

1 2 9 0



UNIVERSIDADE D  
**COIMBRA**

Isabel Maria Rosas Henrique Aníbal

**PRODUÇÃO DE BIODIESEL A PARTIR  
DE ÓLEOS ALIMENTARES USADOS E  
SUA PURIFICAÇÃO POR MEMBRANAS**

**Dissertação no âmbito do Mestrado Integrado em Engenharia Química, área de  
Biosistemas orientada pelo Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira e  
Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira apresentada ao  
departamento de Engenharia Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da  
Universidade de Coimbra.**

Maio de 2023



Isabel Maria Rosas Henrique Aníbal

Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e  
sua purificação por membranas

Dissertação do Mestrado Integrado em Engenharia Química,  
apresentada ao Departamento de Engenharia Química da Faculdade de  
Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra.

**Supervisores:**

Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira

Professor Doutor Licínio Manuel Gando de Azevedo Ferreira

**Instituição:**

Departamento de Engenharia Química, Faculdade de Ciências e  
Tecnologias da Universidade de Coimbra

Coimbra, 2023





“Aprendi que todas as formas de conhecimento são transitórias e que elas só têm real valor quando utilizadas em benefício dos seres e de tudo o que existe no campo universal. Todavia de nada vale todo o conhecimento do mundo se não houver AMOR”.

(Alcione Leite da Silva)



## Índice

<i>Agradecimentos</i> .....	<i>iii</i>
<i>Resumo</i> .....	<i>iv</i>
<i>Abstract</i> .....	<i>v</i>
<i>Índice de Tabelas</i> .....	<i>vi</i>
<i>Índice de Figuras</i> .....	<i>vii</i>
<i>Lista de Abreviaturas</i> .....	<i>ix</i>
<i>1. Introdução</i> .....	<i>1</i>
<i>1.1 Enquadramento</i> .....	<i>4</i>
<i>1.1.1 Relevância do estudo</i> .....	<i>4</i>
<i>1.1.2 Objetivos</i> .....	<i>5</i>
<i>1.1.3-Estrutura do trabalho</i> .....	<i>5</i>
<i>2. Biodiesel</i> .....	<i>6</i>
<i>2.1 Matérias-primas</i> .....	<i>12</i>
<i>2.1.1 Pré-tratamento do óleo alimentar usado</i> .....	<i>15</i>
<i>2.2 Métodos para produção de biodiesel</i> .....	<i>16</i>
<i>2.2.1 Reação de transesterificação</i> .....	<i>16</i>
<i>2.2.1.1 Transesterificação Ácida</i> .....	<i>17</i>
<i>2.2.1.2 Transesterificação Básica</i> .....	<i>19</i>
<i>2.2.1.3 Transesterificação enzimática</i> .....	<i>21</i>
<i>2.2.1.4 Fatores que afetam a transesterificação</i> .....	<i>22</i>
<i>2.2.1.5 Reações secundárias</i> .....	<i>24</i>
<i>2.2.2 Reações de hidroesterificação</i> .....	<i>25</i>
<i>2.3 Processo industrial de produção do biodiesel</i> .....	<i>26</i>
<i>2.4 Purificação do biodiesel</i> .....	<i>28</i>
<i>2.4.1 Extração</i> .....	<i>30</i>
<i>2.4.2 Adsorção</i> .....	<i>31</i>
<i>2.4.3 Purificação por membranas</i> .....	<i>32</i>
<i>2.4.3.1 Membrana de polietersulfona</i> .....	<i>34</i>
<i>2.4.3.2 Membrana de celulose regenerada</i> .....	<i>35</i>
<i>2.4.3.3 Biodiesel e as membranas</i> .....	<i>35</i>

2.4.3.4 Desempenho das membranas .....	38
3. Procedimento experimental.....	40
3.1 Produção de biodiesel.....	40
3.2 Purificação .....	44
3.3 Medição das propriedades .....	49
3.3.1 Medição da massa volúmica .....	49
3.3.2 Medição do pH.....	49
3.3.3 Quantidade de água .....	49
3.3.4 Quantidade de FAMES.....	49
3.3.5 Quantidade de Glicerol .....	49
4. Resultados e discussão.....	51
4.1 Produção de biodiesel.....	51
4.2 Purificação do biodiesel .....	54
4.2.1 Caracterização das membranas de UF .....	54
4.2.2 Processo de ultrafiltração do biodiesel.....	56
4.2.3 Análise de propriedades físicas e químicas do biodiesel .....	58
5. Conclusões.....	65
6. Sugestões de trabalhos futuros .....	66
7. Referências bibliográficas.....	67
8. Anexos.....	74
Anexo 1-Dados para caracterização da membrana .....	74
Anexo 2 -Curvas de calibração do glicerol. ....	76
Anexos 3 – Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados neste trabalho. ....	78

## **Agradecimentos**

- Ao Senhor meu Deus, como hei de agradecer a tamanha Graça que o senhor me concedeu?!
- Minha MÃE. Trabalhadora e lutadora! Todos adjetivos possíveis que demonstrem força, fé e coragem, usarei para descrever-te e agradecer, mãe Helena Henrique. És o meu maior exemplo de vida. Tudo o que tenho e sou é graças a ti.  
Mãe, conseguimos... Obrigada.
- Aos meus alicerces e pilares da vida, meus irmãos, Ana Clara, Julieta e Ezequiel. Juntos conseguimos e ainda conquistaremos muito mais coisas.... O foco é a união...
- Francisco Aníbal, PAI. “Em memória”
- A minha família Henrique Chipongue, desde os meus avós aos meus tios e primos, obrigada por me apoiarem ao longo destes anos de estudo. Obrigada por olharem por mim e para mim sempre.
- Amigos de Coimbra, a vossa participação é muito mais do que especial. Desde 2016 que saí de Angola vocês têm sido a minha família, e me apoiaram todas as vezes que precisei. Obrigada por tudo e por tanto.
- Archer Giovanni, obrigada pelo apoio e longas conversas.
- Às minhas amigas, Laudima, Luzia! Vocês fazem parte da minha história, da minha vida.
- Marcinha companheira da vida, de quarto, de casa, de curso, de dores e alegrias.
- Evandra meu amor... És um doce. Suggar mommy do meu coração...
- Eunice levo-te no coração do lado esquerdo...És uma companheira e tanto.
- Carla, aprendi a gostar de ti, obrigada por fazeres tudo que te peço...
- Elcana, minha mana, de Coimbra para a vida.
- Fidel, obrigada pelo suporte e pelo apoio ao longo deste tempo.
- A todos os meus professores pela partilha de conhecimentos, e encorajamento ao longo deste percurso. Em particular ao Prof Licínio Ferreira pela colaboração na orientação da tese, e aos investigadores, Cátia Mendes e Pedro Cruz.
- E por fim, mas não menos importante, meu orientador, Prof Abel Ferreira pelo trabalho incansável de orientação desta tese, pelo entusiasmo e toda paciência do mundo que teve comigo.

Ndapandula!

## Resumo

O biodiesel é considerado fonte de energia renovável e biodegradável, que tem atraído crescente interesse em todo o mundo, principalmente devido a questões ecológicas relacionadas com as mudanças climáticas. Uma destas medidas de maior interesse tem sido a produção do biodiesel a partir de resíduos de óleos alimentares usados. Durante a transesterificação, ocorrem reações secundárias de formação de glicerol e sabão que são inevitáveis, tornando assim desafiadora a etapa da purificação.

O objetivo deste trabalho é a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e a sua purificação através de membranas. Para a transesterificação, o metóxido de sódio foi usado como catalisador e o metanol como solvente, conduzindo-se a reação à temperatura de (60°C), segundo uma razão molar metanol/óleo de 6:1(m/m) e quantidade de catalisador de 1%(m/m) durante 1h30. Avançou-se para o processo de separação entre o biodiesel, os subprodutos e os reagentes não reagidos, primeiro a separação por funis de decantação durante 12h. Para o processo de purificação usou-se a ultrafiltração testando duas membranas, as de polietersulfona e de celulose regenerada, ambas com cut-off de 10kDa em três diferentes ensaios. Por fim analisaram-se propriedades como a massa volúmica, o rendimento em metil-ésteres dos ácidos gordos (FAMES) por RMN, o pH, a quantidade de água e a percentagem de glicerol no biodiesel por HPLC, antes e depois da purificação pelas membranas.

Nas reações obtiveram-se rendimentos em percentagem de metil-ésteres dos ácidos gordos entre 86.4% e 78.2%, demonstrando uma ótima conversão dos óleos alimentares usados em biodiesel. Em algumas propriedades, como o pH e a massa volúmica, não foi possível observar diferenças entre o biodiesel antes e depois da purificação. A quantidade de água excedeu os valores permitidos pelas normas europeias nas duas amostras. A quantidade de glicerol no biodiesel tratado nos dá eficiência das membranas testadas e entre estas, a membrana de celulose regenerada apresentou uma excelente eficiência, com um coeficiente de rejeição de 98% a que correspondeu uma percentagem mássica de glicerol livre de 0.006% (m/m), enquanto a alimentação de biodiesel bruto continha 0.315% (m/m) deste componente.

**Palavras-chave:** Biodiesel, transesterificação, purificação, ultrafiltração, glicerol

## **Abstract**

Biodiesel is considered as a renewable, biodegradable energy source that has attracted increasing interest worldwide, mainly due to ecological issues related to climate change. One of these measures of greatest interest has been the production of biodiesel from waste cooking oil residues. During transesterification, side reactions of glycerol and soap formation occur that are unavoidable, thus making the purification step challenging.

The objective of this work is the production of biodiesel from WCO and its purification through membranes. For transesterification, sodium methoxide was used as catalyst and methanol as solvent, conducting the reaction at temperature (60°C), according to a methanol/oil molar ratio 6:1(m/m) and amount of catalyst 1 %(m/m) for 1h30. The separation process between biodiesel, by-products and non-reacted reagents was advanced, first the separation by decanting funnels for 12 hours. For the purification process, ultrafiltration was used, testing two membranes, polyethersulfone and regenerated cellulose, both with a cut-off of 10kDa in three different assays. Finally, properties such as density, yield of fatty acid methyl esters (FAMES) by NMR, pH, amount of water and percentage of glycerol in biodiesel by HPLC were analyzed, before and after purification by membranes.

In the reactions yields in percentage of FAMES between 86.4% and 78.2% were obtained, demonstrating an excellent conversion of WCO into biodiesel. In some properties such as pH and density it was not possible to observe differences between biodiesel before and after purification. The amount of water exceeded the values allowed by European standards in both samples. The amount of glycerol in the treated biodiesel gave us the efficiency of the tested membranes and among these, the regenerated cellulose membrane showed excellent efficiency, with a rejection coefficient of 98% which corresponded to a mass percentage of free glycerol of 0.006% (m/ m), while the raw biodiesel feed contained 0.315% (m/m) of this component.

**Keywords:** Biodiesel, transesterification, purification, ultrafiltration, glycerol.

## Índice de Tabelas

Tabela 1- Características do biodiesel. <sup>11</sup> .....	7
Tabela 2- Composição do biodiesel para diferentes matérias-primas. <sup>27</sup> .....	13
Tabela 3- Caracterização do efluente da purificação por lavagem húmida. [Adaptado de 53].....	31
Tabela 4- Vantagens e desvantagens das membranas orgânicas e inorgânicas. <sup>68</sup> .....	34
Tabela 5- Sistemas de purificação do biodiesel por membrana .....	37
Tabela 6- Compostos químicos, sua origem e CAS. ....	40
Tabela 7- Quantidades de reagentes, tempo e temperatura da reação de transesterificação inicial. ....	41
Tabela 8- Quantidades de reagentes, tempo e temperatura da reação de transesterificação final. ....	43
Tabela 9- Tipos Membranas poliméricas usadas respetivas quantidades e condições operatórias. ....	47
Tabela 10- Valores do volume e fluxo de permeado obtidos durante o ensaio 1. ....	56
Tabela 11- Massa volúmica do biodiesel. ....	60
Tabela 12- Quantidade de água no biodiesel. ....	61
Tabela 13- Valor do pH no biodiesel. ....	61
Tabela 14- Quantidade de glicerol antes e depois da purificação e eficiência das membranas. ....	63

## Índice de Figuras

Figura 1-Consumo mundial de combustíveis fósseis em 2021, no mundo. <sup>3</sup> .....	1
Figura 2-Nomenclatura para classificação dos biocombustíveis. [Adaptado de 5]. .....	2
Figura 3-Produção de energia proveniente de biocombustíveis. <sup>3</sup> .....	3
Figura 4-Estrutura química dos ésteres de ácidos gordos. <sup>10</sup> .....	6
Figura 5-Percentagem de emissão de poluentes para atmosfera. <sup>19</sup> .....	10
Figura 6-Consumo atual e perspectiva de consumo de biodiesel no mundo até 2030. <sup>23</sup> .	11
Figura 7-Matérias-primas e quantidades usadas em Portugal, para produção do biodiesel. <sup>25</sup> .....	12
Figura 8-Esquema de reação de transesterificação. [Adaptado de 24] .....	16
Figura 9-Classificação dos catalisadores. [Adaptado de <sup>42</sup> ] .....	17
Figura 10-Mecanismo para catálise ácida <sup>43,45</sup> . .....	18
Figura 11-Mecanismo para a catálise básica. <sup>45</sup> .....	20
Figura 12-Reação de saponificação. <sup>51</sup> .....	24
Figura 13-Reação de hidrólise. <sup>51</sup> .....	24
Figura 14-Esquema da reação de hidroesterificação. <sup>53</sup> .....	25
Figura 15- Diagrama de fluxo de produção industrial do biodiesel. <sup>55</sup> .....	26
Figura 16-Purificação de biodiesel com base em diferentes processos. <sup>59</sup> .....	29
Figura 17- Esquema da reação de neutralização dos sabões. <sup>64</sup> .....	30
Figura 18- Tecnologia de membranas, pressão de atuação, tipos de partículas capturadas e tamanho dos poros das membranas. <sup>67</sup> .....	33
Figura 19- Formula estrutural do polietersulfona. <sup>69</sup> .....	34
Figura 20-Formula estrutural da celulose regenerada. ....	35
Figura 21- Montagem experimental para a reação de transesterificação. ....	42
Figura 22-Primeira etapa de purificação em funis de decantação. ....	44
Figura 23- Separação em funis entre o biodiesel, glicerol e óleo não reagido. ....	44
Figura 24- Biodiesel após purificação. ....	45
Figura 25-Célula UF. <sup>80</sup> .....	45
Figura 26-Evaporador rotativo. ....	46
Figura 27-Célula agitada Sterlitech HP4750. ....	46
Figura 28- Sistema de Filtração com a célula agitada Sterlitech HP4750.....	48
Figura 29- Picos característicos de um espectro 1 RMN referente a um biodiesel em geral. <sup>83</sup> .....	51

Figura 30- Espectro RMN do biodiesel produzido durante a experiência preliminar...	52
Figura 31- - Espectro de 1H RMN do biodiesel de WCO. <sup>82</sup> .....	53
Figura 32- Relação entre o fluxo de permeado e as pressões transmembranares com água destilada para as membranas de UF. ....	54
Figura 33-Fluxo de permeado (biodiesel) em função da pressão da pressão transmembranar. ....	57
Figura 34-Biodiesel após purificação pela membrana de celulose regenerada. ....	57
Figura 35- Espectros RMN obtidos pelo método de Gelbard antes e depois da purificação do biodiesel.....	58
Figura 36- Espectro RMN obtido pelo método de Morgenstern antes da purificação do biodiesel.....	59
Figura 37-Espectro RMN obtido pelo método de Morgenstern depois da purificação do biodiesel.....	60
Figura 38-Espectro referente ao biodiesel não purificado (linha azul) e purificado pela membrana de celulose regenerada(linha vermelha). ....	62
Figura 39- Coeficiente de rejeição das membranas.....	64

## Lista de Abreviaturas

- AGL**- Ácidos Gordos Livres;
- ASTM** -*American Society for Testing and Materials*;
- COP21** - 21<sup>a</sup> Conferência do clima;
- CsPW**- sal de cézio do ácido 12-tungstofosfórico  $\text{Cs}_{2,5}\text{H}_{0,5}\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ;
- C12:0**- ácido láurico;
- C14:0** - ácido mirístico;
- C16:0** - ácido palmítico;
- C18:0** - ácido esteárico;
- C18:1** - ácido oleico;
- C18:2** - ácido linoleico;
- C18:3** - ácido linolénico;
- DG** – Diglicerídeos;
- EN**- Normas europeias;
- FAAE**- *Fatty Acid Alkyl Esters*;
- FAME** - *Fatty Acid Methyl Esters*;
- FFA**- *Free Fatty Acid*;
- Horeca** – Ho(hoteles)- Re (restaurante)- Ca (cafetaria);
- HPLC**- *High Performance Liquid Chromatography* (Cromatografia líquida de Alta Resolução);
- <sup>1</sup>H RMN**- Ressonância Magnética Nuclear do Hidrogénio 1;
- MF**- Microfiltração;
- MG** – Monoglicerídeos;
- MWCO** – *Molecular weight cut-off*;
- PES**- Polietersulfona;
- PTM**- Pressões transmembranares;
- RC** -Celulose regenerada;
- RMN**- Ressonância Magnética Nuclear;
- TG** – Triacilglicerídeos;
- TWh** - Terawatt-hora;
- UF**- Ultrafiltração;
- UE**- União Europeia;
- WCO** – *Waste cooking oil*;



## 1. Introdução

O crescimento exponencial da população mundial tem exigido um consumo crescente de energia, exercendo uma grande pressão sobre o equilíbrio ecológico do planeta, devido ao uso de recursos não renováveis. Em 2021, o consumo de energia primária foi de 1,3% acima de 2019, impulsionado pelas economias dos países emergentes.<sup>1</sup>

A Figura 1, apresenta a quantidade global de combustíveis fósseis consumidos no mundo em 2021. O consumo mundial de energia, baseado em combustíveis fósseis, é de 88%.<sup>2</sup>

Entre 2019 e 2021, os níveis de consumo de energia provenientes de combustíveis fósseis foram constantes, com maior consumo de gás natural e carvão, e uma pequena redução no consumo de petróleo.<sup>1</sup> Com o elevado consumo dos combustíveis fósseis, observa-se o esgotamento gradual dos reservatórios de petróleo.<sup>2</sup>

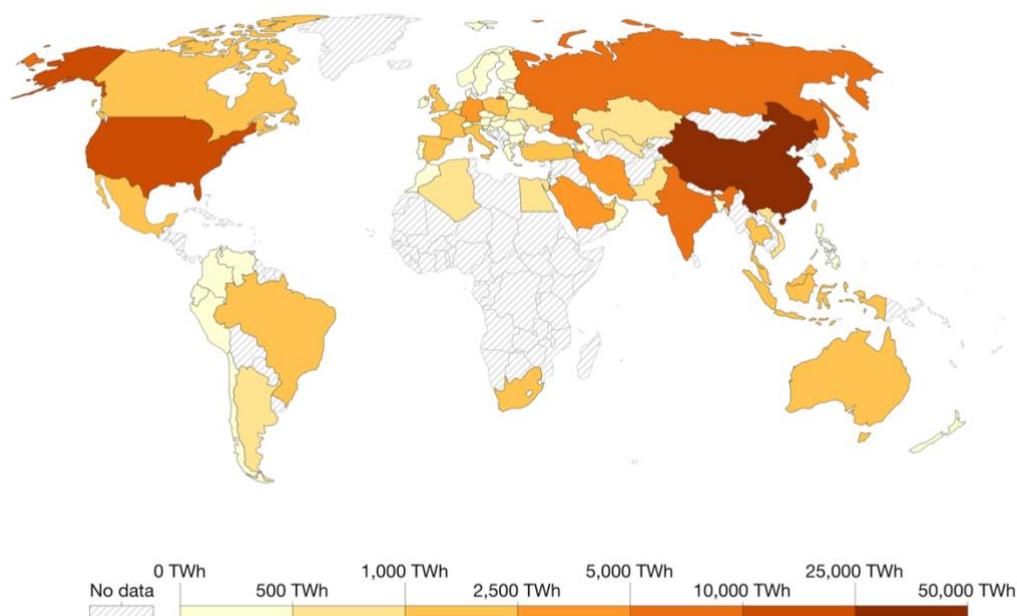


Figura 1-Consumo mundial de combustíveis fósseis em 2021, no mundo. <sup>3</sup>

Os combustíveis fósseis são os principais poluentes da atmosfera, quando queimados, emitem gases poluentes como CO<sub>2</sub>, CO, NO<sub>x</sub> e SO<sub>x</sub><sup>4</sup> que são considerados poluentes primários problemáticos que causam a destruição da camada de ozônio e provocam o aquecimento global.

Uma das metas climáticas abordadas em Paris na Cimeira do Clima, COP21, foi a descarbonização do meio ambiente, com a redução dos gases de efeito estufa e limitação do aumento da temperatura global em 2°C. Todavia, todos os anos as emissões de carbono têm aumentado. Apenas em 2020 reduziu devido à da Covid-19.<sup>1</sup>

Um dos métodos para a descarbonização, é a redução do consumo dos combustíveis fósseis, apostando na produção de combustíveis a partir de matéria-prima renovável, os conhecidos biocombustíveis.<sup>1</sup> Os biocombustíveis são compostos produzidos a partir de matérias-primas biológicas e renováveis, gerados através de biomassa. Constituem fonte de energia renovável e podem ser usados diretamente ou por mistura com combustíveis fósseis. Podem ser divididos em 4 categorias conhecidas por tecnologias de geração que se agrupam segundo as diferentes matérias-primas que são utilizadas, como se pode observar na Figura 2. Os biocombustíveis de primeira geração são obtidos a partir de cereais e culturas ricas em amido, açucareiras e oleaginosas. Os biocombustíveis produzidos a partir de tecnologias de segunda e terceira gerações incluem a biomassa de culturas não alimentares, resíduos e também as algas.<sup>5 6</sup>

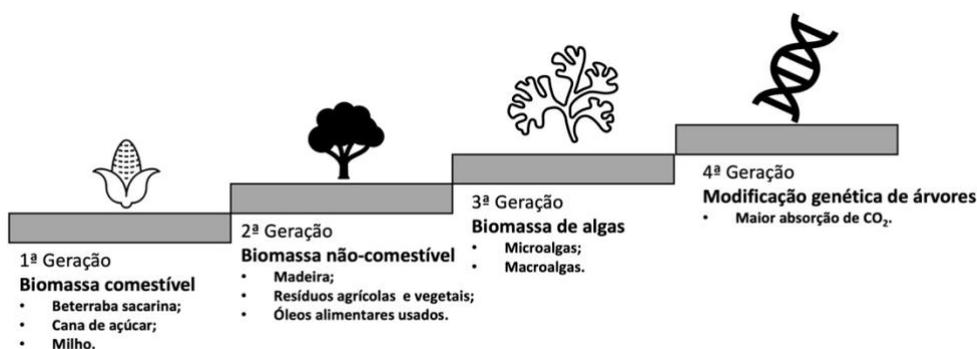


Figura 2-Nomenclatura para classificação dos biocombustíveis. [Adaptado de 5].

O consumo de biocombustíveis no mundo tem aumentado gradualmente. Como é possível observar na Figura 3, a produção de biocombustíveis (biodiesel e bioetanol) aumentou ao longo do tempo.<sup>3</sup> Os Estados Unidos em 2021 produziram cerca de 400 TWh de energia proveniente de biocombustíveis, enquanto que para o mesmo ano, a União Europeia produziu 178 TWh.

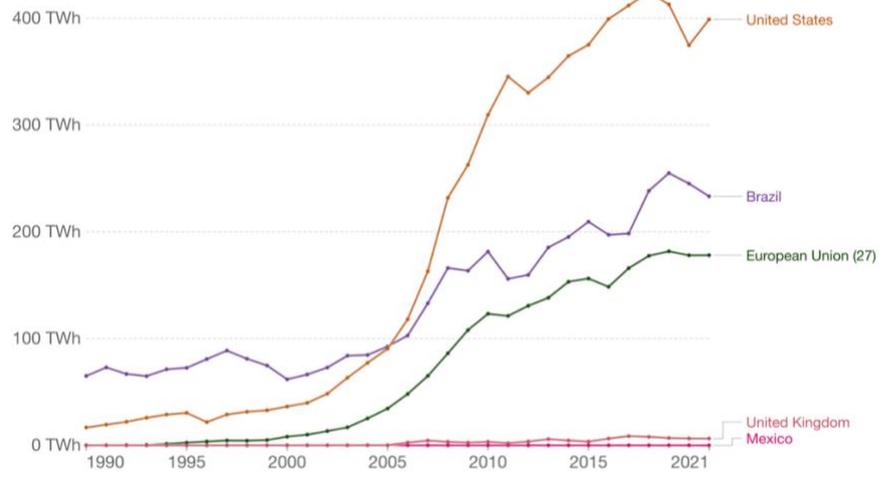


Figura 3-Produção de energia proveniente de biocombustíveis.<sup>3</sup>

## **1.1 Enquadramento**

O processo de introdução de óleos vegetais como matéria-prima para produção de combustíveis foi abordado por Rudolf Diesel (1858-1913), quando fez o teste de inserção de óleos vegetais em motores projetados para combustíveis abundantes e baratos. Porém não foi desenvolvido, devido à elevada viscosidade e consequentes danos provocados ao motor.<sup>7</sup> No final do século 20, após estudos desenvolvidos sobre o esgotamento dos combustíveis fósseis e a exigência de aumentar os combustíveis renováveis, deu-se continuidade ao estudo sobre o uso dos óleos vegetais como substitutos dos combustíveis fósseis para os motores a diesel.

Os óleos vegetais, porém, causavam problemas aos motores, isto devido à sua elevada viscosidade e reduzida volatilidade, dificultando queima, e produzindo depósitos no injetor de combustível no cilindro do motor. Assim, começaram os estudos para as reações de transesterificação,<sup>8</sup> que culminaram com a produção do biodiesel em 1937, na Bélgica.<sup>7</sup>

### **1.1.1 Relevância do estudo**

A aplicação dos princípios da economia circular na produção de biodiesel é de extrema relevância. A produção do biodiesel a partir de óleos alimentares usados aplica diretamente o conceito de economia circular que promove a redução de desperdícios ao mínimo deste resíduo, e que geralmente são despejados no esgoto e causam problemas para as estações de tratamento de água. Estas matérias-primas são de baixo custo, facto que tem grande impacto para a redução do preço do biodiesel. Os métodos para a purificação do biodiesel atualmente existentes geram muitos resíduos contaminados. A aplicação de membranas para a purificação elimina a necessidade do uso de grandes quantidades de água que aumentam tempo de produção, os custos, e a geração de resíduos contaminantes.

### **1.1.2 Objetivos**

Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por transesterificação básica e purificação por membranas de ultrafiltração.

-Produção de biodiesel a partir de óleo alimentar usado.

- Caracterização do biodiesel antes e depois da purificação para avaliação da eficácia do método.

- Avaliação das condições operatórias durante o processo de purificação do biodiesel por membranas de ultrafiltração.

### **1.1.3-Estrutura do trabalho**

Este trabalho será apresentado em cinco capítulos distintos. O primeiro capítulo descreve os objetivos e a estrutura da tese. No segundo capítulo é apresentado o estado da arte sobre o biodiesel, desde a sua produção, caracterização e purificação. O terceiro capítulo apresenta o procedimento experimental, referindo-se à fase de produção a partir de óleos alimentares usados e a purificação por membranas. No quarto capítulo são discutidos os resultados relativos às diferenças nas propriedades do biodiesel antes e depois da purificação e a proximidade com os valores regulamentados nas normas de produção. O último capítulo apresenta as conclusões deste estudo.

## 2. Biodiesel

O biodiesel é um biocombustível constituído por ésteres alquílicos de ácidos gordos ou (FAMES), derivados de fontes renováveis como óleos vegetais ou gorduras animais. A sua estrutura química encontra-se representada na Figura 4. As propriedades físicas são semelhantes às do diesel de origem fóssil, e estão apresentadas na Tabela 1. A combustão do biodiesel é favorável ao meio ambiente, porque emite menos monóxido de carbono, dióxido de carbono e enxofre em relação ao diesel.<sup>9</sup>

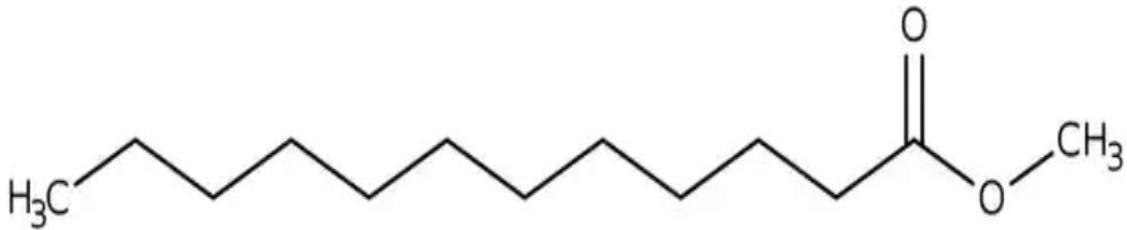


Figura 4-Estrutura química dos ésteres de ácidos gordos.<sup>10</sup>

As propriedades apresentadas na Tabela 1, estão de acordo com duas entidades internacionais. A ASTM que atua na criação de normas técnicas para vários materiais, e a EN-14214, que é a norma apresentada pelo Comité Europeu de Padronização, para referir as exigências e metodologias de testes para os diversos FAMES existentes.

Tabela 1- Características do biodiesel.<sup>11</sup>

Propriedades	Biodiesel	
	ASTM D975	EN 14214
Conteúdo de éster	-	96.5% (mol mol <sup>-1</sup> ) min.
Teor de ácido linoleico	-	12.0% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Teor de FAME com ≥ 4 ligações duplas	-	1.0% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Teor de MG	-	0.80% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Teor de DG	-	0.20% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Teor de TG	-	0.20% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Glicerina livre	0.020% (w/w) max.	0.020% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Glicerina total	0.240% (w/w) max.	0.25% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Água e sedimentos ou teor de água	0.050% (v/v) max.	500 mg kg <sup>-1</sup> max.
Teor de metanol	-	0.20% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Teor (Na + K)	5.0 mg kg <sup>-1</sup> max.	5.0 mg kg <sup>-1</sup> max.
Teor (Ca + Mg)	-	5.0 mg kg <sup>-1</sup> max.
Teor de Fosforo (P)	0.001% (w/w) max.	10.0 mg kg <sup>-1</sup> max.
Estabilidade oxidativa (110°C)	-	6h min.
Massa volúmica (15°C)	-	860-900 kg m <sup>-3</sup>
Viscosidade (40°C)	1.9-6.0 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>	3.5-5.0 mm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>
Ponto de fulgor	130°C min	120 ° C min.
Ponto de turvação	Não especificado	-
Teor de enxofre	0.05% (w/w) max.	10.0 mg kg <sup>-1</sup> max.
Resíduos de carbono	0.050% (w/w) max.	0.30% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Número cetano	47 min	51 min.
Cinza sulfatada	0.020% (w/w) max.	0.02% (mol mol <sup>-1</sup> ) max.
Contaminação total	-	24 mg kg <sup>-1</sup> max.
Corrosão da tira de cobre (3h, 50°C)	Nº. 3 max.	1
Número ácido ou valor ácido	0.50mg KOH g <sup>-1</sup> max.	0.50 mg KOH g <sup>-1</sup> max.
Índice de Iodo	-	120g I <sub>2</sub> .100g <sup>-1</sup> max.
Temperatura da destilação (90% recuperada)	360°C max.	-

A massa volúmica do biodiesel está diretamente relacionada com o desempenho do motor, devido a relação entre ar-combustível e o conteúdo de energia dentro da câmara de combustão. Esta propriedade é afetada pelo grau de insaturação do óleo, pelo que, quanto maior for o grau de insaturação da matéria-prima maior será a massa volúmica do biodiesel. O diesel tende a ter densidades inferiores ao biodiesel, e dependendo das proporções das misturas entre os dois, a massa volúmica aumenta.<sup>12</sup>

A viscosidade do biodiesel é uma propriedade importante porque afeta a injeção do combustível no motor, e reduz a combustão aumentando as emissões. O biodiesel apresenta maior viscosidade em relação ao diesel, e aumenta a medida que as proporções entre as misturas de biodiesel e diesel aumentam.<sup>12</sup>

O número de cetano é uma medida de qualidade de autoignição de um combustível, de tal modo que quanto maior for o número de cetano menor será o tempo de ignição. O facto de o biodiesel possuir grupos longos de hidrocarbonetos, sem ramificações, apresenta um índice de cetano mais elevado em relação aos outros combustíveis, sendo que este também varia de acordo com a matéria-prima utilizada. As matérias-primas com elevados ácidos gordos produzem biodiesel com número de cetano mais elevado. Em contrapartida, diferentes proporções de misturas do biodiesel e diesel reduzem o número de cetano.<sup>12</sup>

O Índice de Iodo é uma propriedade que está diretamente relacionada com a polimerização, estabilidade e viscosidade do biodiesel. Indicam o grau de insaturação do óleo ou gordura: quanto maior for o grau de insaturação, maior é o índice de iodo. Um biodiesel com índices de iodo superiores a 135 não podem ser carburantes, porque formam depósitos de carbono demonstrando alta degradabilidade.<sup>12,13</sup>

O Flash point ou ponto de fulgor indica a temperatura mais baixa na qual o combustível inflamará se exposto a uma chama. É uma especificação que protege os biocombustíveis de contaminações por impurezas altamente voláteis. Uma delas é o excesso de metanol proveniente de processos de decapagem do produto.<sup>14</sup>

A estabilidade oxidativa é a tendência que o biodiesel tem para reagir com o oxigénio do ar em temperaturas próximas á temperatura ambiente. E em altas temperaturas a reação é acelerada. Esta propriedade não é apenas determinada pela quantidade de FAME presente no biodiesel, mas também pela idade e as condições de armazenamento do produto. É uma propriedade muito importante em relação ao desempenho, porque a sua alteração traduz um aumento da viscosidade e formação de sedimentos e outros depósitos. Esta propriedade é inversamente proporcional ao grau de insaturação. Graus de insaturação mais altos reduzem a estabilidade do biodiesel. Para solucionar este problema têm sido adicionados antioxidantes sintéticos que se têm revelado como eficazes.<sup>12</sup>

O biodiesel contém uma boa lubricidade. Esta característica é atribuída devido ao grupo éster dentro das moléculas de FAME, e também maioritariamente por causa de impurezas como ácidos gordos livres e monoglicerídeos que são eficientes lubrificantes. É uma propriedade importante pois protege os sistemas de injeção de combustível contra

o desgaste.<sup>12</sup> Uma das principais aplicações do biodiesel é no setor dos transportes, setor este que também é o que mais consome combustíveis fósseis.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou misturado ao diesel convencional, para uso em automóveis, camiões, tratores ou máquinas, sem necessitar de adaptações. São habitualmente misturados em diferentes proporções volumétricas (2%, 5% e 20%) que são designadas por B2, B5, B20 e B100 (biodiesel puro).<sup>15</sup> As semelhanças entre estes, demonstram que o biodiesel é uma opção sustentável de energia primária para transportes.<sup>8</sup>

Alguns estudos demonstraram que o biodiesel emite menos CO<sub>2</sub> em relação ao diesel fóssil, porque ocorre combustão completa, e exige uma menor quantidade evidente de oxigénio. A inexistência de hidrocarbonetos aromáticos e dióxido de enxofre são também vantagens deste combustível renovável.<sup>16</sup> É considerado renovável pelo fecho no ciclo de carbono, em que a libertação de gases que contribuem para o efeito estufa, como o CO<sub>2</sub>, se acumula na biomassa através da fotossíntese.

O desempenho do biodiesel em motores também foi avaliado, sendo referido que o número de cetano do biodiesel é maior relativamente ao do diesel, proporcionando melhor desempenho do motor, com menor atraso de ignição e maior duração da combustão, ampliando a vida útil do catalisador e do sistema de escape dos veículos. As misturas de biodiesel com diesel reduzem a opacidade dos gases de escape, mas causam um ligeiro aumento nas emissões de óxidos de azoto.<sup>16</sup>

A presença de oxigénio, desencadeia processos de degradação natural, tal como, a oxidação. Foram realizados estudos pela Universidade de Idaho, sobre biodegradabilidade do biodiesel em água comparada com o diesel convencional. Foi observado que o biodiesel se degradava com maior rapidez e facilidade em cerca de 95% em 28 dias, em comparação com os 40% do diesel para o mesmo período de tempo.<sup>17</sup> A biodegradabilidade é mais rápida devido ao teor de oxigénio no biodiesel. Estes resultados comprovam o contributo significativo na redução da poluição ambiental.

Uma das vantagens associadas ao biodiesel, é a redução de emissão de gases de efeito estufa (GEE). Segundo estudos feitos pela Universidade de Agricultura da Lituânia, o uso de biodiesel à base de óleo de colza em motores levou a uma redução nas emissões de hidrocarbonetos em 53%, do monóxido de carbono em 7,2. Também ocorreu uma

redução de 72,6% na densidade do gás de escape, representando uma redução de 782,87 g/kWh quando usado o biodiesel de óleo de colza nas emissões de dióxido de carbono comparativamente ao diesel fóssil.<sup>18</sup>

Na Figura 5, comparam-se as quantidades de emissão de gases poluentes da combustão do biodiesel e do diesel fóssil.<sup>19</sup> Observa-se que apenas a emissão de óxido de azoto ultrapassou o diesel convencional.

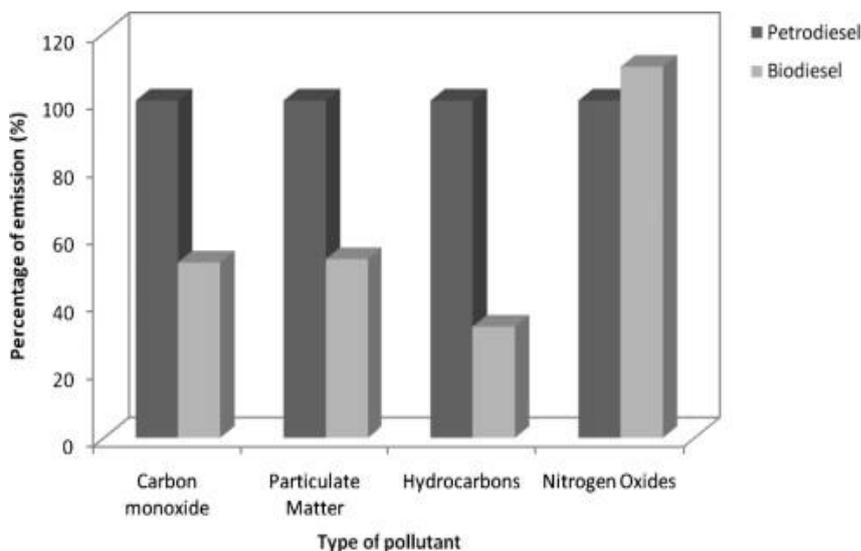


Figura 5-Percentagem de emissão de poluentes para atmosfera.<sup>19</sup>

O biodiesel contribui para geração de empregos na agricultura, para produção de culturas oleaginosas, contribuindo para o crescimento económico dos terrenos abandonados fortalecendo a economia dos países. A Diretiva EN 2009/28/CE da União Europeia, promove a utilização de fontes de energia renováveis, resultando num significativo aumento da produção de biocombustíveis. Esta diretiva define certos critérios com destaque para a incorporação mínima de 7% de biodiesel no gasóleo.<sup>20</sup>

Entre 2011 e 2021 houve um aumento da produção de biodiesel no mundo de 45 bilhões de litros. O país atualmente líder mundial em produção de biodiesel é a Indonésia, com uma produção de 8 bilhões de litros em 2021 (18% do total).<sup>21</sup> Na união Europeia, os países com maior produção de biodiesel são, a Alemanha com 3.9 de bilhões litros e França com 2.1 bilhões de litros.<sup>22</sup>

No gráfico da Figura 6, observa-se o consumo atual e perspectiva de consumo de biodiesel no mundo até 2030.

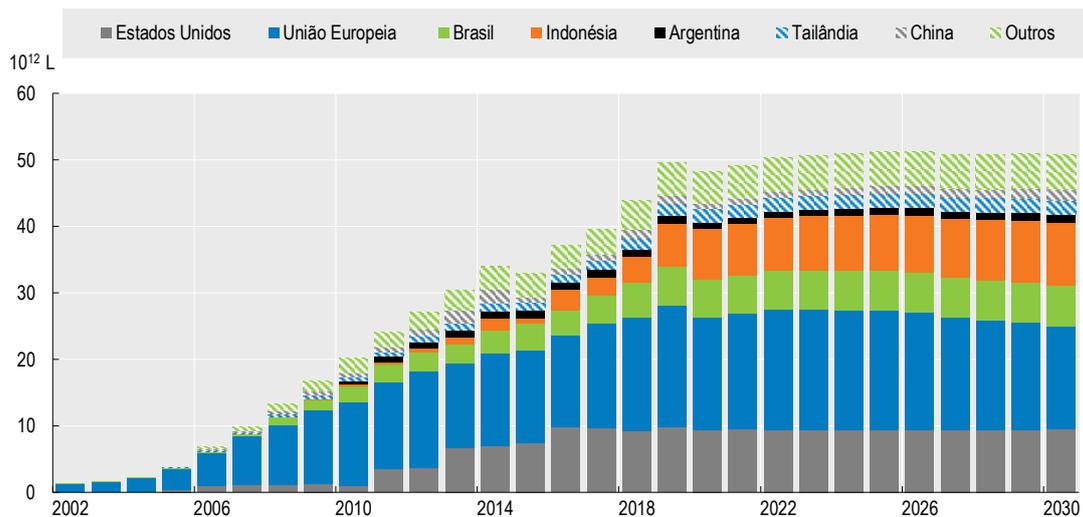


Figura 6-Consumo atual e perspectiva de consumo de biodiesel no mundo até 2030.<sup>23</sup>

A União Europeia representa maior parte do consumo de biodiesel no mundo. Este facto está associado à legislação da UE de 2010 incentiva a utilização de fontes de energia renováveis. A Diretiva de Energias Renováveis de 2009 (EN 2009/28/CE) exigia que o combustível usado nos transportes tivesse pelo menos 10% de uso de energias renováveis até 2020, e esta meta foi ampliada para 14% até 2030.<sup>23,20</sup>

Há perspetivas para aumento no consumo do biodiesel no Brasil devido a programas legislativos como o PNPB- Programa Nacional de Produção e Uso de Biodiesel, que tem como objetivo o aumento da produção e consumo do biodiesel de forma sustentável, visando inclusive a redução da intensidade de emissões no sector dos transportes. O principal objetivo da Indonésia é a redução da dependência dos combustíveis fósseis, sendo previsto aumento da produção e do consumo no país.<sup>23</sup>

Em Portugal, foi criada a APPB- Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis, formada pelos produtores de biodiesel. Foi criada com o intuito de agregação de toda legislação, bem como diversos paradigmas e soluções até então desconhecidos associados ao setor dos biocombustíveis, contribuindo para o crescimento deste sector no país.<sup>24</sup>

## 2.1 Matérias-primas

As matérias-primas do biodiesel são constituídas por óleos vegetais comestíveis e não comestíveis, tais como o de óleo de girassol, óleo de colza, canola, algas e também óleos residuais. A escolha do óleo a usar depende de fatores como preço, região geográfica e disponibilidade. Existe, um custo maior associado aos óleos comestíveis, facto que incentiva a produção de biodiesel a partir de óleos não comestíveis, residuais e gorduras animais. Em Portugal, 70% do biodiesel produzido no segundo trimestre de 2022 é de óleos alimentares usados, como é possível observar na Figura 7.<sup>25</sup>

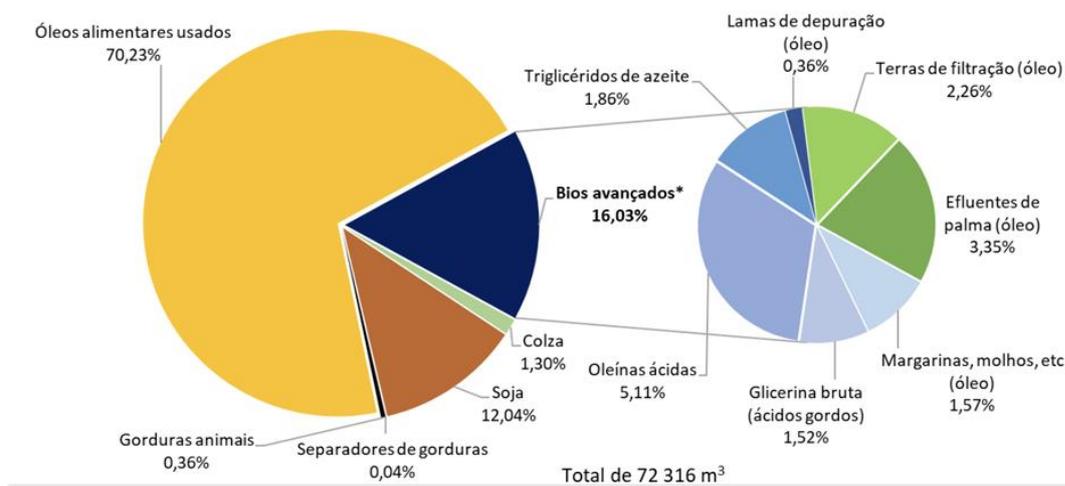


Figura 7-Matérias-primas e quantidades usadas em Portugal, para produção do biodiesel.<sup>25</sup>

A potencialidade do biodiesel é elevada para a diminuição da dependência mundial do petróleo e dos seus derivados. Com uma produção total de 72 316 m<sup>3</sup> de biodiesel, Portugal é um país em que o consumo tem aumentado gradualmente.<sup>25</sup>

Os óleos são essencialmente constituídos por três unidades de ácido gordos ligados ao glicerol, designados por triglicerídeos. O glicerol ligado a um mol (monoglicerídeos) , dois moles (diglicerídeo) ou três moles de ácidos gordos (triglicerídeo). A distribuição e o tipo de ácidos gordos determinam propriedades importantes do biodiesel, como a acidez, e propriedades físicas como viscosidade, ponto de fusão, índice de cetano. Estes ácidos gordos são ácidos monocarboxílicos alifáticos de cadeia linear, com comprimentos entre C14 a C24, são conhecidos por ácidos palmítico, oléico, esteárico, linoleico, linolénico.<sup>26</sup> Os óleos vegetais são constituídos predominantemente por ácidos palmítico, oleico e linoleico. A Tabela 2, apresenta à composição do biodiesel para diferentes matérias-primas.

Tabela 2- Composição do biodiesel para diferentes matérias-primas.<sup>27</sup>

Óleo	Composição de Éster Metílico de Ácidos Gordos (%m/m)							% ácidos insaturados	% ácidos saturados
	C12:0	C14:0	C16:0	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3		
Colza	-	1.0	3.5	0.9	64.1	22.5	8.0	94.6	5.4
Soja	0.1	0.1	10.2	3.7	22.8	53.7	8.6	85.1	14.1
Algodão	0.1	1.0	20.1	2.6	19.2	55.2	0.6	75.0	23.8
Karanja	-	0.1	9.9	7.8	53.2	19.1	-	72.3	17.8
Neem	0.8	0.5	18.2	20.1	41.3	16.4	0.3	58.0	39.6
Girassol	0.2	0.8	38.6	4.6	44.0	10.7	0.1	54.8	44.2
Palma	0.2	0.8	39.5	5.1	43.1	10.4	0.1	53.6	45.6
Mahua	-	0.2	20.8	25.2	36.4	15.8	0.3	52.5	46.2
Sebo bovino	0.1	2.5	23.3	19.4	42.4	2.9	0.9	46.2	45.3
Coco	45.6	22.1	10.2	3.6	8.2	2.7	-	10.9	81.5
WCO <sup>28</sup>	-	0.41	8.22	5.61	48.83	10.94	2.68	-	-

Para a realização deste trabalho, optou-se pela síntese de biodiesel a partir de óleos alimentares usados que são de origem vegetal como, girassol, soja, milho e canola, que apesar de sofrerem alterações nas suas propriedades originais, ainda contêm elevados níveis de triglicerídeos. São adequados pela sua alta disponibilidade, por serem de fáceis de recolher e reduzem o custo da matéria-prima, já que são 2.5 a 3.5 vezes mais baratos de se obter,<sup>29</sup> bem como o facto de ser uma solução parcial para a crise energética, e resolver o problema associado ao descarte do óleo usado.<sup>30,31</sup>

Óleos alimentares usados (WCO) são óleos vegetais usados em processamento de alimentos, concretamente na fritura, sem possibilidade de reutilização após um certo período, devido a mudanças nas suas propriedades químicas e físicas.<sup>32,33</sup> Estas mudanças acontecem devido a reações hidrolíticas e oxidativas, que são provenientes das elevadas temperaturas usadas no processo. A acroleína é uma substância que se forma quando se submete o óleo a altas temperaturas, é uma substância que aumenta o risco de doenças como cancro e irritação dos intestinos. Outros processos como a libertação de partículas e água pelos alimentos causam alterações hidrolíticas. A cor do óleo também é alterada, tornando-se o produto mais escuro e viscoso devido as reações de oxidação.<sup>33</sup>

O uso destes óleos é vantajoso por não competir com culturas agrícolas e alimentos humanos.<sup>34</sup> Como desvantagem temos o alto teor de ácidos gordos livres e água que diminuem o rendimento do biodiesel e possibilidade de aumento do custo de produção.

Estes óleos são coletados do setor doméstico, HORECA e industrial. O setor doméstico representa as habitações, o industrial representa o sector de produção de alimentos, ao passo que o setor HORECA representa estabelecimentos como restaurantes, hotéis, cafetarias, cantinas, empresas de catering e refeitórios. A produção anual de óleos alimentares em Portugal é na ordem de 43 000 a 65 000 t,<sup>35</sup> sendo prejudicial o descarte destes resíduos nas redes de esgoto, uma vez que contaminam as águas residuais. É de elevada importância a sua recuperação e valorização, por exemplo na produção de biodiesel.

Os óleos alimentares usados foram transesterificados em diversas pesquisas científicas, em condições de processo diferentes. Com catálise heterogénea do tipo CsPW, foi produzido biodiesel através de óleos alimentares usados obtendo-se conversões de 95,1% em razões molares de metanol/óleo de 11:1; a reação ocorreu em 15 min e a uma temperatura de 70°C.<sup>36</sup>

Chen et al. (2012) estudaram a produção de biodiesel com óleos alimentares usados, através de sistema de aquecimento por micro-ondas para melhorar o rendimento, tendo sido aplicado catalisadores de hidróxido de sódio e metóxido de sódio. Os autores obtiveram um maior rendimento de 97,9% na reação com catalisador de CH<sub>3</sub>ONa, considerando uma razão de metanol e óleo 6:1. O aquecimento por micro-ondas diminuiu o tempo de reação e apresentou maior rendimento, comparativamente a um aquecimento convencional.<sup>31</sup>

Issariyakul et al (2007), apresentaram estudos da transesterificação de óleo residual contendo 5-6% em massa de ácidos gordos livres (FFA) com metanol, etanol e ambos misturados, com a proporção molar de óleo para álcool de 1:6 e catalisador de KOH. A mistura foi preparada para melhorar a propriedade do solvente. Devido a formação excessiva de sabão na catálise alcalina, com rendimento de FAMES de apenas 50%, foi abordado o método de transesterificação em dois estágios, catalisação por ácido seguida de básica, com rendimento superior de 90%. Nesta transesterificação todas as propriedades do biodiesel apresentaram valores dentro das faixas limites.<sup>28</sup>

### 2.1.1 Pré-tratamento do óleo alimentar usado

A existência de resíduos alimentares, concentração elevada de ácidos gordos livres e água, contaminantes provenientes do uso dos WCO, prejudicam a qualidade do óleo e diminuem o rendimento da reação de transesterificação. Portanto, é de extrema importância um pré-tratamento para garantir uma elevada produtividade da reação e diminuição dos subprodutos indesejáveis.<sup>37</sup>

São comumente realizadas três etapas: centrifugação, filtração, desacidificação e neutralização. Processos como remoção de fosfatídeos e desodorização não são essenciais pois não interferem no rendimento da reação.<sup>38</sup>

**Centrifugação:** é usada para separação da água presente no óleo é usada a centrifugação; com a diferença de densidades, a água concentra-se no fundo sendo possível a separação.<sup>38</sup>

**Filtração:** é utilizada para a remoção dos sólidos, materiais inorgânicos e outros quaisquer contaminantes do óleo. As substâncias carbonadas são produzidas a partir da matéria orgânica calcinada, de pedaços de papel, restos de alimentos e outros sólidos.<sup>38</sup>

**Desacidificação e neutralização:** é a etapa utilizada para diminuir o teor de ácidos gordos livres, que conferem acidez ao óleo. Esta acidez pode ser neutralizada com solução alcalina, ou através de esterificação com glicerina para regenerar o triglicerídeo. É também utilizado o processo de extração por solventes, destilação de ácidos gordos que é um método que exige alto custo energético.<sup>38</sup>

## 2.2 Métodos para produção de biodiesel

O biodiesel pode ser produzido por esterificação e hidroesterificação. Atualmente a nível mundial a produção de biodiesel é feita a partir de reações de transesterificação,<sup>8,39</sup> que são reações entre óleos vegetais e um álcool para formação de ésteres e glicerol.<sup>40</sup> Este método tem a vantagem de reduzir a viscosidade e aumentar a volatilidade dos triacilglicerídeos.<sup>39</sup> O problema associado a este método caracteriza-se pelos catalisadores usados, que são tóxicos e não reutilizáveis.<sup>41</sup>

### 2.2.1 Reação de transesterificação

A transesterificação é uma reação entre álcool e um éster, na presença de uma base ou ácido forte, para formação de outro éster com propriedades diferentes. Pode ser designada também por esterificação de ácidos gordos livres (FFA) e alcoólise devido à clivagem que o álcool sofre durante a reação. Durante este processo, ocorre a formação de subproduto como glicerol.<sup>32</sup> Na Figura 8 é possível observar o processo geral de uma reação de transesterificação.

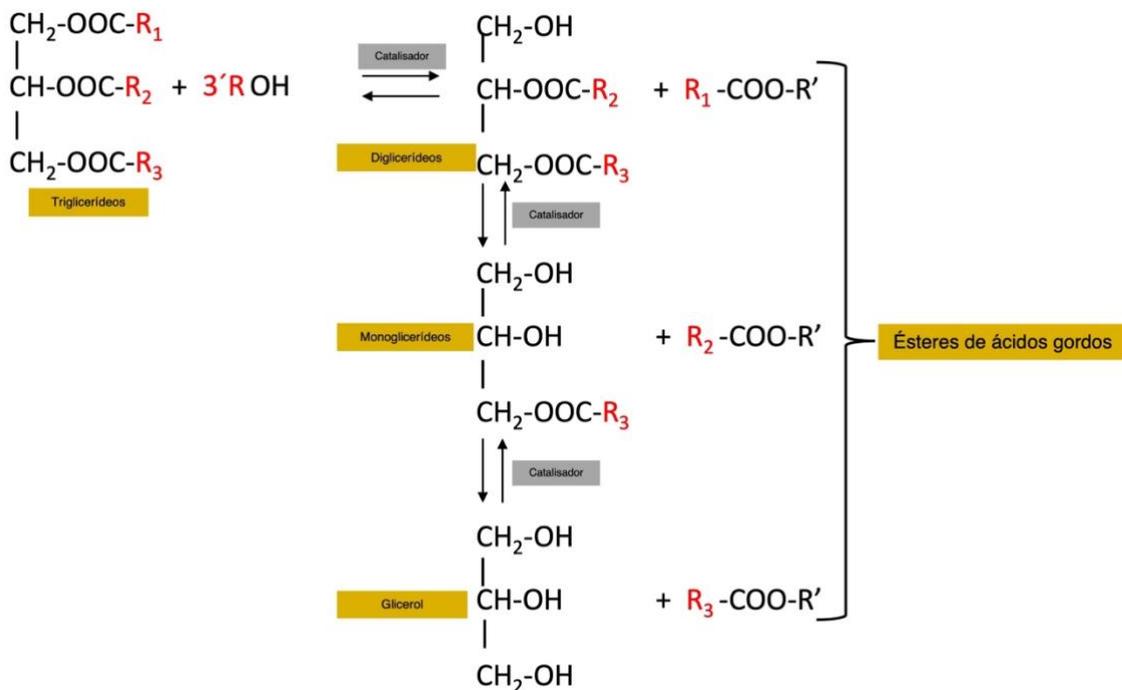


Figura 8-Esquema de reação de transesterificação. [Adaptado de 24]

O processo transesterificação ocorre em três etapas baseado em reações sequenciais e reversíveis, com a formação de diglicerídeos e monoglicerídeos nas duas primeiras reações como compostos intermediários ocorrendo a formação de glicerol na última reação. Em todas as reações tem lugar a formação de um éster de ácidos gordos que no seu conjunto se denomina de biodiesel.<sup>39</sup> A presença de ácidos gordos livres

origina a formação de sabão em quantidades variáveis conforme o teor dos primeiros no óleo original e da concentração de base (catalisador) utilizada na transesterificação. O álcool é adicionado em excesso em razões molares variáveis superiores a 3:1 (geralmente 6:1) para deslocar a reação para a direita e assim aumentar o rendimento do produto e permitir a separação com o glicerol formado.<sup>16</sup> Como se mostra na Figura 9, a transesterificação pode dar-se por catálise homogénea, catálise heterogénea e enzimática.

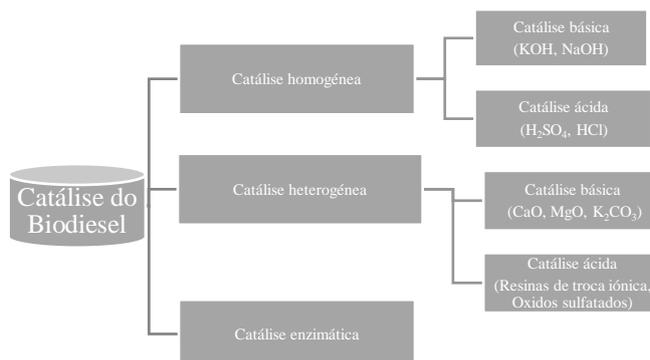


Figura 9-Classificação dos catalisadores. [Adaptado de <sup>42</sup>]

### 2.2.1.1 Transesterificação Ácida

Durante a catálise ácida, ácidos de Brønsted como, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e ácidos sulfónicos são os mais usados. Esta transesterificação não exige mistura prévia, uma vez que estão todos os compostos no estado líquido, e todos os ácidos gordos livres são convertidos em biodiesel sem a presença de reações secundárias. Porém, são reações muito lentas, que podem durar até 48h. Para uma conversão completa, requerem elevadas temperaturas até 100°C,<sup>43</sup> e exigem razões molares álcool/óleo superiores às da catálise básica, necessitando de maiores equipamentos tornando o processo mais dispendioso. Este processo é também corrosivo, ocorre a produção de águas residuais e a sua reciclagem é difícil, tornando-o num método menos utilizado.<sup>44</sup>

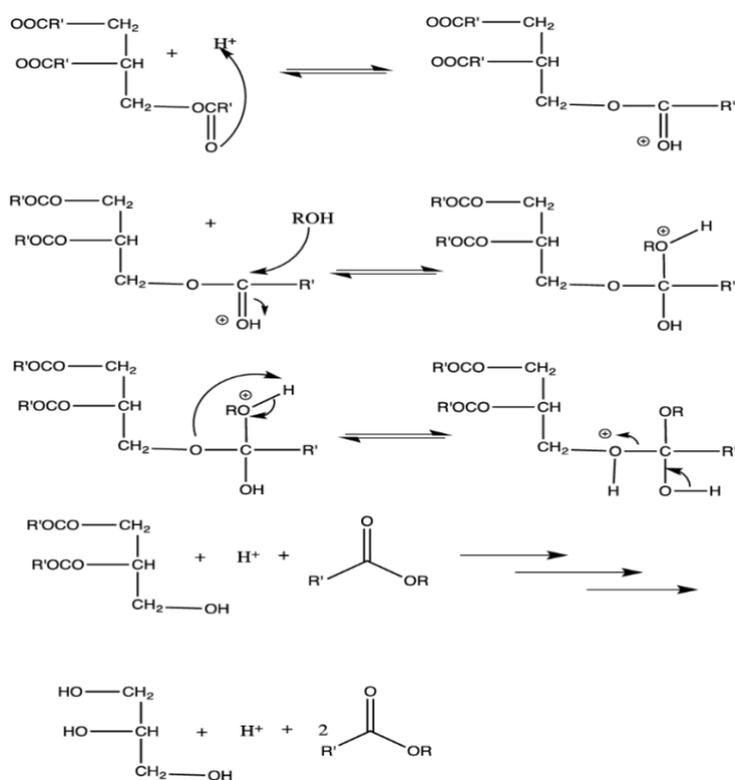


Figura 10-Mecanismo para catálise ácida<sup>43,45</sup>.

O mecanismo para a catálise ácida é apresentado na Figura 10. No primeiro passo acontece a protonação do grupo carbonilo, que sofre um ataque nucleofílico do álcool formando um intermediário tetraédrico. Este por último elimina o glicerol formando um éster e regenerando o catalisador. A presença de água no meio reacional ocasiona a formação de ácidos carboxílicos por hidrólise dos triglicerídeos, sendo importante não haver água no meio reacional a fim de evitar uma redução no rendimento de ésteres.<sup>43,45</sup>

### 2.2.1.2 Transesterificação Básica

Os catalisadores geralmente usados são hidróxido de sódio (NaOH), hidróxido de potássio (KOH), metóxido de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ), pois apresentam, elevada atividade catalítica, maior eficiência em reações de transesterificação e são mais rápidos e menos corrosivos em relação à catálise heterogénea.<sup>32</sup> São conhecidos como catalisadores homogêneos básicos e são preteridos em relação aos catalisadores homogêneos ácidos pois estes últimos requerem maiores proporções de álcool. É a transesterificação mais utilizada para a produção de biodiesel, incluindo em escala industrial.

A transesterificação homogénea catalisada por bases tem como desvantagem o fato de que os triglicerídeos de óleos com grandes quantidades de ácidos gordos livres não são convertidos completamente em biodiesel, formando-se nestas condições quantidades significativas de sabão, exigindo separação por decantação.<sup>46</sup> Como substitutos eficientes, os metóxidos de sódio ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ) e potássio ( $\text{KOCH}_3$ ), com melhor desempenho durante à formação do produto, por não haver água como subproduto, e apresentar um bom desempenho para a separação de fases. A utilização de  $\text{NaOCH}_3$  é feita em cerca de 60 % das unidades industriais de produção de biodiesel.<sup>47</sup> A quantidade ótima de catalisador a utilizar na transesterificação básica é de 1% (m/m) em relação à quantidade de óleo.<sup>32</sup>

O mecanismo para a catálise básica é apresentado na Figura 11. Um passo importante é a mistura inicial do catalisador com o álcool para produção de um catalisador protonado e um alcóxido. Em seguida, o anião do diglicerídeo e o éster monoalquílico são formados através do ataque nucleofílico do alcóxido ao carbonilo. O catalisador é desprotonado e forma um diglicerídeo, que reage com mais uma molécula de álcool e inicia um novo ciclo catalítico.

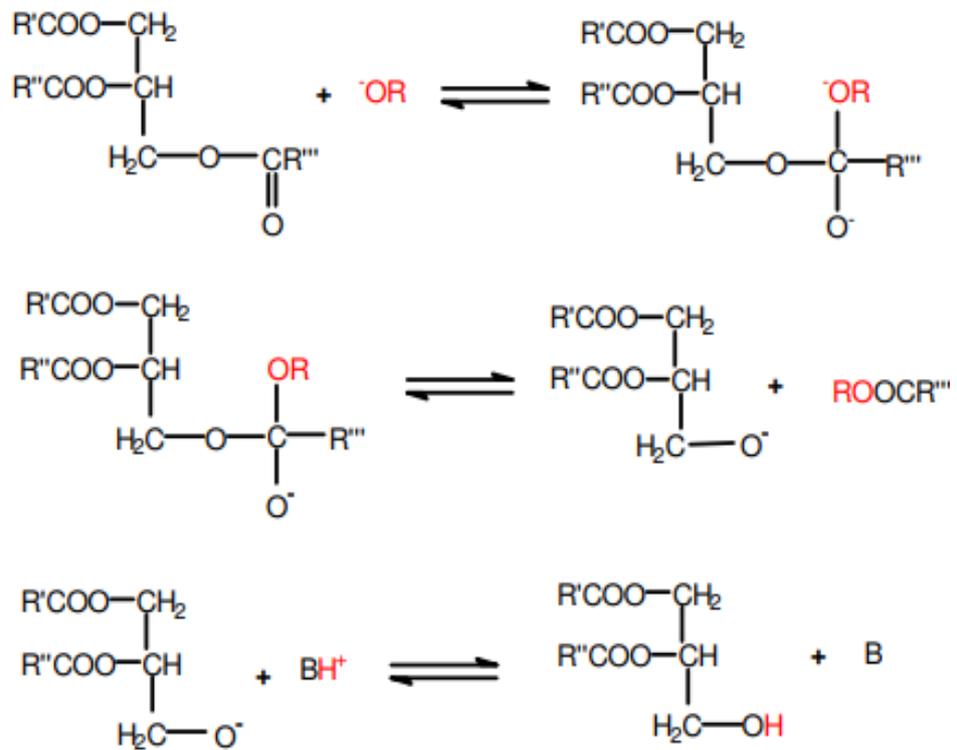


Figura 11-Mecanismo para a catálise básica.<sup>45</sup>

### **2.2.1.3 Transesterificação enzimática**

As enzimas são catalisadores proteicos sintetizados por seres vivos que catalisam vários tipos de reações. Durante a produção de biodiesel por enzimas dois componentes desempenham aspetos fundamentais, a lipase o óleo. Uma seleção correta destes componentes simultaneamente com condições de operação afetam diretamente a eficiência do processo.

Durante a reação, os triglicerídeos são hidrolisados pela lipase no primeiro passo. Em seguida, os ácidos gordos reagem com o álcool formando ésteres monoalquílicos. A transesterificação enzimática é geralmente mais eficiente, sendo que as enzimas são muito seletivas e o tipo de reação energeticamente mais atrativa. O facto de as enzimas puderem ser immobilizadas por suporte torna o catalisador reciclável.<sup>44</sup>

Este processo tem as vantagens de não formar sabão, não ser poluente e a purificação ser mais fácil. Porém, é um processo caro devido ao custo das enzimas, com elevados tempos de reação e, para além disso, está associado a problemas de desnaturação das enzimas, as quais também podem sofrer inibição por álcool ou subproduto.<sup>43,48</sup>

#### 2.2.1.4 Fatores que afetam a transesterificação

- **Temperatura-** a velocidade de reação é muito influenciada pela temperatura da reação. A reação de transesterificação é endotérmica<sup>49</sup> e este facto leva a que a elevação de temperatura favoreça a formação dos produtos, muito embora o aumento apreciável acima de 60°C leve à diminuição de conversão.<sup>50</sup> Esta diminuição é atribuída à diminuição da polaridade do álcool e ao aumento da sua vaporização com o aumento de temperatura. A viscosidade dos óleos diminui a temperaturas mais altas e ocorre um aumento na velocidade da reação, isto porque é fornecida mais energia. Este parâmetro deve ser controlado pois, quanto mais energia, maior é a taxa de formação de glicerol favorecida.<sup>51</sup>

É necessário ter-se em atenção à temperatura de ebulição do álcool que se pretende utilizar, pois quando se opera a temperaturas muito altas vaporizam-se quantidades apreciáveis do álcool e diminui-se o rendimento da transesterificação. Por essa razão a reação deve ser efetuada a temperaturas sempre inferiores ao ponto de ebulição do álcool.<sup>51</sup> Foram efetuados estudos sobre as condições ótimas para a reação de transesterificação e todos convergem para temperaturas ótimas de reação próximas à temperatura de ebulição do metanol, entre 60°C - 80°C próximas à temperatura de ebulição do metanol ( $T_b = 64.482 \text{ K}$ ).<sup>16,51,52</sup>

- **Razão molar álcool/óleo** - as reações de transesterificação são efetuadas com uma razão molar de álcool/óleo  $> 3$  em excesso, isto porque, quando se aumenta esta razão, aumenta-se o rendimento da reação.<sup>16</sup> Observando a Figura 8, a estequiometria da reação é de 3 moles de álcool para produzir 3 moles de ácidos gordos e 1 mol de glicerol, sendo que esta quantidade em excesso desloca o equilíbrio para a direita. A razão molar de 6:1 é preterida em diversas experiências e também em processos industriais.<sup>16,51,52</sup>
- **Água e quantidade de ácidos gordos livres** - a presença de água nos óleos usados para a transesterificação pode favorecer a formação de sabão e espuma, bem como efeitos negativos no motor durante a utilização do biodiesel. Este parâmetro está relacionado com o tipo de catálise usada. Reações catalisadas por ácido têm o seu rendimento reduzido quando o teor de água excede 0,5%, uma vez que é um subproduto desta reação. Geralmente, óleos de cozinha usados apresentam teores de água elevados (por vezes de 3% em massa ou mais), necessitando sempre de tratamentos preliminares para a sua remoção.<sup>16,51,52</sup>

Outro problema importante associado a transesterificação é o teor de AGL que, para o WCO, é superior a 5% em massa. Quanto maior for o teor no óleo a usar mais água e sabão se formam, fato que vai levar a problemas de separação do biodiesel devido à formação de emulsões.

Muitos estudos têm mostrado que a catálise homogénea em meio básico como único passo de produção de biodiesel não converte a maior parte dos triglicéridos desde que o óleo possua um elevado teor de AGL e isto aplica-se em particular para o WCO. Neste caso, a alternativa apontada e usada tem sido o processo dividido em dois passos: pré-tratamento por catálise ácida para reduzir o teor de AGL até níveis em que a catálise básica possa ser utilizada (2º passo). A transesterificação heterogénea tem sido apontada como a melhor opção para estes casos.<sup>51</sup> No entanto, este assunto ainda está rodeado de alguma controvérsia já que se provou ser possível utilizar estratégias bem sucedidas de catálise básica homogénea, num único passo, para WCO com níveis de 5 % de AGL e 3% de água em peso, alterando as condições operacionais.<sup>47</sup> Neste caso, foi possível obter 97% de rendimento em FAME na transesterificação catalisada por  $\text{CH}_3\text{NaO}$  em 5 minutos de tempo de reação utilizando uma razão molar metanol/WCO de 18:1 e 3% em peso de catalisador (relativo ao WCO) em comparação com o rendimento de 62,8 % para uma razão molar de 6:1.<sup>47</sup>

- **Tipo de álcool-** este parâmetro é analisado diretamente entre disponibilidades de matérias-primas, facilidade de recuperação e rendimento do biodiesel. Os mais utilizados são o metanol e o etanol. O metanol é preferido porque apresenta um custo mais baixo em relação ao etanol, e a separação entre o glicerol e biodiesel é mais fácil porque a molécula é mais polar, formando duas fases imiscíveis e suscetíveis de separação por decantação.<sup>51</sup> E por ser um álcool com cadeia mais curta é mais reativo ao óleo, ou seja, apresenta maior rendimento da reação, incluindo o facto de que os catalisadores alcalinos se mostrarem mais solúveis neste álcool.<sup>8</sup>
- **Velocidade de agitação-** o triglicerídeo, álcool e o catalisador formam inicialmente um sistema líquido bifásico. A partir do momento em que os ésteres começam a formar-se, estes tornam-se solventes para os reagentes formando uma única fase líquida. A velocidade de agitação influencia a velocidade da reação, pois, na fase inicial da reação, quanto maior a mistura, mais homogéneo se torna o meio reacional. Forma-se, assim, uma dispersão onde o acesso aos TG facilitado

ao interior das gotículas de álcool dispersas no óleo, que contêm a maior parte do catalisador. Após a formação completa da fase única, o efeito da velocidade de agitação torna-se menos útil.<sup>8,16</sup>

### 2.2.1.5 Reações secundárias

O teor de ácidos gordos livres, a quantidade de água e de impurezas nos reagentes contribuem para as reações secundárias, representadas nas Figuras 12 e 13.

- **Reações de saponificação**

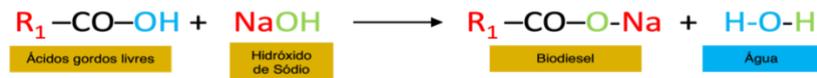


Figura 12-Reação de saponificação.<sup>51</sup>

Durante a formação de sabões, forma-se uma emulsão entre as fases dificultando a separação e tornando o processo de purificação mais caro.

- **Reações de hidrólise**

O alto teor de água e ácidos gordos livres presentes na reação inibem a produção de biodiesel, favorecendo a formação de sabão. O sabão danifica os motores, aumenta a viscosidade do biodiesel e dificulta a separação entre as duas fases. Durante a hidrólise ilustrada na Figura 13, um dos problemas é o aumento do teor de ácidos gordos livres.<sup>51</sup>

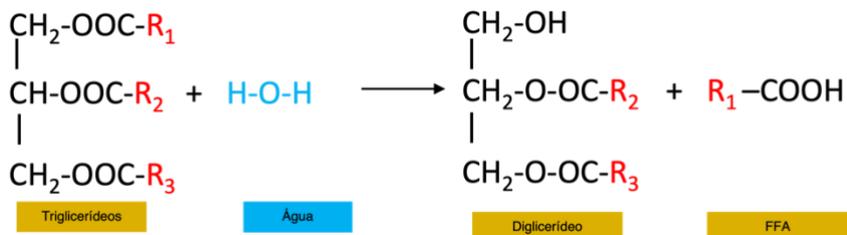


Figura 13-Reação de hidrólise.<sup>51</sup>

## 2.2.2 Reações de hidroesterificação

A hidroesterificação é o processo de conversão de óleos vegetais em biodiesel a partir de duas etapas, reação de hidrólise seguida de uma reação de esterificação. Durante a hidrólise os óleos vegetais e água libertam os ácidos gordos livres e glicerina. A glicerina é removida e os ácidos gordos produzidos são então esterificados com um álcool produzindo biodiesel e água. Este processo está representado na Figura 14.

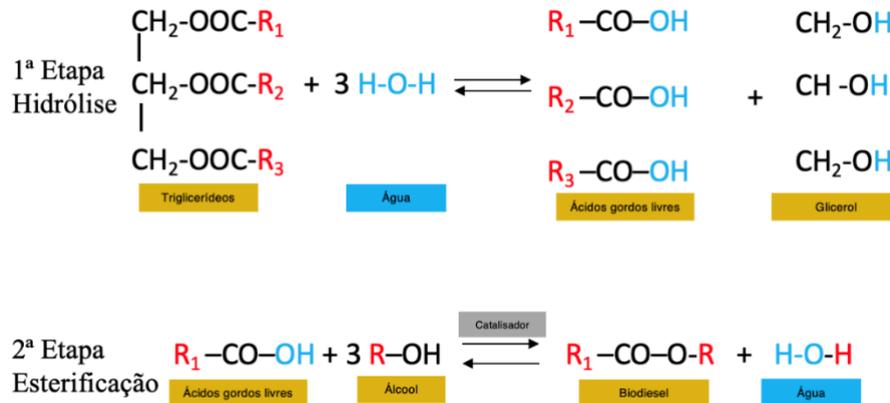


Figura 14-Esquema da reação de hidroesterificação.<sup>53</sup>

É um processo em que independentemente das propriedades associadas aos óleos vegetais, o rendimento da reação é alto e acarreta uma produção de biodiesel com elevada pureza, uma vez que a glicerina é removida na primeira etapa da reação. A glicerina gerada na hidrólise é mais pura do que a gerada pela transesterificação, já que neste último caso a glicerina contém um alto teor de sais, isto devido aos catalisadores usados, álcoois e outras impurezas. A água gerada no processo de esterificação é aproveitada para consumo na hidrólise, otimizando o processo para não haver geração de resíduos.<sup>54</sup>

## 2.3 Processo industrial de produção do biodiesel

O processo industrial de produção de biodiesel é categorizado em 4 etapas e podem ser observadas na Figura 15.

1. Pré-tratamento dos óleos;
2. Transesterificação em dois estágios;
3. Purificação do biodiesel;
4. Purificação do glicerol.

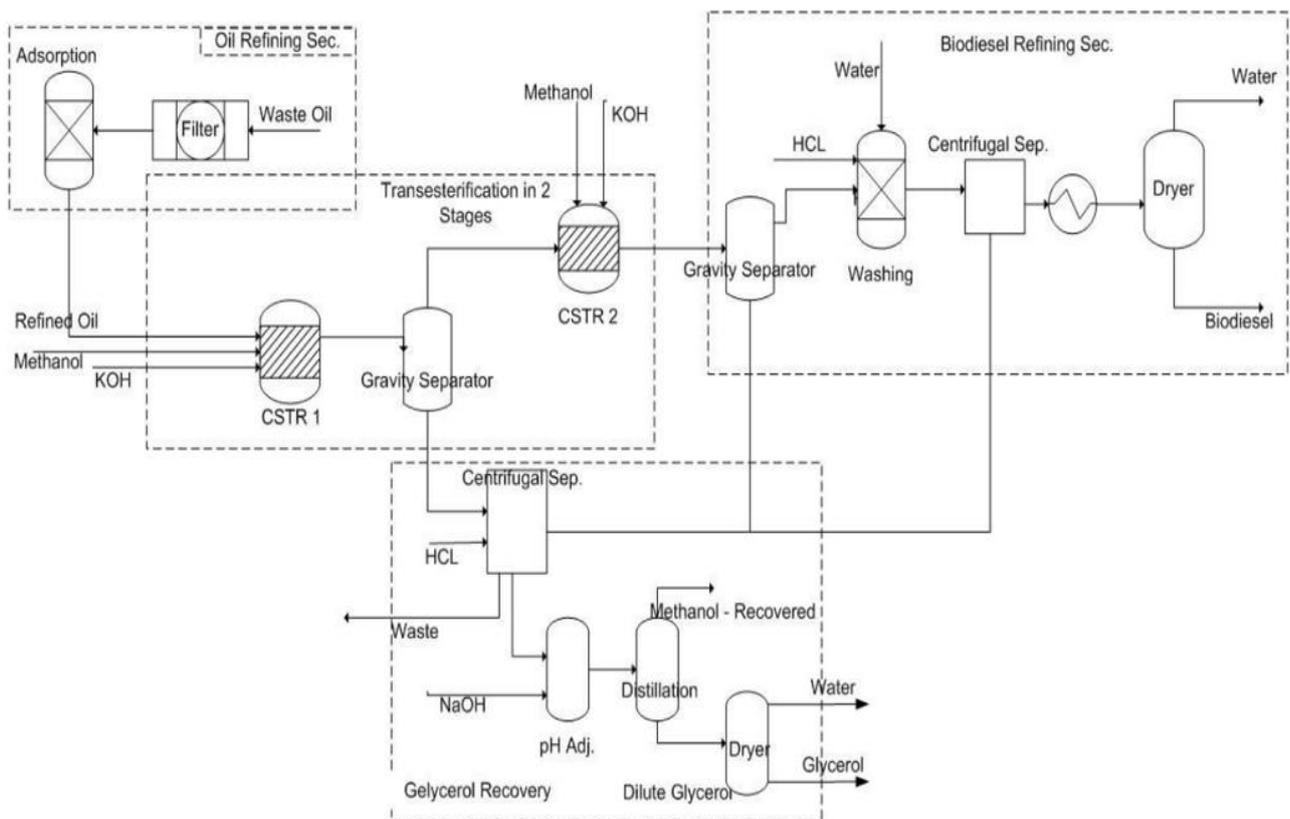


Figura 15- Diagrama de fluxo de produção industrial do biodiesel.<sup>55</sup>

Este é o processo atualmente utilizado no setor industrial quando utilizado óleo alimentar usado. O óleo quando chega à fábrica é filtrado para remoção de sólidos e tratado por adsorção para remoção de água e redução dos FFA em 60%. A reação ocorre em dois estágios com a presença do metanol e hidróxido de potássio, em que o glicerol é removido entre eles para aumentar o grau de conversão da reação e minimizando o seu efeito inibidor.<sup>56</sup> O primeiro separador por gravidade é usado para separação dos ésteres produzidos e glicerol. Os ésteres e os óleos não reagidos são transferidos para o segundo reator para serem sujeitos ao processo de transesterificação. Obtém-se 95% de pureza neste segundo estágio, e são transferidos para um separador. O produto da reação é então purificado através de lavagens com água que remove o álcool e o glicerol ainda presente.

O ácido serve para neutralizar a mistura e é usado um secador para remover o excesso de água. O glicerol (subproduto) passa por etapas de recuperação e valorização, sendo processado num separador centrífugo para a separação da água e do glicerol. É usado HCl para converter o sabão em FFA e o pH do glicerol é ajustado com NaOH. O metanol é recuperado por unidades de destilação, e o glicerol passa por um secador para remoção da água.<sup>55</sup>

## 2.4 Purificação do biodiesel

Após a transesterificação, o biodiesel precisa de ser purificado para que possa cumprir as especificações padrão estabelecidas (ver Tabela 1). Ou seja, limitar a presença de impurezas no biocombustível a ser usado como glicerol, metanol não reagido, catalisador residual, glicerídeos (TG, DG, MG) não reagidos, sabão e água. A presença destes compostos no biodiesel pode afetar o desempenho do motor. O metanol causa a deterioração de vedantes e juntas de borracha, e corrosão das peças de alumínio e de zinco. A água causa corrosão nos tubos de combustível e bombas injetoras, formando-se de cristais de gelo devido a gelificação do combustível residual, crescimento de microrganismos que bloqueiam os filtros e provocam corrosão. O catalisador e o sabão causam danos nos injetores, corrosão nos equipamentos, e entopem os filtros. Os elevados índices de ácidos gordos livres diminuem a estabilidade a oxidação e causam corrosão a constituintes essenciais do motor.<sup>57</sup> Os glicerídeos presentes podem causar turbidez através da formação de cristais e aumentar a viscosidade, o que causa danos durante o funcionamento do motor. A presença de um alto teor glicerol diminui o rendimento da reação do biodiesel, prejudica o motor, causando decantação e problemas de armazenamento, incrustação no injetor e aumenta as emissões de aldeídos e acroleína.<sup>57</sup>

Para evitar os problemas acima descritos, são efetuadas etapas de purificação ao biodiesel bruto através da sedimentação gravítica, centrifugação, lavagem com água, filtração por membranas e adsorção e destilação (ver Figura 16). A lavagem com água tem sido o método convencional mais usado a nível industrial.<sup>58</sup>

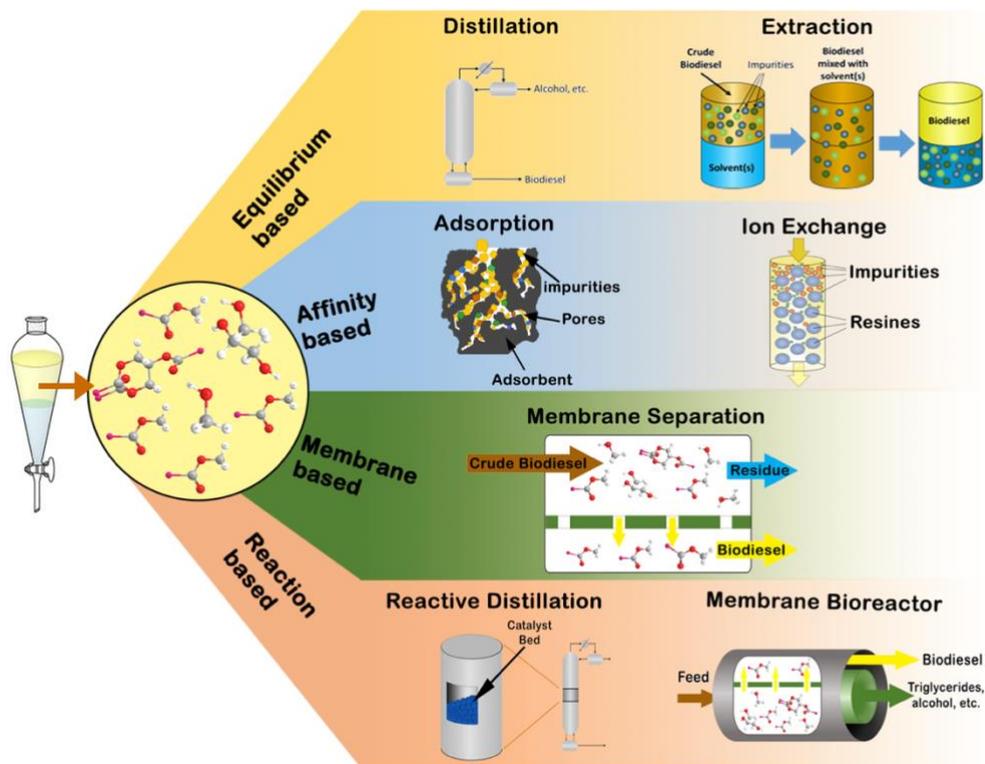


Figura 16-Purificação de biodiesel com base em diferentes processos.<sup>59</sup>

A sedimentação baseia-se na diferença de densidades existente entre as duas fases (o glicerol ( $1050 \text{ kg/m}^3$ ) que é a fase polar e o biodiesel ( $880 \text{ kg/m}^3$ ) a fase apolar) e também no fato destas serem pouco miscíveis.<sup>60</sup> É a primeira etapa de purificação em que o biodiesel é submetido após a reação de transesterificação. A mistura é transferida para um funil de decantação e nos primeiros 10 min é possível observar -se a separação entre o biodiesel e o glicerol.<sup>61</sup> Esta etapa geralmente é concluída entre 8h a 24h.<sup>62</sup> A centrifugação pode ser usada como alternativa à sedimentação, ou após a lavagem com água criando uma elevada força centrífuga na mistura a partir da qual se promove a separação entre as duas fases. A grande desvantagem do processo de centrifugação está associada ao custo e manutenção recorrente do equipamento.<sup>40</sup>

Após este processo físico de separação, as duas fases separadas ainda contêm impurezas. O glicerol produzido é descartado ou reutilizado. Este contém 50% de glicerol e o restante 50% contém água, sais, álcool e catalisador não reagido, o que torna então necessário recorrer a tratamentos de neutralização e destilação para obter um produto adequado ao uso.<sup>61</sup>

O biodiesel bruto é constituído também por impurezas como água, glicerol livre e sabões, álcool e catalisador não reagidos. Nesta etapa são usadas as técnicas de extração, adsorção, membranas, etc.

### 2.4.1 Extração

- **Lavagem húmida**

A lavagem húmida é a técnica de purificação tradicional, e comumente utilizada na indústria,<sup>63</sup> aplicando solventes à mistura para remover as impurezas. O glicerol e o metanol presentes no biodiesel são solúveis em água. Este facto torna a água desionizada no solvente mais utilizado. Podem ser utilizados também alguns solventes orgânicos.

É adicionado uma certa quantidade de água ao biodiesel e sendo depois a mistura sujeita a uma agitação moderada para evitar a formação de uma emulsão entre os dois líquidos. Este processo é repetido até que água removida seja incolor, o que indica que todas as impurezas foram completamente eliminadas. Através da decantação promove-se a separação entre as duas fases. O álcool também pode ser removido da mistura por evaporação.

Quando são utilizados óleos com alto teor de ácidos gordos livres, a formação de sabão é considerável. Este facto dificulta a separação das fases após a reação, pois é formado uma emulsão entre óleo e água. É utilizado então um processo de neutralização antes da lavagem, para reduzir a quantidade de água e minimizar a formação de emulsões. De acordo com a Figura 17, os sabões vão reagir com ácido para dar origem a um sal solúvel em água e ácidos gordos livres.<sup>64</sup>

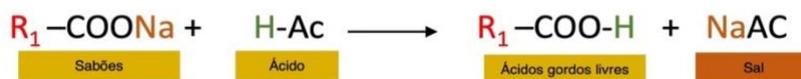


Figura 17- Esquema da reação de neutralização dos sabões.<sup>64</sup>

Com a lavagem húmida é possível obter elevados rendimentos altos de biodiesel, sendo esta uma técnica simples e relativamente barata, já que o solvente usado é a água, e removem-se quaisquer tipos de sais de sódio e sabões residuais. No entanto, apresenta inúmeras desvantagens devido à quantidade do solvente que é adicionada ao processo. Por cada litro de biodiesel são gerados cerca de 10 litros de água residual.<sup>40</sup> É um processo lento devido às várias repetições, e inclui como desvantagem a contaminação do efluente gerado.

A água residual proveniente da purificação, causa danos ambientais devido a alta contaminação presente. São apresentados alguns valores de caracterização da água residual na Tabela 3 e são comparados com valores padrão para água residual que pode ser lançada aos esgotos, definidos pela Agência Federal de Proteção ao Meio Ambiente da Nigéria (FEPA).<sup>65</sup>

*Tabela 3- Caracterização do efluente da purificação por lavagem húmida. [Adaptado de 53]*

<b>Parâmetro</b>	<b>Resultados</b>	<b>Valor padrão*</b>
BOD (mg/L)	168	50
pH	9.42	5.9
Condutividade (µS/cm)	66.1	Ñ definido
TDS (mg/L)	371	2000
COD (mg/L)	46.2	Ñ definido

\*FEPA standards, 1991

As desvantagens da lavagem húmida podem ser contornadas por outros métodos de purificação, como a lavagem a seco e a purificação por membranas.

## **2.4.2 Adsorção**

- **Lavagem a seco**

A lavagem a seco é um método de purificação que substitui os solventes por adsorventes tais como, Amberlite, Purolite, materiais celulósicos, Magnesol, carvão ativado, fibra e argila ativada. Os adsorventes possuem sítios de adsorção básica e ácida que atraem substâncias polares como o glicerol e o metanol.

Neste método o biodiesel é colocado em contato com os adsorventes, e passam em seguida por um processo de purificação. Os glicerídeos e glicerol são removidos, e o facto de não haver a inclusão de água, torna o processo mais eficiente à lavagem húmida, sendo possível garantir um teor de água mínimo. Também se reduz o tempo de lavagem para 20-30 min e os custos de produção, sendo de fácil instalação numa unidade industrial já existente.

Foram relatados por Atadashi et al (2011), algumas desvantagens durante esta técnica, relativamente à quantidade de consumíveis (adsorventes) a utilizar que aumentam os custos; os tamanhos dos grãos de pó tornam-se difíceis de remover deixando o combustível abrasivo e contaminado. São também escassas as informações relativas a composição da química de algumas resinas, e relatos sobre o seu efeito no metanol.<sup>57</sup>

- **Permuta Iônica**

São usadas resinas de permuta iônica para a purificação do biodiesel por via seca através do qual se permutam iões entre a solução (biodiesel) e uma fase sólida (resina) . Estas resinas são geralmente regeneráveis o que torna este processo semelhante a uma adsorção e são formadas por uma matriz insolúvel de polímeros orgânicos. Durante este processo o biodiesel passa por uma coluna empacotada com uma resina onde acontece a remoção das impurezas, apesar de haver uma certa dificuldade na remoção do metanol.<sup>57</sup>

### **2.4.3 Purificação por membranas**

As membranas têm sido apresentadas como uma técnica promissora para a purificação do biodiesel. São comumente utilizadas para purificar água, para separação de proteínas e gases, e para a purificação de produtos farmacêuticos.

As membranas são conhecidas como barreiras físicas seletivas que restringem o transporte de diversas substâncias. A Figura 18 apresenta o princípio de funcionamento de uma membrana, sendo a porosidade um fator muito importante associado à eficiência do processo. Os processos de membranas mais comuns são a microfiltração (MF), a ultrafiltração (UF), a nanofiltração (NF) e a osmose inversa (RO). A diferença entre os processos membranares está no tamanho das moléculas que são separadas e/ou no tamanho dos poros da membrana.<sup>40</sup>

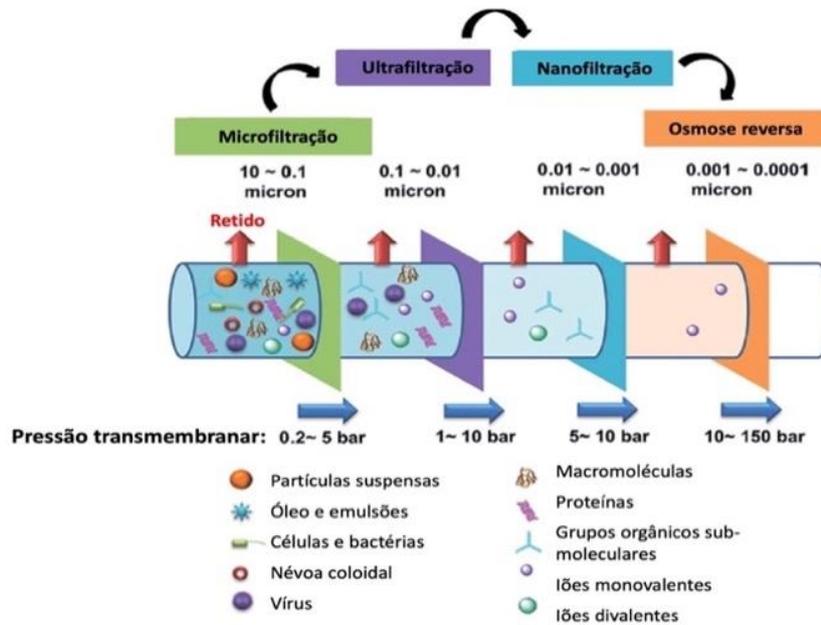


Figura 18- Tecnologia de membranas, pressão de atuação, tipos de partículas capturadas e tamanho dos poros das membranas.<sup>67</sup>

O material da membrana está diretamente ligado à eficiência do processo. De acordo com o tamanho dos poros, as substâncias de maior peso molecular são rejeitadas pela membrana e outras são permeadas. A baixa resistência química das membranas e a sua interação com os solutos podem causar problemas de degradação e incrustação. Para os diferentes processos membranares, existem diversos tipos de material para as membranas, entre eles as membranas poliméricas ou orgânicas e as cerâmicas ou inorgânicas.<sup>59</sup>

As membranas inorgânicas são mecanicamente resistentes e detêm grande estabilidade química e térmica mesmo em condições extremas de operação. São frágeis e pouco disponíveis, apenas são comercializadas membranas de MF e UF, além disso são ligeiramente mais caras causando assim um aumento nos custos de operação. As membranas inorgânicas podem ser do tipo  $Al_2O_3$ ,  $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ,  $SiC$ , e são adequadas a processos de microfiltração.

As membranas orgânicas são feitas de polímeros, o seu processamento é simples, tornando-as mais económicas e mais utilizadas nas indústrias, devido a variada gama de tamanho de poros disponíveis. Ao contrário das membranas inorgânicas, estas membranas são limitadas a certas condições de operação, como pressão, temperatura, pH

e resistência ao cloro. A Tabela 4 resume algumas vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de membranas.

Tabela 4- Vantagens e desvantagens das membranas orgânicas e inorgânicas.<sup>68</sup>

Membrana	Vantagens	Desvantagens
<b>Inorgânica ou Cerâmica</b>	Durabilidade a longo prazo	Frágil
	Alta estabilidade térmica (> 200 °C)	Mais cara
	Estabilidade química em ampla gama de pH	Algumas possuem baixa estabilidade hidrotérmica
	Alta integridade estrutural	
<b>Orgânica ou Polimérica</b>	Mais barata	Estruturalmente fraca, não são estáveis e têm tempo limitado
	Produção em maior escala	
	Bom controle de qualidade	

As membranas orgânicas podem ser feitas com poliamidas (PA), polissulfona (PS), policarbonato (PC), acetato de celulose (CA), polietersulfona (PES) e celulose regenerada (RC). Estes polímeros apresentam boa estabilidade química. Ao longo das experiências efetuadas neste trabalho foram usadas membranas de celulose regenerada e de polietersulfona.

### 2.4.3.1 Membrana de polietersulfona

É uma membrana com boas características, devido a resistência térmica, química e biológica, é hidrofílica e possui baixa permeabilidade. A estrutura química é apresentada na Figura 19.<sup>69</sup>

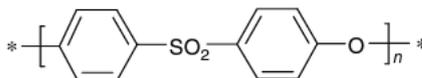


Figura 19- Formula estrutural do polietersulfona.<sup>69</sup>

### 2.4.3.2 Membrana de celulose regenerada

Membranas de celulose regenerada são fabricadas à base de uma celulose nativa presente na parede celular das plantas. A estrutura química é apresentada na Figura 20. As membranas de celulose regenerada são bastante utilizadas no mercado, por serem biocompatíveis e possuírem boa estabilidade química. Estas podem ser aplicadas em hemodiálise, filtração de solventes orgânicos e processos farmacêuticos. São também bastante aplicadas em tratamento de efluentes e separação de emulsões devido à sua hidrofilicidade, uma característica que aumenta a resistência a incrustação.

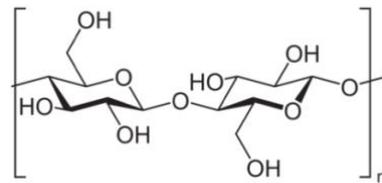


Figura 20-Formula estrutural da celulose regenerada.

### 2.4.3.3 Biodiesel e as membranas

Outros tipos de membranas também têm sido usadas e são reportadas na literatura para a purificação do biodiesel. Segundo um estudo feito por Pasae et al.,(2020), foram usadas membranas cerâmicas de ultrafiltração de 0.02  $\mu\text{m}$ , tendo-se obtido um fluxo de permeação 39.53 L/min à temperatura de 70°C e pressão de 0.86 bar. As propriedades do biodiesel após a purificação foram: pureza de 97%, viscosidade cinemática a 40°C de 5.70 (cSt), e massa volúmica de 0.86 g/cm<sup>3</sup>.<sup>70</sup>

Atashadi et al., (2014) analisaram a purificação de biodiesel através de membranas cerâmicas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> (0,05  $\mu\text{m}$ ), com fluxos de 60-150 L/cm<sup>2</sup> min, temperaturas entre 30-50°C e a pressões de 1-3 bar. Determinou-se a quantidade de metais presentes, obtendo-se um biodiesel dentro das especificações internacionais EN 14214.<sup>58</sup>

Wang et al., (2019) utilizaram membranas cerâmicas com tamanho de poros de 0.6, 0.2 e 0.1, para remover glicerol livre e sabão presentes no biodiesel. A pressão usada foi de 0.15 MPa, e o fluxo de 300 L/m<sup>2</sup> h. O teor de metais diminuiu no permeado e alcançou os parâmetros estabelecidos pela ASTM e o teor de glicerol livre também sofreu uma redução, passando de 0.261 % (m/m) para 0.0152% (m/m).<sup>71</sup>

Um estudo sobre a purificação por micro e ultrafiltração apresentado por Alves et al., (2013) concluiu que maiores pressões transmembranares e maior tamanho de poros, permitem maiores fluxos. Entretanto, as membranas de microfiltração e a de ultrafiltração de 30 kDa não foram eficientes na remoção de sabão presente. Apenas a membrana de 10 kDa de ultrafiltração conseguiu remover a quantidade de glicerol presente. Antes da purificação era de 0.049% (m/m) e passou a ser de 0.019%(m/m).<sup>72</sup>

Sokac et al., (2020) testaram o processo de purificação em quatro membranas diferentes, polietersulfona, poliacrilonitrila, polipropileno e celulose regenerada, avaliando o desempenho através do fluxo de permeado e teor de glicerol. O processo usado foi o de ultrafiltração, e as membranas de poliacrilonitrila apresentaram melhor desempenho, e foram reutilizadas seis vezes, sem perder a eficácia.<sup>73</sup>

Tajziehchi et al., (2021) otimizaram o processo de redução de glicerol, diglicerídeos e triglicerídeos através de membranas poliméricas de ultrafiltração (100 kDa) de polivinildinedifluoreto no biodiesel. Concluiu-se que, a adição de água é um parâmetro importante para remoção do glicerol e diglicerídeos, maiores temperaturas aumentam a retenção de glicerol, e que o melhor processo para redução das impurezas é a ultrafiltração.<sup>74</sup> É apresentado a Tabela 5 na qual se sumarizam resultados de vários estudos de purificação do biodiesel por membranas.

Tabela 5- Sistemas de purificação do biodiesel por membrana

Membrana e tipo de material	Tamanho dos poros e cut-off	Pressão de operação	Fluxo	Purificação		Referências
				Sabão	Glicerol livre	
MF-Ester de celulose	0.22 µm; 10 kDa	1-2 bar (MF)	-	0.0013 % (m/m)	0.022 % (m/m)	75
UF-polietersulfona	0.30 µm;30 kDa	4 bar (UF)		0.001 % (m/m)	0.02 % (m/m)	
MF e UF- Membrana cerâmica	0.2 e 0.05 µm	2 bar (MF)	40 L/m <sup>2</sup> h	-	0.018 % (m/m)	40
		5.5 bar (UF)				
Membrana de UF modificada de poliacrilonitrila	100 kDa	5.52 bar	15 L/m <sup>2</sup> h	-	0.08 % (m/m)	76
Membrana de UF: PVDF	7 kDa		9.5 L/m <sup>2</sup> h	-	0.012 % (m/m)	77
PSf	5 kDa	5-7 bar	1.7 L/m <sup>2</sup> h			
Membranas de fibra oca de Polisulfona (PSf)	-	1 bar	-	99% de pureza e 0.042% (m/m) de água	-	78

#### 2.4.3.4 Desempenho das membranas

O desempenho das membranas é definido por dois parâmetros: a seletividade e o fluxo, avaliados em função da rejeição da membrana aos compostos de interesse e do fluxo de permeado. O coeficiente de retenção (R%) é apresentado na Equação 1,

$$R = \left(1 - \frac{C_p}{C_f}\right) \times 100 \quad (1)$$

onde  $C_f$  é a concentração da solução de alimentação e  $C_p$  é a concentração do permeado.

A equação de Darcy é usada para calcular o fluxo de água pura através da membrana, isto porque os processos de filtração são conduzidos sob gradiente de pressão,

$$J_v = \frac{V}{A_m \times t} = L_p \times \Delta P = \frac{1}{R_m \times \mu} \times \Delta P \quad (2)$$

onde  $J_v$  é o fluxo de permeado ( $\text{m}^3 \text{m}^{-2} \text{h}^{-1}$ ),  $L_p$  a permeabilidade da membrana ( $\text{m} \text{h}^{-1} \text{bar}^{-1}$ ),  $\mu$  é a viscosidade da solução ( $\text{bar.h}$ ),  $R_m$  é a resistência intrínseca da membrana ( $\text{m}^{-1}$ ),  $V$  é o volume permeado ( $\text{m}^3$ ),  $A_m$  é a área da membrana ( $\text{m}^2$ ) e  $t$  é o tempo permeado (h). A partir da Equação 2, a permeabilidade da membrana também pode ser determinada através do declive da reta que relaciona o fluxo de permeado da água com a diferença de pressão aplicada. A resistência da membrana obtém-se deste mesmo modo, através do inverso da permeabilidade.

Durante a ultrafiltração, com uma membrana porosa, o mecanismo que predomina na rejeição de componentes é o de exclusão por tamanhos. Esta rejeição está diretamente ligada ao MWCO da membrana.

A incrustação ou *fouling* é o depósito e acumulação de materiais na superfície da membrana. Estes materiais podem ser partículas dissolvidas, macromoléculas orgânicas ou inorgânicas presentes na alimentação. O *fouling* afeta diretamente o desempenho das membranas devido as complexas interações físicas e químicas entre os compostos da alimentação e a superfície da membrana.<sup>79</sup>

Os fatores que contribuem para a incrustação da membrana podem ser:

- Composição da alimentação.

- Propriedades da membrana como o peso molecular (MWCO), a porosidade e o tipo de material.
- Condições de operação do processo, tais como pressão, fluxo de permeado, temperatura.
- Polarização da concentração, é descrita como a deposição de solutos rejeitados na superfície da membrana, criando uma camada polarizada que é uma região junto a membrana com concentrações variadas. A pressão osmótica aumenta devido à resistência causada pela camada, reduzindo a pressão transmembranar, que é a força motriz do processo.

### 3. Procedimento experimental

#### 3.1 Produção de biodiesel

- **Materiais utilizados**

Os compostos químicos utilizados durante a transesterificação estão descritos na Tabela 6. O óleo de cozinha usado (WCO) foi a fonte de triglicéridos escolhida para a reação, o metóxido de sódio ( $CH_3NaO$ ) foi usado como catalisador e foi dissolvido no metanol ( $CH_3OH$ ).

Tabela 6- Compostos químicos, sua origem e CAS.

Composto	Origem	CAS	$M/g.mol^{-1}$	Pureza %
WCO	Restaurante	-	860	-
	Eurotropical			
Metanol	Fischer	67-56-1	32.042	$\geq 99.99$
	Chemicals			
Metóxido de sódio	Alfa Aesar	124-41-4	54.024	98

- **Métodos**

Numa etapa inicial, os óleos alimentares usados foram tratados por filtração e centrifugação.

- Centrifugação: colocaram-se em 8 tubos falcon de plástico, aproximadamente a mesma quantidade de óleo (60 g). Certificou-se que as tampas estavam corretamente fechadas para evitar derrames, e enumeraram-se cada um dos frascos. Estes foram colocados na célula, e procedeu-se à configuração da operação, escolhendo o tempo entre 60-90 min e uma velocidade de 4000 RPM. Após a conclusão deste procedimento as duas fases obtidas foram cuidadosamente separadas.

- Filtração: foi realizada num Buchner. Para tal adaptou-se a este um funil de cerâmica com um filtro no topo, e ligou-se uma bomba de vácuo à tubuladura lateral. No final deste procedimento despejou-se o óleo pelo filtro de forma gradual, o qual foi depois transferido para um recipiente limpo e seco para ser armazenado.

**Experiência preliminar** – Para avaliar a operacionalidade da montagem experimental e a qualidade de transesterificação dos óleos alimentares usados disponíveis, foi feita uma pré-experiência para obtenção de uma amostra de biodiesel por transesterificação do óleo em meio básico. As quantidades de reagentes tempo e temperatura da reação utilizadas estão indicadas na Tabela 7. São parâmetros já utilizados em diversos estudos, apontados como os ótimos de produção (quantidades de reagentes, tempo, temperatura), obtendo-se altos rendimentos de biodiesel (mais de 95 % em massa relativamente ao óleo). A quantidade de óleo e de metanol relacionam-se através da razão molar metanol para óleo , R=6, o metóxido 1% em massa do óleo.

*Tabela 7-Quantidades de reagentes, tempo e temperatura da reação de transesterificação inicial.*

	<b>WCO</b>	<b>Metanol</b>	<b>Metóxido de sódio</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>
<b>Quantidades</b>	400 ml	100.60 ml	3.64g	01h30	60°C

As quantidades tabeladas foram calculadas a partir das Equações de 3 a 5

$$V_{total} = V_{oil} + V_{MeOH} \quad (3)$$

$$V_{total} = \frac{M_{M_{oil}} * n_{oil}}{\rho_{oil}} + \frac{M_{M_{MeOH}} * n_{MeOH}}{\rho_{MeOH}} \quad (4)$$

$$R = \frac{n_{MeOH}}{n_{oil}} = 6 \quad (5)$$

onde se utilizaram as massas molares  $M_{M_{oil}} = 860$  g/mol,  $M_{M_{MeOH}} = 243.34$  g/mol e massas volúmicas,  $\rho_{oil} = 0.891$  g/cm<sup>3</sup>,  $\rho_{MeOH} = 0.790$  g/cm<sup>3</sup>.

Esta experiência permitiu concluir que todo o sistema se encontrava operacional, permitindo obter biodiesel em quantidade embora contaminado com algum sabão.

- **Experiência final**

A reação ocorreu num reator de vidro de 2000 ml equipado com camisa de aquecimento, a agitação foi feita a cargo de um agitador mecânico. O banho termostático *Fischer Scientific Polystat 37* utiliza como fluido de aquecimento a água. Ao longo da reação foi controlada a temperatura da mistura reacional através de um termómetro digital *Isotech TTI-10*, certificado na escala internacional de temperatura atualmente em vigor, a *ITS-90*, com uma incerteza da ordem de 0.01K. Durante a reação foi também necessário recuperar-se o metanol que evapora, processo realizado com auxílio de um condensador, com banho de arrefecimento *Ultraterm P Selecta* que também usa água como fluido de arrefecimento. Todos estes itens descritos são apresentados na Figura 21.



Figura 21- Montagem experimental para a reação de transesterificação.

1- Agitação mecânica, 2- Reator em Vidro de 2000 ml, 3- Termómetro digital, 4- Banho de arrefecimento, 5- Banho termostático, 6- Condensador.

Foi feita uma única produção de biodiesel, considerando um  $V_{total} = 1000$  ml, com as condições apresentadas na Tabela 8, calculadas a partir das equações 1-3.

*Tabela 8-Quantidades de reagentes, tempo e temperatura da reação de transesterificação final.*

	<b>WCO</b>	<b>Metanol</b>	<b>Metóxido de sódio</b>	<b>Tempo</b>	<b>Temperatura</b>
<b>Quantidades</b>	800 ml	201.2 ml	7.11 g	02h05	60°C

### 3.2 Purificação

Após a transesterificação do óleo, o primeiro passo realizado para purificação do biodiesel, foi a decantação, realizada utilizando dois funis de decantação com capacidade de 500 ml, de modo a separar o biodiesel do glicerol e de outros produtos contaminantes existentes tais com a água catalisador e sabões formados no decorrer da reação. Este processo pode durar aproximadamente 12h a 24h para melhor separação. Após separação das fases, o biodiesel foi armazenado em frascos de 500 ml como ilustrado na Figura 24.

*Figura 22-Primeira etapa de purificação em funis de decantação.*



*Figura 23- Separação em funis entre o biodiesel, glicerol e óleo não reagido.*



Figura 24- Biodiesel após purificação.

Após a separação por sedimentação gravítica, avançou-se com a etapa de purificação por membranas. Os primeiros ensaios foram realizados com uma célula de ultrafiltração MEUF- Célula UF (AMICON 8200, Millipore USA), com um volume de 200 ml e agitada. Foram testadas membranas de 10 kDa de celulose regenerada e polietersulfona, com uma área (S) de 28.7 cm<sup>2</sup>. Na Figura 25 encontram-se ilustrados a célula e os seus componentes.

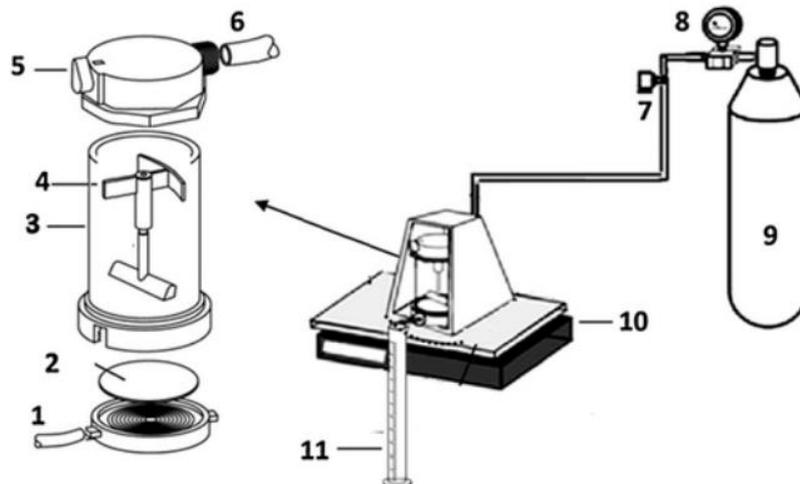


Figura 25-Célula UF.<sup>80</sup>

- 1- Saída do permeado, 2- Membrana, 3-Tanque de alimentação, 4-Agitação, 5- Válvula de escape, 6- Entrada de nitrogénio em pressão, 7- Válvula, 8- Manómetro, 9- Cilindro de nitrogénio, 10- Agitador magnético, 11- vidro recetor de permeado.

Foram encontradas algumas dificuldades para se obter permeado com a célula de ultrafiltração apresentada na Figura 26. Foram por isso utilizadas algumas técnicas para

remoção da água presente no biodiesel para melhorar o processo de purificação por membranas. Foi usado um evaporador rotativo, ilustrado na Figura 26. O biodiesel é colocado no recipiente (2) e permanece no evaporador até se observar que não se obtém mais água pelos condensadores, ou seja, o volume em (4) já não aumenta. Esta etapa, melhorou a qualidade do biodiesel pois removeu alguma quantidade de água presente.



*Figura 26-Evaporador rotativo.*

*1- Banho termostático, 2- Balão de biodiesel, .3-Condensadores, 4-Vidro recetor de água, 5-Bomba de vácuo.*

Devido a alguns problemas operacionais na linha de fornecimento de azoto não foi possível continuar a usar a célula de UF da Figura 26. Passou-se então a usar a célula HP4750 de alta pressão, ilustrada na Figura 27.



*Figura 27-Célula agitada Sterlitech HP4750.*

A célula agitada HP4750 de alta pressão *Sterlitech*, foi envolvida com uma manta de aquecimento (4), para controlo de temperatura entre 50-60°C (2), como está representado na Figura 28. Foi usada uma placa de agitação magnética (1) para homogeneização da mistura, o processo usado foi o de ultrafiltração com uma gama de pressão entre 1-8 bar, de acordo com as especificações das membranas. Os diferentes tipos de ensaios e membranas usadas estão identificados na Tabela 9.

A temperatura é um fator importante durante a purificação do biodiesel por membranas. A literatura refere que ao aumentar-se a temperatura, a mobilidade da ligação aumenta, reduzindo a resistência da membrana ao fluido.<sup>73</sup> Porém a manta de aquecimento usada apresentou constantes flutuações no processo de aquecimento da célula agitada, provocando um controlo não eficiente da temperatura do processo.

*Tabela 9- Tipos Membranas poliméricas usadas respetivas quantidades e condições operatórias.*

<b>Nº de ensaio</b>	<b>Tipo de membrana</b>	<b>Quantidade</b>	<b>Origem</b>	<b>Condições operatórias</b>
1	Polietersulfona 10kDa	1	MICRODYN- NADIR PM UP010	Pressão fixa Tempo fixo
2	Polietersulfona 10kDa	1	MICRODYN- NADIR PM UP010	Volume fixo Pressão variável
3	Celulose regenerada 10 kDa	1	MILLIPORE USA- PLGC	Volume fixo Pressão variável



Figura 28- Sistema de Filtração com a célula agitada Sterlitech HP4750.

1- Placa de agitação, 2 – Controlador de temperatura, 3-Tanque de alimentação, 4- Manta de aquecimento, 5- Copo receptor de permeado, 6- Garrafa de Azoto, 7- Manômetro, 8- Entrada de azoto.

- **Determinação da permeabilidade da membrana**

A permeabilidade das membranas foi determinada através do fluxo de água destilada, para avaliar a resistência das membranas. Fez-se passar a água dentro da célula de ultrafiltração, e efetuou-se a leitura do caudal de permeado para as diferentes pressões. Os ensaios foram realizados à temperatura de 25°C.

- **Limpeza das membranas**

As membranas devem ser lavadas e guardadas, mantendo-se sempre húmidas para não perderem as suas propriedades. Para lavagem das membranas é colocado uma quantidade de álcool etílico na coluna de ultrafiltração, e pressurizada a 2 bar durante cerca de 5 min. Ao fim da passagem de todo álcool pela coluna, a membrana é guardada em água destilada, pronta para ser reutilizada.

### **3.3 Medição das propriedades**

#### **3.3.1 Medição da massa volúmica**

A Massa volúmica do biodiesel antes e depois da purificação foi medida através de um densímetro de tubo vibrante Anton Paar DMA 512P na faixa de temperatura de 288 K a 298 K e à pressão atmosférica.

#### **3.3.2 Medição do pH**

O pH foi determinado usando uma sonda de pH (JENWAY pH Meter).

#### **3.3.3 Quantidade de água**

A quantidade de água presente nas amostras de biodiesel, foi medida por análise de Karls-Fischer pelo Centro de Investigação - CIEPQPF Departamento de Engenharia Química de Coimbra.

#### **3.3.4 Quantidade de FAMES**

A percentagem mássica de FAMES presente no biodiesel, foi medido por <sup>1</sup>H RMN no Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Utilizou-se o tetrametilsilano como padrão de desvio químico interno. Os espectros <sup>1</sup>H NMR foram registrados num espectrómetro Bruker Avance III, operando a 400 MHz a 298.2 K. O espectro foi adquirido usando 64k pontos de dados, 64 varrimentos, largura espectral 8417 Hz, 9 s de tempo de aquisição e um atraso de relaxamento de 10 segundos. Os dados foram processados no software Mestre Nova (9.1.0).

#### **3.3.5 Quantidade de Glicerol**

As amostras foram previamente tratadas com uma solução água/metanol (2:1). Misturaram-se volumes conhecidos de amostra (entre 0.2 e 0.75 mL, consoante o volume disponível) e de solução metanólica, com uma razão volumétrica de 1:1, deixando-se repousar durante, pelo menos, um dia. Após a separação de fases, recolheu-se cerca de 100 µL da fase inferior num *vial*. As amostras recolhidas foram analisadas por cromatografia líquida de elevada eficiência (HPLC - *High Performance Liquid Chromatography*). O sistema utilizado foi um equipamento Knauer, da linha Smartline constituído por uma bomba peristáltica Smartline S1000, um autosampler Azura<sup>®</sup> AS 6.1 L e um detetor de índice de refração Smartline S2300. Para a separação do analito pretendido (glicerol), usou-se uma coluna Rezex ROA-Organic Acid H+ (Phenomenex),

acoplada à respetiva pré-coluna, mantidas a uma temperatura de 40 °C. A fase móvel consistiu numa solução de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.0025 M, previamente desgaseificada, e foi bombeada a 0.6 mL/min. O volume de injeção foi de 20 µL e a análise decorreu durante 30 min. Os cromatogramas foram adquiridos e analisados através do software Clarity, versão 8.2.2.94. O tempo de retenção do glicerol é cerca de 16.7 min, nas condições de análise descritas. A concentração de glicerol em cada amostra foi determinada através de uma calibração previamente elaborada com diferentes soluções de glicerol de concentração conhecida (0.065-1.31 mg/mL), a partir da qual foi obtida a relação entre a resposta do detetor e a concentração do composto.

## 4. Resultados e discussão

### 4.1 Produção de biodiesel

O primeiro biodiesel produzido durante a pré-experiência, foi caracterizado por  $^1\text{H}$  RMN, para quantificação dos FAMES presentes e da qualidade da transesterificação do óleo alimentar usado. A Figura 29, apresenta os principais picos característicos para um biodiesel, bem como os valores de integração dos prótons e os desvios químicos. O sinal A corresponde aos hidrogénios das porções insaturadas  $-\text{CH}=\text{CH}-$  de ligações duplas isoladas e não conjugadas e também para os dois hidrogénios externos ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ) das ligações duplas conjugadas a 5,31 ppm. O sinal (A') que ocorre a cerca de 6 ppm, corresponde aos hidrogénios intermediários ( $-\text{CH}=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}-$ ) das ligações duplas conjugadas. O sinal B corresponde ao éster metílico está a 3,63 ppm, o sinal C, a 2,74 ppm, é relativo ao grupo metileno  $-\text{CH}_2-$  entre duas ligações duplas não conjugadas. O sinal D a 2,27 ppm corresponde ao grupo  $-\text{CH}_2$  adjacente ao grupo carbonilo, o sinal E a 2,01 ppm é relativo ao próton no grupo  $-\text{CH}_2-$  adjacente às ligações duplas, enquanto os sinais G ocorrendo entre 1,6 e 1,28 ppm correspondem ao grupo  $-\text{CH}_2$  alifáticos e o sinal W em 0,86 ppm é relativo aos prótons do grupo metilo no final da cadeia alifática.<sup>83</sup>

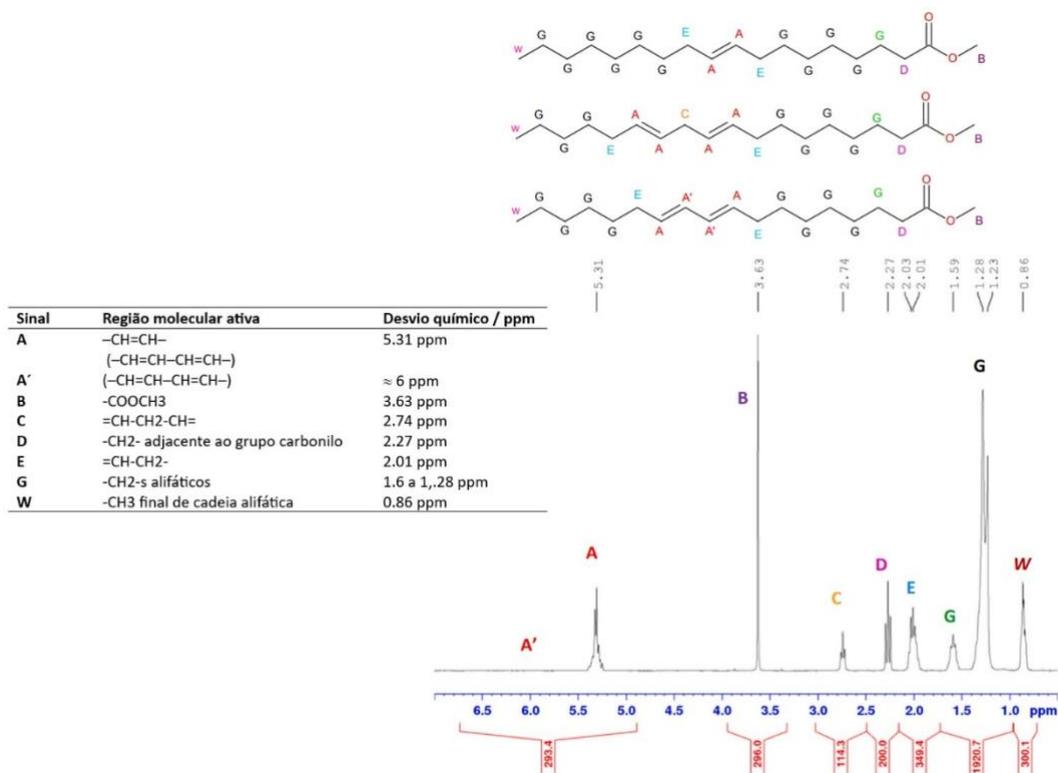


Figura 29- Picos característicos de um espectro  $^1\text{H}$  RMN referente a um biodiesel em geral.<sup>83</sup>

Os picos intensos característicos dos prótons metoxílicos do éster (-COOCH<sub>3</sub>) são geralmente observados em 3.5-3.7 ppm e o pico correspondente ao sinal de prótons dos grupos  $\alpha$ -metileno (=CH-(CH<sub>2</sub>-); ((CH<sub>2</sub>)COOR) entre 2.1-2.5 ppm, estes picos confirmam a presença de ésteres metílicos no biodiesel produzido.<sup>81</sup>

Para o cálculo do rendimento em *FAMES*, utilizou-se a equação (2):

$$\%C_{ME} = \left( \frac{2A_{ME}}{3A_{\alpha CH_2}} \right) * 100 \quad (6)$$

onde %C<sub>ME</sub> é a conversão percentual de triglicerídeos nos ésteres metílicos correspondentes, A<sub>ME</sub> é a área dos picos dos prótons metoxílicos dos ésteres dos ácidos gordos e A <sub>$\alpha$ CH<sub>2</sub></sub> é a área correspondente ao pico dos prótons metilénicos  $\alpha$ -carbonilo dos ésteres.<sup>81</sup> Os fatores 3 e 2 são derivados do número de prótons ligados aos carbonos metoxílicos e metileno.

O espectro da Figura 30, apresenta picos com 3.52 ppm e 2.36 ppm, demonstrando a existência ésteres. A Equação 6, é usada para quantificar o rendimento da transesterificação através da conversão de triglicerídeos em ésteres metílicos. A percentagem de FAMES encontrada para o biodiesel produzido a partir de óleos alimentares é de 86.4% o que representa uma ótima conversão do óleo.

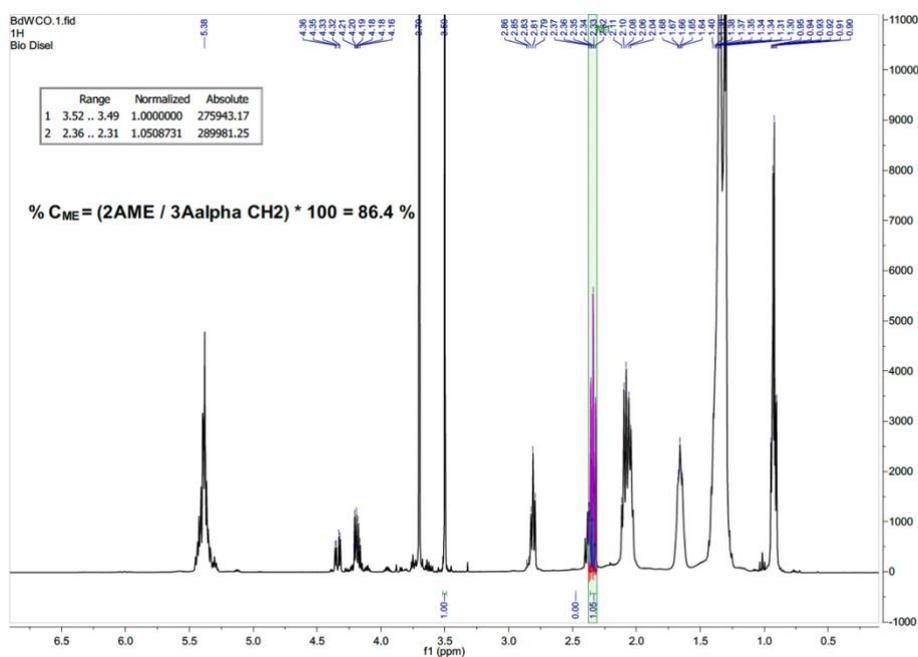


Figura 30- Espectro RMN do biodiesel produzido durante a experiência preliminar.

Tahira et al., (2019) caracterizaram o biodiesel produzido a partir de óleos alimentares usados através de análises  $^1\text{H}$  RMN. O espectro é apresentado na Figura 31. A transesterificação foi conduzida a  $65^\circ\text{C}$ , com uma solução de ácido sulfúrico em metanol (2ml de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  em 30 ml de metanol) e foi agitada durante 30 min. Os picos mais intensos estão entre os 3.606 e 2.24 ppm o que confirmam a conversão do óleo. A percentagem de conversão calculada através da Equação 6, foi de 97.89%.<sup>82</sup>

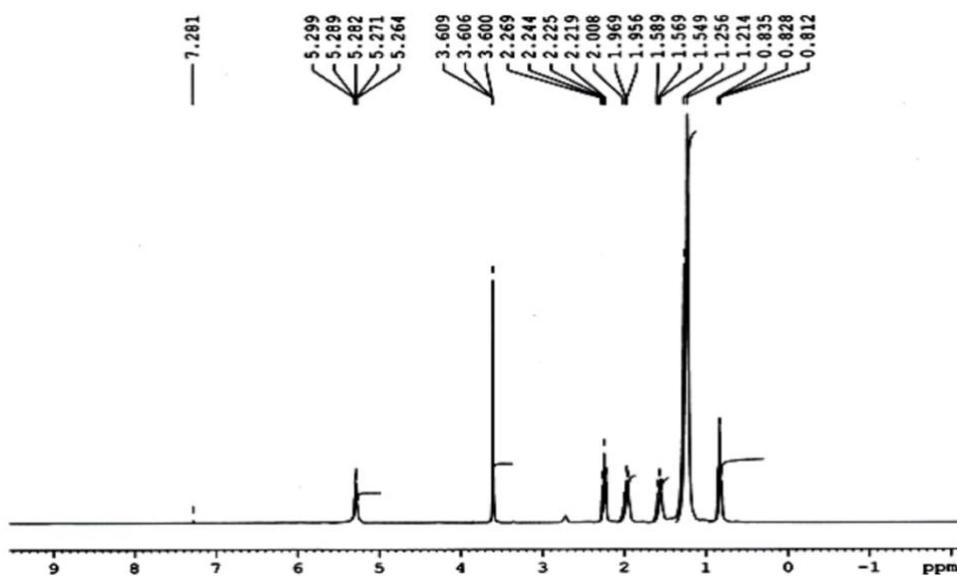


Figura 31- Espectro de  $^1\text{H}$  RMN do biodiesel de WCO.<sup>82</sup>

## 4.2 Purificação do biodiesel

### 4.2.1 Caracterização das membranas de UF

A permeabilidade de cada membrana foi efetuada experimentalmente através da leitura do caudal de permeado para diferentes pressões, estes dados encontram-se no Anexo 1. O fluxo de permeado foi determinado a partir da Equação 2, tendo por base a área das membranas ( $0,00146 \text{ m}^2$ ) e pressões entre 1-8 bar. As permeabilidades das membranas,  $L_p$ , são obtidas pelo declive das retas representadas na Figura 32.

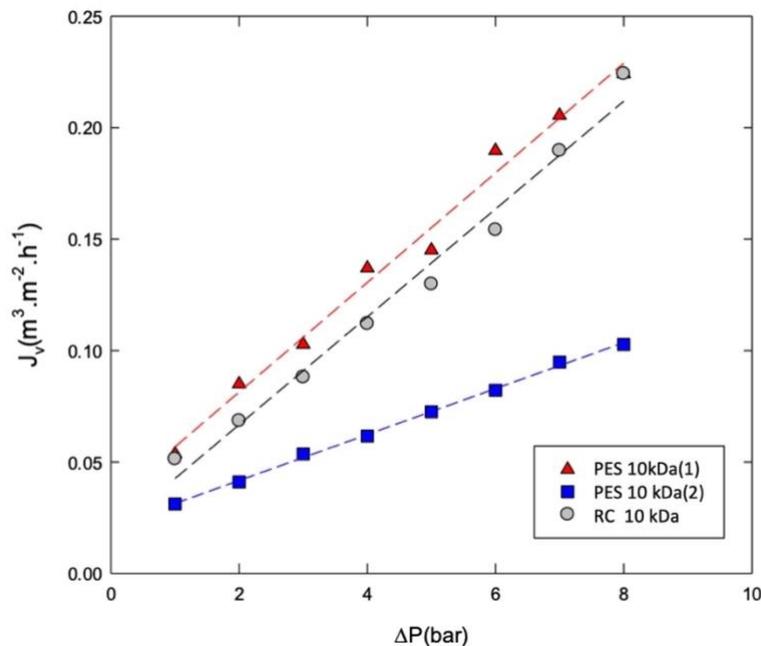


Figura 32- relação entre o fluxo de permeação e as pressões transmembranares com água aestilada para as membranas de UF.

O fluxo do permeado aumenta linearmente com a pressão para as três membranas. A partir de uma regressão linear da Equação 2, aplicada aos resultados experimentais obtidos por cada membrana, obteve-se as equações seguintes:

- PES 10 kDa (1):

$$J_v = 3.2213 \times 10^{-2} + 2.4584 \times 10^{-2} \Delta P$$

$$L_p = 2.4584 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$[r^2 = 0.9864, \sigma = 0.0071 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

- PES 10 kDa 2):

$$J_v = 2.1086 \times 10^{-2} + 1.031 \times 10^{-2} \Delta P$$

$$L_p = 1.031 \times 10^{-2} \text{ m} \cdot \text{bar}^{-1} \text{ h}^{-1}$$

$$[r^2 = 0.9884, \sigma = 0.0011 \text{ m}^3 \text{ m}^{-2} \text{ h}^{-1}]$$

- RC 10 kDa:

$$J_v = 1.8398 \times 10^{-2} + 2.4182 \times 10^{-2} \Delta P$$

$$L_p = 2.4182 \times 10^{-2} m \cdot bar^{-1} h^{-1}$$

$$[r^2 = 0.9827, \sigma = 0.0085 m^3 m^{-2} h^{-1}]$$

Para determinar a resistência específica das membranas, foi aplicada a Equação 2, considerando a viscosidade da água de  $3.44412 \times 10^{-5} bar \cdot h$  obtiveram-se os seguintes resultados:

- PES 10 kDa(1):

$$R_m = 1.181 \times 10^6 m^{-1}$$

- PES 10 kDa (2):

$$R_m = 2.818 \times 10^6 m^{-1}$$

- RC 10 kDa:

$$R_m = 1.199 \times 10^6 m^{-1}$$

A membrana de PES 10 kDa (1) e a de celulose regenerada apresentaram valores semelhantes para a resistência específica. A membrana PES 10 kDa (2) apresentou uma resistência específica maior, por não ter sido a sua primeira utilização. Por ter sido utilizada em outras experiências, e o processo de lavagem não foi eficiente a incrustação aumenta e conseqüentemente a resistência específica.

#### 4.2.2 Processo de ultrafiltração do biodiesel

Para o ensaio 1, usou-se a membrana PES 10 kDa(1) em condições de pressão fixa e tempo fixo, para avaliar a influência no volume de permeado e na quantidade de glicerol presentes nas amostras.

O volume de permeado para os primeiros três ciclos foi constante e consequentemente o fluxo também foi constante. Para os dois últimos ciclos houve redução no volume de permeado e no fluxo. Esta redução é esperada devido a colmatação da membrana, em que o rejeitado se acumula na superfície da mesma, reduzindo o fluxo. Estes resultados podem observar-se na Tabela 10.

*Tabela 10- Valores do volume e fluxo de permeado obtidos durante o ensaio 1.*

<b>P(bar) 8</b>		<b>t (min) 10</b>
<b>PES 10 kDa (1)</b>		
<b>Ciclo</b>	<b>V(mL)</b>	<b>J<sub>v</sub>(m<sup>3</sup>m<sup>-2</sup>h<sup>-1</sup>)</b>
<b>1</b>	2.20	0.000251
<b>2</b>	2.20	0.000251
<b>3</b>	2.20	0.000251
<b>4</b>	2.10	0.000240
<b>5</b>	1.70	0.000194

A membrana PES 10 kDa (2) usada para o ensaio 2, avaliou a influencia da pressão no fluxo de permeado para um volume fixo (1 ml). A membrana de celulose regenerada foi usada no ensaio 3, com as mesmas condições de operação do ensaio 2, e foram calculados os fluxos e analisadas a quantidade de glicerol presente nas amostras.

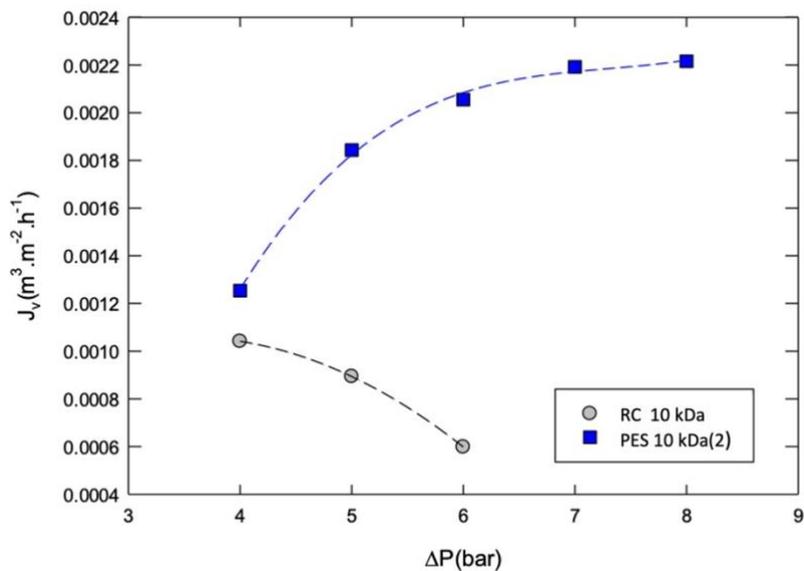


Figura 33-Fluxo de permeado (biodiesel) em função da pressão da pressão transmembranar.

Como se pode observar na Figura 33, houve um aumento do fluxo à medida que a pressão aumentasse para a membrana de polietersulfona, o que era de se esperar. O mesmo não aconteceu para a membrana de celulose regenerada que ao longo do tempo apresentou uma interação química com o biodiesel formando emulsões. Consequentemente, houve a redução do fluxo e aumentou o tempo de obtenção do volume de permeado em mais de 1h, pelo que se deu por terminado este ensaio. A emulsão formada durante este ensaio pode ser vista na Figura 34.



Figura 34-Biodiesel após purificação pela membrana de celulose regenerada.

### 4.2.3 Análise de propriedades físicas e químicas do biodiesel

- RMN

O biodiesel produzido durante a experiência final (ver Figura 21), após passar pelo evaporador rotativo foi purificado através das membranas (Figura 28). Para avaliar a qualidade da transesterificação e analisar a remoção de algum composto pela membrana de polietersulfona 10kDa (2), as amostras de biodiesel purificado e não purificado foram caracterizadas por RMN.

As amostras caracterizadas pelo método de Gelbard apresentaram 70% da porcentagem de FAMES, como se observa nos gráficos da Figura 35.

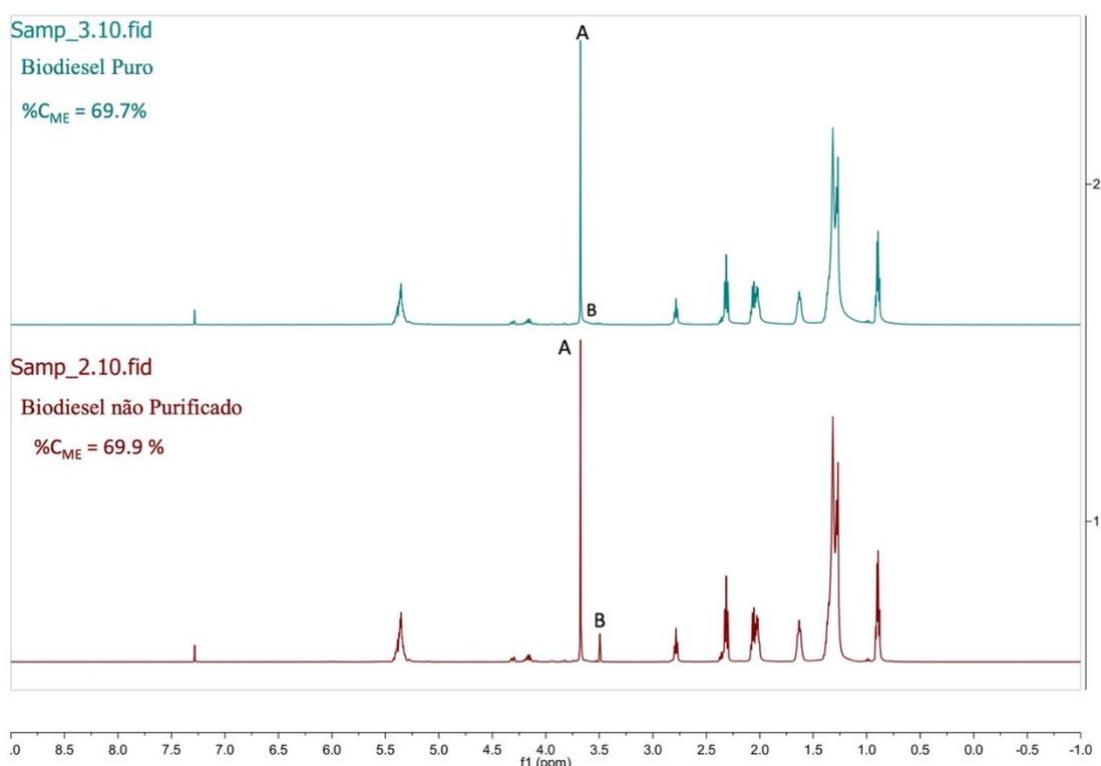


Figura 35- Espectros RMN obtidos pelo método de Gelbard antes e depois da purificação do biodiesel.

A porcentagem de FAMES tem uma diferença pouco significativa, ou seja, de duas casas decimais. Os picos característicos da conversão de ésteres metílicos são observados para o biodiesel purificado em 3.74 ppm e 2.39 ppm, e para o não purificado em 3.78 ppm e 2.38 ppm. A principal diferença que se observa nos espectros da Figura 35, é o desaparecimento do pico (B) no espectro superior, que inicialmente se observa no espectro do biodiesel não purificado em 3.49 ppm.

As mesmas amostras de biodiesel foram analisadas por RMN, agora pelo método de Morgenstern.

Neste método é usada a Equação 8 para o cálculo do grau de conversão do óleo em éster, onde  $I_1$  é a área do sinal entre 3.63 e 3.69 ppm, correspondente aos sinais dos ésteres metílicos, e  $I_2$  é a área entre 4.25 e 4.35 ppm correspondente aos sinais dos triglicerídeos.

$$\%C_{ME} = \left( \frac{2I_1}{2I_1 + 9I_2} \right) * 100 \quad (8)$$

No espectro da Figura 36, é possível observar os picos intensos A e B no biodiesel não purificado, com uma percentagem de 78.2% de FAMES, e o biodiesel purificado com 79%, representado na Figura 37. Os picos B com 3.49 ppm reduziram de intensidade após a purificação para os dois métodos de RMN analisados. Estes picos correspondem aos picos de glicerol análogo aos prótons carbonílicos do glicerol (CH/CH<sub>2</sub>).

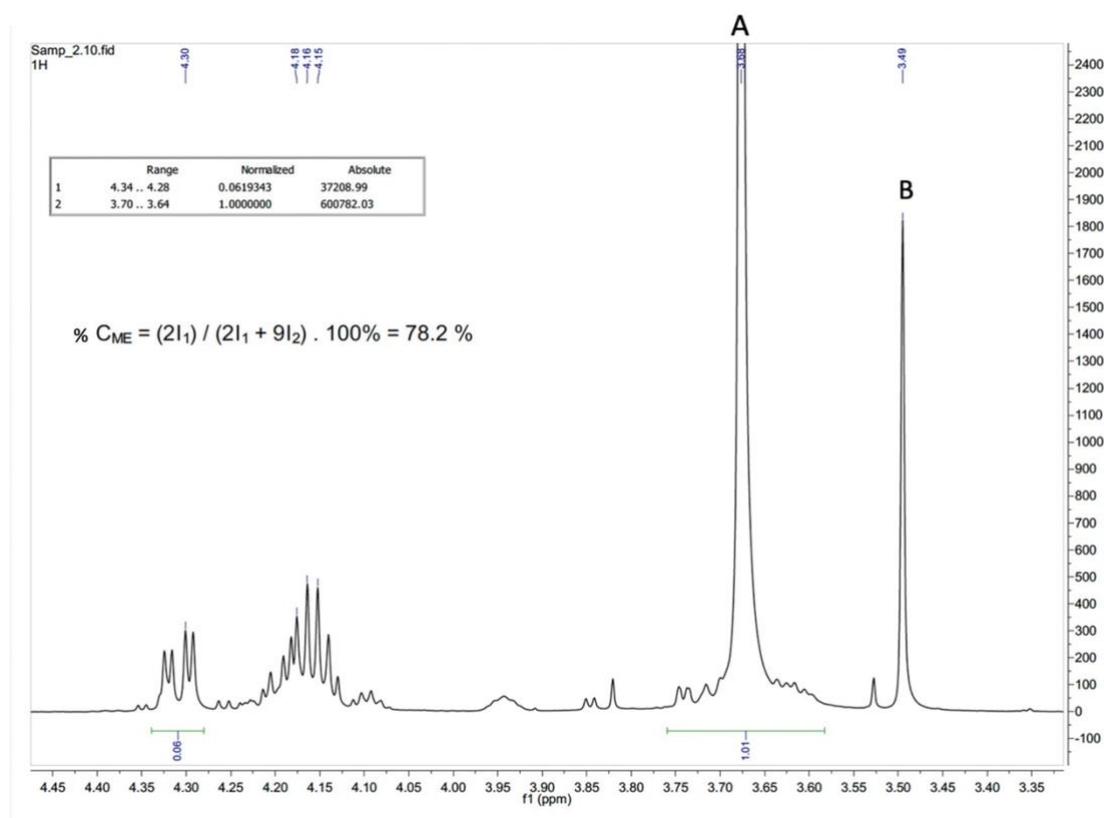


Figura 36- Espectro RMN obtido pelo método de Morgenstern antes da purificação do biodiesel.

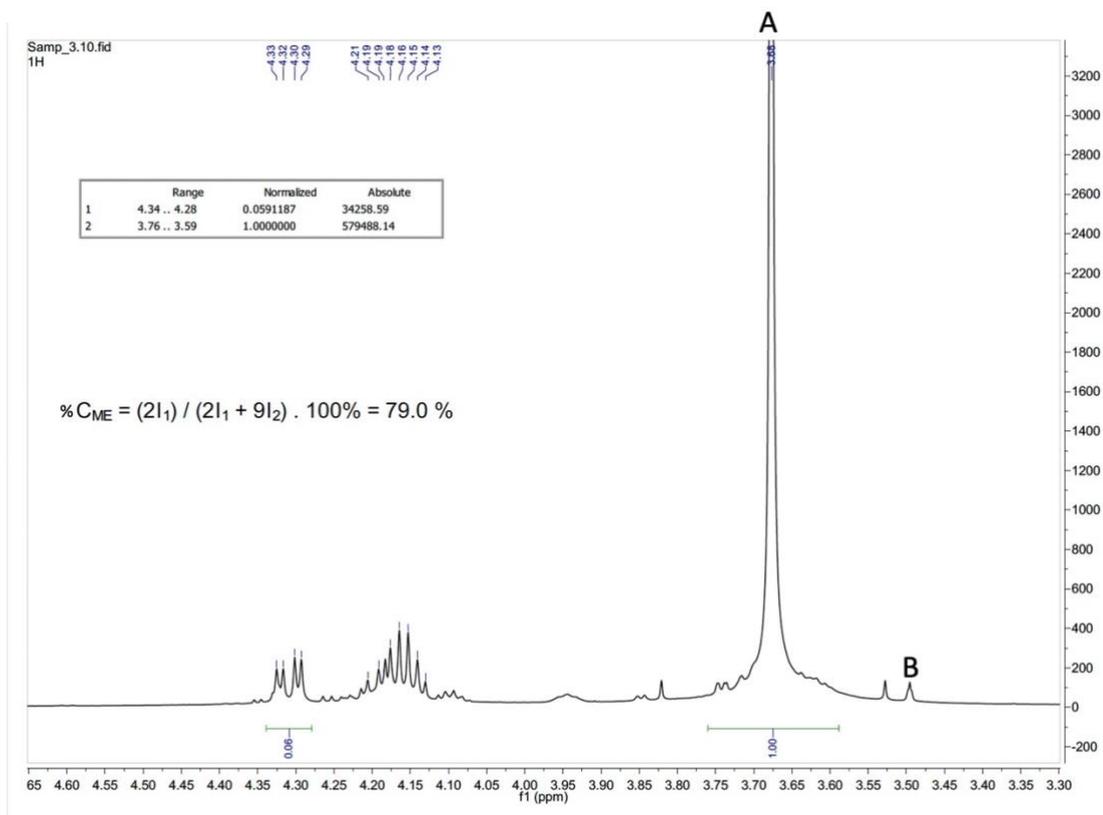


Figura 37-Espectro RMN obtido pelo método de Morgenstern depois da purificação do biodiesel.

- **Massa volúmica**

Os valores para a massa volúmica do biodiesel encontrados durante este estudo estão indicados na Tabela 11 e muito próximos dos valores limites da norma EN-14214. Os valores são da mesma ordem de grandeza para as duas fases do biodiesel e dentro do valor da incerteza (antes e depois da purificação), indicando que não houve influência das membranas na massa volúmica do biodiesel.

Tabela 11-Massa volúmica do biodiesel.

Não purificado		Purificado		Limites EN-14214	
T (°C)	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Desvio	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )	Desvio	$\rho$ (kg/m <sup>3</sup> )
15	901.8	0.022	902.0	0.038	860-900
25	896.4	0.033	896.2	0.027	-

- **Quantidade de H<sub>2</sub>O**

A Tabela 12, apresenta a quantidade de água presente no biodiesel. As duas amostras contêm água acima dos valores permitidos, mesmo tendo passado primeiro o biodiesel não purificado pelo evaporador rotativo para redução de água. O biodiesel purificado apresenta 880 mg<sub>H<sub>2</sub>O</sub>/kg<sub>biodiesel</sub> a mais em relação ao biodiesel não purificado. Este aumento é explicado provavelmente devido à hidratação constante da membrana e determinação da permeabilidade da membrana antes da purificação do biodiesel.

*Tabela 12-Quantidade de água no biodiesel.*

<b>Não purificado</b>	<b>Purificado</b>	<b>Limites EN-14214</b>
2480 mg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>biodiesel</sub>	3360 mg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>biodiesel</sub>	>500 mg <sub>H<sub>2</sub>O</sub> /kg <sub>biodiesel</sub>

Os teores elevados de água no biodiesel causam corrosão nas linhas de combustível, bombas injetoras, permite o crescimento de microrganismos durante o armazenamento, e em países com temperaturas baixas favorece a gelificação no biodiesel,<sup>84</sup> sendo necessário a sua remoção por outros métodos.

- **Valor do pH**

A medição do potencial de hidrogénio para controle de qualidade do biodiesel é importante, pois fornece informações relativamente à quantidade de catalisador que permanece no produto após a transesterificação. A Tabela 13, apresenta os valores médios do pH para as duas fases de biodiesel. É possível observar, uma pequena redução no pH após a passagem pela membrana, o que demonstra que a membrana reteve alguma percentagem do catalisador. Segundo as normas ASTM, o valor ótimo de pH para o biodiesel é de ~7, indicando um produto neutro que não danifica os motores através da corrosão das bombas injetoras.

*Tabela 13-Valor do pH no biodiesel.*

<b>Não purificado</b>	<b>Purificado</b>
9.36	9.21

Devanesan et al., (2007), avaliaram o efeito do pH na produção de biodiesel a partir do óleo de *Jatropha*, através da fluorescência de *Pseudomonas* imobilizadas, e relataram um valor ótimo de 7 para a produção de biodiesel.<sup>85</sup>

Singh et al., (2018), estudaram o potencial de uma levedura oleaginosa para a produzir lípidos microbianos para serem usados matéria-prima de biodiesel, e durante à análise das propriedades do biodiesel produzido obteve um pH de 9.5.<sup>86</sup>

- **Glicerol**

A avaliação da quantidade de glicerol presente no biodiesel antes e depois da purificação, é uma medida da eficiência da separação por membranas. Estas quantidades foram analisadas por HPLC, a curva de calibração do glicerol encontra-se no Anexo 2. Os espectros para a amostra não purificada e a que se obteve melhor purificação podem ser vistos na Figura 38, os restantes valores, bem com os coeficientes de rejeição das membranas estão disponíveis na Tabela 14.

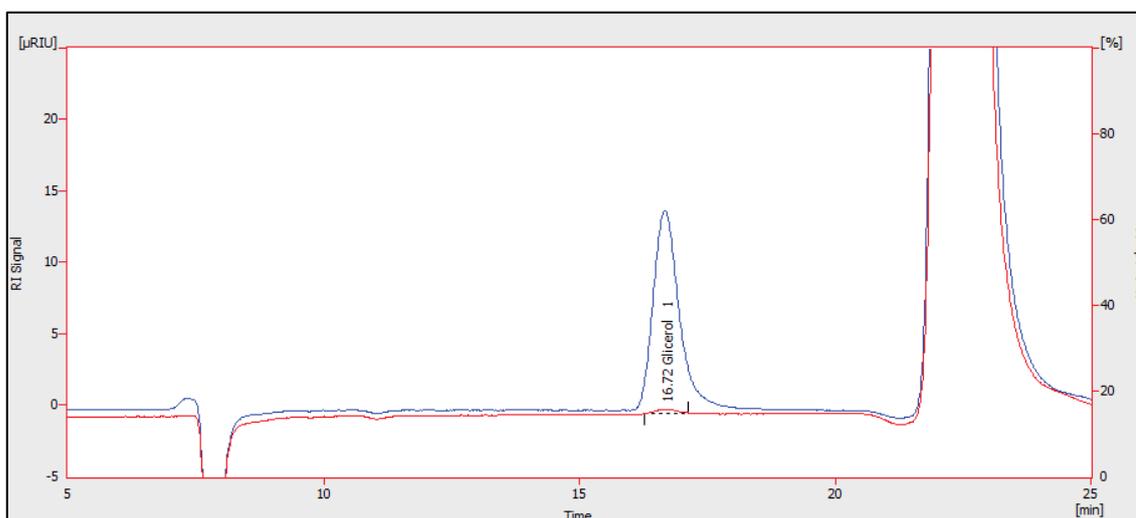


Figura 38-Espectro referente ao biodiesel não purificado (linha azul) e purificado pela membrana de celulose regenerada(linha vermelha).

Tabela 14- Quantidade de glicerol antes e depois da purificação e eficiência das membranas.

	<b>Ciclos</b>	<b>[Glicerol] (mg<sub>glicerol</sub>/mL amostra)</b>	<b>(%m/m)</b>	<b>Coefficiente de rejeição (%)</b>	<b>Limites EN-14214</b>
Quantidade inicial	0	2.826	0.3153	-	
PES 10kDa(1)	1	1.098	0.1225	61.16	
	2	1.279	0.1427	54.76	
	3	1.320	0.1473	53.29	
	4	1.559	0.1740	44.83	
	5	1.883	0.2101	33.37	0.020% (m/m) max
PES 10kDa(2)	1	0.344	0.0384	87.83	
	2	0.444	0.0495	84.31	
	3	0.264	0.0295	90.68	
	4	0.325	0.0363	88.52	
	5	0.388	0.0433	86.27	
RC 10 10kDa	1	0.057	0.0064	98.00	

Durante o primeiro ensaio, o volume de permeado obtido ao longo do tempo reduziu. Este fenómeno é explicado pela incrustação da membrana, justificando o aumento da quantidade de glicerol nas amostras. O glicerol retido nos três primeiros ciclos, conseguiu atravessar a membrana. Uma possível solução para este problema, é a lavagem da membrana ao fim de cada ciclo de filtração.

A segunda membrana de polietersulfona PES 10kDa (2), que avaliou o efeito das PTM na eficiência da separação, apresentou melhores eficiências, em relação a membrana PES 10 kDa (1) que avaliou o efeito no volume de permeado do tempo e pressão fixos.

A membrana de celulose regenerada RC 10kDa, apresentou a melhor eficiência de separação com 98%, apesar da dificuldade encontrada durante a ultrafiltração. É possível observar pelo espectro da Figura 37 a eficiência da retenção do glicerol por esta membrana, tendo sido possível atingir os padrões legislativos internacionais para quantidade de glicerol total no biodiesel. As membranas são conhecidas, de acordo com a literatura por apresentarem baixa incrustação, e por terem, porosidade relativamente baixa.<sup>87</sup> O coeficiente de rejeição das membranas pode ser observado na Figura 39.

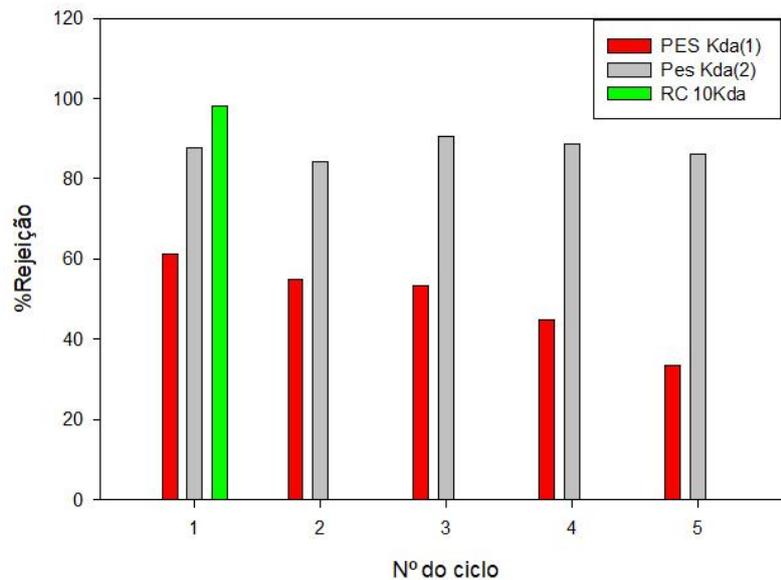


Figura 39- Coeficiente de rejeição das membranas.

## 5. Conclusões

O trabalho desenvolvido ao longo desta dissertação teve como principal objetivo a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e a sua purificação por membranas de ultrafiltração.

A primeira etapa consistiu na produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados fornecidos por um restaurante local, com as condições operatórias  $R=6$ , e para o catalisador, a quantidade usada foi de 1% de metóxido em massa do óleo, à temperatura de 60°C durante 1h de reação. Esta transesterificação apresentou rendimentos superiores à 78%, evidenciando que a matéria-prima usada é viável para o processo de transesterificação.

A segunda etapa do trabalho experimental consistiu na purificação do biodiesel, pelo método de filtração por membranas. Inicialmente devido a diferença de densidades entre o biodiesel e o glicerol, usou-se funis de decantação para separação por gravidade. Após esta separação, foi ainda necessário utilizar um evaporador rotativo para remoção da água presente no biodiesel. Após estas etapas começou-se a filtração por membranas. Foram usados dois tipos de membranas orgânicas (celulose regenerada e polietersulfona com 10 kDa), em três tipos de ensaios. As membranas apresentaram valores para a resistência específica próximos, PES 10kDa (1)  $R_m = 1.181 \times 10^6 m^{-1}$  e RC 10 kDa com  $R_m = 1.199 \times 10^6 m^{-1}$  com exceção da segunda membrana de polietersulfona PES 10 kDa (2) que apresentou uma resistência específica de  $R_m = 2.818 \times 10^6 m^{-1}$  devido a má limpeza após um ensaio mal sucedido. As outras membranas foram utilizadas pela primeira vez.

A terceira etapa avaliou a influência das membranas nas propriedades do biodiesel. A massa volúmica e o pH não variaram antes e depois da purificação do biodiesel. A quantidade de água antes da purificação estava fora dos valores limites das Normas Europeias, e após a purificação aumentou consideravelmente, devido a constante hidratação da membrana e possível presença de água na célula mal limpa após a determinação da permeabilidade seletiva da membrana.

As membranas foram avaliadas com base no fluxo e o teor de glicerol no permeado. Com base nos resultados obtidos, apesar de a membrana de celulose regenerada apresentar interação química com o biodiesel com formação de uma emulsão,

esta foi a membrana mais eficiente para a remoção do glicerol, com um coeficiente de rejeição de 98%, e o teor de glicerol de 0.0064% (m/m). As membranas apresentaram-se como um processo de filtração eficiente na remoção do glicerol, visto que, para o segundo e terceiro ensaios os valores estão próximos e abaixo dos limites da legislação internacional. Além disso evita a necessidade do uso dos métodos tradicionais de purificação do biodiesel como a lavagem com água que produz águas residuais que contêm impurezas.

## **6. Sugestões de trabalhos futuros**

Como sugestões para trabalhos futuros, apresenta-se:

- O estudo do efeito de diferentes condições operacionais na produção do biodiesel a partir de óleos alimentares usados;
- O estudo da purificação do biodiesel por diferentes membranas poliméricas comerciais em fluxo cruzado e otimização de condições operatórias relevantes, tais como a temperatura, a pressão transmembranar e caudal de escoamento;
- A análise do fenómeno de colmatação das membranas através da recolha de dados de decaimento do fluxo de filtrado ao longo do tempo;
- Uma análise detalhada sobre a interação química que ocorre entre o biodiesel e as membranas com a formação de emulsão.

## 7. Referências bibliográficas

- (1) British Petroleum Company. *Bp - Análise Estatística da Energia Mundial 2022 Divulgada | Petróleo África*. <https://www.petroleumafrica.com/bp-statistical-review-of-world-energy-2022-released/> (accessed 2022-10-18).
- (2) Westermann, P.; Jørgensen, B.; Lange, L.; Ahring, B. K.; Christensen, C. H. Maximizing Renewable Hydrogen Production from Biomass in a Bio/Catalytic Refinery. *International Journal of Hydrogen Energy* **2007**, *32* (17), 4135–4141.
- (3) Ritchie, H.; Roser, M.; Rosado, P. Energy. *Our World in Data* **2022**.
- (4) *PRINCIPAIS POLUENTES ATMOSFÉRICOS – ORIGENS E EFEITOS / Mobilizar*. <https://mobilizar.pt/ar/principais-poluentes-atmosfericos/> (accessed 2022-10-18).
- (5) Khan, S.; Naushad, M.; Iqbal, J.; Bathula, C.; Al-Muhtaseb, A. H. Challenges and Perspectives on Innovative Technologies for Biofuel Production and Sustainable Environmental Management. *Fuel* **2022**, *325*, 124845. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2022.124845>.
- (6) *ERSE - Relatório - Análise do Mercado de Biocombustíveis | 2018-2020*. <https://www.erse.pt/ebooks/relatorios/combustiveis-e-gpl/relatorio-analise-do-mercado-de-biocombustiveis-2018-2020/> (accessed 2022-11-04).
- (7) bio\_admin. *History of Biodiesel Fuel*. Pacific Biodiesel. <https://www.biodiesel.com/history-of-biodiesel-fuel/> (accessed 2022-11-04).
- (8) Bajpai, D.; Tyagi, V. K. Biodiesel: Source, Production, Composition, Properties and Its Benefits. *J. Oleo Sci.* **2006**, *55* (10), 487–502. <https://doi.org/10.5650/jos.55.487>.
- (9) Borges, M. E.; Díaz, L. Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (5), 2839–2849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>.
- (10) *Fatty Acid Methyl Esters, Saturated Straight Chains (individually packaged in quantities indicated), MilliporeSigma Supelco - Buffers and Standards, Chromatography Standards*. <https://www.fishersci.com/shop/products/fatty-acid-methyl-esters-saturated-straight-chains-individually-packaged-quantities-indicated-milliporesigma-supelco/111016477> (accessed 2023-03-22).
- (11) Monteiro, M.; Ambrozin, A.; Liao, L.; Ferreira, A. Critical Review on Analytical Methods for Biodiesel Characterization. *Talanta* **2008**, *77* (2), 593–605. <https://doi.org/10.1016/j.talanta.2008.07.001>.
- (12) Yumpu.com. *CRC Report No. AVFL-17a - Coordinating Research Council*. yumpu.com. <https://www.yumpu.com/en/document/read/23162293/crc-report-no-avfl-17a-coordinating-research-council> (accessed 2023-04-12).
- (13) Graça, C. M. M. Determinação do índice de iodo a partir da composição dos óleos. masterThesis, Universidade de Aveiro, 2010. <https://ria.ua.pt/handle/10773/3910> (accessed 2023-04-12).
- (14) Ateeq, E. A.; Musameh, S.; Abdelraziq, I. Biodiesel Viscosity and Flash Point Determination; 2015.
- (15) Luque, R.; Lin, C.; Wilson, K. *Handbook of Biofuels Production - 3rd Edition*; 2022; Vol. 3rd.
- (16) Barnwal, B. K.; Sharma, M. P. Prospects of Biodiesel Production from Vegetable Oils in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2005**, *9* (4), 363–378. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2004.05.007>.
- (17) X. Zhang; C. Peterson; D. Reece; R. Haws; G. Möller. BIODEGRADABILITY OF BIODIESEL IN THE AQUATIC ENVIRONMENT. *Transactions of the ASAE* **1998**,

- 41 (5), 1423–1430. <https://doi.org/10.13031/2013.17277>.
- (18) Makareviciene, V.; Janulis, P. Environmental Effect of Rapeseed Oil Ethyl Ester. *Renewable Energy* **2003**, *28* (15), 2395–2403. [https://doi.org/10.1016/S0960-1481\(03\)00142-3](https://doi.org/10.1016/S0960-1481(03)00142-3).
- (19) National Biodiesel Board, 2010. Emissões de Biodiesel.
- (20) *Biocombustíveis na UE*. <https://www.dgeg.gov.pt/pt/areas-setoriais/energia/eficiencia-energetica/biocombustiveis/biocombustiveis-na-ue/> (accessed 2022-11-29).
- (21) REN21. *RENEWABLES 2022 GLOBAL STATUS REPORT*. <https://www.ren21.net/gsr-2022> (accessed 2022-11-05).
- (22) *Major biodiesel producing countries 2021*. Statista. <https://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries/> (accessed 2022-11-04).
- (23) OECD; Food and Agriculture Organization of the United Nations. *OECD-FAO Agricultural Outlook 2021-2030*; OECD-FAO Agricultural Outlook; OECD, 2021. <https://doi.org/10.1787/19428846-en>.
- (24) *Associação Portuguesa de Produtores de Biocombustíveis – Associação que promove e divulga a utilização de biocombustíveis*. <https://appb.pt/> (accessed 2022-11-29).
- (25) ECS. | LNEG Laboratório Nacional de Energia e Geologia. <https://www.lneg.pt/o-lneg/ecs/> (accessed 2022-11-04).
- (26) Thomas, A.; Matthäus, B.; Fiebig, H.-J. Fats and Fatty Oils. In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany, 2015; pp 1–84. [https://doi.org/10.1002/14356007.a10\\_173.pub2](https://doi.org/10.1002/14356007.a10_173.pub2).
- (27) Gopinath, A.; Puhani, S.; Govindan, N. Effect of Biodiesel Structural Configuration on Its Ignition Quality. *International Journal of Energy and Environment* **2010**, *1*.
- (28) Issariyakul, T.; Kulkarni, M. G.; Dalai, A. K.; Bakhshi, N. N. Production of Biodiesel from Waste Fryer Grease Using Mixed Methanol/Ethanol System. *Fuel Processing Technology* **2007**, *88* (5), 429–436. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2006.04.007>.
- (29) Rehan, M.; Gardy, J.; Demirbas, A.; Rashid, U.; Budzianowski, W. M.; Pant, D.; Nizami, A. S. Waste to Biodiesel: A Preliminary Assessment for Saudi Arabia. *Bioresource Technology* **2018**, *250*, 17–25. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2017.11.024>.
- (30) Changmai, B.; Vanlalveni, C.; Prabhakar Ingle, A.; Bhagat, R.; Lalthazuala Rokhum, S. Widely Used Catalysts in Biodiesel Production: A Review. *RSC Advances* **2020**, *10* (68), 41625–41679. <https://doi.org/10.1039/D0RA07931F>.
- (31) Chen, K.-S.; Lin, Y.-C.; Hsu, K.-H.; Wang, H.-K. Improving Biodiesel Yields from Waste Cooking Oil by Using Sodium Methoxide and a Microwave Heating System. *Energy* **2012**, *38* (1), 151–156. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2011.12.020>.
- (32) Akram, F.; Haq, I. ul; Raja, S. I.; Mir, A. S.; Qureshi, S. S.; Aqeel, A.; Shah, F. I. Current Trends in Biodiesel Production Technologies and Future Progressions: A Possible Displacement of the Petro-Diesel. *Journal of Cleaner Production* **2022**, *370*, 133479. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2022.133479>.
- (33) Neto, P. R. C. OBTENÇÃO DE ÉSTERES ALQUÍLICOS (Biodiesel) POR VIA ENZIMÁTICA A PARTIR DO ÓLEO DE SOJA, Universidade Federal de Santa Catarina, 2002. <chrome-extension://efaidnbnmnibpcjpcglclefindmkaj/https://repositorio.ufsc.br/xmlui/bitstrea>

m/handle/123456789/83189/191338.pdf?sequence=1&isAllowed=y.

(34) Rezania, S.; Oryani, B.; Park, J.; Hashemi, B.; Yadav, K. K.; Kwon, E. E.; Hur, J.; Cho, J. Review on Transesterification of Non-Edible Sources for Biodiesel Production with a Focus on Economic Aspects, Fuel Properties and by-Product Applications. *Energy Conversion and Management* **2019**, *201*, 112155. <https://doi.org/10.1016/j.enconman.2019.112155>.

(35) *Decreto-Lei n.º 267/2009 | DRE*. <https://dre.pt/dre/detalhe/decreto-lei/267-2009-490702> (accessed 2022-11-23).

(36) Li, L.; Zou, C.; Zhou, L.; Lin, L. Cucurbituril-Protected Cs<sub>2.5</sub>H<sub>0.5</sub>PW<sub>12</sub>O<sub>40</sub> for Optimized Biodiesel Production from Waste Cooking Oil. *Renewable Energy* **2017**, *107*, 14–22. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2017.01.053>.

(37) Sahar; Sadaf, S.; Iqbal, J.; Ullah, I.; Bhatti, H. N.; Nouren, S.; Habib-ur-Rehman; Nisar, J.; Iqbal, M. Biodiesel Production from Waste Cooking Oil: An Efficient Technique to Convert Waste into Biodiesel. *Sustainable Cities and Society* **2018**, *41*, 220–226. <https://doi.org/10.1016/j.scs.2018.05.037>.

(38) Stoytcheva, M.; Montero, G. *Biodiesel – Feedstocks and Processing Technologies*; 1; 2011.

(39) Geris, R.; Santos, N. A. C. dos; Amaral, B. A.; Maia, I. de S.; Castro, V. D.; Carvalho, J. R. M. Biodiesel de soja: reação de transesterificação para aulas práticas de química orgânica. *Quím. Nova* **2007**, *30*, 1369–1373. <https://doi.org/10.1590/S0100-40422007000500053>.

(40) Saleh, J. A Membrane Separation Process for Biodiesel Purification. Thesis, Université d'Ottawa / University of Ottawa, 2011. <https://doi.org/10.20381/ruor-4399>.

(41) Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Fernando, W. J. N.; Kim, J. Technologies for Production of Biodiesel Focusing on Green Catalytic Techniques: A Review. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (12), 1502–1514. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2009.07.016>.

(42) Benti, N. E.; Aneseyee, A. B.; Geffe, C. A.; Woldegiyorgis, T. A.; Gurmesa, G. S.; Bibiso, M.; Asfaw, A. A.; Milki, A. W.; Mekonnen, Y. S. Biodiesel Production in Ethiopia: Current Status and Future Prospects. *Scientific African* **2023**, *19*, e01531. <https://doi.org/10.1016/j.sciaf.2022.e01531>.

(43) Ejikeme, P. M.; Anyaogu, I. D.; Ejikeme, C. L.; Nwafor, N. P.; Egbuonu, C. A. C.; Ukogu, K.; Ibemesi, J. A. Catalysis in Biodiesel Production by Transesterification Processes-An Insight. *E-Journal of Chemistry* **2010**, *7* (4), 1120–1132. <https://doi.org/10.1155/2010/689051>.

(44) Juan, J. C.; Kartika, D. A.; Wu, T. Y.; Hin, T.-Y. Y. Biodiesel Production from Jatropha Oil by Catalytic and Non-Catalytic Approaches: An Overview. *Bioresource Technology* **2011**, *102* (2), 452–460. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.09.093>.

(45) Sarin, A. *Biodiesel: Production and Properties*; RSC Publ., Royal Soc. of Chemistry: Cambridge, 2012.

(46) Helwani, Z.; Othman, M. R.; Aziz, N.; Kim, J.; Fernando, W. J. N. Solid Heterogeneous Catalysts for Transesterification of Triglycerides with Methanol: A Review. *Applied Catalysis A: General* **2009**, *363* (1–2), 1–10. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2009.05.021>.

(47) Eze, V. C.; Phan, A. N.; Harvey, A. P. Intensified One-Step Biodiesel Production from High Water and Free Fatty Acid Waste Cooking Oils. *Fuel* **2018**, *220*, 567–574. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2018.02.050>.

(48) Norjannah, B.; Ong, H. C.; Masjuki, H. H.; Juan, J. C.; Chong, W. T. Enzymatic Transesterification for Biodiesel Production: A Comprehensive Review. *RSC Adv.* **2016**, *6* (65), 60034–60055. <https://doi.org/10.1039/C6RA08062F>.

- (49) Shaah, M. A.; Hossain, M. S.; Allafi, F.; Kadir, M. O. A.; Ahmad, M. I. Biodiesel Production from Candlenut Oil Using a Non-Catalytic Supercritical Methanol Transesterification Process: Optimization, Kinetics, and Thermodynamic Studies. *RSC Adv.* **2022**, *12* (16), 9845–9861. <https://doi.org/10.1039/D2RA00571A>.
- (50) Eldiehy, K. S. H.; Daimary, N.; Borah, D.; Mandal, M.; Deka, D. Biodiesel Production from Chlorella Homosphaera by Two-Step Catalytic Conversion Using Waste Radish Leaves as a Source for Heterogeneous Catalyst. *Appl Biochem Biotechnol* **2023**. <https://doi.org/10.1007/s12010-023-04312-4>.
- (51) Gnanaprakasam, A.; Sivakumar, V. M.; Surendhar, A.; Thirumarimurugan, M.; Kannadasan, T. Recent Strategy of Biodiesel Production from Waste Cooking Oil and Process Influencing Parameters: A Review. *Journal of Energy* **2013**, *2013*, 1–10. <https://doi.org/10.1155/2013/926392>.
- (52) Borges, M. E.; Díaz, L. Recent Developments on Heterogeneous Catalysts for Biodiesel Production by Oil Esterification and Transesterification Reactions: A Review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* **2012**, *16* (5), 2839–2849. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2012.01.071>.
- (53) Costa, M. J.; Silva, M. R. L.; Ferreira, E. E. A.; Carvalho, A. K. F.; Basso, R. C.; Pereira, E. B.; de Castro, H. F.; Mendes, A. A.; Hirata, D. B. Enzymatic Biodiesel Production by Hydroesterification Using Waste Cooking Oil as Feedstock. *Chemical Engineering and Processing - Process Intensification* **2020**, *157*, 108131. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2020.108131>.
- (54) Aguiéiras, E. C. G.; Cavalcanti-Oliveira, E. D.; de Castro, A. M.; Langone, M. A. P.; Freire, D. M. G. Biodiesel Production from Acrocomia Aculeata Acid Oil by (Enzyme/Enzyme) Hydroesterification Process: Use of Vegetable Lipase and Fermented Solid as Low-Cost Biocatalysts. *Fuel* **2014**, *135*, 315–321. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2014.06.069>.
- (55) Najafpour, G.; YAZDANPANA, M. M.; Sedighi, M.; Ghasemi, M. Biodiesel Production via Transesterification of Waste Oil, Parameters Study and Process Development; 2008.
- (56) Santori, G.; Di Nicola, G.; Moglie, M.; Polonara, F. A Review Analyzing the Industrial Biodiesel Production Practice Starting from Vegetable Oil Refining. *Applied Energy* **2012**, *92*, 109–132. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.10.031>.
- (57) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. R. A.; Sulaiman, N. M. N. Refining Technologies for the Purification of Crude Biodiesel. *Applied Energy* **2011**, *88* (12), 4239–4251. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>.
- (58) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Abdul Aziz, A. R.; Sulaiman, N. M. N. Removal of Residual Palm Oil-Based Biodiesel Catalyst Using Membrane Ultra-Filtration Technique: An Optimization Study. *Alexandria Engineering Journal* **2014**, *53* (3), 705–715. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2014.07.002>.
- (59) Bateni, H.; Saraeian, A.; Able, C. A Comprehensive Review on Biodiesel Purification and Upgrading. In *Biofuel Research Journal*; 2017; Vol. 4, pp 668–690. <https://doi.org/10.18331/BRJ2017.4.3.5>.
- (60) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. A. Biodiesel Separation and Purification: A Review. *Renewable Energy* **2011**, *36* (2), 437–443. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>.
- (61) Leung, D. Y. C.; Wu, X.; Leung, M. K. H. A Review on Biodiesel Production Using Catalyzed Transesterification. *Applied Energy* **2010**, *87* (4), 1083–1095. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2009.10.006>.
- (62) *Proceedings of the 5th Brazilian Technology Symposium: Emerging Trends, Issues, and Challenges in the Brazilian Technology, Volume 2*; Iano, Y., Arthur, R.,

- Saotome, O., Kemper, G., Borges Monteiro, A. C., Eds.; Smart Innovation, Systems and Technologies; Springer International Publishing: Cham, 2021; Vol. 202. <https://doi.org/10.1007/978-3-030-57566-3>.
- (63) Berrios, M.; Skelton, R. L. Comparison of Purification Methods for Biodiesel. *Chemical Engineering Journal* **2008**, *144* (3), 459–465. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2008.07.019>.
- (64) Knothe, G.; Gerpen, J. V. *Manual Do Biodiesel*. <https://doi.org/10.1201/9781003040262>.
- (65) Ayoola, A.; Oladimeji, T.; Lawal, S. TREATMENTS OF BIODIESEL WASHING WATER. *BEST: International Journal of Management, Information Technology and Engineering (BEST: IJMITE)* **2016**, *4*, 27–34.
- (66) Atadashi, I. M. Purification of Crude Biodiesel Using Dry Washing and Membrane Technologies. *Alexandria Engineering Journal* **2015**, *54* (4), 1265–1272. <https://doi.org/10.1016/j.aej.2015.08.005>.
- (67) Selatile, M.; Sinha Ray, S.; Ojijo, V.; Sadiku, R. Recent Developments in Polymeric Electrospun Nanofibrous Membranes for Seawater Desalination. *RSC Advances* **2018**, *8*, 37915–37938. <https://doi.org/10.1039/C8RA07489E>.
- (68) Atadashi, I. M.; Aroua, M. K.; Aziz, A. R. A.; Sulaiman, N. M. N. Refining Technologies for the Purification of Crude Biodiesel. *Applied Energy* **2011**, *88* (12), 4239–4251. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2011.05.029>.
- (69) *Handbook of Membrane Separations: Chemical, Pharmaceutical, Food, and Biotechnological Applications*; Pabby, A. K., Rizvi, S. S. H., Requena, A. M. S., Eds.; CRC Press: Boca Raton, 2008. <https://doi.org/10.1201/9781420009484>.
- (70) Pasae, Y.; Salla, Y.; Buló, L. Properties of Biodiesel Purified by Membrane Technology. In *Asian Journal of Applied Chemistry Research*; 2020; pp 21–27. <https://doi.org/10.9734/ajacr/2020/v5i430142>.
- (71) Wang, Y.; Wang, X.; Liu, Y.; Ou, S.; Tan, Y.; Tang, S. Refining of Biodiesel by Ceramic Membrane Separation. *Fuel Processing Technology* **2009**, *90* (3), 422–427. <https://doi.org/10.1016/j.fuproc.2008.11.004>.
- (72) Alves, M. J.; Nascimento, S. M.; Pereira, I. G.; Martins, M. I.; Cardoso, V. L.; Reis, M. Biodiesel Purification Using Micro and Ultrafiltration Membranes. *Renewable Energy* **2013**, *58*, 15–20. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2013.02.035>.
- (73) Sokač, T.; Gojun, M.; Tušek, A. J.; Šalić, A.; Zelić, B. Purification of Biodiesel Produced by Lipase Catalysed Transesterification by Ultrafiltration: Selection of Membranes and Analysis of Membrane Blocking Mechanisms. *Renewable Energy* **2020**, *159*, 642–651. <https://doi.org/10.1016/j.renene.2020.05.132>.
- (74) Tajziehchi, K.; Sadrameli, S. M. Optimization for Free Glycerol, Diglyceride, and Triglyceride Reduction in Biodiesel Using Ultrafiltration Polymeric Membrane: Effect of Process Parameters. *Process Safety and Environmental Protection* **2021**, *148*, 34–46. <https://doi.org/10.1016/j.psep.2020.09.047>.
- (75) Gomes, M. C. S.; Arroyo, P. A.; Pereira, N. C. Influence of Oil Quality on Biodiesel Purification by Ultrafiltration. *Journal of Membrane Science* **2015**, *496*, 242–249. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2015.09.004>.
- (76) Saleh, J.; Tremblay, A. Y.; Dubé, M. A. Glycerol Removal from Biodiesel Using Membrane Separation Technology. *Fuel* **2010**, *89* (9), 2260–2266. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.04.025>.
- (77) Torres, J. J.; Rodriguez, N. E.; Arana, J. T.; Ochoa, N. A.; Marchese, J.; Pagliero, C. Ultrafiltration Polymeric Membranes for the Purification of Biodiesel from Ethanol. *Journal of Cleaner Production* **2017**, *141*, 641–647. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.09.130>.

- (78) He, H. Y.; Guo, X.; Zhu, S. L. Comparison of Membrane Extraction with Traditional Extraction Methods for Biodiesel Production. *J Amer Oil Chem Soc* **2006**, *83* (5), 457–460. <https://doi.org/10.1007/s11746-006-1226-7>.
- (79) AlSawaftah, N.; Abuwatfa, W.; Darwish, N.; Hussein, G. A Comprehensive Review on Membrane Fouling: Mathematical Modelling, Prediction, Diagnosis, and Mitigation. *Water* **2021**, *13* (9), 1327. <https://doi.org/10.3390/w13091327>.
- (80) Recovery of phenolic compounds from wastewaters through micellar enhanced ultrafiltration. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2017**, *531*, 18–24. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2017.07.080>.
- (81) Naureen, R.; Tariq, M.; Yusoff, I.; Chowdhury, A. J. K.; Ashraf, M. A. Synthesis, Spectroscopic and Chromatographic Studies of Sunflower Oil Biodiesel Using Optimized Base Catalyzed Methanolysis. *Saudi Journal of Biological Sciences* **2015**, *22* (3), 332–339. <https://doi.org/10.1016/j.sjbs.2014.11.017>.
- (82) Tahira, F.; Hussain, S.; Ali, S.; Iqbal, Z.; Ahmad, W. Homogeneous Catalysis of High Free Fatty Acid Waste Cooking Oil to Fatty Acid Methyl Esters (Biodiesel). *International journal of energy and power* **2012**, *1*, 31–36.
- (83) Doudin, K. I. Quantitative and Qualitative Analysis of Biodiesel by NMR Spectroscopic Methods. *Fuel* **2021**, *284*, 119114. <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2020.119114>.
- (84) Dave, D. Marine Oils as Potential Feedstock for Biodiesel Production: Physicochemical Characterization. *J Bioprocess Biotech* **2014**, *04* (05). <https://doi.org/10.4172/2155-9821.1000168>.
- (85) M G, D.; T, V.; N, S. Transesterification of Jatropha Oil Using Immobilized *Pseudomonas Fluorescens*. *Afr. J. Biotechnol.* **2007**, *6* (21), 2497–2501. <https://doi.org/10.5897/AJB2007.000-2396>.
- (86) Singh, G.; Jeyaseelan, C.; Bandyopadhyay, K. K.; Paul, D. Comparative Analysis of Biodiesel Produced by Acidic Transesterification of Lipid Extracted from Oleaginous Yeast *Rhodospiridium Toruloides*. *3 Biotech* **2018**, *8* (10), 434. <https://doi.org/10.1007/s13205-018-1467-9>.
- (87) García, C.; Rogel-Hernández, E.; Flores-López, L. Z.; Espinoza-Gómez, H. EFFECT OF THE MEMBRANE CHARACTERISTICS AND OPERATION MODES, IN THE FOULING OF ULTRAFILTRATION MEMBRANES BY NATURAL ORGANIC MATTER (NOM). *Journal of the Chilean Chemical Society* **2012**, *57* (2), 1083–1086. <https://doi.org/10.4067/S0717-97072012000200004>.



## 8. Anexos

### Anexo 1-Dados para caracterização da membrana

Tabela 1. 1-Dados para construção das equações para o fluxo de permeado(água destilada) para a membrana.

A(m <sup>2</sup> ) 0,00146			V(m <sup>3</sup> )0,000001					
PES 10 kDa (1)			PES 10 kDa (2)			RC 10 kDa		
P (bar)	t (h)	J <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)	P (bar)	t (h)	J <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)	P (bar)	t (h)	J <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)
1	0,013	0,054	1	0,022	0,031	1	0,0133	0,051
2	0,008	0,085	2	0,017	0,041	2	0,0100	0,068
3	0,007	0,103	3	0,013	0,054	3	0,0078	0,088
4	0,005	0,137	4	0,011	0,062	4	0,0061	0,112
5	0,005	0,145	5	0,009	0,073	5	0,0053	0,130
6	0,004	0,190	6	0,008	0,082	6	0,0044	0,154
7	0,003	0,205	7	0,007	0,095	7	0,0036	0,190
8	0,003	0,224	8	0,007	0,103	8	0,0031	0,224

Tabela 1. 2-Valores para o fluxo de permeado (biodiesel) e n° de ciclo para identificação das amostras, (Ensaio 2 e 3).

PES 10 kDa (2)				RC 10 kDa			
Ciclo	P (bar)	t (h)	J <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)	Ciclo	P (bar)	t (h)	J <sub>v</sub> (m <sup>3</sup> /m <sup>2</sup> h)
1	4	0,546	0,00125	-	4	0,658	0,00104
2	5	0,372	0,00184	-	5	0,767	0,00089
3	6	0,333	0,00205	1	6	1,146	0,00060
4	7	0,313	0,00219	-	-	-	-
5	8	0,309	0,00222	-	-	-	-

## Anexo 2 -Curvas de calibração do glicerol.

A quantidade de glicerol nas amostras antes e depois da purificação por membranas foram analisadas por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC - Hight Performance Liquid Chromatography) utilizando um equipamento (Knauer) acoplado um detetor de índice de refração. As curvas de calibração usadas para o glicerol, estão representadas na Figura A1 e A2.

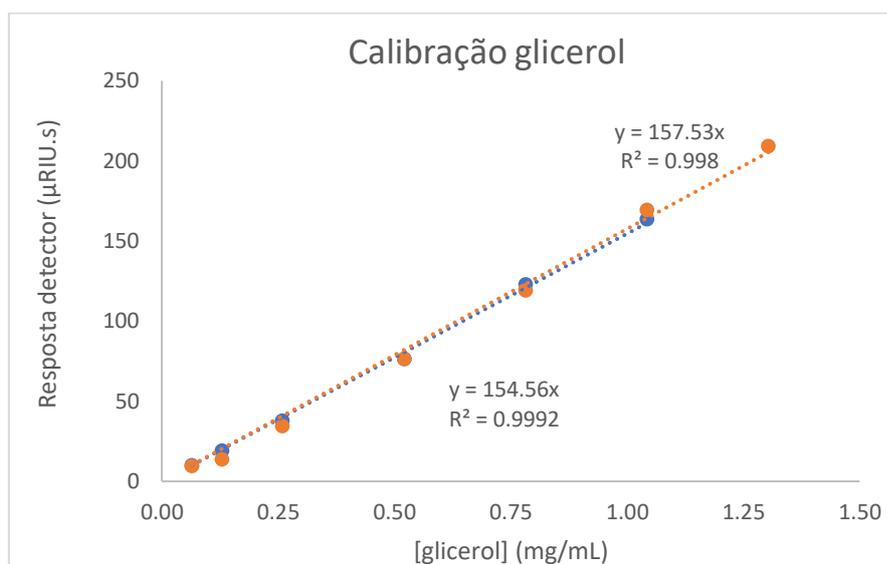


Figura A 1- Curvas de calibração do glicerol.



### Anexos 3 – Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados neste trabalho.

Tabela 3. 1 Perigos e precauções a ter com os principais compostos químicos utilizados.

Composto	Pictogramas	Frases de perigo	Frases de prudência
Metóxido de sódio		<p><b>H226:</b> Líquido e vapores inflamáveis.</p> <p><b>H301 + H311 + H331:</b> Tóxico se ingerido, em contato com a pele ou se inalado.</p> <p><b>H315:</b> Provoca irritação à pele.</p>	<p><b>P235 + P410:</b> Mantenha em local fresco. Mantenha ao abrigo da luz solar.</p> <p><b>P260:</b> Não inale as poeiras/ fumos/ gases/ névoas/ vapores/ aerossóis.</p> <p><b>P280:</b> Use luvas de proteção/ proteção ocular/ proteção facial.</p> <p><b>P301 + P310:</b> EM CASO DE INGESTÃO: Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA/ médico.</p>
Metanol		<p><b>H225:</b> Líquido e vapores altamente inflamáveis.</p> <p><b>H301 + H311 + H331:</b> Tóxico se ingerido, em contato com a pele ou se inalado.</p> <p><b>H370:</b> Provoca dano aos órgãos (Olhos, Sistema nervoso central).</p>	<p><b>P301 + P310:</b> EM CASO DE INGESTÃO: Contate imediatamente um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA/ médico.</p> <p><b>P304 + P340 + P311:</b> EM CASO DE INALAÇÃO: Remova a pessoa para local ventilado e a mantenha em repouso numa posição que não dificulte a respiração. Contate um CENTRO DE INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA/ médico.</p>

---

**Etanol**



**H225:** Líquido e vapores altamente inflamáveis.  
**H319:** Provoca irritação ocular grave.

**P210:** Mantenha afastado do calor/ faísca/ chama aberta/ superfícies quentes.- Não fume.

**P233:** Mantenha o recipiente hermeticamente fechado.  
**P240** Aterre e vincule o recipiente e equipamento de recepção.

**P241:** Utilize equipamento elétrico/ de ventilação/ de iluminação à prova de explosão.

**P242:** Use ferramentas que não produzam faíscas.

**P305 + P351 + P338:** EM CASO DE CONTATO COM OS OLHOS: Enxague cuidadosamente com água durante vários minutos. No caso de uso de lentes de contato, remova-as, se for fácil. Continue enxaguando.

---

