da transesterificação. 1- Banho termostático; 2- Banho de arrefecimento, 3- Placa de agitação magnética; 4- Reator em vidro; 5- Viscosímetro Brookfield; 6- Condensador; 7-Termómetro digital.

A reação ocorreu num reator em vidro de 250 ml (4) equipado com camisa de aquecimento, sendo a mistura reacional homogeneizada por um agitador magnético. Para o aquecimento da mistura reacional utilizou-se um banho termostático *Julabo F12-ED* (1) cujo fluido de aquecimento era a água, foi utilizado para o aquecimento do reator. Para a medida e controle da temperatura da reação ao longo do tempo utilizou-se um termómetro (padrão) *Isotech TTI-10* (7) certificado na escala internacional de temperatura atualmente em vigor, a *ITS-90*, com uma incerteza da ordem de 0.01K. No sistema de condensação que serviu para a recuperação do metanol foi utilizado um banho termostático *Ultratherm P Selecta* (2) com uma incerteza na temperatura da ordem de 0.01K. Utilizou-se um viscosímetro programável *Brookfield DVII+* (5), equipado com o sensor *S18* foi usado para a medição da viscosidade dinâmica do meio reacional. Este sensor pode ser usado na medição da viscosidade dinâmica no intervalo de 1.5 a 30 000 mPa.s com um volume de amostra de 8 ml num dispositivo padrão (small sample adapter). A incerteza na medida da viscosidade com o sensor *S18* depende da velocidade de rotação, N, medida em rpm, sendo para este caso 30/N (Talavera-Prieto et al., 2019).

Foram ainda necessários funis de decantação, onde foi colocada a solução obtida no final da reação de modo a efetuar-se a separação das fases de biodiesel e glicerol. Um cronómetro digital com uma incerteza de 0.01 s na medida do tempo, permitiu medir o tempo de reação e os intervalos tempo para a amostragem. Utilizou-se uma balança digital *KERN&Schn GmbH* do tipo *ABS 220_4* com uma precisão da ordem de 0.1 mg. Utilizou-se material de vidro como gobelets, pipetas de *Pasteur* para a recolha das amostras para *NMR*, copos e *erlenmeyers* que serviram para a preparação das soluções e pesagem dos reagentes.

De modo a testar a funcionalidade deste sistema, realizaram-se duas pré-experiências de produção de biodiesel sem amostragem. Para este efeito foram usados dois reatores encamisados com diferentes capacidades (250 e 150 ml) e as quantidades de reagentes foram ajustadas com base no volume do reator usado. Utilizou-se em ambos os casos a razão molar álcool/óleo de 6:1 e temperatura de 50°C por serem estes valores frequentemente utilizados não só nas experiências laboratoriais, mas também a nível industrial.

Pré-experiência 1: foi usado um óleo alimentar usado (OAU) fornecido pela empresa de biodiesel *Prio Energy, SA*. Verificou-se que após alguns minutos, logo após a adição da mistura metanol-catalisador ao óleo pré aquecido no reator, já havia biodiesel formado. A reação foi muito rápida, devido a boa agitação da mistura. A solução obtida foi colocada num funil de separação para a observação da separação das fases. Houve formação de biodiesel em pouca quantidade e com um aspeto turvo, tal como pode ser observado na Figura 17(a). Este facto pode ter ocorrido devido a falta de tratamento prévio do óleo usado tal como pode ser observado na Figura 17(b).

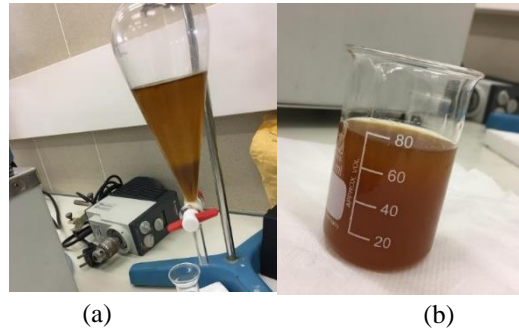


Figura 17: Biodiesel produzido-UCO (a); Óleo alimentar usado(b).

Pré-experiência 2: De modo a ser possível fazer uma comparação da quantidade e qualidade do biodiesel formado, bem como, a rapidez e eficiência da separação das fases no funil de decantação, fez-se uma outra experiência onde foi usado óleo de algodão (*CSO*) mantendo-se as condições de operação mencionadas para a pré-experiência 1. Observou-se a formação de biodiesel límpido, em boa quantidade e ainda uma boa separação das fases, tal como pode ser observado na Figura 18(a).

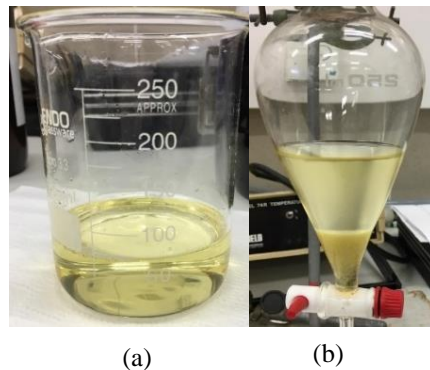


Figura 18: Óleo usado-CSO(a); Biodiesel produzido-CSO(b)

Depois de efetuadas e avaliadas as pré-experiências, optou-se por seguir com o trabalho de monitorização da reação de transesterificação fazendo uso do *CSO* nas experiências seguintes.

Para a realização das experiências de monitorização da reação de transesterificação o procedimento consistiu em primeiro lugar na montagem do sistema, seguido da pesagem dos reagentes e posterior monitorização da viscosidade da mistura reacional. Inicialmente pesava-se a quantidade de óleo necessária à cada reação a qual se transferiu para o reator. De seguida, ligava-se o banho termostático com a temperatura pretendida de modo a aquecer eficazmente o óleo durante 10 minutos, e iniciou-se a agitação magnética a aproximadamente 375 rpm (agitação que permite a velocidade máxima do magnete sem que este perca a adesão ao fundo do reator). Num segundo passo foram pesados os restantes reagentes, o catalisador metóxido de sódio que se dissolveu num volume de metanol previamente calculado sendo depois a mistura obtida colocada sobre agitação sob a influência de um agitador magnético durante dois minutos de modo a homogeneizar a mistura e facilitar a dissolução. O terceiro passo consistiu na adição da mistura catalisador e álcool ao óleo pré-aquecido iniciando-se a

reação. Neste instante foi iniciado o cronómetro, registrando-se o tempo e a temperatura no início da reação.

Durante a reação, foram lidos os valores da viscosidade aparente no viscosímetro *Brookfield*, cuja velocidade de rotação do *speandle* foi fixa em 200 rpm (velocidade máxima permitida pelo sensor) e com o cuidado de controlar a temperatura e retirar amostras com pipetas de *Pasteur* em intervalos de 5 minutos até aos 90 minutos de reação. As amostras foram colocadas em *vials* contendo cerca de 10 μl de uma solução concentrada de ácido sulfúrico e guardadas no frigorífico para posterior análise. No final da reação, após os 90 minutos, fez-se a separação de fases da mistura obtida. Este procedimento foi repetido em todas as experiências realizadas.

4.2.2 Sistema de medição da viscosidade dinâmica

Para a medição da viscosidade dinâmica do óleo e do biodiesel, foi utilizado um sistema *Brookfield Termosel*, o qual incluiu o viscosímetro rotativo *programable DV II+* e o controlador de temperatura modelo *74R*, como mostra a Figura 19. Este equipamento foi ainda utilizado na medida da viscosidade dinâmica das misturas para a calibração do sistema.

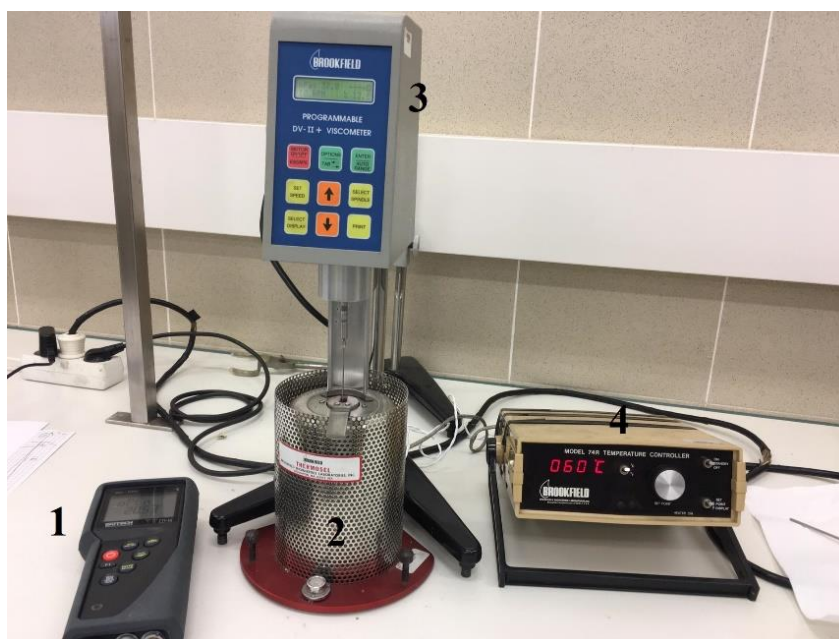


Figura 19: Sistema de medição da viscosidade dinâmica. 1- Termómetro *Isotech TTI-10*; 2- Sistema *Termosel*; 3- Viscosímetro *Brookfield*; 4- Controlador de temperatura.

4.2.3 Desenho de experiências (DOE)

O desenho de experiências (DOE) é uma ferramenta muito eficiente e especialmente concebida para estudar problemas complexos onde mais de uma variável pode afetar uma resposta podendo existir interação entre duas ou mais variáveis. Quando aplicado de forma correta, o DOE permite obter respostas sobre o funcionamento do sistema por meio de um número ótimo de observações experimentais, evitando-se assim o desperdício de tempo e recursos.

Existem diferentes metodologias do DOE, distinguindo-se umas das outras principalmente pelo número de variáveis que incluem e pela complexidade do modelo utilizado. No entanto uma metodologia muito usada, e que será aplicada neste trabalho é a metodologia da resposta de superfície (RSM). Esta metodologia permite a análise de duas a cinco variáveis independentes que deverão ser quantitativas e fornece modelos que apesar de complexos fornecem termos que permitem medir a curvatura induzida na resposta por cada uma das variáveis (Mathews, 2005).

No DOE, foi usado o método *Box-Behnken*, que é um desenho experimental para a metodologia de resposta de superfície (RSM) a qual consiste. É num conjunto de técnicas matemáticas e estatísticas utilizadas para projetar experiências, criando correlações, avaliando os efeitos de vários fatores, e seus efeitos de interação para respostas esperadas. O *Box-Behnken* foi projetado para ajustar modelos de segunda ordem, que são de maior interesse na maioria dos estudos de RSM. Para ajustar um modelo de regressão de segunda ordem (ou modelo quadrático), o *BBD* só precisa de três níveis para cada fator, em vez de cinco níveis do método desenho do composto central (*CCD*), que é também um método de RSM. Desta forma o *BBD* estabelece um nível de design que permite a estimativa eficiente dos coeficientes de um modelo de segunda ordem (Box et al., 2005) suficiente para uma grande parte dos casos. Para além disso, o *BBD* requer um menor número de execuções experimentais quando comparado a outros métodos de desenho experimental, ou seja, requer dados mínimos necessários que fornecem a melhor condição de reação para uma resposta desejada (Liu et al., 2014; Salamatina et al., 2010). Por estes motivos o método *BBD* foi aplicado neste trabalho para otimizar e investigar a relação entre as condições de operação, o rendimento de *FAMEs* e a viscosidade das misturas reacionais.

Estudou-se o efeito de três variáveis independentes: temperatura, razão molar álcool/óleo e quantidade de catalisador no rendimento de *FAMEs*. O intervalo experimental para cada variável (fator) testada neste trabalho é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8: Intervalo experimental das variáveis (fatores).

Fatores	Intervalo experimental
Temperatura (°C)	40-60
Razão molar metanol/óleo (m/m)	4:1-9:1
Quantidade de catalisador (% m/m)	0.5-2

Obteve-se como resultado inicial do método, 15 ensaios de monitorização com 3 pontos centrais, tal como se pode observar na Tabela 9.

Tabela 9: Indicações do método Box-Behnken.

Experimento Box-Behnken			
Fatores	3	Réplicas	1
Ensaio base	15	Total de ensaios	15
Blocos Base	1	Total de blocos	1
Pontos centrais		3	

A Tabela 10, mostra as combinações de valores obtidas para cada uma das variáveis na sequência experimental do método.

Tabela 10: Matriz de experiências para o *DOE* segundo a metodologia *BBD*.

Experiência	Temperatura	Razão molar	%cat
	°C	(m/m)	(m/m)
1	40	4.0	1.25
2	60	4.0	1.25
3	40	9.0	1.25
4	60	9.0	1.25
5	40	6.5	0.5
6	60	6.5	0.5
7	40	6.5	2.0
8	60	6.5	2.0
9	50	4.0	0.5
10	50	9.0	0.5
11	50	4.0	2.0
12	50	9.0	2.0
13	50	6.5	1.25
14	50	6.5	1.25
15	50	6.5	1.25

A partir dos dados da Tabela 10, foi possível calcular de forma rigorosa as quantidades de cada um dos reagentes a utilizar em cada experiência de monotorização. Estes valores encontram-se apresentados na Tabela B1 do Anexo B.

O ensaio 15 por ser uma réplica dos ensaios 13 e 14, não foi realizado experimentalmente.

4.3 Caracterização do biodiesel (NMR)

De modo a caracterizar e avaliar a qualidade do biodiesel segundo os padrões estabelecidos pela norma de qualidade, foram desenvolvidas diversas técnicas analíticas. De entre as mais comuns utilizadas salientam-se as técnicas de cromatografia líquida de alto desempenho (*HPLC*), a cromatografia em gasosa (*GC*), cromatografia de exclusão de tamanhos (*SEC*) e de permeação em gel (*GPC*), as técnicas de espectroscopia por ressonância magnética nuclear (*NMR*), espectroscopia de infravermelho, (*IR*), ressonância magnética nuclear de prótons de alta resolução (*NMR de ¹H*) e a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (*FTIR*). Segundo (Talavera-Prieto et al., 2020), as técnicas de cromatografia gasosa e líquida, continuam a ser as mais utilizadas na caracterização

dos *FAMES*, por apresentarem elevada sensibilidade e capacidade de identificar níveis baixos de contaminantes.

As técnicas baseadas em ressonância magnética nuclear (*NMR de ¹H*) destaca-se, contudo, pela rapidez, precisão, fiabilidade das medições e fácil adaptação para a monitorização em tempo real (Zabala et al., 2014). A ressonância magnética nuclear ocorre devido a interação dos núcleos de certos isótopos atômicos na presença de um campo magnético estático. O espectro de *RMN* tem um eixo de frequência e a análise é baseada na mudança desta frequência entre os núcleos quimicamente diferentes combinada com a diferença na intensidade integradas dos picos (Macomber, 1997). Esta técnica permite para além da caracterização dos compostos da mistura a nível molecular, a determinação da sua estrutura bem como o estudo da dinâmica molecular destes compostos. Quando comparada com *GC*, a análise por *RMN* é mais rápida, mais simples e requer menos quantidades de amostra para a análise. Neste estudo, utilizou-se a técnica de (*NMR ¹H*) para caracterizar o biodiesel obtido à semelhança dos estudos reportados por (Talavera-Prieto et al., 2020).

Neste trabalho, as soluções de *NMR* foram preparadas dissolvendo 15 mg de cada amostra reacional em 600 µl de clorofórmio deuterado (CDCl₃) usado como solvente. Para garantir que a reação não continuasse, os frascos contendo a amostra foram colocados num banho de gelo. Utilizou-se o tetrametilasilano como padrão para o Chemical shift. Os espectros de *RMN* foram obtidos num espectrómetro *Bruker Advance III 400* operando a uma frequência de 400 MHz, a 25°C. O espectro de *RMN* foi adquirido utilizando (4, 8 ou 16) pontos (número de *scans*), uma largura espectral de 8417.5, tempo de aquisição 9 segundos e atraso de relaxamento de 1segundo. Os dados finais foram processados e analisados com *MestRenova 9.1* (*Mestrelab*). Os desvios químicos são relatados em ppm, em relação ao clorofórmio (δ=7.26 ppm), usado como referência externa.

4.3.1 Cálculo do rendimento em *FAMES*

Para o cálculo do rendimento em *FAMES*, as amostras recolhidas ao longo das reações de transesterificação, foram caracterizadas por espectroscopia por ressonância magnética nuclear, tal como já referido. Na técnica de *NMR de ¹H*, a taxa de conversão é obtida pela equação (2):

$$C_{FAME} = \left(\frac{2A_1}{3A_2} \right) 100\% \quad (2)$$

onde (*A*₁) é a área do pico dos prótons metoxílicos dos ésteres dos ácidos gordos e *A*₂ o pico dos prótons metilénicos α-carbonilo dos ésteres e glicerídeos. O fator 2/3 é incluído de modo a ter em conta a diferença entre o número de núcleos ¹H que contribuem para cada sinal de *NMR* (Killner et al., 2015).

Capítulo 5: Resultados e discussão

5.1 Monitorização da reação de transesterificação

A Tabela 11 apresenta os valores medidos da viscosidade aparente do óleo no início de cada experiência. Estes valores constituem uma boa medida para a análise da diminuição da viscosidade aparente da mistura nos primeiros instantes da reação em cada uma das experiências.

Tabela 11: Valores da viscosidade aparente, η_{ap} , do óleo para cada experiência.

Experiência	T/°C	η_{ap}
1	40	6.08
2	60	5.24
3	40	7.79
4	60	5.44
5	40	8.69
6	60	5.52
7	40	8.47
8	60	5.83
9	50	7.18
10	50	6.48
11	50	7.02
12	50	6.49
13	50	6.67
14	50	6.73

É possível observar da Tabela 11, que em algumas experiências feitas a mesma temperatura, a viscosidade aparente do óleo tem valores de partida ligeiramente diferentes, facto que será devido ao facto da geometria de rotação do sensor do viscosímetro depender do volume de óleo no reator, o qual difere em cada experiência. É importante recordar que o sensor utilizado para medir a viscosidade está projetado para funcionar em condições bem específicas de volume e de geometria – é utilizado num recipiente apropriado (*small sample adapter* da *Brookfield*). No entanto, nas experiências em que as razões molares álcool/óleo eram semelhantes, os valores da viscosidade de partida mostraram-se semelhantes entre si.

A viscosidade aparente da mistura reacional foi medida em intervalos de 5 minutos até o final da reação ($t = 90$ min), variando-se os parâmetros de operação correspondentes em cada experiência de

acordo com os cálculos resultantes do desenho experimental. Os resultados obtidos estão ilustrados na Figura 20.

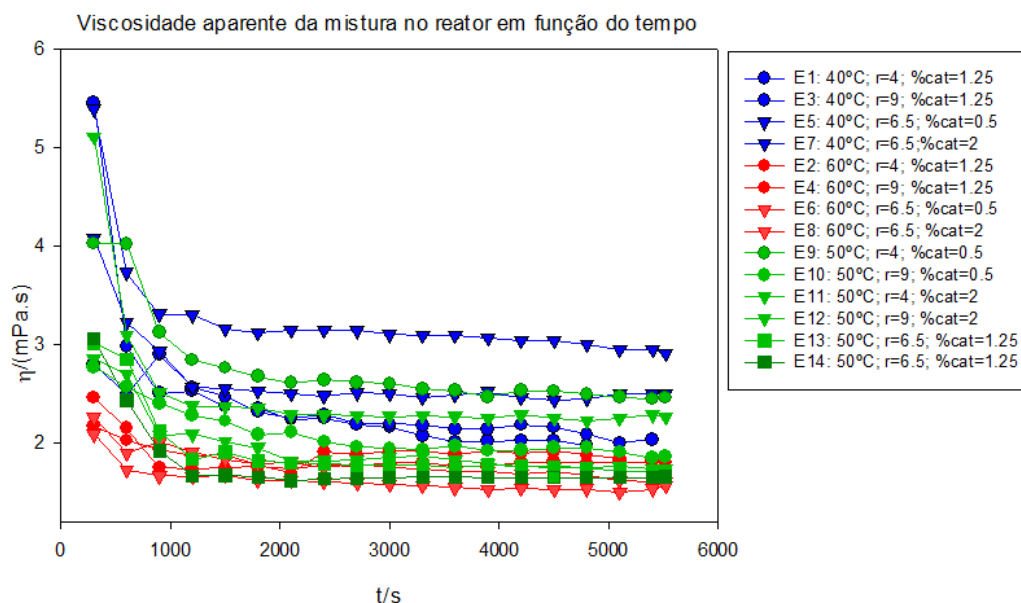


Figura 20: Viscosidade aparente da mistura reacional em função do tempo para as diferentes condições de operação.

Da observação da Figura 20, pode-se concluir-se que a variável que mais influenciou a reação de transesterificação, foi a temperatura. A 60 °C, verifica-se uma queda brusca dos valores da viscosidade no início de 5 para 2 (*mPa.s*) em aproximadamente 3 minutos de reação (~200 segundos) e uma estabilidade das curvas no final da reação, o que significa viscosidade constante e reação completa. Observa-se que a percentagem de catalisador e a razão molar tiveram uma influência menor nas curvas. Porém, é possível observar que a razão molar influenciou na quantidade de biodiesel formado, sendo que quanto maior a razão molar, mais biodiesel era formado, ao passo que a quantidade de catalisador teve influência na rapidez de estabilização das curvas, ou seja, quanto maior a quantidade de catalisador, mais rápido as curvas estabilizavam, indicando uma viscosidade constante.

Na Figura 21 verifica-se, tal como esperado, que a viscosidade da mistura no reator vai diminuindo em função do tempo, a medida que os reagentes são consumidos e convertidos em produtos. Esta variação da viscosidade é diferente em cada experiência pois os parâmetros de operação variam. Assim verifica-se que os perfis apresentados a vermelho, correspondentes aos ensaios realizados a temperaturas mais elevadas são praticamente horizontais pois apresentam valores de viscosidade relativamente baixos desde os primeiros instantes. Nota-se que a partir de aproximadamente 600s (~ 11 minutos) a viscosidade da mistura já não varia muito e mantém-se estável até ao final da reação. O mesmo se observa para os perfis a 50°C, que levaram mais tempo a estabilizar e não atingiram viscosidades tão baixas quanto os primeiros a 60 °C. No que diz respeito aos perfis obtidos a 40°C, há

uma diminuição mais gradual da viscosidade, algumas curvas nunca estabilizam, continuando a diminuir até aos 90 minutos da reação o que pode ser um indicativo de que a reação não é completa.

Todos estes resultados tomados no seu conjunto, indicam que a monitorização da transesterificação do óleo por medida da viscosidade pode ser uma rota promissora que permitirá obter informações muito relevantes sobre a cinética da reação.

Para traduzir o andamento da viscosidade aparente da mistura reacional em função do tempo, utilizou-se a equação (3):

$$\eta_{ap} = a + b \times e^{-(c+d \times t + e \times t^{1.2} + f \times t^{1.73})} + g \times t \quad (3)$$

onde a, b, c, d, e, f e g são os parâmetros obtidos por ajustamento aos valores experimentais de cada uma das experiências. Na Tabela 12 são referidos os parâmetros, bem como uma estimativa da viscosidade aparente no início da reação $\eta(t=0)$ para as experiências conduzidas as temperaturas de 50 e 60 e 40 °C, e ainda os valores do coeficiente de correlação (R^2) e do desvio padrão (σ) das correlações.

Tabela 12: Coeficientes da Equação (3) da viscosidade aparente.

Experiência	a	b	c	d	e	f	g	R^2	σ /mPa.s	$\eta(t=0)$ /mPa.s
T=60 °C										
E2	1.92	0.86	0.36	2.60×10^{-3}	0	0	-6.01×10^{-6}	0.873	0.03	2.52
E4	1.73	0.50	0.28	-4.41×10^{-3}	-2.82×10^{-3}	1.95×10^{-4}	1.49×10^{-5}	0.992	0.02	2.10
E6	1.88	0.64	0.65	-6.87×10^{-3}	2.19×10^{-3}	0	-4.82×10^{-5}	0.978	0.02	2.21
E8	1.69	4.35	1.28	3.89×10^{-2}	-6.84×10^{-3}	0	-3.94×10^{-5}	0.995	0.01	2.89
T=50°C										
E9	2.72	1.37	-0.08	-1.65×10^{-3}	9.42×10^{-4}	0	-5.07×10^{-5}	0.995	0.03	4.20
E10	1.97	1.09	0.14	1.62×10^{-3}	-1.18×10^{-4}	0	-1.61×10^{-5}	0.979	0.04	2.91
E11	2.43	7.70	2.22	5.54×10^{-2}	-1.29×10^{-2}	3.41×10^{-5}	-5.90×10^{-5}	0.960	0.13	3.27
E12	2.04	0.38	0.86	-6.71×10^{-2}	2.19×10^{-2}	-1.04×10^{-4}	-6.59×10^{-5}	0.968	0.06	2.20
E13	1.87	0.67	0.58	-3.19×10^{-2}	8.99×10^{-3}	0	-2.99×10^{-5}	0.995	0.03	2.25
E14	1.64	1.28	-0.02	-9.50×10^{-3}	3.31×10^{-3}	0	2.05×10^{-6}	0.999	0.01	2.94
T=40°C										
E1	2.47	1.83	-0.43	9.05×10^{-3}	-1.24×10^{-3}	0	-1.07×10^{-4}	0.983	0.03	5.28
E3	2.42	1.71	-0.36	1.07×10^{-2}	-1.60×10^{-3}	0	-7.05×10^{-5}	0.956	0.04	4.87
E5	3.28	3.81	1.16	2.07×10^{-2}	-3.38×10^{-3}	0	-6.39×10^{-5}	0.996	0.03	4.47
E7	2.47	1.97	-0.47	8.74×10^{-3}	-1.44×10^{-3}	0	-6.64×10^{-6}	0.986	0.05	5.62

Da Tabela 12 pode concluir-se que a equação (3), traduz com rigor aceitável os valores experimentais, apresentando elevados valores de R^2 e baixos valores de desvio padrão (σ). A informação detalhada sobre os ajustes da Equação (1) aos valores experimentais da viscosidade aparente pode ser consultados no Anexo C.

Para o conhecimento do valor da viscosidade real das experiências realizadas foi necessário estabelecer uma curva de calibração para cada uma das temperaturas estudadas, que correlaciona as viscosidades real e aparente. Depois de calculadas as viscosidades reais, foram estabelecidos os perfis de viscosidade em função do tempo. Estes valores, bem como os perfis obtidos, podem ser consultados no Anexo D. É aqui oportuno de referir que a análise efetuada em termos da viscosidade aparente não sofreria mudanças qualitativas relativamente à discussão em termos de viscosidades reais porque os valores de ambas as viscosidades diferem apenas de um fator de traslação traduzido pela relação linear entre elas.

5.2 Efeito das variáveis independentes na reação de transesterificação

De modo a estudar o efeito das variáveis independentes na reação de transesterificação, foram comparados os perfis obtidos da viscosidade aparente da mistura reacional em função do tempo para cada variável. Os intervalos de valores utilizados para estas variáveis são os apresentados na Tabela 8 referida na seção (4.2) dos métodos.

• Efeito da temperatura

A viscosidade do biodiesel é fortemente influenciada pela temperatura. De modo a estudar o efeito desta variável consideraram-se os valores de 40, 50 e 60°C. Os resultados obtidos encontram-se nas Figura 21 à 24.

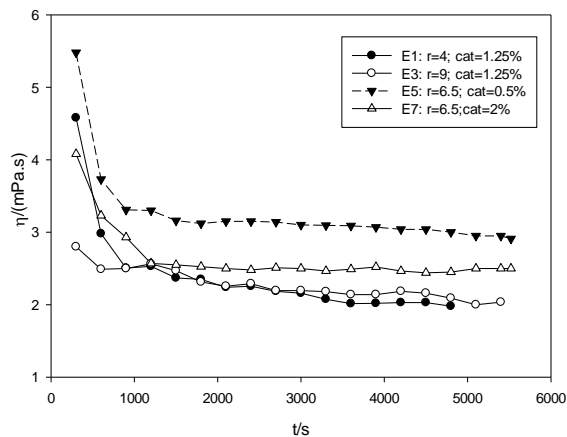


Figura 21: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (40°C).

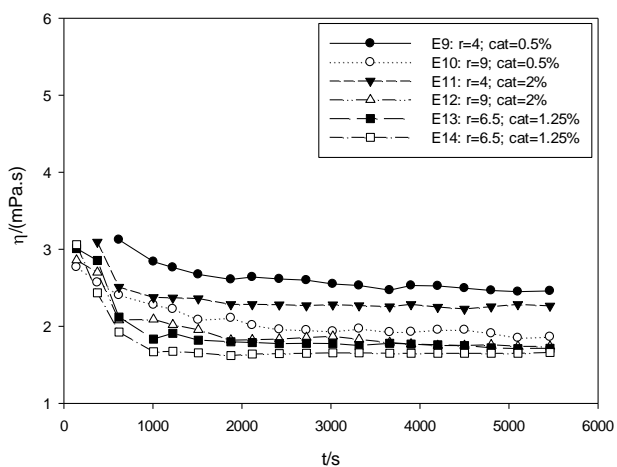


Figura 22: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (50°C).

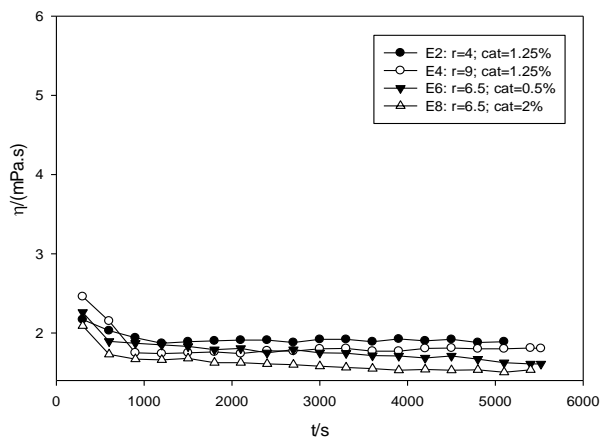


Figura 23: Viscosidade do biodiesel em função do tempo para os perfis conduzidos a 60°C.

A Figura 22 relativa a 40 °C mostra, de acordo com o que ficou já mencionado anteriormente, que os perfis de viscosidade apresentaram uma diminuição gradual da viscosidade, as curvas demoraram muito tempo a estabilizar, isto é a viscosidade da mistura continuava a diminuir até aos 90 minutos de reação. Este facto é indicativo de que a reação ainda estava a decorrer. Pode-se a partir daqui concluir a temperatura de 40°C não é indicada para este tipo de reações. Observa-se ainda que a esta temperatura, as variáveis, razão molar e quantidade de catalisador afetaram pouco significativamente o andamento da reação. É, no entanto, possível observar que para uma quantidade de catalisador significativa (1.25%), as curvas de mínimo e máximo de razão molar álcool/óleo não estabilizam visivelmente, ou seja, o valor da viscosidade continua a diminuir.

Na Figura 23 é possível observar a 50 °C, uma diminuição gradual da viscosidade ao longo do tempo. Ao contrário do que se verificava nas curvas obtidas a 40°C, aqui há uma estabilização mais rápida das curvas, a mesma ocorrendo para valores mais baixos da viscosidade. Os perfis quase lineares no final da reação são indicativos de reações completas. Verifica-se também nestes perfis que quanto maior a razão molar e a percentagem de catalisador, mais baixos são os valores da viscosidade. No entanto um fato interessante é que o perfil com razão molar álcool/óleo de 6.5:1 e percentagem de catalisador de 1.25, tem valores mais baixos de viscosidade quando comparado com o perfil que combina a variável razão molar 9:1 e percentagem de catalisador 2. Este fato que está de acordo com o estudo feito por (Rashid et al., 2009) no qual reporta que tanto os aumentos da razão molar quanto da quantidade de catalisador têm efeito significativos no bom andamento da reação apenas até a um valor limite, sendo que acima deste valor não há uma influência significativa na reação, sendo considerado desperdício de reagentes.

Tal como se observa na Figura 24, os perfis obtidos a 60°C estão quase sobrepostos, comparativamente com o verificado às temperaturas mais baixas. A variação de viscosidade para tempos superiores a 15 minutos variam num intervalo de aproximadamente 0.4 mPa.s enquanto para 40°C e 50 °C esse intervalo é de cerca de 1 mPa.s e 1.2 mPa.s respetivamente. Este fato vem confirmar que a temperatura é fator mais influente neste tipo de reações. A queda abrupta da viscosidade nos primeiros instantes da reação é outro ponto importante a realçar. Aos 90 minutos de reação, as curvas estavam totalmente estabilizadas, o que indica visivelmente um consumo mais significativo de reagentes e, portanto, uma reação praticamente completa. Os valores mais baixos da viscosidade foram atingidos a temperatura de 60°C.

• Efeito da razão molar álcool/óleo

A razão molar álcool/óleo teve uma menor influencia nos perfis de viscosidade em função do tempo quando comparado com a temperatura. Por outro lado, a razão molar teve maior influência na quantidade de biodiesel formado, sendo que quando maior a razão molar usada, maior quantidade de biodiesel era produzido e maior a quantidade de glicerol formado.

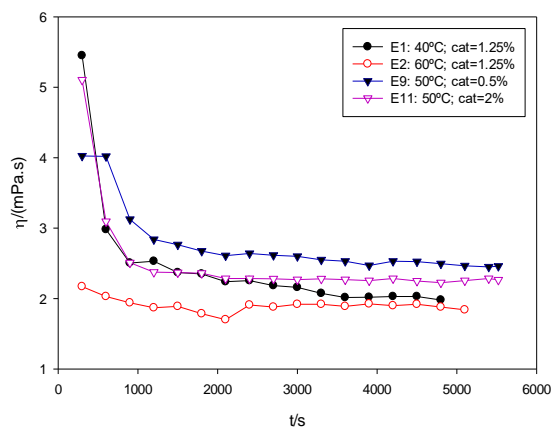


Figura 24: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (r=4:1).

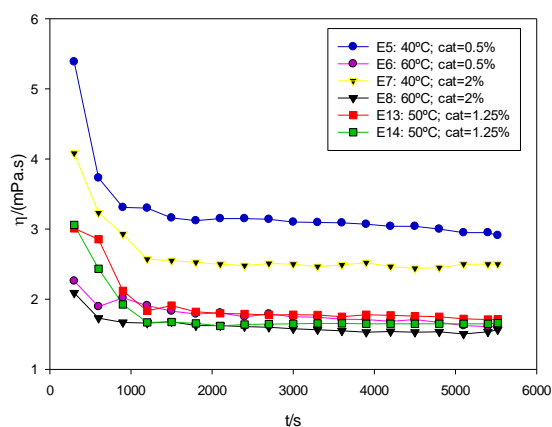


Figura 25: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (r=6.5:1).

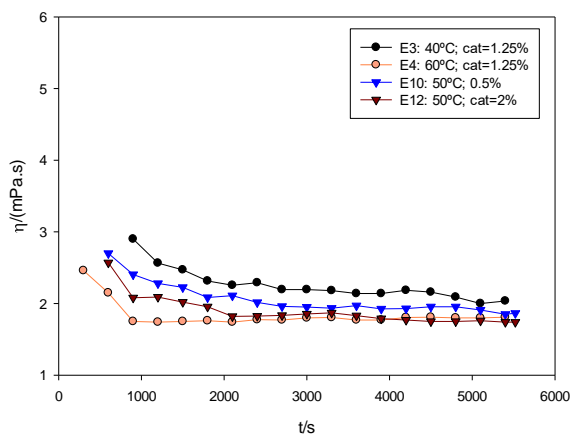


Figura 26: Viscosidade do biodiesel em função do tempo (r=9:1).

Observando as Figuras 25 a 27, pode concluir-se que o aumento da razão molar de 4:1 para 9:1 conduz a valores mais baixos de viscosidade ao longo do tempo para os perfis realizados nas mesmas condições de temperatura e percentagem de catalisador. É possível ainda observar que os perfis relativos a razões molares igual a 4:1, não estabilizam totalmente ao fim dos 90 minutos da reação, ao contrário do que se verifica nos perfis a 6.5:1 e 9:1. Este facto está de acordo com o descrito nos estudos realizados por (Highina et al., 2011; Rashid et al., 2009) que afirmam que razões molares baixas (inferiores a 6:1) conduzem a reações incompletas.

Para os diferentes valores de temperatura e quantidade de catalisador, a razão molar 9:1 originou perfis que apresentaram uma estabilização mais rápida ao longo do tempo, quando comparado com os restantes, o que é indicativo de reações completas num intervalo de tempo mais reduzido.

• Efeito da percentagem de catalisador

O catalisador tem a função de aumentar a velocidade da reação. Portanto era expectável que quanto maior fosse a quantidade de catalisador usada, mais rápida fosse a reação. As figuras abaixo indicam os perfis obtidos para cada um dos valores de catalisador usado.

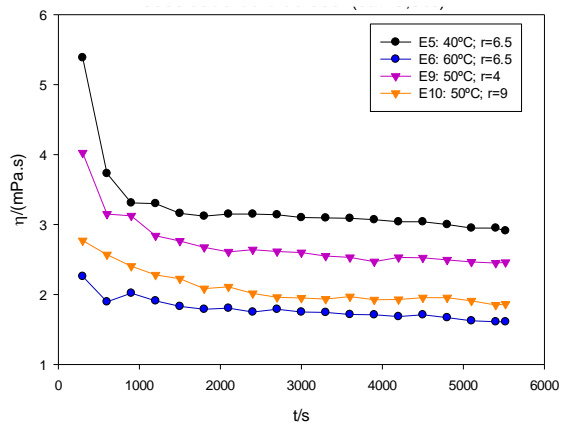


Figura 27:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=0.5%).

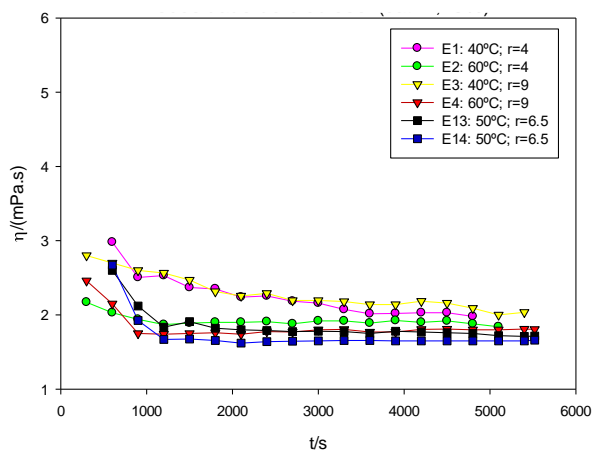


Figura 28:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=1.25%).

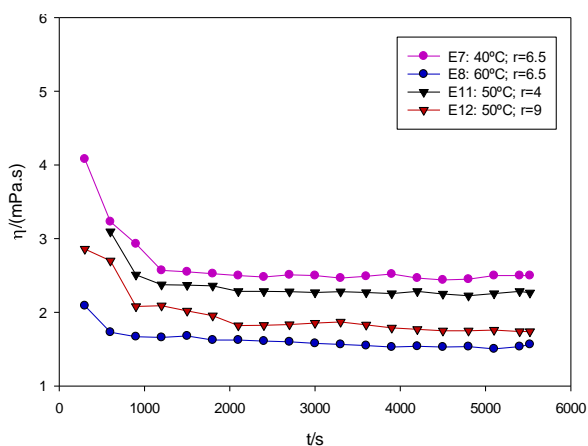


Figura 29:Viscosidade do biodiesel em função do tempo (cat=2%).

Na Figura 27 onde se apresentam as curvas de monitorização da reação para a quantidade de catalisador de 0.5%, verifica-se que os perfis de viscosidade ao longo do tempo não estabilizam totalmente mesmo às temperaturas de 50 °C e 60 °C, observando-se a diminuição dos valores de viscosidade até aos 90 minutos, indicando que a reação ainda estava provavelmente a ocorrer. É esperado para este caso que a reação seja mais lenta pois a percentagem de catalisador usada é a mais baixa. Nas Figuras 28 e 30, é possível observar que o aumento da percentagem de catalisador de 0.5% para 2%, respetivamente, não aumenta significativamente a velocidade da reação. O tempo de estabilização das curvas, isto é estabilização do valor da viscosidade, é quase o mesmo, nas duas figuras referidas, o que indica que aumentando a quantidade de catalisador acima de um certo valor ideal, neste caso 1.25% não influencia significativamente a velocidade da reação, este facto confirma mais uma vez que o foi encontrado na literatura no estudo feito por Rashid et al. (2009).

Os perfis de viscosidade em função do tempo apresentados na Figura 29, conduzidos com 1.25% de catalisador, confirmam que o aumento da quantidade de catalisador usada em cada experiência aumenta a velocidade da reação. Este fator quando combinado com elevadas temperaturas (50 e 60 °C) e elevados valores de razão molar (6.5:1 e 9:1), garantem a estabilização completa das curvas indicando que a reação está completa.

As variáveis independentes estudadas (temperatura, razão molar álcool/óleo e quantidade de catalisador) influenciaram não só a viscosidade da mistura reacional ao longo do tempo, mas também o aspeto das fases de produto e subproduto obtidas no final da reação (biodiesel e glicerol). A temperatura influenciou visivelmente o aspeto tanto do biodiesel quanto do glicerol formado. Verificou-se que, quanto maior a temperatura usada mais rápida e mais fácil era a etapa de separação de fases, ocorrendo uma separação quase instantânea no reator, quando se desligava a agitação magnética (Figura 30 (c)). Para além disso as fases de biodiesel e glicerol obtidas a esta temperatura em límpidas tal como se pode observar na Figura 30 (d). Ao contrário quando se usou a temperatura mais baixa, 40°C o produto final obtido era ligeiramente turvo, o que pode ser devido ao facto de conter ainda reagentes por converter Figura 30(b).

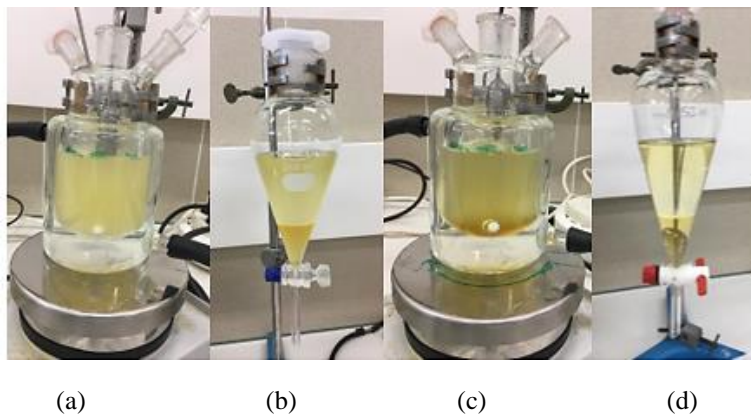


Figura 30:Efeito da temperatura no aspeto das fases: (a) e (b)-40°C; (c) e (d)-60°C.

Quanto à razão molar álcool/óleo, tal como já foi mencionado, esta teve uma maior influência na quantidade de biodiesel produzido. Quanto maior a razão molar mais biodiesel era produzido, menos glicerol era formado e vice-versa. Este efeito é ilustrado na Figura 31.

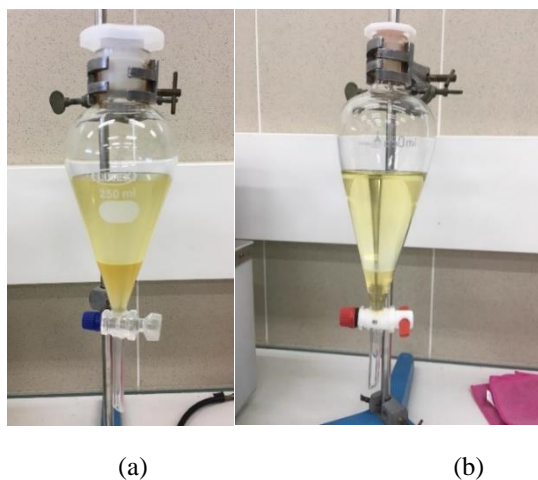


Figura 31: Efeito da razão molar álcool/óleo no aspeto das fases: (a)- 4:1 e (b)- 9:1.

No que diz respeito a quantidade de catalisador usada, esta teve grande influência na quantidade e qualidade do glicerol que se formava. Quanto maior a quantidade de catalisador usado, mais turvo e espesso era o glicerol formado, tal como se observa na Figura 32(a), ao passo que quando se usava uma quantidade de catalisador menor, as fases obtidas tanto de biodiesel como de glicerol eram mais límpidas, Figura 33(b).

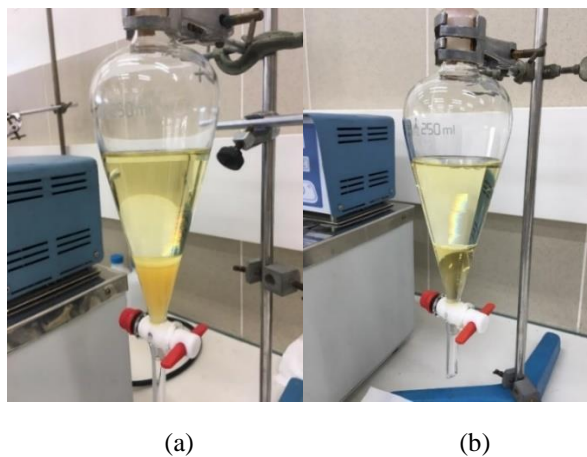


Figura 32: Efeito da quantidade de catalisador no aspeto das fases: (a) 2% e (b) 0.5%.

5.3 Caracterização do biodiesel por NMR

Na Figura 34, estão representados os espectros de NMR de ^1H do óleo de algodão e biodiesel e na Tabela 13 apresentam-se os desvios químicos para os grupos ativos destas substâncias.

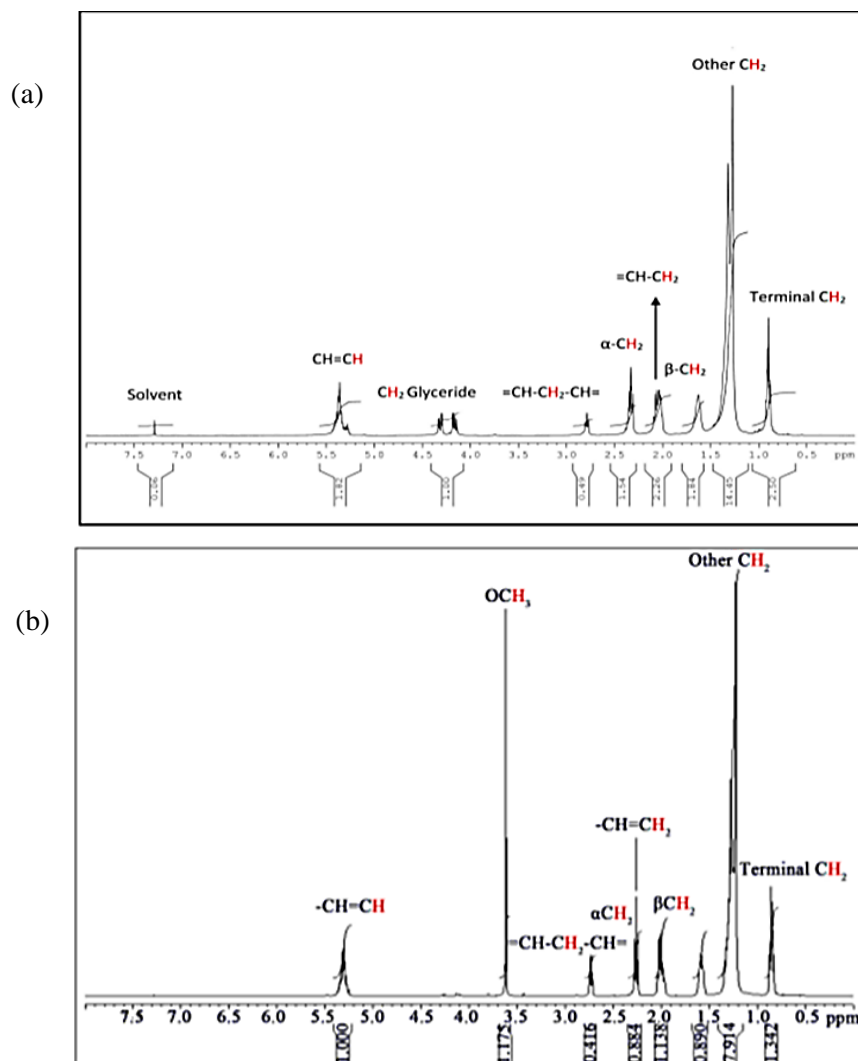


Figura 33: Espectros de ^1H NMR do CSO(a) e do Biodiesel(b) (Moawia et al., 2019).

Tabela 13: Picos característicos dos espectros ^1H NMR do CSO e do Biodiesel, (Moawia et al., 2019) Adaptado.

Protões	Grupo funcional	Desvio químico, δ (ppm)	
		Óleo	Biodiesel
A: $\text{CH}_3\text{-C}$	Grupo metilo terminal	0.80 - 1.01	0.8 - 1.0
B: $\text{-(CH}_2\text{)}_n\text{-}$	Grupos CH_2 no esqueleto	1.20 - 1.41	1.22 - 1.42
C: $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-COOH}$	Protão metileno na posição β	1.53 - 1.70	1.55 - 1.69
D: $\text{=CH-CH}_2\text{-}$	Grupo α -metileno de uma ligação dupla	1.94 - 2.11	1.93 - 2.10
E: CH_2COOR	Grupo α -metileno do grupo éster	2.31	2.31
F: $\text{=CH-CH}_2\text{-CH=}$	Grupo α -metileno de duas ligações duplas	2.76	2.77
H: -COOCH_3	Grupo metilo (protões metoxilicos) do éster	-	3.67
I: $\text{-CH}_2\text{OCOR}$	Grupo metileno (C1 e C3) do triglicerídeo	4.09 - 4.34	-
J: -CHOCOR	Protão metínico em C2 do triglicerídeo	5.25	-
K: -CH=CH-	Protões olefínicos	5.28 - 5.43	5.27 - 5.41

Como se pode observar na Figura 34 e Tabela 13, com a exceção dos protões do grupo metilo (protões metoxilicos) do éster, do grupo metileno (C1 e C3) e protão metínico em C2 dos glicerídeos todos os outros grupos quer dos *FAMEs* quer dos triglicerídeos exibem sobreposição de picos. Além do mais, no glicerol produzido durante a reação, os protões originam sinais em 3.5 ppm, devido aos protões carbinólicos do glicerol (CH / CH_2), que se sobrepõe ao pico dos protões metoxilicos, dificultando muitas vezes a integração direta do sinal dos protões. Podemos identificar todos estes desvios (picos e bandas) no espectro deste estudo relativos aos tempos 30 min e 90 min que estão indicados na Figura 34 e Figura 35 respetivamente. Sendo, A (grupo metilo terminal); B (grupos CH_2); C (protão metileno na posição β); D (Grupo α -metileno de uma ligação dupla); E (Grupo α -metileno do grupo éster); F (Grupo α -metileno de duas ligações duplas); G (glicerol); H (Grupo metilo/protões metoxilicos do éster); I (Grupo metileno do glicerídeo); J (Protão metínico em C2 do glicerídeo) e o sinal K corresponde ao solvente clorofórmio deutrado.

Estes espectros são muito semelhantes aos obtidos por (Talavera-Prieto et al., 2020) nos estudos de monitorização da reação de transesterificação do óleo de algodão por técnicas de densidade.

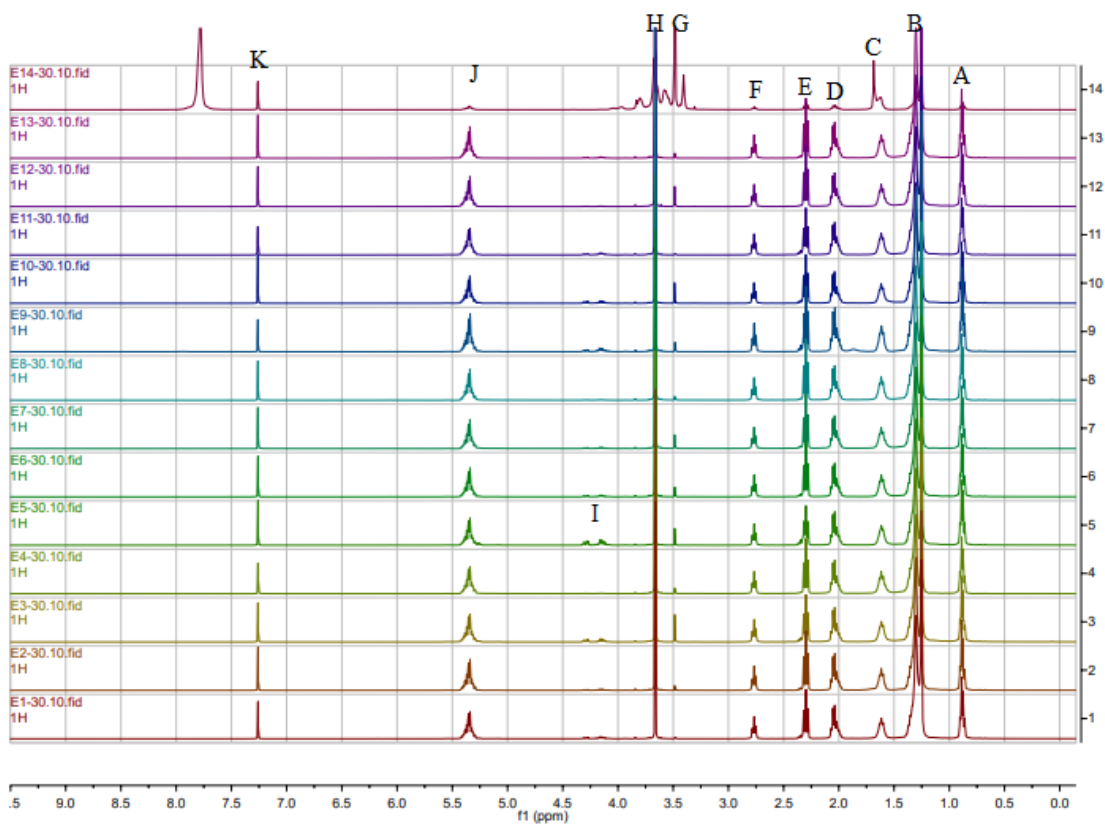


Figura 34: Espectro NMR obtido para as amostras recolhidas aos 30 minutos de reação.

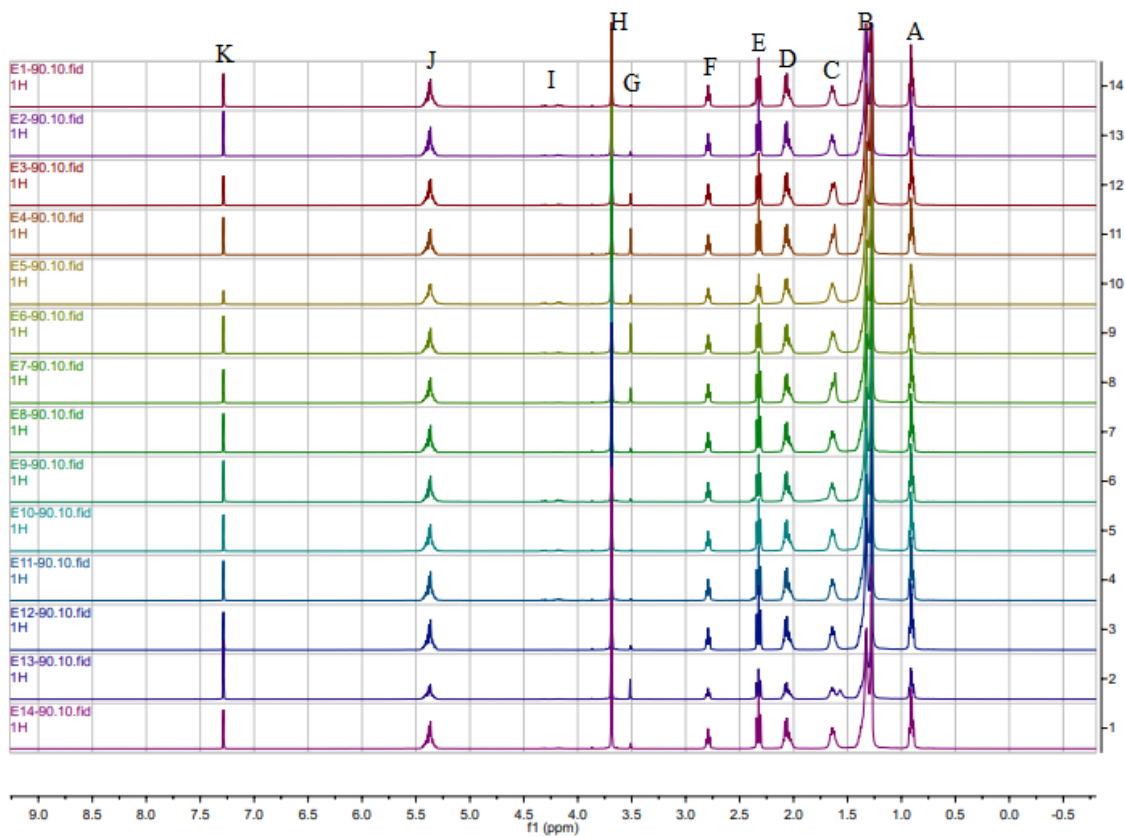


Figura 35: Espectro NMR obtido para as amostras recolhidas aos 90 minutos de reação.

No que diz respeito aos desvios químicos do grupo metileno (C1 e C3) dos glicerídeos do óleo verificam-se em algumas experiências diferenças para os instantes (t=30 minutos) e (t= 90 minutos) como se pode observar na Figura 36. A 40 °C e a 50 °C as maiores variações de sinal com os tempos verifica-se nas experiências em que existe uma substancial variação de %C_30min para %C_90min (E3, E5, E7 e E10). Já a 60 °C os sinais são geralmente fracos aos 30 minutos e 60 minutos o que corresponde a conversões de óleo em *FAMES* próximas dos 90 % ou até superiores para tempos inferiores a 30 min. Para 60 °C a influência da razão de óleo faz-se sentir como se pode inferir pelos espectros E2 e E4 correspondentes a 30 min e 90 min. A diferença entre as experiências E2 e E4 está no aumento da razão molar(r) de 4:1 para 9:1 para uma quantidade de catalisador de 1.25%. Este aumento da razão molar, leva ao aumento da conversão de 89 % para 98% traduzindo-se este aumento numa anulação quase completa do triglicerídeo na mistura reacional. Pode verificar-se que a 60 °C, para r=6.5:1 a diminuição de catalisador de 2.0 % (E8) para 0.5 % (E6) se traduz numa presença ainda substancial de triglicerídeo aos 30 min e 90 min. No caso E8 a conversão é bastante elevada (93% aos 30 min). Isto sugere que 0.5 % de catalisador possa não ser suficiente para atingir conversões superiores a 90 %. Conclusões semelhantes se podem retirar a 50 °C sobre a influência da quantidade de catalisador.

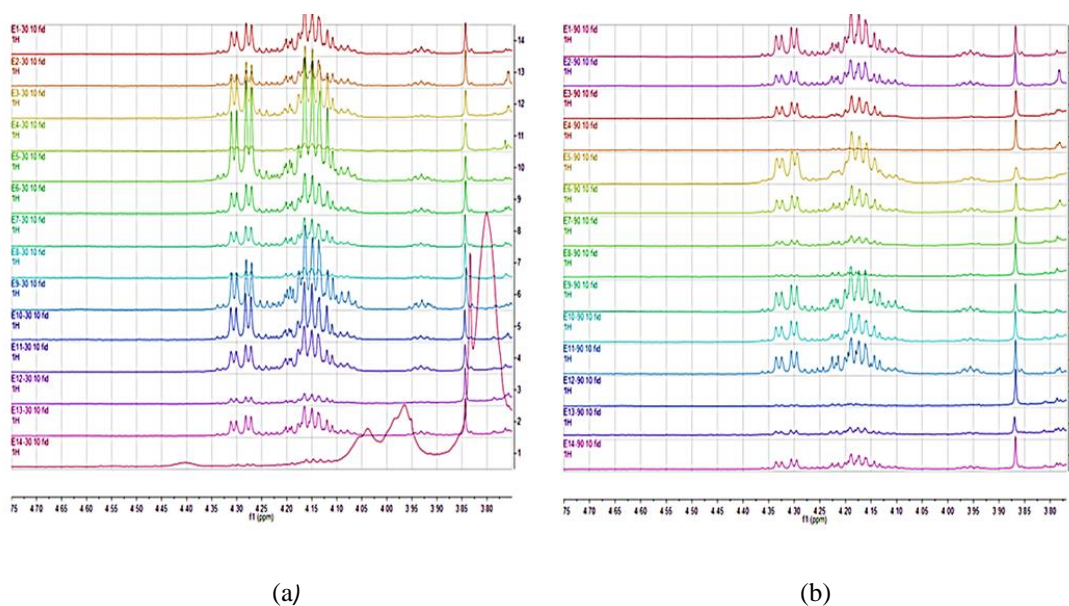


Figura 36: Espectro NMR realçando as regiões (4.09-4.34 ppm) correspondente ao grupo metileno (C1 e C3) dos triglicerídeos, (a)-30 minutos e (b)-90minutos.

O cálculo da conversão do óleo (triglicerídeos) em *FAMES* foi feito com base na equação (2). Na Figura 37 mostram-se para as diversas experiências, as bandas nas regiões 3.61 ppm a 3.77 ppm (Grupo H: metilo / prótons metoxílicos do éster) e 2.24 a 2.44 ppm (grupo E: α -metileno do grupo éster) que serviram para o cálculo da conversão.

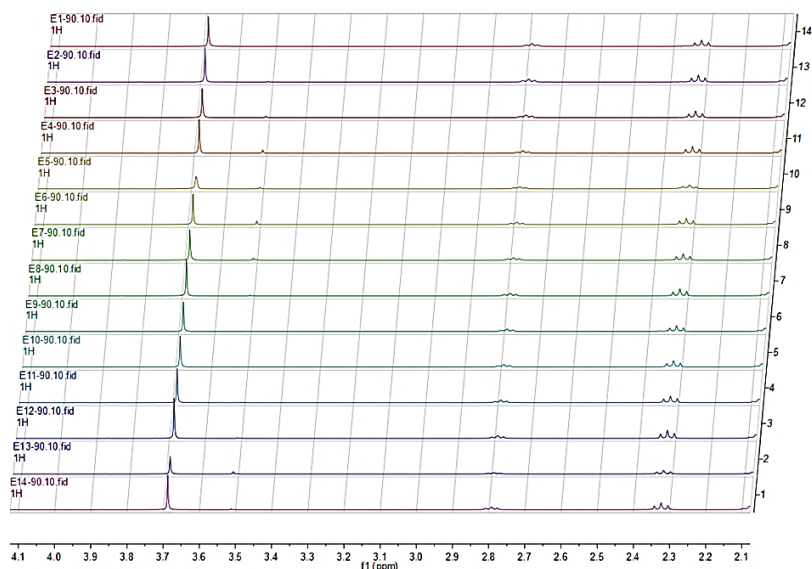


Figura 37: Espectro de ^1H NMR nas regiões 3.61 a 3.77ppm (Grupo H: metilo /protões metoxílicos do éster) e 2.24 a 2.44ppm (grupo E: α -metileno do grupo éster).

Um problema que certamente se poderá colocar é o relativo à posição no espectro ^1H RMN dos picos do glicerol produzido durante a reação. Como se referiu anteriormente o glicerol origina um pico alargado a 3.5 ppm, devido aos protões carbinólicos do glicerol (CH / CH_2), que se vai sobrepor ao pico dos protões metoxílicos, dificultando muitas vezes a integração direta do sinal dos protões. No entanto por observação da Figura 38 parece não existir tal sobreposição porque os picos ocorrendo na região 3.61 ppm a 3.77 ppm aparecem bem definidos e muito altos. Observam-se picos a 3.50 a 3.52 ppm correspondentes ao CH_3 do metanol e provavelmente do glicerol. Para o glicerol bruto, obtido do biodiesel foram reportados no estudo feito por (Silva, 2019) sinais / picos pouco acentuados na região 3.54 ppm a 3.73 ppm e um pico mais acentuado a 4.55 ppm. Os espectros de ^1H NMR relativos ao glicerol bruto e glicerina comercial podem ser observados no Anexo E.

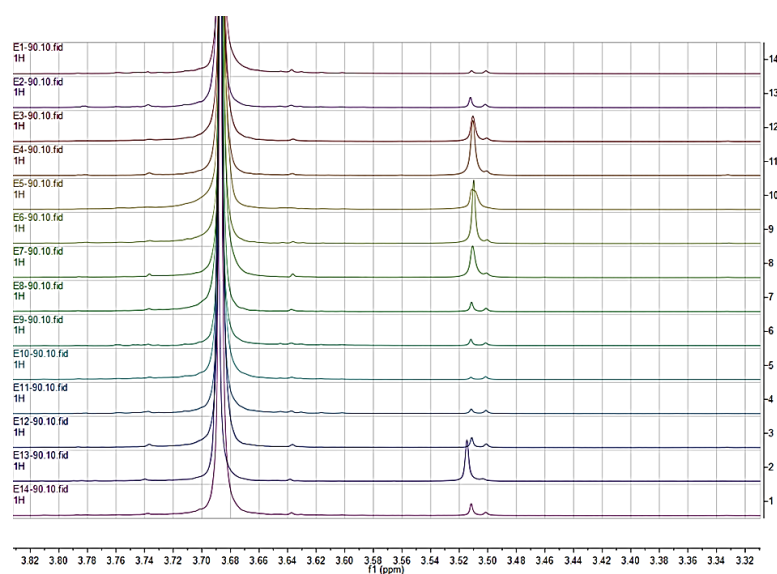


Figura 38: Espectro de ^1H NMR na região 3.61 a 3.77ppm e 3.50 a 3.52ppm.

As áreas relativas aos picos na região 3.61 a 3.77 ppm (Grupo H: metilo / prótons metoxílicos do éster) e 2.24 a 2.44 ppm (grupo E: α -metileno do grupo éster) designadas A1 e A2 respetivamente, utilizadas para o cálculo da conversão em *FAMEs* de cada uma das experiências estão apresentados no Anexo F.

De modo a relacionar e comparar os valores da viscosidade aparente da mistura reacional ao longo do tempo com os valores da conversão em *FAMEs* obtida em cada uma das experiências, foram construídos os perfis destas curvas para as três temperaturas estudadas 40, 50 e 60°C sendo os resultados obtidos observados na Figura 39 a 42, respetivamente.

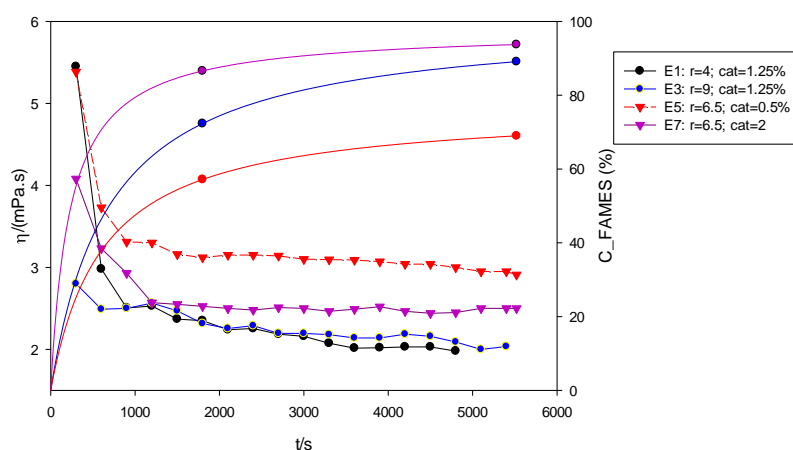


Figura 39: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de *FAMEs* em função do tempo a 40°C.

Observa-se da Figura 39, que para a temperatura de 40 °C comparando os perfis azul e roxo, a percentagem de conversão em *FAMEs* é mais influenciada pela quantidade de catalisador do que pela razão molar. Verifica-se que as experiências 7 (perfil roxo) e 5 (perfil vermelho) apesar de terem a mesma razão molar têm perfis muito diferentes de conversão de *FAMEs* ao longo do tempo este facto deve-se a quantidade de catalisador usada em cada uma destas experiências.

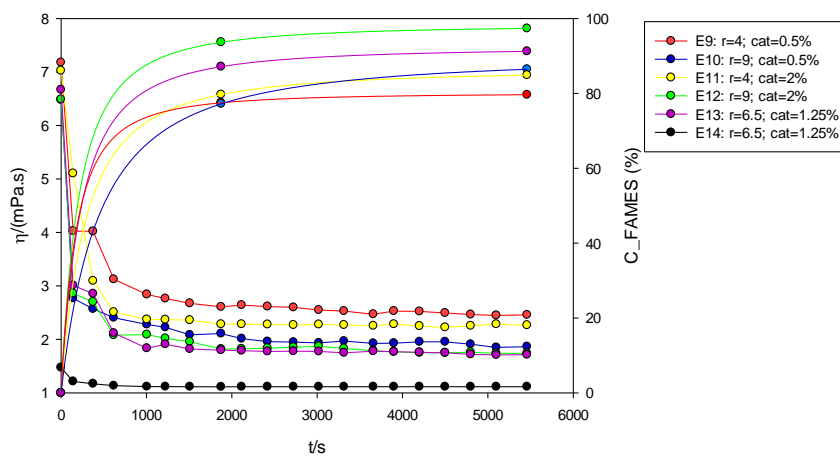


Figura 40: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de *FAMEs* em função do tempo a 50°C.

É possível verificar na Figura 41, que a experiência E12 (perfil verde), que combina as maiores quantidades de catalisador e razão molar atinge uma conversão de *FAMEs* de 97.37%. O contrário se verifica para a experiência E9(perfil vermelho), que tem a menor conversão 79.65% a essa temperatura por combinar as menores quantidades de catalisador e razão molar.

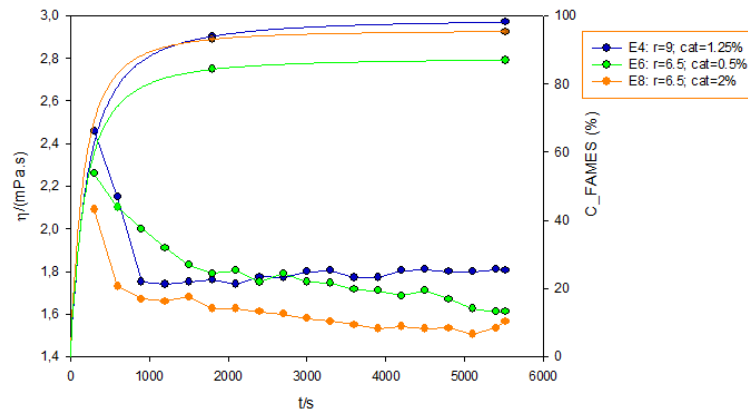


Figura 41: Viscosidade aparente do biodiesel e conversão de *FAMEs* em função do tempo a 60°C.

Os maiores valores de conversão foram obtidos a 60°C tal como esperado. Comparando as experiências E4 (perfil azul) e E8 (perfil laranja) pode observar-se que a razão molar tem maior influência na percentagem de conversão de *FAMEs* do que a quantidade de catalisador, ao contrário do que acontecia à temperatura de 40°C.

Através do cálculo da derivada Equação (3) foram obtidos os perfis apresentados nas Figuras 43 e 44 respetivamente, que podem ser relacionados e comparados aos perfis da conversão de *FAMEs* obtidos para as mesmas condições. As linhas a cheio representam os ajustamentos com a Equação (3) e a tracejado a sua derivada (Equação 4).

$$\frac{d\eta_{ap}}{dt} = b * e^{[-(c+d*t+e*t^{1.2}+f*t^{1.73})]} * (-d + 1.2 * e * t^{0.2} + 1.73 * f * t^{0.73}) + g \quad (4)$$

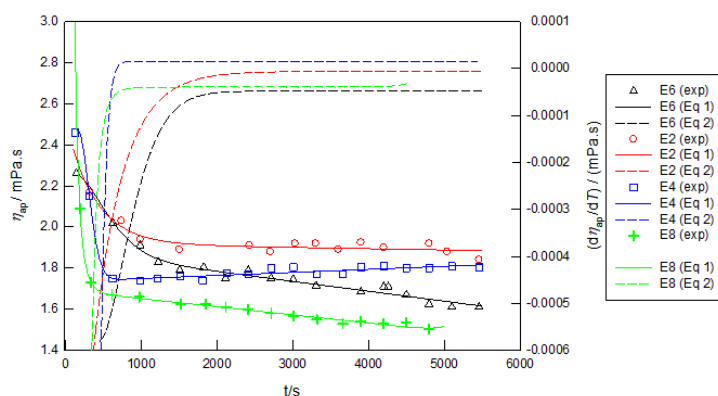


Figura 42: Viscosidade aparente do biodiesel, η_{ap}, em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 60°C.

Verifica-se da Figura 42, que para as experiências E4 e E8 correspondentes às maiores conversões do óleo em *FAMEs* (95% ou mais aos 90 minutos), os perfis das curvas ($t, d\eta_{ap}/dt$) são muito semelhantes entre si. Os declives das curvas (t, η_{ap}) são muito acentuados ($-1.0 \times 10^{-4} \text{ mPa.s.K}^{-1}$) a aproximadamente 600 segundos tornando-se depois muito reduzidos até ao final das experiências. Esta ocorrência corresponde a uma queda acentuada da viscosidade nos primeiros 10 min para E4 e E8 significando que a reação estará praticamente completa neste intervalo de tempo. Aos 30 min de reação as conversões são parecidas (94% e 93%). Convém realçar que E4 e E8 correspondem a razões molares álcool/óleo de 9 e 6.5 respetivamente, e percentagem de catalisador de 1.25% e 2%, respetivamente. As experiências E2 e E6 mostram curvas ($t, d\eta_{ap}/dt$) semelhantes entre si: os declives das curvas (t, η_{ap}) são claramente menos acentuados, o mesmo declive verifica-se muito mais tarde comparativamente com E4 e E8. Verificam-se valores de declive da ordem de ($-1.0 \times 10^{-4} \text{ mPa.s.K}^{-1}$) só a aproximadamente 1000 ou 1300 segundos. Aos 30 minutos de reação as conversões não atingem 90% e em particular na E6 mesmo aos 90 minutos a conversão é de 87%. Esta experiência foi conduzida com uma quantidade reduzida de catalisador, 0.5 %. No caso da E2 embora se utilizasse 1.25 % de catalisador a razão metanol/óleo de 4 deverá ter sido insuficiente para uma boa conversão. Pode desta forma concluir-se que os perfis de viscosidade e mais até os relativos a ($t, d\eta_{ap}/dt$) podem ser úteis para monitorizar a reação de transesterificação em termos de conversão do óleo em biodiesel.

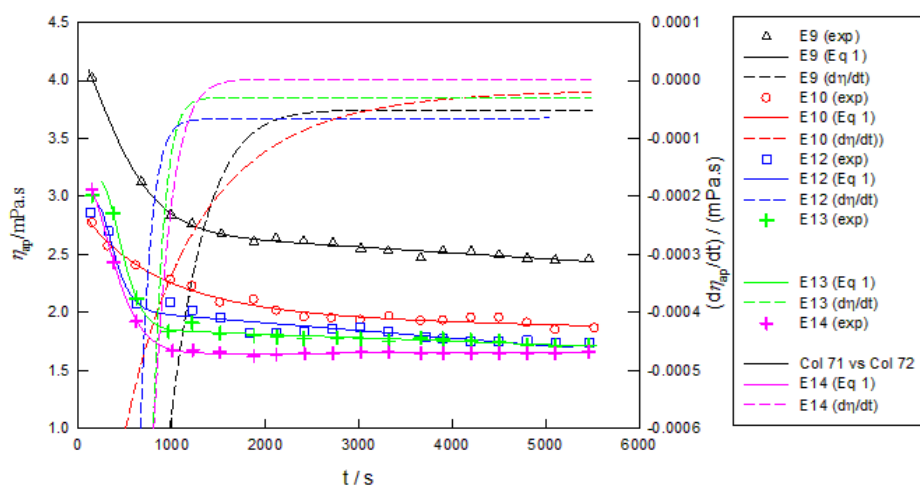


Figura 43: Viscosidade aparente do biodiesel, η_{ap} , em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 50°C.

Verifica-se das Figuras 43 e 44, que apesar do abaixamento de temperatura de 60 °C para 50 °C, a viscosidade da mistura reacional para as várias experiências não sofre alterações muito importantes na região acima dos 30 minutos (1800 s). Regista-se uma subida sensível na região relativa ao início da reação ($t < 300$ s). A exceção é a E9 onde os valores são significativamente inferiores aos da experiência E2 conduzida a 60 °C também para uma razão álcool/ óleo baixa ($r=4$). Tal como a 60 °C, os perfis das curvas ($t, d\eta_{ap}/dt$) correspondentes às maiores conversões do óleo em *FAMEs* (91% ou mais aos 90

minutos) e relativos a E12, E13 e E14 são muito semelhantes entre si. Aqui, os declives das curvas (t, η_{ap}) são muito acentuados ($-1.0 \times 10^{-4} \text{ mPa.s.K}^{-1}$) entre os 900 s e 1000 s tornando-se depois muito reduzidos até ao final das experiências. Quer dizer, comparando com as reações de maior produtividade de *FAMEs* a 60 °C existe à temperatura de 50 °C um deslocamento de declives máximos para a direita no eixo do tempo de aproximadamente 400 s a 500 s. Apesar da queda acentuada da viscosidade nos primeiros 15 min para E12, E13 e E14, a reação prossegue ainda, notando-se alterações sensíveis de produção de *FAMEs* entre os 30 min e 90 min. A diminuição de temperatura para 50 °C teve, além do deslocamento dos declives anteriormente referido, uma segunda consequência que foi de uma diminuição na conversão do óleo em *FAMEs* aos 30 min de reação (geralmente abaixo dos 90%). As experiências E9 e E10 nas quais se utilizou a mais baixa quantidade de catalisador (0.5%) mostram curvas ($t, d\eta_{ap}/dt$) com declives muito menores que para outras experiências conduzidas à mesma temperatura. Os declives de $-1.0 \times 10^{-4} \text{ (mPa.s.K}^{-1})$ ocorrem a cerca de 1700 segundos (E9) e 2200 segundos (E10).

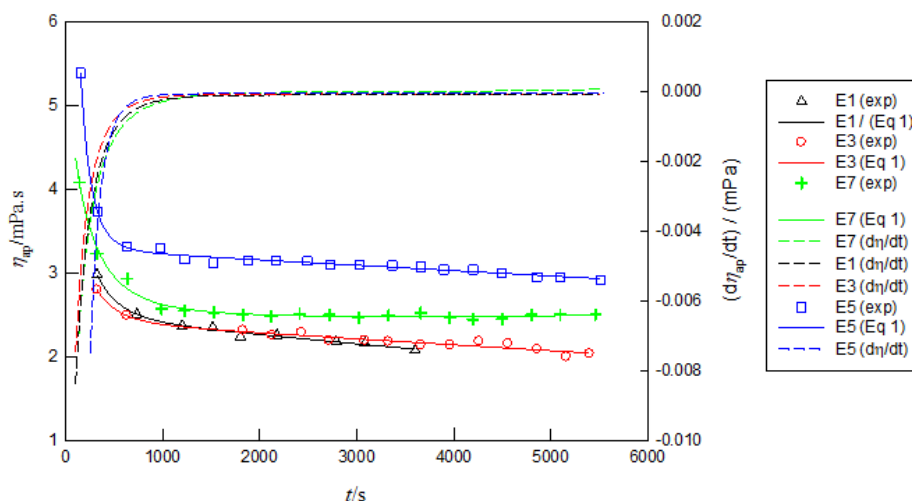


Figura 44: Viscosidade aparente do biodiesel, η_{ap} , em função do tempo de reação para as experiências conduzidas a 40°C.

Comparando as Figuras 43, 44 e 45 verifica-se que para 40 °C se observa um deslocamento geral das curvas de (t, η_{ap}) para viscosidades mais elevadas relativamente às temperaturas de 50 e 60 °C (especialmente comparando com 60 °C) como seria de esperar. Ao contrário do que sucede a 50 °C e 60 °C, os perfis das curvas ($t, d\eta_{ap}/dt$) correspondentes são muito semelhantes entre si. Este fato deriva das curvas (t, η_{ap}) terem andamento semelhante na região de mudança mais acentuada de declive (cerca dos 700 s). A 40 °C o andamento (t, η_{ap}) é bastante suave não se verificando nenhum caso de uma acentuada diminuição como acontecia a 50 °C e 60 °C para os casos de maiores conversões. A 40 °C as conversões aos 30 min são sempre inferiores a 90 % e apenas em E7 onde $r= 6.5:1$ e a percentagem de catalisador é a mais elevada (2 %) se observa uma conversão de 93% aos 90 min. É ainda possível observar, por comparação das figuras acima referidas que as curvas (t, η_{ap}) que correspondem às experiências com as

viscosidades mais elevadas (E5 a 40 °C, E9 a 50 °C e E2 a 60 °C) são também relativas a conversões do óleo em *FAMEs* menores que 90 % quer aos 30 min e aos 90 min. Isto é especialmente verdade para as experiências E5 e E9 onde as conversões são sempre inferiores a 80 % correspondentes a uma quantidade de catalisador de apenas 0.5%.

Em resumo, às temperaturas de 50 °C e 60 °C as mudanças notáveis na inclinação das curvas (t , η_{ap}) na região até cerca de 15 min traduzem em geral conversões do óleo em *FAMEs* da ordem de 90 % aos 30 min e mais de 90 % aos 60 minutos. Nestes casos as experiências foram conduzidas com combinações razão molar / % cat de 6.5:1/ (1.25 e 2.0) e 9:1/ (1.25 e 2.0).

5.4 Análise estatística e ajuste do modelo (DOE)

Os resultados experimentais obtidos no conjunto de ensaios experimentais realizados visando otimizar o rendimento de *FAMEs*, apresentam-se na Tabela 14.

Tabela 14: Fatores utilizados no desenho de experiências e respostas (conversões aos 30 minutos, %C_30, aos 90 minutos, %C_90 e viscosidade aos 15 minutos, η_{15}).

Experiência(E)	T/ °C	Razão molar	% cat	% C_30	%C_90	η_{15}
1	40	4.0	1.25	80.76	78.83	2.53
2	60	4.0	1.25	89.07	88.68	1.94
3	40	9.0	1.25	72.33	89.10	2.90
4	60	9.0	1.25	93.95	98.09	1.74
5	40	6.5	0.5	57.15	68.93	3.30
6	60	6.5	0.5	84.26	86.95	1.91
7	40	6.5	2.0	86.59	93.73	2.57
8	60	6.5	2.0	93.07	95.33	1.66
9	50	4.0	0.5	77.49	79.65	2.84
10	50	9.0	0.5	77.20	86.45	2.28
11	50	4.0	2.0	79.68	84.88	3.76
12	50	9.0	2.0	93.66	97.36	2.09
13a	50	6.5	1.25	87.14	92.53	1.63
14a	50	6.5	1.25	87.14	92.67	1.67

a: Réplicas

Foi desenvolvida uma correlação empírica na forma de equação polinomial quadrática para prever diversas respostas (conversão em *FAMEs* a 30 e 90 minutos e a viscosidade aparente da mistura aos 15

minutos de reação) como uma função de variáveis independentes e suas interações de acordo com a Equação (5),

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i=1}^k \sum_{j=i+1}^k \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (5)$$

onde Y é a resposta prevista para o processo, ou seja, a variável dependente; β_0 é o coeficiente correspondente à ordenada na origem (deslocamento); β_i são os termos de interação; x_i e x_j são as variáveis independentes e ε é o erro (Koohikamali et al., 2012).

O modelo de regressão da equação (5) foi ajustado aos resultados experimentais da Tabela 14. Os resultados obtidos estão apresentados na Tabela 15, na qual são apresentados para cada uma das respostas estudadas os valores obtidos experimentalmente, os valores previstos pelo modelo e o erro calculado pela diferença entre eles.

Tabela 15: Valores experimentais e previstos para cada uma das respostas.

Experiência	%C_30	%C_30	Erro ^{b)}	%C_90	%C_90	Erro ^{b)}	η_{15}	η_{15}	Erro ^{b)}
	exp.	prevista		exp.	prevista		exp.	prevista	
1	80.76	78.15	2.61	78.83	78.78	0.05	2.53	2.90	-0.37
2	89.07	87.37	1.70	88.68	88.83	-0.15	1.94	2.17	-0.23
3	72.33	74.03	-1.70	89.1	88.95	0.15	2.90	2.67	0.23
4	93.95	96.56	-2.61	98.09	98.14	-0.05	1.74	1.37	0.37
5	57.15	60.06	-2.91	68.93	71.16	-2.23	3.30	3.02	0.28
6	84.26	86.25	-1.99	86.95	88.98	-2.03	1.91	1.77	0.15
7	86.59	84.60	1.99	93.73	91.70	2.03	2.57	2.72	-0.15
8	93.07	90.16	2.91	95.33	93.10	2.23	1.66	1.94	-0.28
9	77.49	77.20	0.30	79.65	77.47	2.18	2.84	2.75	0.09
10	77.2	72.60	4.61	86.45	84.37	2.08	2.28	2.79	-0.51
11	79.68	84.29	-4.61	84.88	86.96	-2.08	3.76	3.25	0.51
12	93.66	93.96	-0.30	97.36	99.54	-2.18	2.09	2.18	-0.09
13a	87.14	87.14	0	92.53	92.19	-0.34	1.63	1.72	-0.09
14a	87.14	87.14	0	92.67	92.19	0.48	1.67	1.72	-0.05

a: Réplicas; b: (Erro= resposta Experimental – resposta prevista)

É possível observar da Tabela 15, que os valores experimentais e previstos pelo modelo são relativamente próximos entre si, o que indica um bom ajuste do modelo aos valores experimentais. Este fato pode ainda ser observado nos gráficos de linha ajustada apresentados no Anexo G.

Para cada uma das respostas, foi estudada a significância das variáveis através da análise do Valor_p obtido nas Tabelas ANOVA, bem como a visualização dos efeitos padronizados destes termos no gráfico de Pareto. Nas Tabelas 16, 17 e 18 estão indicados os coeficientes dos ajustes com a equação (5) e os valores-p para %C_30 min, %C_90min e η_{15} min, respetivamente. Nas Figuras 46, 48 e 50 apresentam-se os gráficos de Pareto para as respostas. Nestes as barras que se encontram abaixo da linha a tracejado representam efeitos ou interações não são significativas (teste *F* de Fisher-Snedecor para um grau de confiança de 95%, traduzido pelo fator-F). Quer isto dizer que o impacto dos efeitos e interações que se situam abaixo da linha a tracejado não se distingue do próprio erro inerente à variabilidade natural dos resultados experimentais e não constituem "explicações" para os resultados obtidos. O oposto é válido para os efeitos e interações cujas barras superam a barreira da significância estatística estabelecida pela linha a tracejado.

Os gráficos de contorno apresentados nas Figuras 47, 49 e 51 foram elaborados através da relação entre os parâmetros que tiveram significância estatística em cada uma das respostas.

Tabela 16: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores para %C_30min.

%C_30 min			
Parâmetros	Coefficiente	Valor_F	Valor_p
x_A	3.210	29.040	0.003
x_B	-7.100	0.740	0.429
x_C	51.300	23.300	0.005
x_A^2	-0.024	1.250	0.314
x_B^2	-0.110	0.100	0.764
x_C^2	-7.900	4.200	0.096
x_{AB}	0.133	2.550	0.171
x_{AC}	-0.688	6.130	0.056
x_{BC}	1.900	2.930	0.148

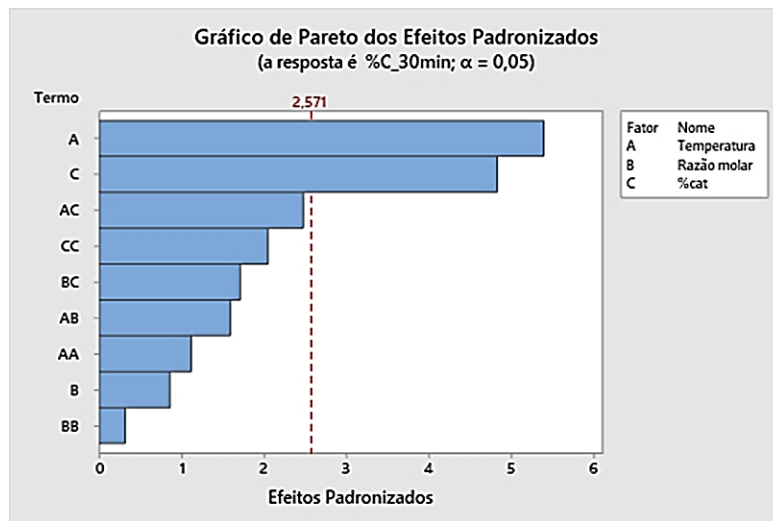


Figura 45: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30mi).

A Tabela 16 e o gráfico de Pareto da Figura 45, mostram que os efeitos temperatura e % de catalisador que cruzam a linha em 2.571 são estatisticamente significativos ($\text{Valor}_p \leq 0.05$) com os termos do modelo atual. O termo AC pode ter algum significado residual.

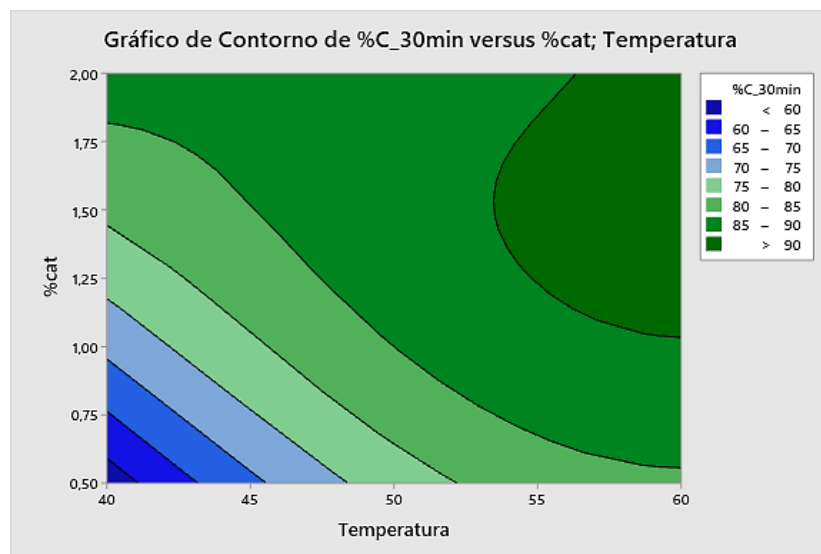


Figura 46: Gráfico de contorno, obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30min).

A Figura 46 confirma o que foi apresentado pelos resultados experimentais no que diz respeito a influência dos parâmetros estudados na conversão *FAMES*. É possível observar que os valores mais elevados de conversão (zona verde-escura) foram obtidos a temperatura de 60°C e percentagem de catalisador no intervalo de 1.25 a 2% (m/m).

Tabela 17: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores para %C_90 minutos.

%C_90			
Parâmetros	Coeficiente	Valor_F	Valor_p
x_A	3.400	24.470	0.004
x_B	4.200	25.110	0.004
x_C	47.400	40.250	0.001
x_A^2	-0.022	2.330	0.188
x_B^2	-0.213	0.870	0.394
x_C^2	-6.710	6.960	0.046
x_{AB}	-0.008	0.020	0.882
x_{AC}	-0.547	8.920	0.031
x_{BC}	0.757	1.070	0.349

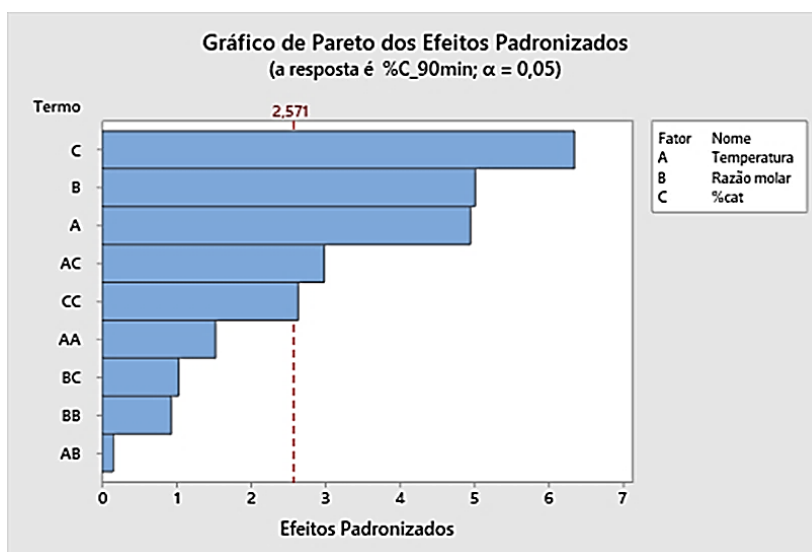


Figura 47: Gráfico de Pareto dos efeitos padronizados, obtido para a conversão em FAMEs aos 90 minutos de reação (%C_90min).

Observando a Tabela 17 e o gráfico de Pareto da Figura 47, pode-se concluir que aos 90 minutos de reação os três fatores, temperatura (x_A), razão molar x_B e quantidade de catalisador (x_C) são estatisticamente significativos. A interação entre os termos temperatura-percentagem de catalisador (e percentagem de catalisador-percentagem de catalisador são também significativos apresentados valores de $p \leq 0.05$.

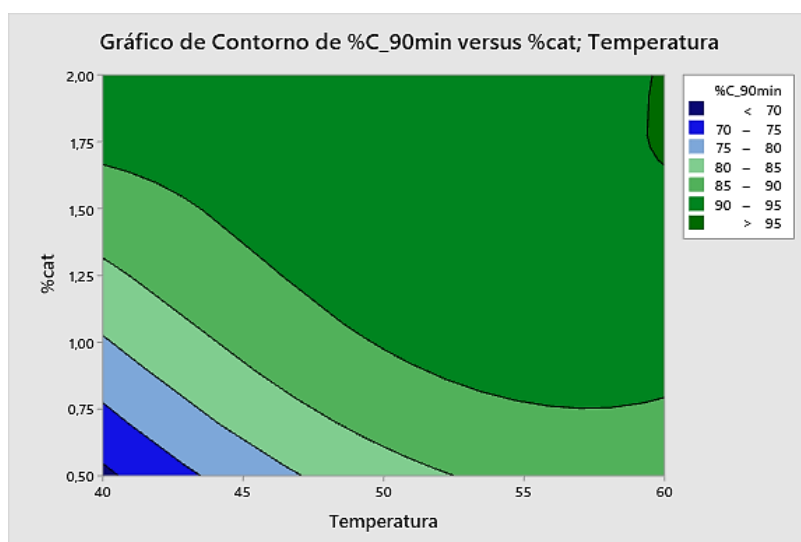


Figura 48:Gráfico de contorno, obtido para a conversão em FAMES aos 90 minutos de reação (%C_90min).

A Figura 48 está de acordo com os resultados experimentais. Observa-se que para percentagens de catalisador superiores a 0.75% são obtidos aos 90 minutos de reação, valores de conversão em FAMES da ordem de 90 a 95%, e que quanto maior a temperatura, maiores são estes valores.

Tabela 18: Resultados ANOVA dos coeficientes dos fatores obtidos para a viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação ($\eta_{15 \text{ min}}$).

$\eta_{15 \text{ min}}$			
Parâmetros	Coefficiente	Valor_F	Valor_p
x_A	0.019	8.990	0.030
x_B	0.607	2.330	0.188
x_C	2.330	0.030	0.860
x_A^2	0.001	0.120	0.744
x_B^2	0.075	3.550	0.118
x_C^2	0.979	4.910	0.077
x_{AB}	0.006	0.360	0.577
x_{AC}	0.016	0.250	0.637
x_{BC}	0.148	1.350	0.298

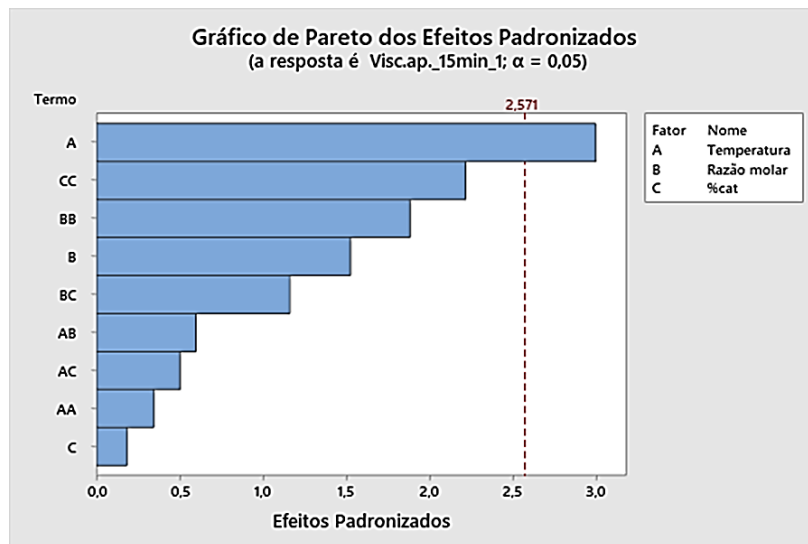
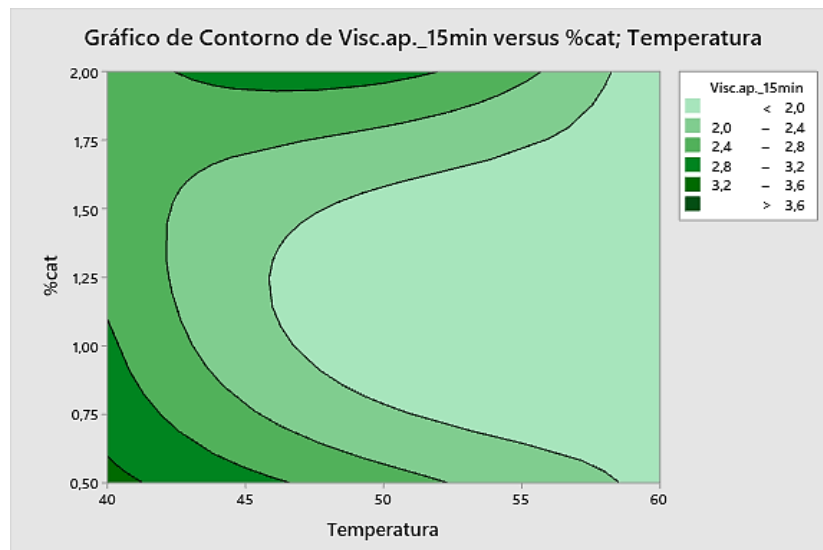


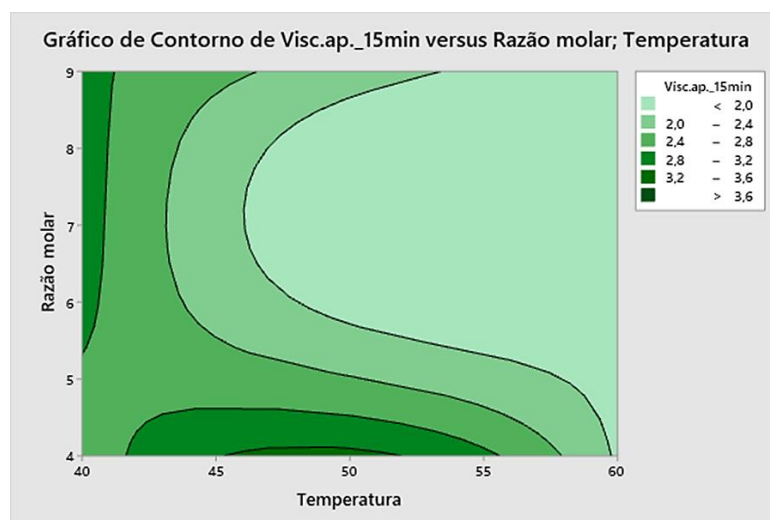
Figura 49: Gráfico de Pareto obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação.

De acordo com a Tabela 18 pode-se observar que a temperatura (x_A) é o único fator que apresenta significância estatística aos 15 minutos de reação, com um valor de (Valor_p 0.05). Este resultado é confirmado pelo gráfico de Pareto para a viscosidade aparente da mistura representado na Figura 49.

No que diz respeito a viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação os resultados estão também concordantes com os obtidos experimentalmente. A Figura 50(a) mostra que quanto menor a temperatura menor a viscosidade. Verifica-se que para temperaturas até 50°C o uso da percentagem de catalisador a 2% aumenta também a viscosidade da mistura reacional. A Figura 50(b) por outro lado mostra que nesta fase o aumento da razão molar metanol/óleo não teve grande influência na conversão.



(a)



(b)

Figura 50: Gráfico de contorno obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura aos 15 min. de reação, (a) Temperatura versus %Catalisador; (b) Temperatura versus Razão molar.

Os restantes gráficos estatísticos que confirmam os resultados obtidos e a influência de cada variável nas respostas estudadas, nomeadamente os gráficos de efeitos principais, e gráfico de resíduos podem ser consultados no Anexo H.

A inferência sobre o modelo de regressão foi realizada por meio de uma análise de variância (ANOVA), para um nível de confiança de 95%, onde os fatores estatisticamente significativos na resposta da variável foram identificados. Utilizou-se uma análise dos coeficientes de determinação do modelo, R^2 e R^2 ajustado (R^2 Adj), para avaliar a adequação do modelo de regressão aos dados experimentais. Nesta etapa, utilizou-se a soma dos quadrados dos resíduos, em vez do erro.

Os coeficientes de regressão (Valor_F e Valor_p) do modelo, bem como a soma dos quadrados dos resíduos SQ e a média quadrática QM estão apresentados na Tabela 19.

Tabela 19: Resultados ANOVA do método Box-Behnken.

		SQ	QM	Valor F	Valor p
C_30 min	Modelo	1212.77	134.752	7.76	0.018
	Falta de ajuste	86.85	28.949	-	-
	Erro puro	0.00	0.000	-	-
	total	1299.62			
	R ²	93.32			
C_90 min	Modelo	823.264	91.474	12.11	0.007
	Falta de ajuste	36.391	12.130	17.55	0.05
	Erro puro	1.382	0.691	-	-
	total	861.038			
	R ²	95.61			
η_{ap}_15 min	Modelo	4.83030	0.53670	2.35	0.179
	Falta de ajuste	1.2332	0.37444	43.88	0.022
	Erro puro	0.01707	0.00853	-	-
	total	5.97069			
	R ²	80.90			

Pode-se concluir da Tabela 19, que o modelo prevê satisfatoriamente o efeito dos fatores nas respostas estudadas, pois apresenta significância estatística para as respostas C_30 min e C_90 min (Valor_p ≤ 0.05).

A validação dos pressupostos do modelo de regressão, ou seja, a avaliação da adequação do modelo, foi realizada por meio de uma análise de resíduos baseada em resíduos normalizados/distribuição *t-student*. Estes resultados são apresentados na Figura 51, 53 e 54 para a conversão em FAMES aos 30 e 90 minutos e a viscosidade aparente da mistura aos 15 minutos de reação, respectivamente.

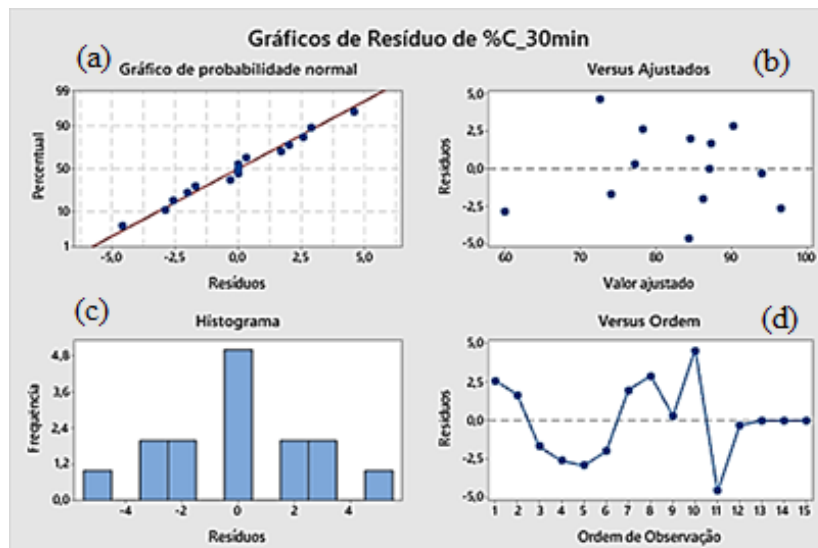


Figura 51: Gráfico de resíduo obtido para a conversão em FAMES aos 30 minutos de reação (%C_30min).

O gráfico de probabilidade normal dos valores residuais, ilustrado na Figura 51(a), mostra que os pontos experimentais estavam bem alinhados na reta, sugerindo uma distribuição normal. Os resultados podem ser observados no histograma, Figura 51(c). Estes histogramas mostram a distribuição dos resíduos para todas as observações. Pode ser observado na figura um histograma quase simétrico (em forma de sino, ou seja, os erros são normalmente distribuídos com a média zero). Na Figura 51(b) estão apresentados os resíduos versus os valores ajustados (resposta prevista). Os resíduos são espalhados de forma bastante aleatória em torno de zero, ou seja, os erros têm uma variância constante. Finalmente na Figura 51(d) mostram-se os resíduos na ordem das observações correspondentes. Os resíduos parecem estar espalhados aleatoriamente em torno de zero e todos os outros pontos na faixa de +5 a -5.

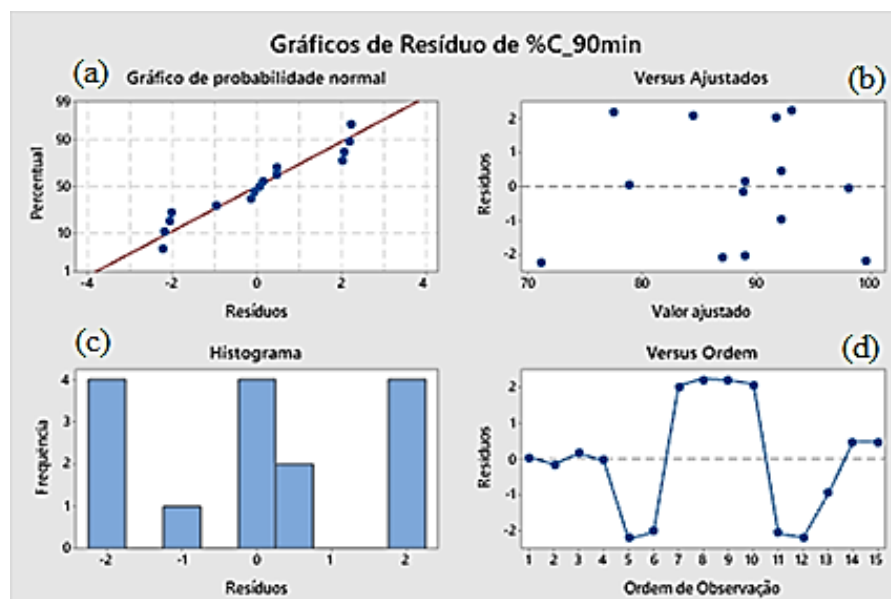


Figura 52: Gráfico de resíduo obtido para a conversão em FAMES aos 90 minutos de reação (%C_90min).

A Figura 52(a) mostra um gráfico de probabilidade normal de resíduos. Os dados estão dispostos ao longo de uma reta e sem distribuição apresentando formado de S, podendo-se concluir que os resíduos seguem uma distribuição normal. (Solano, 2021). O gráfico dos resíduos versus valores ajustados é ilustrado na Figura 52(b) e mostra que os dados se distribuem aleatoriamente com aproximado número de pontos acima e abaixo da horizontal central e entre duas linhas horizontais em um limite de mais ou menos 2 (dois desvios padrão) (Solano, 2021).

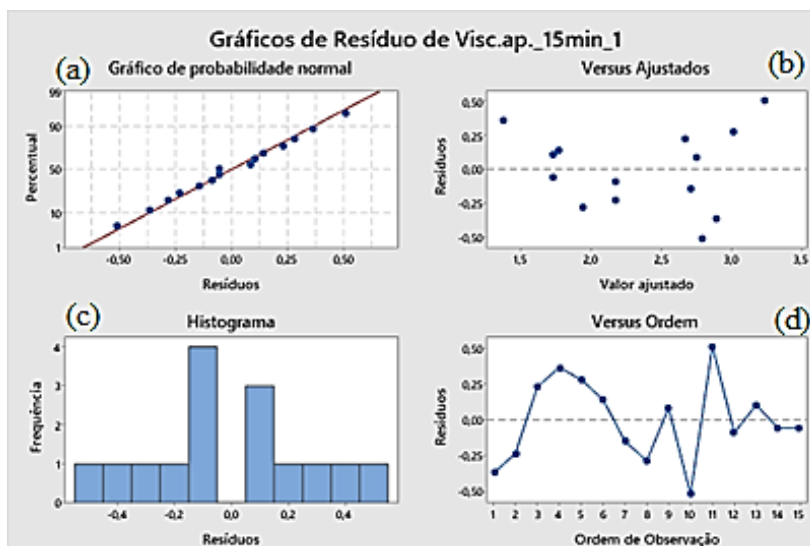


Figura 53:Gráfico de resíduo obtido para os valores da viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos de reação.

Os pontos do gráfico de probabilidade normal representado na Figura 53(a) estão bem alinhados ao longo de uma reta, o que indica uma distribuição normal dos resíduos. Este facto pode ser também observado no histograma da Figura 53(c). Semelhante ao que acontece nos casos anteriores, o gráfico dos resíduos versus valor ajustado apresentado na Figura 53(b), mostra uma distribuição aleatória dos dados em torno de uma linha horizontal, neste caso num intervalo de -0.5 a 0.5.

Uma vez selecionado e validado o modelo de regressão, identificaram-se as condições operacionais ideais por meio da metodologia de superfície de resposta (temperatura=60°C; razão molar =9:1 (m/m) e %cat=1.25 (m/m)) correspondentes ao ensaio E4, que experimentalmente apresentou uma conversão em *FAMES* de 98.09% aos 90 minutos de reação. O valor de conversão previsto pelo modelo para este ensaio é de 98.14 % como apresentado na Tabela 17. Finalmente com o objetivo de validação estatística, foi comparado a conversão obtida pelo ensaio experimental realizado com as condições ideais (E4) com o valor previsto sugerido como ponto ótimo pelo método *RSM*, permitindo assim determinar os desvios dos dados previstos pelo modelo e os valores reais obtidos experimentalmente.

Capítulo 6: Conclusões

Conclui-se deste estudo que a temperatura foi a variável que mais influenciou a viscosidade da mistura reacional. O aumento da temperatura de 40°C para 60°C diminuiu consideravelmente a viscosidade da mistura reacional ao longo do tempo. A temperatura de 60°C permitiu obter reações completas, ao passo que à temperatura de 40°C as reações continuavam a decorrer aos 90 minutos de reação. A percentagem de catalisador fez-se sentir de forma mais intensa nos primeiros instantes da reação, produzindo biodiesel em poucos minutos quando usado nas quantidades mais elevadas (2 e 1.25% respetivamente) sendo que após 30 minutos de reação a sua influência já não era significativa. A razão molar metanol/óleo por sua vez teve maior influência na quantidade de biodiesel e glicerol formados, sendo que quanto maior a razão molar usada maiores quantidades de produto e subproduto eram produzidas.

No que diz respeito à conversão em *FAMEs*, o estudo mostrou que as experiências onde se obtiveram maiores conversões foram conduzidas a temperaturas mais elevadas. A experiência E4 (temperatura=60°C; razão molar=9:1 e % cat=1.25) foi a que obteve a maior conversão no final da reação, com 98.09%.

As respostas apresentadas pelos gráficos de contorno bem como pelos gráficos de Pareto dos efeitos padronizados, permitiram verificar que os resultados experimentais e os obtidos pelos modelos estatísticos foram concordantes no que diz respeito a influência de cada uma das variáveis na conversão em *FAMEs*. Sendo a temperatura o fator mais significativo para as três respostas estudadas, seguida da percentagem de catalisador e da razão molar respetivamente. As tabelas ANOVA desenvolvidas, confirmam através dos valores de $p \leq 0.05$, que os fatores temperatura e quantidade de catalisador são os mais significativos para a conversão em *FAMEs* aos 30 e 90 minutos, sendo que para a viscosidade aparente aos 15 minutos apenas a temperatura é significativa. Os gráficos de resíduos do modelo de regressão para cada uma das respostas mostraram uma distribuição normal dos pontos confirmando a validade dos pressupostos do modelo de ajuste.

Depois de validado o modelo, as condições de operação ideais foram identificadas como (temperatura=60°C; razão molar=9:1 e % cat=1.25) as quais originam a conversão do ponto ótimo de 98.14%, prevista pelo modelo estatístico. O ensaio realizado experimentalmente com as condições de operação ótimas deu uma conversão de 98.09%. Este valor é próximo do valor previsto, o que mostra novamente uma boa adequação do modelo proposto. Esta análise estatística confirma a precisão e fiabilidade deste tipo de modelos no que diz respeito a otimização do processo garantindo uma gestão eficiente dos recursos.

Bibliografia

- AEA. (2021). Agência Europeia do Ambiente - Energia. Consultado em 20 ago. 2021. Disponível em <https://www.eea.europa.eu/pt/themes/energy/intro>.
- Annisa, A. N., & Widayat, W. (2018). A Review of Bio-lubricant Production from Vegetable Oils Using Esterification Transesterification Process. *In MATEC Web of Conferences* (Vol. 156). EDP Sciences. <https://doi.org/10.1051/mateconf/201815606007>.
- Arenas, E., Villafán-Cáceres, S. M., Rodríguez-Mejía, Y., García-Loyola, J. A., Masera, O., & Sandoval, G. (2021). Biodiesel dry purification using unconventional bioadsorbents. *Processes*, 9(2), 194. <https://doi.org/10.3390/pr9020194>.
- Aricetti, J. A., & Tubino, M. (2012). A visual titration method for the determination of the acid number of oils and fats: A green alternative. *JAACS, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 89(11), 2113–2115. <https://doi.org/10.1007/s11746-012-2111-1>.
- Ateeq, E. (2015). Biodiesel Viscosity and Flash Point Determination. (Dissertação de mestrado não editada, Mestrado em Física). Faculty of Graduate studies, An-Najah Nation University, Nablus, Palestine. Disponível em https://staff-old.najah.edu/sites/default/files/Biodiesel_Viscosity_and_Flash_Point_Determination.pdf.
- Attia, N. K., Gadalla, A. G., Ibiari, N. N., El-Araby, R., & El-Diwani, G. I. (2014). Studying the ultrasonic assisted transesterification of castor oil by using factorial design for optimization of biodiesel production. *Afinidad. Journal of Chemical Engineering Theoretical and Applied Chemistry*, 71(566), 146-151. Disponível em <https://raco.cat/index.php/afinidad/article/view/278371>.
- Bajpai, D., & Tyagi, V. K. (2006). Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties, and Its Benefits. *Journal Of Oleo Science*, 55, 487–502. <https://doi.org/10.5650/jos.55.487>.
- Bewick, S., Parsons, R., Forsythe, T., Robinson, S., & Dupon, J. (2021). Triglicerides. Consultado em 07 dez.2021. Disponível em <https://chem.libretexts.org/@go/page/54022>.
- Boros, L., Batista, M. L. S., Vaz, R. v., Figueiredo, B. R., Fernandes, V. F. S., Costa, M. C., Coutinho, J. A. P. (2009). Crystallization behavior of mixtures of fatty acid ethyl esters with ethyl stearate. *Energy and Fuels*, 23(9), 4625–4629. <https://doi.org/10.1021/ef900366z>.
- Box, G. E. P., Hunter, W. G., & Hunter, J. S. (2005). *Statistics for experimenters: an introduction to design, data analysis, and model building*. 2nd edition. New Jersey.

- Changmai, B., Vanlalveni, C., Ingle, A. P., Bhagat, R., & Rokhum, L. (2020). Widely used catalysts in biodiesel production: A review. *RSC Advances*, 10, 41625-41679. <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>.
- Chiarello, T. Gusatti., & Todt, Pietra. (2019). Viscosidade Dos Óleos Lubrificantes. *Revista Científica Multidisciplinar Núcleo Do Conhecimento*, 5–22. Disponível em <https://www.nucleodoconhecimento.com.br/engenharia-quimica/viscosidade-dos-oleos>.
- Clark, W. M., Medeiros, N. J., Boyd, D. J., & Snell, J. R. (2013). Biodiesel transesterification kinetics monitored by pH measurement. *Bioresource Technology*, 136, 771–774. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2013.03.089>.
- Costa e Silva, A. (2020). *Estratégia Portugal 2030-* Documento de enquadramento estratégico. Consultado em 19 fev.2022. Disponível em <https://www.portugal.gov.pt>.
- Silva, W. L. G., de Souza, P. T., Shimamoto, G. G., & Tubino, M. (2015). Separation of the glycerol-biodiesel phases in an ethyl transesterification synthetic route using water. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 26(9), 1745–1750. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20150147>.
- DGEG (2019). Balanço Energético. Consultado em 6 jun.2021. Disponível em <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/eficiencia-energetica/biocombustiveis/porque-biocombustiveis/>.
- DGEG (2021). *Renováveis*. Consultado em 8 jun.2021. Disponível em <https://www.dgeg.gov.pt/pt/estatistica/energia/renovaveis/>.
- Dias-Ferreira, S., Rodrigues, J., Bianchi de Aguiar, F., Vasconcelos, M., & Barradas, G. (2012). *Manual dos roteiros tecnológicos do óleo e do biodiesel de Jatropha Curcas L*. Consultado em 24 out.2021. Disponível em <https://www.galp.com/corp/Portals/0/Recursos/SobreNos/SharedResources/Documentos/PT/Geral/Roteiros-Tecnologicos-Oleo-Biodiesel.pdf>.
- Ellis, N., Guan, F., Chen, T., & Poon, C. (2008). Monitoring biodiesel production (transesterification) using in situ viscometer. *Chemical Engineering Journal*, 138(1–3), 200–206. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2007.06.034.0103>.
- Encinar, J. M., Pardal, A., & Sánchez, N. (2016). An improvement to the transesterification process by the use of co-solvents to produce biodiesel. *Fuel*, 166, 51–58. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2015.10.110>.

- Fang, Y. R., Yeh, Y., & Liu, H. S. (2018). A novel strategy of biodiesel production from wet microalgae by direct saponification–esterification conversion (DSEC). *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 83, 23–31. <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2017.12.001>.
- Ferreira, A. G. M., Carmen Talvera-Prieto, N. M., Portugal, A. A., & Moreira, R. J. (2021). Review: Models for predicting viscosities of biodiesel fuels over extended ranges of temperature and pressure. *Fuel*, 287, 119544. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119544>.
- Froehner, S., Leithold, J., Fernando, L., & Júnior, L. (2016). Transesterificação de óleos vegetais: Caracterização por cromatografia em camada delgada e densidade. *Quim. Nova* 30(8), 2016-2019. <https://doi.org/10.1590/S0100-44422007000800037>.
- Fu, B. (2009). Effect of organic solvents and cosolvents on lipase-catalyzed transesterification of canola oil. (Dissertação de Mestrado não editada, Mestrado em Engenharia Química). University of New Hampshire, Durham. Disponível em <https://scholars.unh.edu/thesis/477>.
- Giakoumis, Evangelos G., 2013. "A statistical investigation of biodiesel physical and chemical properties, and their correlation with the degree of unsaturation," *Renewable Energy* 50(C), 858-878. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2012.07.040>.
- Gnanaprakasam, A., Sivakumar, V. M., Surendhar, A., Thirumarimurugan, M., & Kannadasan, T. (2013). Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. *Journal of Energy*, 2013, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/926392>.
- Govindan, N., Gopinath, A., Puhan, S., & Nagarajan, G. (2010). Effect of biodiesel structural configuration on its ignition quality. *Journal of Energy and Environment*. 1(2), 295-306. Disponível em <https://www.researchgate.net/publication/44024829>.
- Hazrat, M. A., Rasul, M. G., Mofijur, M., Khan, M. M. K., Djavanroodi, F., Azad, A. K., & Silitonga, A. S. (2020, December 18). A Mini Review on the Cold Flow Properties of Biodiesel and its Blends. *Frontiers in Energy Research* 8, pp. <https://doi.org/10.3389/fenrg.2020.598651>.
- His, S. (2005). Biofuels in Europe. *Journal of Scientific & Industrial Research*, 64(11), 931-935.
- Hossain, A. B. M. S., Boyce, A. N., Salleh, A., & Chandran, S. (2010). Impacts of alcohol type, ratio and stirring time on the biodiesel production from waste canola oil. *African Journal of Agricultural Research*, 5(14), 1851–1859. <https://doi.org/10.5897/AJAR09.135>.
- Hosseini, M., Nikbakht, A. M., & Tabatabaei, M. (2012). Biodiesel production in batch tank reactor equipped to helical ribbon-like agitator. *Modern Applied Science*, 6(3), 40–46. <https://doi.org/10.5539/mas.v6n3p40>.

- Hsiao, M. C., Lin, W. T., Chiu, W. C., & Hou, S. S. (2021). Two-stage biodiesel synthesis from used cooking oil with a high acid value via an ultrasound-assisted method. *Energies*, 14(12), 3703. <https://doi.org/10.3390/en14123703>.
- Istiningrum, R. B., Aprianto, T., & Pamungkas, F. L. U. (2017). Effect of reaction temperature on biodiesel production from waste cooking oil using lipase as biocatalyst. In *AIP Conference Proceedings* 1911,020031. <https://doi.org/10.1063/1.5016024>.
- Killner, M. H. M., Garro Linck, Y., Danieli, E., Rohwedder, J. J. R., & Blümich, B. (2015). Compact NMR spectroscopy for real-time monitoring of a biodiesel production. *Fuel*, 139, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.08.050>.
- Kinnal, N., Sujaykumar, G., Steevan, W. D., & Girishkumar, G. S. (2018). Investigation on Performance of Diesel Engine by Using Waste Chicken Fat Biodiesel. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 376 (1), 012012. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/376/1/012012>.
- Koohikamali, S., Tan, C. P., & Ling, T. C. (2012). Optimization of sunflower oil transesterification process using sodium methoxide. *The Scientific World Journal*. <https://doi.org/10.1100/2012/475027>.
- Kwaji Highina, B., & Umar, B. (2011). Biodiesel production from *Jatropha caucis* oil in a batch reactor using zinc oxide as catalyst. *Journal of Petroleum Technology and Alternative Fuels*, 2(9) 146-149. <https://doi.org/10.5897/JPTAF.9000005>.
- Liu, W., Yin, P., Liu, X., & Qu, R. (2014). Design of an effective bifunctional catalyst organotriphosphonic acid-functionalized ferric alginate (ATMP-FA) and optimization by Box-Behnken model for biodiesel esterification synthesis of oleic acid over ATMP-FA. *Bioresource Technology*, 173, 266–271. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2014.09.087>.
- LNEG. (2019). Relatório sobre o cumprimento dos critérios de sustentabilidade na produção e importação de biocombustíveis em Portugal. Consultado em 19 fev.2022. Disponível em <https://www.lneg.pt/o-lneg/ecs/>.
- Lober, H. (2009). Escoamento de fluidos pseudoplásticos e viscoplásticos: Avaliação analítica e aproximação por elementos finitos. (Dissertação de Mestrado não editada, Mestrado em Engenharia Mecânica). Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Brasil.
- Luke, R., Herrero-Davila, L., Campelo, J. M., Clark, J. H., Hidalgo, J. M., Luna, D., Romero, A. A. (2008). Biofuels technological perspective underlined. *Energy & Environmental Science*, 1(5), 542-564. <https://doi.org/10.1039/B807094F>.

- Macomber, R. S. (1997). *A Complete Introduction to Modern NMR Spectroscopy-1*. Jhon Wiley & Wiley, New York.
- Mandolesi De Araújo, C. D., de Andrade, C. C., de Souza E Silva, E., & Dupas, F. A. (2013). Biodiesel production from used cooking oil: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2013.06.014>.
- Mathews, P. G. (2005). *Design of Experiments with MINITAB*. Disponível em <http://qualitypress.asq.org>.
- Matias, C. R. (2015). Avaliação da incorporação de biodiesel em gasóleo rodoviário. (Dissertação de Mestrado não editada, Mestrado em Engenharia do Ambiente). Escola Superior de Tecnologia e Gestão, Leiria, Portugal.
- Miguel, C. v., Mendes, A., & Madeira, L. M. (2018). An overview of the Portuguese energy sector and perspectives for power-to-gas implementation. *Energies*, 11(12), 3259. <https://doi.org/10.3390/en11123259>.
- Moawia, R. M., Nasef, M. M., Mohamed, N. H., Ripin, A., & Farag, H. (2019). Production of Biodiesel from Cottonseed Oil over Aminated Flax Fibres Catalyst: Kinetic and Thermodynamic Behaviour and Biodiesel Properties. *Advances in Chemical Engineering and Science*, 09(04), 281–298. <https://doi.org/10.4236/aces.2019.94021>.
- Mustafa Kamal Pasha, Lingmei Dai, Dehua Liu, WeiDu, MiaoGuo, (2021). Biodiesel production with enzymatic technology: progress and perspectives. *Biofuels, Bioprod and Biorefining*, 15(5), 1526-1548. <https://doi.org/10.1002/bbb.2236>.
- Naik, S. N., Goud, V. v., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010, February). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>.
- NECP. (2019). Nation Energy and Climate Plan 2021-2030 (NECEP-2030). Consultado em 15 jul.2021. Disponível em <https://climate-laws.org/geographies/portugal/policies/portugal-national-energy-and-climate-plan-for-2021-2030>.
- Portillo, E. R., Chávez, A. A., Cruz, A. C., & Romero, R. R. (2015). Qualitative Characteristics of Biodiesel Obtained from Sunflower Oil. In *Biofuels - Status and Perspective*. InTechOpen. [//doi.org/10.5772/59673](https://doi.org/10.5772/59673).
- Rashid, U., Anwar, F., & Knothe, G. (2009). Evaluation of biodiesel obtained from cottonseed oil. *Fuel Processing Technology*, 90(9), 1157–1163. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.05.016>.

- Salamatinia, B., Mootabadi, H., Bhatia, S., & Abdullah, A. Z. (2010). Optimization of ultrasonic-assisted heterogeneous biodiesel production from palm oil: A response surface methodology approach. *Fuel Processing Technology*, 91(5), 441–448. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.12.002>.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). *Transesterification of Vegetable Oils: a Review*. *Braz. Chem. Soc.*, Vol.9, No.1,199-210.
- Silva, S. S. O. (2019). Estudo do processo de purificação e eterificação do glicerol residual proveniente da indústria do biodiesel. (Dissertação de Mestrado não editada, Mestrado em Engenharia química). Universidade Federal do Ceará, Fortaleza.
- Soares Cordeiro, C., Rosa da Silva, F., & Wypych Luiz Pereira Ramos, F. (2011). Catalisadores heterogêneos para a produção de monoésteres graxos (biodiesel). *Quim. Nova* (Vol. 34).
- Solano, E. (2021). *produção de biodiesel usando materiais residuais*. (Tese de Doutorado não editada). Universidade de Aveiro, Portugal.
- Talavera-Prieto, N. M. C., Ferreira, A. G. M., Moreira, R. J., & Portugal, A. T. G. (2020). Monitoring of the transesterification reaction by continuous off-line density measurements. *Fuel*, 264. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2019.116877>.
- Talavera-Prieto, N. M. C., Ferreira, A. G. M., Portugal, A. T. G., & Egas, A. P. V. (2019). Viscosity of Cottonseed Oil and Biodiesel. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 64(3), 1166–1176. <https://doi.org/10.1021/acs.jced.8b01087>.
- Talebian-Kiakalaieh, A., & Amin, N. A. S. (2015). Single and two-step homogeneous catalyzed transesterification of waste cooking oil: Optimization by response surface methodology. *International Journal of Green Energy*, 12(9), 888–899. <https://doi.org/10.1080/15435075.2014.884501>.
- Tsoutsos, T., Tournaki, S., Gkouskos, Z., Paraíba, O., Giglio, F., García, P. Q., Filice, M. (2019). Quality characteristics of biodiesel produced from used cooking oil in Southern Europe. *ChemEngineering*, 3(1), 1–13. <https://doi.org/10.3390/chemengineering3010019>.
- Tubino, M., Junior, J. G. R., & Bauerfeldt, G. F. (2014). Biodiesel synthesis with alkaline catalysts: A new refractometric monitoring and kinetic study. *Fuel*, 125, 164–172. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.01.096>.
- Tubino, M., Oliveira Júnior, A. G., & Salomão, A. A. (2018a). Continuous monitoring of a transesterification reaction using an analytical balance. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(1), 200–204. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170115>.

- Tubino, M., Oliveira Júnior, A. G., & Salomão, A. A. (2018b). Continuous monitoring of a transesterification reaction using an analytical balance. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 29(1), 200–204. <https://doi.org/10.21577/0103-5053.20170115>.
- Viesturs, D., & Melece, L. (2014). Engineering for rural development advantages and disadvantages and biofuels: observations in Latvia. International Scientific Conference: Engineering for Rural Development. Jelgava (Latvia).
- Yang, A., Qi, M., Wang, X., Wang, S., Sun, L., Qi, D., ... Zhang, N. (2019). Refined cottonseed oil as a replacement for soybean oil in broiler diet. *Food Science and Nutrition*, 7(3), 1027–1034. <https://doi.org/10.1002/fsn3.933>.
- Zabala, S., Arzamendi, G., Reyero, I., & Gandía, L. M. (2014). Monitoring of the methanolysis reaction for biodiesel production by off-line and on-line refractive index and speed of sound measurements. *Fuel*, 121, 157–164. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2013.12.056>.

Anexos

Anexo A: Propriedades e dados de segurança dos compostos usados

Todos os compostos usados devem ser armazenados em lugares fechados, frescos bem e ventilados e os seus resíduos descartados de forma segura. Deve-se usar o equipamento de proteção individual, bata, luvas e óculos de proteção no manuseamento de todos os componentes. Na Tabela A1 estão descritas algumas propriedades importantes relativas aos compostos usados.

Tabela A1: Propriedades físicas dos compostos químicos usados.

Composto	Fórmula Química	Massa molar/(g/mol)	ρ /(g/cm ³)	T _{evaporação} /°C
Cottonseed oil	--	859.40	0.91	--
Metóxido de sódio		54.03	1.30	--
Metanol		32.04	0.79	64.70
n-hexano		86.18	0.66	69.00
Ácido sulfúrico		98.08	1.84	337.00
Glicerol		92.09	1.26	290.00

- **Cottonseed oil (CSO)**

Apesar de o óleo de algodão não ser muito perigoso no seu manuseio, deve-se ter em atenção que a sua decomposição térmica pode levar a libertação de gases irritantes. Deve-se evitar a ingestão e o contato com a pele e os olhos.

Em caso de contacto com os olhos deve lavar-se abundantemente com água, em caso de ingestão não se deve provocar o vômito e se em contacto com a pele, retirar a roupa e luvas contaminadas e lavá-las antes da sua reutilização

- **Metóxido de sódio**

O metóxido de sódio requer muito cuidado no seu manuseamento, pois é corrosivo, instável e nocivo por ingestão quer por via oral ou dérmica. Ataca principalmente os rins e causa danos oculares graves. Tal como mostra o pictograma da Figura A1.



Figura A1: Pictograma (Metóxido de sódio).

No seu manuseamento deve-se ter em atenção o equipamento de proteção individual, usar sempre luvas, óculos de proteção. Em caso de contacto com a pele ou olhos lavar abundantemente com água, retirar roupa contaminada e apanhar ar fresco em caso de inalação.

- **Metanol ()**

A manipulação do metanol deve ser muito cuidada, pois este composto para além de tóxico, é altamente inflamável e evapora-se muito facilmente.

Se ingerido o metanol pode provocar cegueira e levar até a morte. O pictograma relativo a este composto está indicado na Figura A2.



Figura A2: Pictograma (Metanol).

Em caso de contacto com a pele ou cabelo, retirar imediatamente a roupa contaminada, e enxaguar com água por 15 minutos. Em caso de incendio, deve ser utilizado para a extinção o extintor químico seco ou espuma resistente ao álcool. Se ingerido deve ser contactado imediatamente um médico ou centro de formação de toxicológica; não provocar o vómito e beber bastante água.

- **n-hexano ()**

Causa danos irreversíveis em caso de exposição prolongada por ser muito tóxico. Os órgãos-alvos são o fígado e o coração. O pictograma relativo a este composto está indicado na Figura A3.



Figura A3: Pictograma (n-hexano).

Em caso de contacto com a pele ou olhos deve-se retirar a roupa contaminada, retirar as lentes de contacto e lavar abundantemente com água. Em caso de incendio é recomendável utilizar CO₂, extintor químico seco ou espuma para a extinção.

- **Ácido sulfúrico (**

O ácido sulfúrico é classificado como sendo um dos ácidos mais perigosos que existe, pois é extremamente corrosivo e desidratante. Em contacto com a pele pode provocar queimaduras graves. Os vapores liberados por este são também perigosos provocando irritação dos olhos e das vias respiratórias quando inalado. O pictograma referente a este composto está apresentado na Figura A4.



Figura A4: Pictograma (ácido sulfúrico).

Apos o contacto com a pele ou olhos, enxaguar com água por vários minutos. Em caso de incêndio, pode ser utilizada para a extinção água pulverizada, espuma resistente ao álcool, pó seco ou dióxido de carbono.

- **Glicerol (**

Na utilização do glicerol deve-se evitar o contacto com os olhos e a pele, evitar igualmente a ingestão e inalação. Em caso de inalação, apanhar ar fresco. Em caso de ingestão lavar a boca e ingerir bastante água de seguida em caso de sintomas persistentes, procurar um médico.

O glicerol deve ser armazenado longe de fontes de ignição e excesso de calor. A decomposição térmica deste pode libertar vapores irritantes. Deve-se sempre manter uma boa ventilação do local de utilização e armazenamento.

Anexo B: Cálculo das quantidades de reagentes

Para o cálculo das quantidades de reagentes, fixou-se o volume total da mistura no reator em 150 ml e usou-se a Equação (7) para calcular as restantes quantidades. Estes valores encontram-se apresentados na Tabela B1.

(1)

(2)

(3)

(4)

(5)

(6)

Substituindo (6) em (2), tem-se:

(7)

Tabela B1: Quantidades de reagentes utilizadas em casa experiência.

Temperatura	Razão molar	% catalisador	Massa óleo(g)	n óleo ^a	n álcool ^a	Massa álcool(g)	Volume álcool(ml)	Volume óleo(ml)	Massa catalisador
40	4.0	1.25	116.8453	0.135961	0.543846	17.42482	22.16053	127.8395	1.460566
60	4.0	1.25	116.8453	0.135961	0.543846	17.42482	22.16053	127.8395	1.460566
40	9.0	1.25	98.63099	0.114767	1.032905	33.09429	42.08863	107.9114	1.232887
60	9.0	1.25	98.63099	0.114767	1.032905	33.09429	42.08863	107.9114	1.232887
40	6.5	0.5	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	0.534842
60	6.5	0.5	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	0.534842
40	6.5	2.0	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	2.139366
60	6.5	2.0	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	2.139366
50	4.0	0.5	116.8453	0.135961	0.543846	17.42482	22.16053	127.8395	0.584226
50	9.0	0.5	98.63099	0.114767	1.032905	33.09429	42.08863	107.9114	0.493155
50	4.0	2.0	116.8453	0.135961	0.543846	17.42482	22.16053	127.8395	2.336906
50	9.0	2.0	98.63099	0.114767	1.032905	33.09429	42.08863	107.9114	1.972620
50	6.5	1.25	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	1.337104
50	6.5	1.25	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	1.337104
50	6.5	1.25	106.9683	0.124469	0.809046	25.92183	32.96684	117.0332	1.337104

^a Número de moles.

Anexo C: Informação detalhada sobre os ajustes da Equação (1) aos valores experimentais da viscosidade aparente da mistura reacional.

- **C1:** Valores a temperatura de 40 °C

E1

Nonlinear Regression

Data Source: 40 in experieVf

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2})) + c \cdot x$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9969	0.9939	0.9837	0.0344

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{\{\text{previous: 2.4748}\}\}$$

$$a = 1.27 \text{ ' } \{\{\text{previous: 1.82872}\}\}$$

$$b = 0.005 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.429013}\}\}$$

$$d = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: 0.00905264}\}\}$$

$$e = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.00123651}\}\}$$

$$c = 0.0001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.000107155}\}\}$$

[Equation]

$$f = 2.4748 + 1.82872 \cdot \exp(-(-0.429013 + 0.00905264 \cdot x - 0.00123651 \cdot x^{1.2})) - 0.000107155 \cdot x$$

fit f to y

$$df = 1.82872 \cdot \exp(-(-0.429013 + 0.00905264 \cdot x - 0.00123651 \cdot x^{1.2})) \cdot (-0.00905264 + 1.2 \cdot 0.00123651 \cdot x^{0.2}) - 0.000107155$$

E3

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2})) + c \cdot x$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9858	0.9719	0.9562	0.0412

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{\{\text{previous: 2.42359}\}\}$$

$$a = 1.27 \text{ ' } \{\{\text{previous: 1.71185}\}\}$$

$$b = 0.005 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.359566}\}\}$$

$$d = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: 0.0107417}\}\}$$

$$e = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.00160287}\}\}$$

$$c = 0.0001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -7.04858e-005}\}\}$$

[Equation]

$$f = 2.42359 + 1.71185 \cdot \exp(-(-0.359566 + 0.0107417 \cdot x - 0.00160287 \cdot x^{1.2})) - 7.04858e-005 \cdot x$$

$$df = 1.71185 \cdot \exp(-(-0.359566 + 0.0107417 \cdot x - 0.00160287 \cdot x^{1.2})) \cdot (-0.0107417 + 1.2 \cdot 0.00160287 \cdot x^{0.2}) - 7.04858e-005$$

E5

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9986	0.9972	0.9962	0.0339

[Parameters]

$y_0 = 1.8$ ' {{previous: 3.28243}}

$a = 1.27$ ' {{previous: 3.80918}}

$b = 0.005$ ' {{previous: -1.15911}}

$d = 0.001$ ' {{previous: 0.0207144}}

$e = 0.001$ ' {{previous: -0.00338039}}

$c = 0.0001$ ' {{previous: -6.39297e-005}}

[Equation]

$f = 3.28243 + 3.80918 * \exp(-(-1.15911 + 0.0207144 * x - 0.00338039 * x^{1.2})) - 6.39297e-005 * x$

$df/dt = 3.80918 * \exp(-(-1.15911 + 0.0207144 * x - 0.00338039 * x^{1.2})) * (-0.0207144 + 1.2 * 0.00338039 * x^{0.2}) - 6.39297e-005$

E7

Nonlinear Regression

Data Source: 40 in experieVf

Equation: User-Defined; etaexplina

$f = y_0 + a * \exp(-(b + d * x + e * x^{1.2})) + c * x$

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9949	0.9898	0.9859	0.0472

[Parameters]

$y_0 = 1.8$ ' {{previous: 2.47317}}

$a = 1.27$ ' {{previous: 1.97065}}

$b = 0.005$ ' {{previous: -0.47107}}

$d = 0.001$ ' {{previous: 0.00873981}}

$e = 0.001$ ' {{previous: -0.0014377}}

$c = 0.0001$ ' {{previous: -6.64365e-006}}

[Equation]

$f = 2.47317 + 1.97065 * \exp(-(-0.47107 + 0.00873981 * x - 0.0014377 * x^{1.2})) - 6.64365e-006 * x$

$df = 1.97065 * \exp(-(-0.47107 + 0.00873981 * x - 0.0014377 * x^{1.2})) * (-0.00873981 + 1.2 * 0.0014377 * x^{0.2}) - 6.64365e-006$

- **C2:** Valores a temperatura de 50 °C

E9

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2})) + c \cdot x$$

R	Rsq	Adj Rsq	Standard Error of Estimate
0.9984	0.9967	0.9954	0.0254

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 2.71624} \} \}$$

$$a = 1.27 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 1.37119} \} \}$$

$$b = 0.005 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: -0.0845248} \} \}$$

$$d = 0.001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: -0.00164561} \} \}$$

$$e = 0.001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 0.000942495} \} \}$$

$$c = 0.0001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: -5.06889e-005} \} \}$$

[Equation]

$$f = 2.71624 + 1.37119 \cdot \exp(-(-0.0845248 - 0.00164561 \cdot x + 0.000942495 \cdot x^{1.2})) - 5.06889e-005 \cdot x$$

E10

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2})) + c \cdot x$$

R	Rsq	Adj Rsq	Standard Error of Estimate
0.9923	0.9847	0.9788	0.0369

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 1.96792} \} \}$$

$$a = 1.27 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 1.09506} \} \}$$

$$b = 0.005 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 0.141693} \} \}$$

$$d = 0.001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 0.0016234} \} \}$$

$$e = 0.001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: -0.000118217} \} \}$$

$$c = 0.0001 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: -1.61375e-005} \} \}$$

[Equation]

$$f = 1.96792 + 1.09506 \cdot \exp(-(0.141693 + 0.0016234 \cdot x - 0.000118217 \cdot x^{1.2})) - 1.61375e-005 \cdot x$$

E11

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplin

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2} + g \cdot x^{1.73})) + c \cdot x$$

R	Rsq	Adj Rsq	Standard Error of Estimate
0.9867	0.9736	0.9604	0.1318

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{ \{ \text{previous: 2.42919} \} \}$$

a = 1.27 ' {{previous: 7.70053}}
 b = 0.005 ' {{previous: -2.22133}}
 d = 0.001 ' {{previous: 0.055442}}
 e = 0.001 ' {{previous: -0.0129762}}
 g = 0.001 ' {{previous: 3.40674e-005}}
 c = 0.0001 ' {{previous: -5.90288e-005}}

[Equation]

$$f = 2.42919 + 7.70053 \cdot \exp(-(-2.22133 + 0.055442 \cdot x - 0.0129762 \cdot x^{1.2} + 3.40674e-005 \cdot x^{1.73})) - 5.90288e-005 \cdot x + 7.70053 \cdot \exp(-(-2.22133 + 0.055442 \cdot x - 0.0129762 \cdot x^{1.2} + 3.40674e-005 \cdot x^{1.73})) \cdot (-0.055442 + 1.2 \cdot 0.0129762 \cdot x^{0.2} - 1.73 \cdot 3.40674e-005 \cdot x^{0.73}) - 5.90288e-005$$

E12

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplin

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2} + g \cdot x^{1.73})) + c \cdot x$$

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9892	0.9786	0.9679	0.0562

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 2.04218}}
 a = 1.27 ' {{previous: 0.376796}}
 b = 0.005 ' {{previous: 0.858322}}
 d = 0.001 ' {{previous: -0.0670552}}
 e = 0.001 ' {{previous: 0.0219466}}
 g = 0.001 ' {{previous: -0.000103688}}
 c = 0.0001 ' {{previous: -6.58693e-005}}

[Equation]

$$f = 2.04218 + 0.376796 \cdot \exp(-(-0.858322 - 0.0670552 \cdot x + 0.0219466 \cdot x^{1.2} - 0.000103688 \cdot x^{1.73})) - 6.58693e-005 \cdot x + 2.04218 + 0.376796 \cdot \exp(-(-0.858322 - 0.0670552 \cdot x + 0.0219466 \cdot x^{1.2} - 0.000103688 \cdot x^{1.73})) \cdot (0.0670552 - 1.2 \cdot 0.0219466 \cdot x^{0.2} + 1.73 \cdot 0.000103688 \cdot x^{0.73}) - 6.58693e-005$$

E13

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2})) + c \cdot x$$

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9982	0.9964	0.9950	0.0260

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 1.87173}}

a = 1.27 ' {{previous: 0.672358}}
 b = 0.005 ' {{previous: 0.584344}}
 d = 0.001 ' {{previous: -0.0319814}}
 e = 0.001 ' {{previous: 0.00899327}}
 c = 0.0001 ' {{previous: -2.98883e-005}}

[Equation]

$$f = 1.87173 + 0.672358 * \exp(- (0.584344 - 0.0319814 * x + 0.00899327 * x^{1.2})) - 2.98883e-005 * x$$

$$df/dt = 0.672358 * \exp(- (0.584344 - 0.0319814 * x + 0.00899327 * x^{1.2})) * (0.0319814 - 1.2 * 0.00899327 * x^{0.2}) - 2.98883e-005$$

E14

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a * \exp(- (b + d * x + e * x^{1.2})) + c * x$$

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9997	0.9994	0.9991	0.0108

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 1.6425}}
 a = 1.27 ' {{previous: 1.27501}}
 b = 0.005 ' {{previous: -0.023299}}
 d = 0.001 ' {{previous: -0.00950452}}
 e = 0.001 ' {{previous: 0.00331117}}
 c = 0.0001 ' {{previous: 2.0546e-006}}

[Equation]

$$f = 1.6425 + 1.27501 * \exp(- (-0.023299 - 0.00950452 * x + 0.00331117 * x^{1.2})) + 2.0546e-006 * x$$

$$1.6425 + 1.27501 * \exp(- (-0.023299 - 0.00950452 * x + 0.00331117 * x^{1.2})) * (0.00950452 - 1.2 * 0.00331117 * x^{0.2}) + 2.0546e-006$$

- **C3:** Valores a temperatura de 60 °C

E6

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplina

$$f = y_0 + a * \exp(- (b + d * x + e * x^{1.2})) + c * x$$

R	Rsq	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9923	0.9846	0.9782	0.0234

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 1.88039}}

a = 1.27 ' {{previous: 0.641297}}
 b = 0.005 ' {{previous: 0.646374}}
 d = 0.001 ' {{previous: -0.00686708}}
 e = 0.001 ' {{previous: 0.00218497}}
 c = 0.0001 ' {{previous: -4.82127e-005}}

[Equation]

$$f = 1.88039 + 0.641297 * \exp(- (0.646374 - 0.00686708 * x + 0.00218497 * x^1.2)) - 4.82127e-005 * x$$

E2

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexplnb

$$f = y_0 + a * \exp(- (b + d * x)) + c * x$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9549	0.9118	0.8727	0.0290

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 1.9187}}
 a = 1.27 ' {{previous: 0.862256}}
 b = 0.005 ' {{previous: 0.364108}}
 d = 0.001 ' {{previous: 0.00260082}}
 c = 0.0001 ' {{previous: -6.00845e-006}}

[Equation]

$$f = 1.9187 + 0.862256 * \exp(- (0.364108 + 0.00260082 * x)) - 6.00845e-006 * x$$

E4

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexpln

$$f = y_0 + a * \exp(- (b + d * x + e * x^1.2 + g * x^1.73)) + c * x$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9973	0.9946	0.9920	0.0157

[Parameters]

y0 = 1.8 ' {{previous: 1.73478}}
 a = 1.27 ' {{previous: 0.498612}}
 b = 0.005 ' {{previous: 0.282022}}
 d = 0.001 ' {{previous: -0.00441288}}
 e = 0.001 ' {{previous: -0.00281565}}
 g = 0.001 ' {{previous: 0.000194903}}
 c = 0.0001 ' {{previous: 1.48516e-005}}

[Equation]

$$f = 1.73478 + 0.498612 \cdot \exp(-(0.282022 - 0.00441288 \cdot x - 0.00281565 \cdot x^{1.2} + 0.000194903 \cdot x^{1.73})) + 1.48516e-005 \cdot x$$

E8

Nonlinear Regression

Equation: User-Defined; etaexpln

$$f = y_0 + a \cdot \exp(-(b + d \cdot x + e \cdot x^{1.2} + g \cdot x^{1.73})) + c \cdot x$$

R	Rsqr	Adj Rsqr	Standard Error of Estimate
0.9984	0.9969	0.9952	0.0092

[Parameters]

$$y_0 = 1.8 \text{ ' } \{\{\text{previous: 1.69701}\}\}$$

$$a = 1.27 \text{ ' } \{\{\text{previous: 5.54029}\}\}$$

$$b = 0.005 \text{ ' } \{\{\text{previous: -1.99007}\}\}$$

$$d = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: 0.0652701}\}\}$$

$$e = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -0.0148688}\}\}$$

$$g = 0.001 \text{ ' } \{\{\text{previous: 3.54355e-005}\}\}$$

$$c = 0.0001 \text{ ' } \{\{\text{previous: -4.27451e-005}\}\}$$

[Equation]

$$f = 1.69701 + 5.54029 \cdot \exp(-(-1.99007 + 0.0652701 \cdot x - 0.0148688 \cdot x^{1.2} + 3.54355e-005 \cdot x^{1.73})) - 4.27451e-005 \cdot x$$

Anexo D: Curvas de calibração

A curva de calibração foi construída pelos valores lidos da viscosidade real e viscosidade aparente das soluções preparadas de glicerol e água, com diferentes concentrações e a diferentes temperaturas. Numa primeira etapa foi colocado no reator 209 ml de glicerol e 45 ml de água e lida a viscosidade aparente dessa mistura. De seguida, transferia-se 8 ml de amostra dessa mistura para o *Termosel* de modo a serem lidos os valores da viscosidade real, e assim tinha-se o primeiro ponto da curva de calibração. Posteriormente, para efetuar a segunda leitura, o volume de amostra retirado do reator era substituído por água destilada, alterando-se assim a viscosidade da mistura no reator, e repetia-se o mesmo procedimento para todos os pontos. Os resultados obtidos estão apresentados nas Figuras D1, D2 e D3 respetivamente.

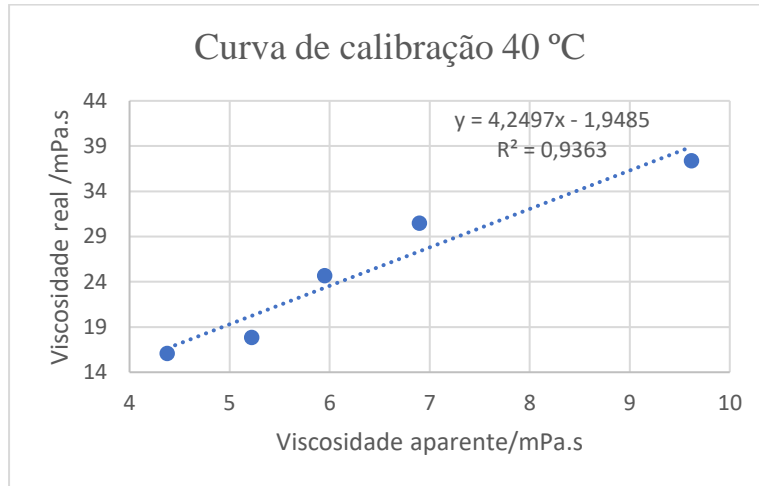


Figura D1: Curva de calibração (40°C).

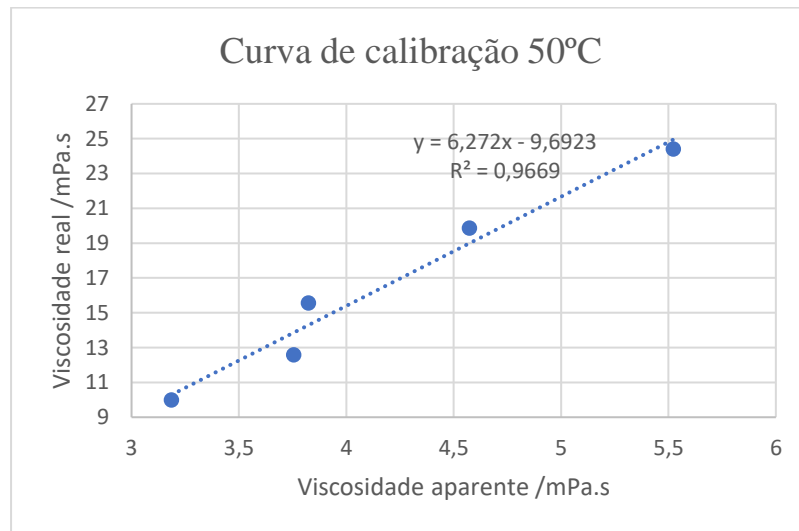


Figura D2: Curva de calibração (50°C).

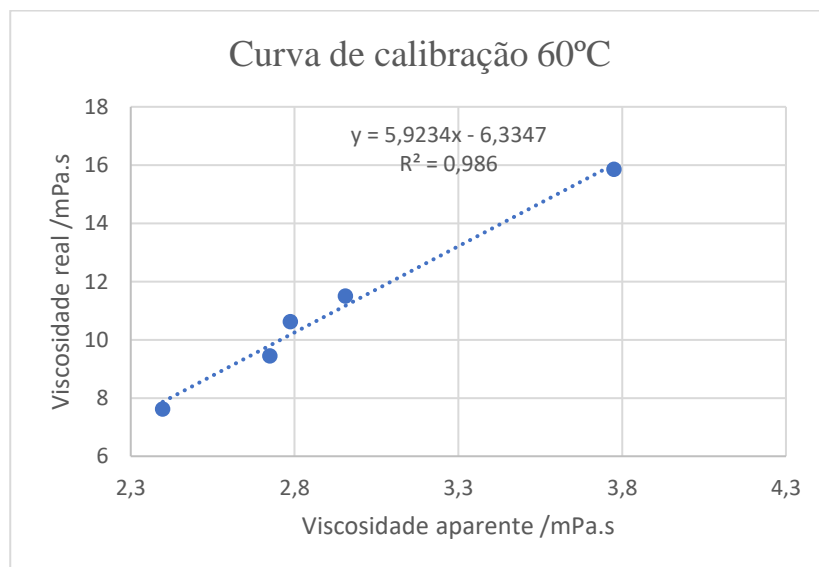


Figura D3: Curva de calibração (60°C).

A curva de calibração permite-nos através das equações obtidas relacionar a viscosidade aparente da mistura lida no reator com a viscosidade real em função do tempo. As tabelas seguintes apresentam os valores da viscosidade aparente da mistura reacional para cada uma das experiências realizadas e a viscosidade real calculada através das curvas de calibração para 40, 50 e 60°C respetivamente.

Tabela D1: Valores das viscosidades aparente e real da mistura reacional(40°C).

T/°C	t/s	Experiências							
		1		3		5		7	
		η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real
	120	--	--	--	--	5.38	20.93	4.08	15.39
	300	2.98	10.71	2.80	9.95	3.73	13.90	3.23	11.77
	600	2.50	8.69	2.49	8.63	3.31	12.11	2.93	10.50
	900	2.53	8.80	2.90	10.37	3.30	12.07	2.57	8.97
	1200	2.37	8.12	2.56	8.95	3.16	11.48	2.55	8.88
	1500	2.35	8.03	2.47	8.54	3.12	11.31	2.52	8.78
	1800	2.24	7.57	2.31	7.88	3.15	11.43	2.50	8.67
	2100	2.25	7.63	2.25	7.63	3.15	11.43	2.48	8.59
40	2400	--	--	2.29	7.78	3.14	11.39	2.51	8.71
	2700	2.18	7.33	2.19	7.37	3.10	11.22	2.50	8.67
	3000	2.16	7.23	2.19	7.37	3.09	11.20	2.46	8.52
	3300	--	--	2.18	7.31	3.09	11.18	2.49	8.63
	3600	2.08	6.86	2.14	7.14	3.07	11.09	2.52	8.76
	3900	2.02	6.61	2.14	7.14	3.04	10.97	2.46	8.52
	4200	2.02	6.63	2.18	7.33	3.04	10.97	2.44	8.42
	4500	2.03	6.67	2.16	7.23	3.00	10.80	2.45	8.46
	4800	--	--	2.09	6.93	2.95	10.58	2.50	8.67
	5100	2.03	6.67	2.00	6.55	2.95	10.58	2.50	8.67
	5400	1.98	6.46	2.03	6.69	2.91	10.41	2.50	8.67

Tabela D2: Valores das viscosidades aparente e real da mistura reacional(50°C).

T/°C	t/s	Experiências											
		9		10		11		12		13		14	
		η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real
	120	4.03	15.55	2.77	7.68	5.11	22.32	2.86	8.24	3.01	9.18	3.06	9.50
	300	4.02	15.52	2.57	6.43	3.09	9.71	2.70	7.24	2.85	8.21	2.43	5.58
	600	3.13	9.91	2.40	5.39	2.51	6.05	2.08	3.35	2.12	3.60	1.92	2.38
	900	2.84	8.12	2.28	4.61	2.38	5.20	2.09	3.41	1.83	1.81	1.67	0.78
	1200	2.77	7.65	2.22	4.26	2.37	5.17	2.02	2.97	1.91	2.28	1.67	0.81
	1500	2.68	7.09	2.08	3.38	2.36	5.11	1.95	2.56	1.82	1.72	1.65	0.68
	1800	2.61	6.68	2.11	3.54	2.29	4.63	1.82	1.72	1.80	1.59	1.62	0.46
	2100	2.64	6.87	2.01	2.95	2.29	4.63	1.82	1.75	1.79	1.53	1.64	0.59
	2400	2.62	6.71	1.96	2.60	2.28	4.61	1.83	1.81	1.77	1.44	1.645	0.62
	2700	2.60	6.61	1.95	2.54	2.27	4.54	1.85	1.94	1.78	1.47	1.65	0.65
	3000	2.55	6.30	1.93	2.44	2.28	4.60	1.87	2.03	1.77	1.44	1.655	0.68
50	3300	2.53	6.18	1.97	2.66	2.27	4.54	1.83	1.78	1.75	1.28	1.655	0.68
	3600	2.47	5.79	1.92	2.38	2.25	4.45	1.79	1.53	1.78	1.47	1.65	0.65
	3900	2.53	6.18	1.93	2.41	2.28	4.63	1.77	1.40	1.77	1.40	1.65	0.65
	4200	2.53	6.14	1.95	2.57	2.25	4.41	1.75	1.28	1.76	1.34	1.65	0.65
	4500	2.49	5.97	1.95	2.57	2.23	4.26	1.75	1.28	1.75	1.28	1.65	0.65
	4800	2.47	5.77	1.91	2.29	2.23	4.45	1.76	1.34	1.72	1.09	1.65	0.65
	5100	2.45	5.67	1.85	1.91	2.28	4.63	1.74	1.22	1.71	1.03	1.65	0.65
	5400	2.46	5.74	1.86	2.00	2.27	4.51	1.74	1.22	1.71	1.06	1.66	0.71

Tabela D3: Valores das viscosidades aparente e real da mistura(60°C).

T/°C	t/s	Experiências							
		2		4		6		8	
		η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real	η apa	η real
	120	--	--	2.46	8.24	2.26	7.05	2.09	6.04
	300	2.17	6.52	2.15	6.40	1.89	4.89	1.73	3.91
	600	2.03	5.69	1.75	4.03	2.02	5.63	1.67	3.56
	900	1.94	5.16	1.74	3.97	1.91	4.98	1.66	3,50
	1200	1.87	4.74	1.75	4.03	1.83	4.51	1.68	3.62
	1500	1.89	4.86	1.76	4.09	1.79	4.23	1.63	3.29
	1800	1.785	4.24	1.74	3.97	1.81	4.36	1.63	3.29
	2100	1.70	3.74	1.78	4.18	1,75	4.03	1.61	3.20
60	2400	1.91	4.98	1.77	4.15	1,79	4.27	1.60	3.14
	2700	1.88	4.80	1.80	4.33	1,75	4.03	1.58	3.02
	3000	1.92	5.04	1.81	4.36	1.75	4.00	1.57	2.94
	3300	1.92	5.04	1.77	4.15	1.72	3.83	1.55	2.85
	3600	1.89	4.86	1.77	4.15	1.71	3.79	1.53	2.73
	3900	1.93	5.07	1.81	4.36	1.67	3.65	1.54	2.79
	4200	1.90	4.92	1.81	4.39	1.71	3.79	1.53	2.73
	4500	1.92	5,04	1.80	4.33	1.67	3.56	1.54	2.76
	4800	1.88	4.80	1.80	4.33	1.63	3.29	1.51	2.58
	5100	1.84	4.56	1.81	4.39	1.61	3.20	1.54	2.76
	5400	1.84	4.56	1.81	4.39	1.61	3.20	1.56	2.94

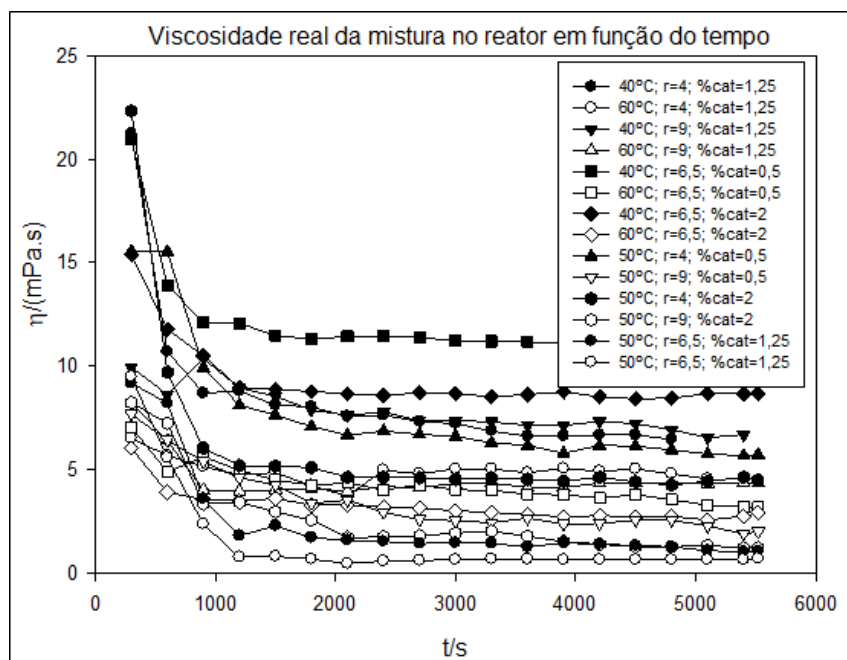


Figura D1: Valores da viscosidade real da mistura em função do tempo.

Anexo E: Espectro relativos ao glicerol bruto e a glicerina comercial

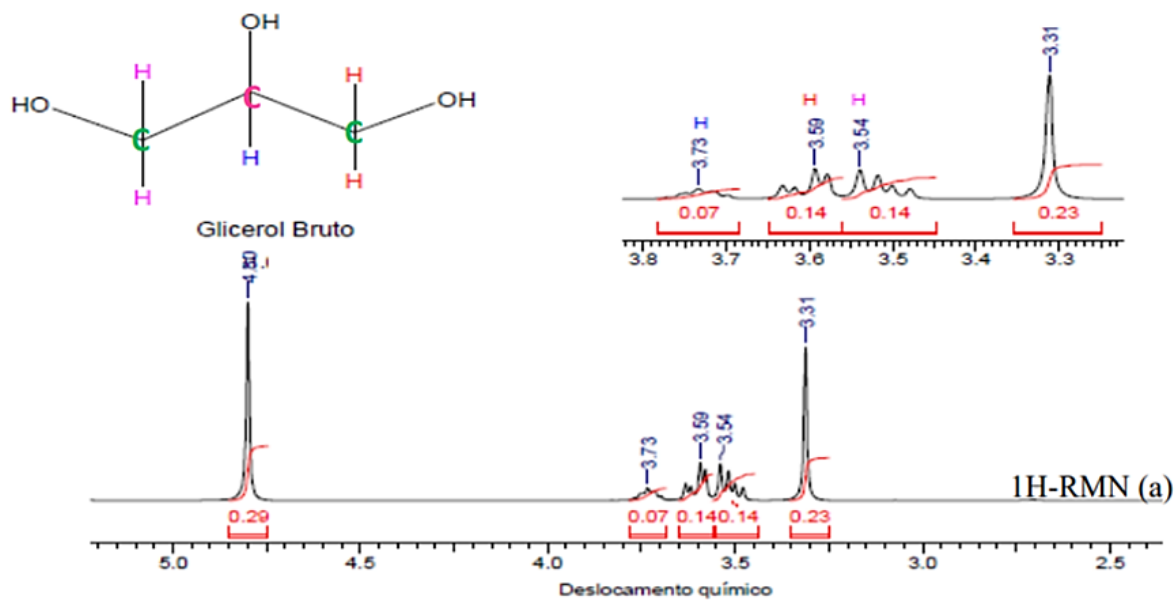


Figura E1: Espectro NMR (^1H e ^{13}C) do glicerol bruto (Moawia et al., 2019).

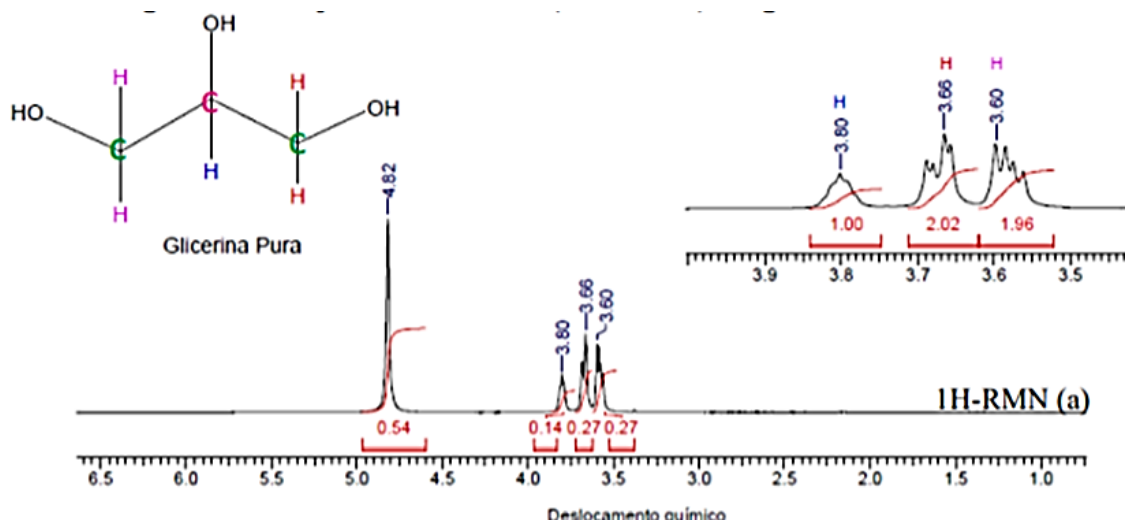


Figura E2: Espectro NMR (1H E 13C) da glicerina comercial. (Moawia et al., 2019).

Anexo F: Áreas utilizadas no cálculo da conversão em *FAMEs*.

Tabela F1: Áreas dos picos no espectro e conversão de *FAMEs* aos 30 min de reação.

Experiências	Série 30 min		
	A1	A2	% C
1	160819.58	132762.56	80.76
2	182520.16	136619.28	89.07
3	150634.08	138847.48	72.33
4	193813.70	137522.73	93.95
5	115878.98	135171.44	57.15
6	171651.09	135805.68	84.26
7	172961.57	133166.40	89.59
8	198235.62	141992.34	93.07
9	200567.59	172558.28	77.49
10	145604.40	125730.21	77.20
11	169942.85	142193.93	79.68
12	194634.61	138545.39	93.66
13	188805.16	144445.83	87.14
14	---	---	87.14

Tabela F2: Áreas dos picos no espectro e conversão de *FAMEs* aos 90 min de reação.

Série 90 min			
Experiências	A1	A2	% C
1	172380.14	145791.22	78.83
2	183122.97	137669.23	88.68
3	190968.47	142885.36	89.10
4	187239.00	127254.69	98.09
5	150532.07	145595.64	68.93
6	174535.11	133822.29	86.95
7	190764.61	135679.94	93.73
8	194712.42	136170.16	95.33
9	154162.13	129034.59	79.65
10	186592.74	143884.59	86.45
11	183644.47	144246.51	84.88
12	217595.79	148994.69	97.36
13	113399.77	82870.38	93.53
14	190594.51	137108.61	92.67

Anexo G: Gráficos de linha ajustada relativos a cada uma das respostas estudadas.

Os gráficos da linha ajustada que relaciona a resposta experimental e a resposta prevista pelo modelo correspondente a conversão de *FAMEs* aos 30 min e 90 min e ainda a viscosidade aparente da mistura aos 15 min, estão apresentados nas Figuras G1, G2 e G3 respectivamente.

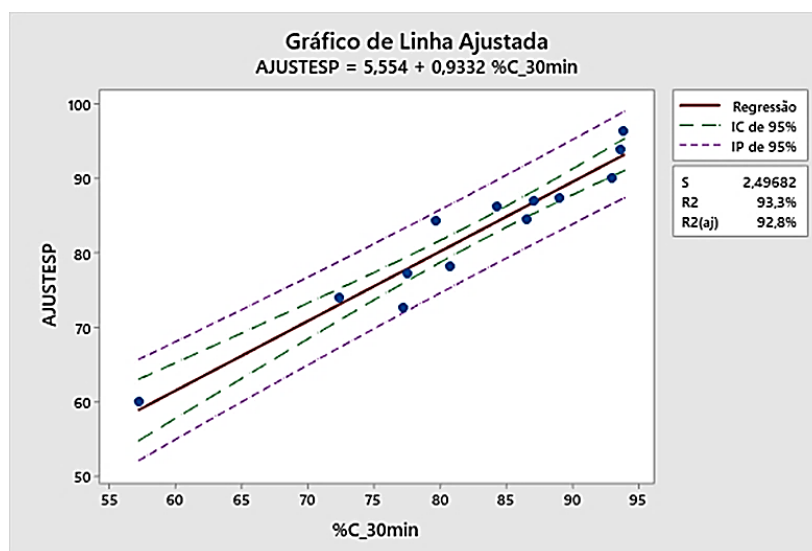


Figura G1: Gráfico de linha ajustada para %C_30minutos.

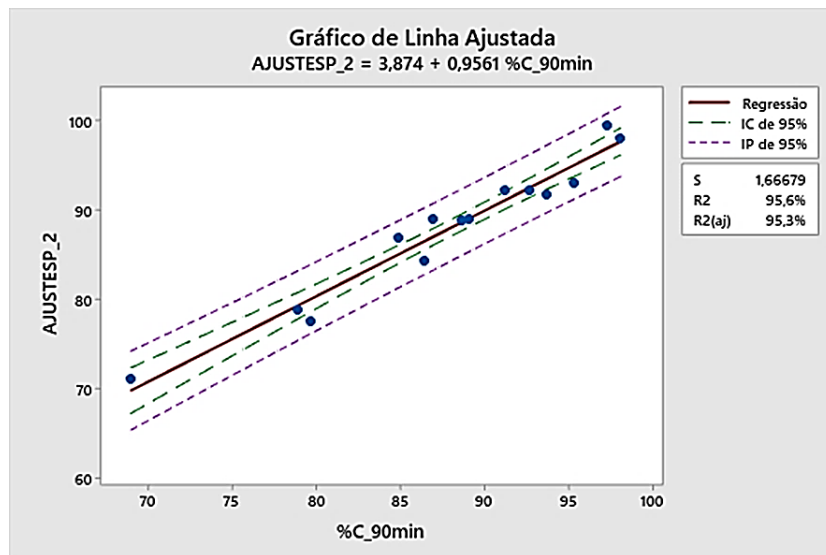


Figura G2: Gráfico de linha ajustada para %C_90minutos.

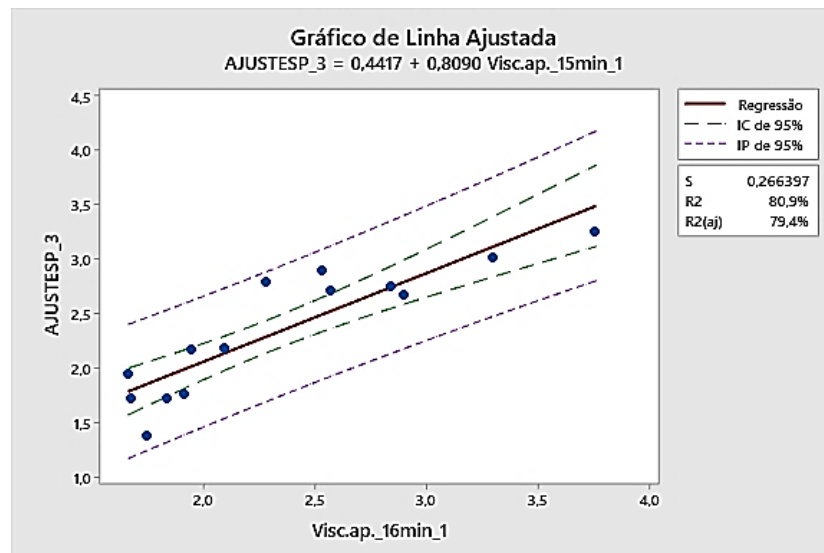


Figura G3: Gráfico de linha ajustada para viscosidade aparente da mistura aos 15 minutos. de reação.

Anexo H: Gráficos de efeitos principais para cada uma das respostas.

Os gráficos de efeitos principais apresentados nas Figuras H1, H2 e H3 ilustram o efeito das variáveis, temperatura, razão molar e quantidade de catalisador nas respostas estudadas (conversão em *FAMEs* aos 30 e 90 minutos e viscosidade aparente da mistura reacional aos 15 minutos respetivamente), confirmando em cada caso o que o que foi obtido pelos resultados experimentais.

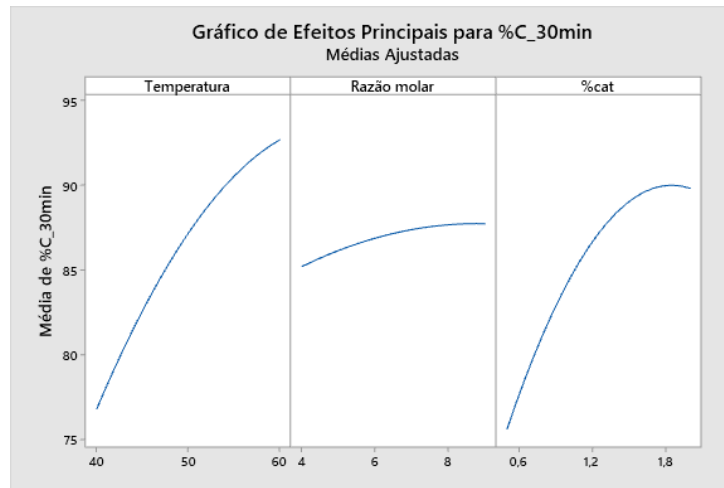


Figura H1: Gráfico de efeitos principais para a conversão em *FAMEs* aos 30 minutos de reação.

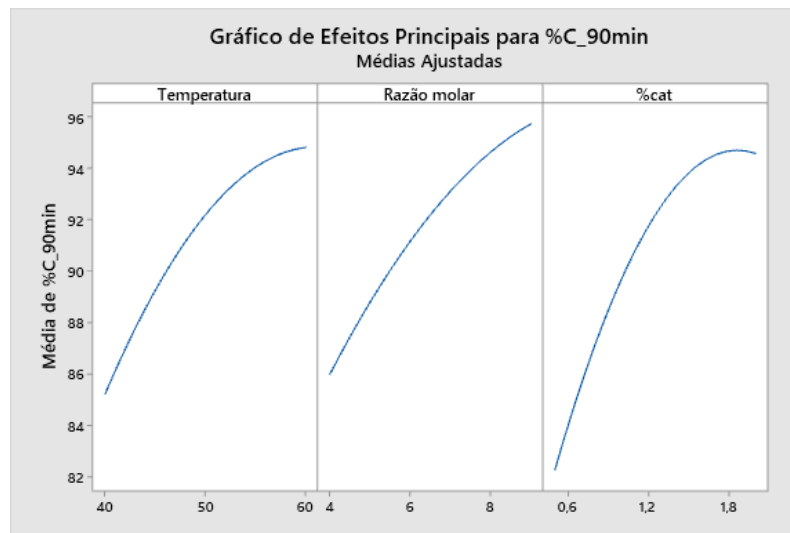


Figura H2: Gráfico de efeitos principais conversão em *FAMEs* aos 90 minutos de reação.

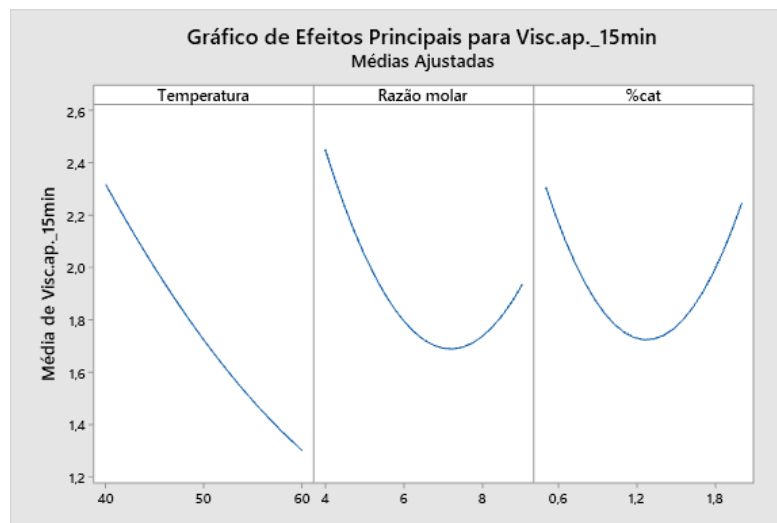


Figura H3: Gráfico de efeitos principais para viscosidade aparente da mistura aos 15min. de reação.