



**Universidade de Aveiro**

Departamento de Ambiente e Ordenamento

2019

**Daniela Raquel  
Estima Ferreira**

**Valorização de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel**



**Daniela Raquel Estima Ferreira** **Valorização de óleos alimentares usados para a produção de biodiesel**

Relatório de projeto apresentado à Universidade de Aveiro para cumprimento dos requisitos necessários à obtenção do grau de Mestre em Mestrado Integrado em Engenharia do Ambiente, realizado sob a orientação científica da Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes, Professora Auxiliar do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro, e coorientação científica da Engenheira Sónia Henriques, Engenheira na Prio Bio, S.A.

*Dedico este trabalho à minha família, principalmente à minha  
mãe por todo o apoio que me deram.*

## **o júri**

Presidente

Professora Doutora Ana Paula Duarte Gomes  
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Vogal – orientador

Professora Doutora Maria Isabel da Silva Nunes  
Professora Auxiliar, Universidade de Aveiro

Vogal – arguente principal

Doutora Maria Jorge Pratas de Melo Pinto  
Gestora de Ciência e Tecnologia, CICECO - Universidade de Aveiro



## **agradecimentos**

À minha orientadora, Professora Isabel Nunes por toda a ajuda, preocupação e disponibilidade no decorrer do trabalho. Um agradecimento muito grande por todos os ensinamentos que me transmitiu os quais foram imprescindíveis na elaboração do trabalho e pela dedicação e incentivo nos momentos que mais precisei.

Às orientadoras da Prio Bio, S.A.. Engenheiras Sónia Henriques e Ana Brásio por todo o acompanhamento, partilha de ideias e conhecimentos.

A toda a equipa da Prio pela simpatia e disponibilidade, principalmente aos colaboradores com quem tive a oportunidade de aprender conhecimentos enriquecedores que permitiram aproveitar o tempo que estive na empresa da melhor maneira de forma a adquirir o máximo de conhecimentos possíveis. Muito obrigada!

À minha família, principalmente á minha mãe que me deram a possibilidade de vir para a universidade e que sempre me apoiaram.

A todas as minhas amigas que sempre estiveram comigo para me dar todo o apoio e incentivo que precisei o qual tornaram esta fase mais fácil de superar.

Por fim ao João, pela força, por todo o carinho e pelo apoio principalmente nos momentos que mais precisei porque sem ele tinha sido tudo mais difícil.

## Palavras-chave

OAU, Transesterificação, Decantação, Glicerídeos, FAME

## Resumo

O presente relatório resulta do projeto curricular realizado em colaboração com uma das empresas nacionais de produção de biodiesel, a Prio Bio, S.A.

A primeira fase do trabalho foi realizada nas instalações da empresa no Porto de Aveiro por forma a conhecer todo o funcionamento e procedimentos operacionais e as matérias-primas empregues atualmente no processo de produção industrial de biodiesel. A segunda parte realizou-se em laboratório no departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro para reproduzir à escala laboratorial duas das etapas do processo de produção, a reação e a decantação. Este trabalho consistiu na realização de uma otimização da etapa de reação com o catalisador MeOK (metilato de potássio) permitindo redefinir as condições de operação, tais como a razão mássica de catalisador/ON (óleo neutro), razão molar álcool/ON e temperatura.

No tratamento estatístico dos resultados adotou-se a metodologia de superfície de resposta, tendo sido usado o *software* Statistica®. Foram identificadas as variáveis processuais estatisticamente mais significativas no rendimento da reação de transesterificação, e a superfície de resposta que evidenciou o efeito dessas mesmas variáveis.

Conclui-se que a razão mássica de catalisador/ON e a razão molar álcool/ON são as variáveis independentes mais significativas (nível de confiança de 95 %) no rendimento da reação, em contrapartida com a temperatura, na gama testada (40 - 60 °C), não é significativa. O valor máximo de rendimento de reação atingido foi de 93,6 %, com uma razão mássica de catalisador/ON de 0,89 %, uma razão molar álcool/ON de 10,2 e uma temperatura de 44 °C.

**Keywords**

UCO, Transesterification, Decantation, Glycerides, FAME

**Abstract**

This report is the result of the curricular project carried out in collaboration with one of the national biodiesel production companies, Prio Bio, S.A.

The first phase of the work took place at the company's facilities in the Port of Aveiro in order to get acquainted with the operational procedures and raw materials currently in use on the industrial biodiesel production process. The second part was carried out at the laboratory of the Department of Environment and Planning of the University of Aveiro to reproduce, at laboratory scale, two stages of the production process: reaction and decantation. This part focused on optimizing the reaction step with the MeOK (potassium methylate) catalyst, researching the optimal operating conditions, such as the catalyst / NO (neutral oil) mass ratio, alcohol / ON molar ratio and temperature.

The response surface methodology was adopted in the statistical data treatment of the results, using the Statistica® software. The statistically most significant operating variables in the yield of the transesterification reaction were identified, and the response surface showed the effect of those variables.

One concluded that the mass ratio of catalyst / ON and alcohol / ON molar ratio are statistically significant (95% confidence level) in the reaction yield, on the other hand, the temperature (40-60 °C) is not significant in the reaction yield. The highest reaction yield obtained was 93.6 % for a catalyst / NO mass ratio of 0.89 %, alcohol / ON molar ratio of 10.2 and temperature of 44 °C.



# Índice

<b>1</b>	<b>Introdução.....</b>	<b>1</b>
1.1	<i>Produção de Biodiesel em Portugal .....</i>	2
1.2	<i>Prio Bio, S.A. ....</i>	8
1.3	<i>Motivação, Relevância e Objetivos do Projeto .....</i>	11
1.4	<i>Estrutura do Relatório de Projeto .....</i>	12
<b>2</b>	<b>Estado da Arte da Produção de Biodiesel.....</b>	<b>13</b>
2.1	<i>Introdução.....</i>	13
2.2	<i>Matérias-Primas .....</i>	16
2.2.1	<i>Óleo Vegetal .....</i>	16
2.2.2	<i>Álcool .....</i>	18
2.2.3	<i>Catalisador .....</i>	19
2.3	<i>Processo de produção .....</i>	22
2.3.1	<i>Pré-tratamento dos óleos vegetais .....</i>	22
2.3.2	<i>Reações de transesterificação e de esterificação .....</i>	22
2.3.3	<i>Separação dos produtos da reação .....</i>	25
2.3.4	<i>Purificação dos produtos da reação .....</i>	26
2.3.5	<i>Caracterização do biodiesel.....</i>	27
2.4	<i>Conclusão.....</i>	28
<b>3</b>	<b>Metodologia do projeto .....</b>	<b>31</b>
3.1	<i>Introdução.....</i>	31
3.2	<i>Materiais.....</i>	33
3.3	<i>Métodos.....</i>	34
3.3.1	<i>Preparação da solução de metilato de potássio .....</i>	34
3.3.2	<i>Reação de Transesterificação e Decantação .....</i>	37

3.3.3	Rendimento da reação de transesterificação .....	39
3.4	<i>Plano experimental</i> .....	40
3.4.1	Estudo da influência da configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação) no rendimento da reação .....	40
3.4.2	Otimização da reação de transesterificação com metilato de potássio .....	44
3.4.2.1	Duas variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON e razão molar MeOH/ON46	
3.4.2.2	Três variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON, razão molar MeOH/ON e temperatura .....	46
3.4.2.3	Tratamento estatístico de dados e metodologia de superfície de resposta	47
3.5	<i>Conclusão</i> .....	48
<b>4</b>	<b>Resultados e discussão</b> .....	<b>51</b>
4.1	<i>Introdução</i> .....	51
4.2	<i>Configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação)</i> .....	51
4.3	<i>Otimização da reação de transesterificação: efeito das razões MeOK/ON e MeOH/ON</i> .....	54
4.4	<i>Otimização da reação de transesterificação: efeito das razões MeOK/ON e MeOH/ON e da temperatura</i> .....	65
4.5	<i>Conclusão</i> .....	79
<b>5</b>	<b>Considerações finais</b> .....	<b>81</b>
5.1	<i>Principais conclusões</i> .....	81
5.2	<i>Sugestões para trabalho futuro</i> .....	84
	<b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>87</b>
	<b>Anexos</b> .....	<b>95</b>

## Índice de figuras

Figura 1.1 Capacidade instalada de produção de biodiesel em Portugal entre 2006 e 2017 (Fonte: Eurostat [4]).	3
Figura 1.2 Produção de biodiesel – países europeus referente ao ano de 2017 (Fonte: Eurostat [4]).	4
Figura 1.3 Incorporação física mensal de biocombustíveis referente ao ano de 2018 (%) (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).	6
Figura 1.4 Preço do FAME nacional 2015-2018 (€/m <sup>3</sup> ) (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).	7
Figura 1.5 Matérias-primas utilizadas (%) na produção de biodiesel em Portugal 2015-2017 (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).	7
Figura 1.6 Áreas de negócio da Prio Energy, S.A. (Fonte: Prio Bio, S.A.).	8
Figura 1.7 Fluxograma geral do processo de produção de biodiesel na Prio Bio, S.A.	10
Figura 2.1 Efeito de vários tipos de catalisadores no rendimento de biodiesel nas seguintes condições experimentais: razão mássica catalisador/OAU entre 0,4 % e 1,5 %; razão molar MeOH/OAU de 6:1; tempo de reação de 30 minutos e agitação de 600 rpm (Fonte: Uzun et al. (2012) [39]).	21
Figura 2.2 Reação de transesterificação dos óleos vegetais (Adaptado de Endalew et al. (2011) [31]).	23
Figura 2.3 Etapas da reação de transesterificação (Adaptado de Tang et al. (2018) [47]).	24
Figura 3.1 Detalhes das etapas de transesterificação e decantação do processo de produção de biodiesel da Prio Bio, S.A.	31
Figura 3.2 Esquema de cálculo usado na determinação da concentração molar da solução de metilato de sódio a 30 % (m/m).	35
Figura 3.3 Esquema de cálculo usado na determinação da concentração molar da solução de metilato de potássio a 39 % (m/m).	36
Figura 3.4 Solução de MeOK na presença do agente excicante.	37
Figura 3.5 Esquema do procedimento experimental (simplificado) adotado nos ensaios de produção de FAME.	38

Figura 3.6 Procedimento experimental implementado à escala laboratorial para reproduzir a etapa de reação e de decantação praticadas na Prio Bio, S.A. (cenário convencional). .	41
Figura 3.7 Configuração alternativa da 1ª etapa do processo de produção de biodiesel (cenário 1).....	42
Figura 3.8 Configuração alternativa da 1ª etapa do processo de produção de biodiesel (cenário 2).....	43
Figura 3.9 Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de otimização.	45
Figura 4.1 Influência da configuração das etapas de reação e decantação na formação de glicerina, para vários tempos de reação, usando como catalisador: (a) MeONa, (b) MeOK. ....	52
Figura 4.2 Exemplo de uma mistura reacional na etapa de decantação, durante a qual não ocorreu a decantação da glicerina. ....	56
Figura 4.3 Modelos de regressão polinomial (quadrático) para cada uma das variáveis dependentes: glicerina/ON, teor de glicéridos e rendimento em FAME.....	57
Figura 4.4 Diagrama de pareto para: (a) a glicerina bruta/ON [g/g], (b) os glicéridos [g/g] (b) e (c) o rendimento em FAME.....	58
Figura 4.5 Probabilidade Normal vs resíduos normalizados: (a) glicerina/ON, (b) glicéridos, (c) $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs valores previstos pelo modelo: (d) glicerina/ON, (e) glicéridos, (f) $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs número do ensaio realizado: (g) glicerina/ON, (h) glicéridos, (i) $\eta_{FAME}$ . ....	60
Figura 4.6 Efeito da razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON: (a) na glicerina bruta/ON, (b) nos glicéridos e (c) e no rendimento em FAME. T= 58 °C e tempo de reação de 2,5 h. ....	62
Figura 4.7 (a) Exemplo de uma mistura reacional na etapa de decantação, durante a qual não ocorreu a decantação da glicerina (a), e (b) Glicerina decantada no frasco de armazenamento, depois da extração do MeOH da mistura reacional. ....	65
Figura 4.8 Modelos de regressão polinomial (quadrático) para cada uma das variáveis dependentes: glicerina/ON, teor de glicéridos e rendimento em FAME.....	68
Figura 4.9 Diagrama de pareto para: (a) a glicerina bruta/ON [g/g], (b) os glicéridos [g/g] (b) e (c) o rendimento em FAME. ....	70

Figura 4.10 Probabilidade Normal vs resíduos normalizados: (a) glicerina/ON, (b) glicerídeos, (c) $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs valores previstos pelo modelo: (d) glicerina/ON, (e) glicerídeos, (f) $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs número do ensaio realizado: (g) glicerina/ON, (h) glicerídeos, (i) $\eta_{FAME}$ .....	71
Figura 4.11 Efeito na glicerina bruta/ON (% m/m) da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON, T= 50 °C; (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura, MeOH/ON = 7,5 (mol/mol); e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura, MeOK/ON = 0,57 % (m/m). Tempo de reação de 2,5 h. ....	73
Figura 4.12 Efeito no teor de glicerídeos na fase FAME cru da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON, T= 50 °C, (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura, MeOH/ON = 7,5 (mol/mol) e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura, MeOK/ON= 0,57 % (m/m). Tempo de reação de 2,5 h.....	75
Figura 4.13 Efeito no rendimento em FAME da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON, T= 50 °C, (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura, MeOH/ON = 7,5 (mol/mol), e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura, MeOK/ON = 0,57 % (m/m)). Tempo de reação de 2,5 h.....	77

## Índice de tabelas

Tabela 1.1 Principais produtores de biodiesel em Portugal (Fonte: Associação Portuguesa de produtores de biodiesel [3]).	3
Tabela 1.2 Venda de biodiesel [t/ano] e de gasóleo convencional [t/ano] para consumo em Portugal 2006-2017 (Fonte: Pordata [5]).	5
Tabela 1.3 Percentagens mínimas, em teor energético, da incorporação obrigatória dos biocombustíveis de 2011 a 2020 (Fonte: Decreto-Lei nº 117/2010 de 25 de Outubro [6]).	5
Tabela 2.1 Propriedades de várias espécies de óleos vegetais usadas na produção de biodiesel (Fonte: Leung et al (2010) [32]).	17
Tabela 3.1 Razões mássicas de metanol e de catalisador (relativamente ao óleo neutro) praticadas no processo industrial da Prio Bio, S.A., em dezembro de 2018.	32
Tabela 3.2 Composição química dos ácidos gordos presentes no óleo neutro usado neste trabalho.	33
Tabela 3.3 Massas molares e massas volúmicas de alguns compostos e soluções usadas neste trabalho.	35
Tabela 3.4 Massas molares médias dos glicerídeos usadas neste trabalho.	40
Tabela 3.5 Volumes a adicionar nas etapas de reação nos diferentes cenários de configuração do processo.	41
Tabela 3.6 Tempos de residência (em horas) praticados em cada um dos órgãos existentes nos cenários estudados, relativos à configuração do processo de produção de biodiesel.	43
Tabela 3.7 Condições experimentais usadas no estudo de otimização da reação de transesterificação com duas variáveis independentes.	46
Tabela 3.8 Condições experimentais usadas no estudo de otimização da reação de transesterificação com três variáveis independentes.	47
Tabela 4.1 ANOVA para os ensaios realizados com MeONa.	52
Tabela 4.2 ANOVA para os ensaios realizados com MeOK.	53
Tabela 4.3 Valores de glicerina bruta/ON, glicerídeos e rendimento em FAME obtidos em cada um dos ensaios realizados no estudo de otimização da reação de transesterificação com duas variáveis independentes.	54
Tabela 4.4 Análise comparativa de resultados das duas variáveis independentes.	63

Tabela 4.5 Valores de glicerina bruta/ON, glicerídeos e rendimento em FAME obtidos em cada um dos ensaios realizados no estudo de otimização da reação de transesterificação com três variáveis independentes.....	66
Tabela 4.6 Análise comparativa de resultados das três variáveis independentes.....	78
Tabela A. 1 Balanço mássico realizado aos ensaios com duas variáveis independentes. ..	95
Tabela A. 2 Balanço mássico realizado aos ensaios com duas variáveis independentes. ..	95
Tabela B. 1 Efeito estatisticamente significativo dos MG, DG e TG com duas variáveis independentes.....	96
Tabela B. 2 Efeito estatisticamente significativo dos MG, DG e TG com três variáveis independentes.....	96
Tabela C. 1 ANOVA das duas variáveis independentes na glicerina bruta/ON.....	97
Tabela C. 2 ANOVA das duas variáveis independentes nos glicerídeos.....	97
Tabela C. 3 ANOVA das duas variáveis independentes no rendimento em FAME. ....	97
Tabela C. 4 ANOVA das três variáveis independentes na glicerina bruta/ON. ....	98
Tabela C. 5 ANOVA das três variáveis independentes nos glicerídeos. ....	98
Tabela C. 6 ANOVA das três variáveis independentes no rendimento em FAME.....	99
Tabela D. 1 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial da glicerina bruta/ON nas duas variáveis independentes. ....	100
Tabela D. 2 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial dos glicerídeos nas duas variáveis independentes. ....	100
Tabela D. 3 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial do rendimento em FAME nas duas variáveis independentes. ....	100
Tabela D. 4 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial da glicerina bruta/ON nas três variáveis independentes.....	101
Tabela D. 5 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial dos glicerídeos nas três variáveis independentes.....	101
Tabela D. 6 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial do rendimento em FAME nas três variáveis independentes. ....	102

Tabela E. 1 Resultados da glicerina bruta/ON, glicerol livre, MG, DG, TG e glicerol total nas duas variáveis independentes. ....	103
Tabela E. 2 Resultados da glicerina bruta/ON, glicerol livre, MG, DG, TG e glicerol total nas três variáveis independentes. ....	103



## Lista de Abreviaturas

<b>CBO</b>	Carência Bioquímica de Oxigênio
<b>CQO</b>	Carência Química de Oxigênio
<b>CV</b>	Coeficiente de variação
<b>DG</b>	Diglicerídeos
<b>ETAR</b>	Estações de Tratamento de Águas Residuais
<b>ETARI</b>	Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais
<b>EN</b>	European Norm – Norma Europeia
<b>FAME</b>	<i>Fatty Acid Methyl Ester - Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos</i>
<b>FFA</b>	<i>Free Fatty Acids - Ácidos Gordos Livres</i>
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>MeONa</b>	Metilato de sódio
<b>MeOK</b>	Metilato de potássio
<b>MG</b>	Monoglicerídeos
<b>OAU</b>	Óleo Alimentar Usado
<b>ON</b>	Óleo Neutro
<b>SST</b>	Sólidos Suspensos Totais
<b>TEP</b>	Tonelada Equivalente de Petróleo
<b>TG</b>	Triglicerídeos
<b>UCO</b>	Used Cooking Oil



# 1 Introdução

A preservação do ambiente é fundamental para que toda a sociedade reúna as condições necessárias a um estilo de vida saudável. A sociedade tem um papel fundamental nesta preservação através de gestos simples no quotidiano, como a deposição de óleos alimentares usados (OAU) nos locais apropriados de recolha.

Os OAU são considerados um resíduo que, quando depositado no solo e nas redes de saneamento através da deposição nas pias da cozinha, são muito prejudiciais para o ambiente, afetando de forma negativa certos recursos que são essenciais à vida humana, como a água e o solo. Os OAU, quando depositados nos coletores de esgotos domésticos, contribuem significativamente para o aumento dos níveis de CBO (Carência Bioquímica de Oxigénio), CQO (Carência Química de Oxigénio) e de SST (Sólidos Suspensos Totais) nas águas residuais a tratar, o que, conseqüentemente, dificulta o processo de tratamento nas ETAR (Estações de Tratamento de Águas Residuais). Águas residuais com OAU implicam uma manutenção e limpeza mais periódica nos equipamentos de separação de óleos e gorduras (nas ETAR), o que provoca perdas de tempo consideráveis neste tipo de operações [1]. É de salientar também que a deposição deste resíduo em locais que não sejam os pontos de recolha é proibida por lei [2].

Um destino de valorização dos OAU é o seu aproveitamento para a produção de biodiesel. A utilização dos OAU na produção de biodiesel reduz o uso de matérias-primas comumente usadas, os óleos virgens, e contribui para a diminuição do volume de resíduos urbanos a gerir.

Devido aos impactes ambientais associados a este resíduo, a sua valorização preconiza os princípios de uma economia circular, reaproveitando-o com a finalidade de lhe dar um novo uso e assim obter um biocombustível “amigo” do ambiente. É, portanto, crucial que exista uma recolha seletiva deste fluxo de resíduo de modo a conduzi-lo a uma valorização, evitando assim a contaminação do solo e recursos hídricos.

A utilização de OAU na produção de biodiesel causa diversos problemas/desafios operacionais, os quais irão ser mencionados no subcapítulo 2.1. Contudo, estes desafios

não são um motivo dissuasor da implementação desta opção de valorização dos OAU porque, trata-se de uma matéria-prima mais barata que os óleos virgens, aliado ao facto dos benefícios fiscais inerentes à produção de biocombustíveis a partir de materiais residuais. Assim, são cada vez mais as indústrias de produção de biodiesel a interessarem-se em usar maiores quantidades de OAU.

A Norma Europeia que estabelece as especificações e métodos de ensaio para que o biodiesel possa ser comercializado para ser utilizado como combustível para motores a diesel é a EN14214.

No presente capítulo, para além de uma breve descrição da importância da valorização dos OAU, apresentada anteriormente, também se sistematizou informação sobre a produção de biodiesel em Portugal (subcapítulo 1.1) em termos de quantitativos, tendências, com uma breve referência a algumas imposições legais. Atendendo a que o presente trabalho se realizou em colaboração com uma das empresas nacionais de produção de biodiesel, a Prio Bio, S.A., no Subcapítulo 1.2 faz-se uma breve descrição desta unidade industrial. No subcapítulo 1.3 apresenta-se a motivação e relevância do projeto, bem como se define os principais objetivos. Por fim, no Subcapítulo 1.4, apresenta-se a estrutura deste relatório de projeto.

### ***1.1 Produção de Biodiesel em Portugal***

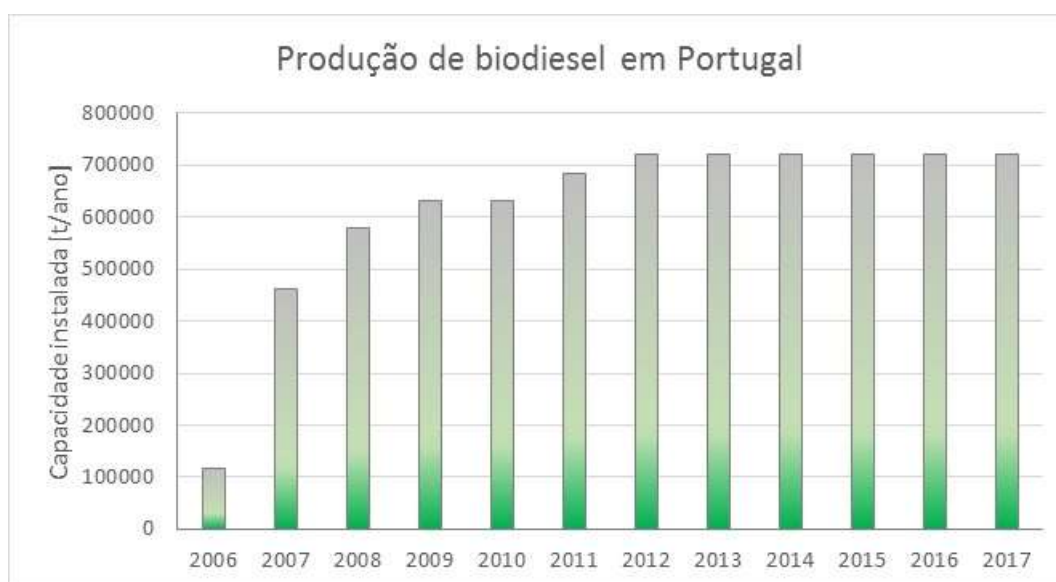
Atualmente são 5 os principais produtores de biodiesel em Portugal, cujas capacidades instaladas e localização encontram-se na Tabela 1.1.

*Tabela 1.1 Principais produtores de biodiesel em Portugal (Fonte: Associação Portuguesa de produtores de biodiesel [3]).*

Nome da empresa	Cap. instalada [t/ano]	Localização
Iberol – Sociedade Ibérica de Biocombustíveis e Oleaginosas, S.A.	125 000	Vila Franca de Xira
Biovegetal – Combustíveis Biológicos e Vegetais, S.A.	120 000	Vila Franca de Xira
Prio Bio, S.A.	113 880	Aveiro
Sovena Oilseeds Portugal	95 000	Algés
Fábrica Torrejana, S.A.	100 000	Casal da Amendoeira em Riachos

A empresa com uma maior capacidade de instalação para produzir biodiesel em Portugal é a Iberol e a que apresenta uma menor capacidade é a Sovena Oilseeds. As empresas com uma maior capacidade localizam-se ambas em Vila Franca de Xira.

De acordo com os dados do Eurostat, Figura 1.1, a capacidade instalada de produção de biodiesel em Portugal aumentou entre 2006 e 2012, tendo estabilizado desde este ano até 2017 (informação mais recente).



*Figura 1.1 Capacidade instalada de produção de biodiesel em Portugal entre 2006 e 2017 (Fonte: Eurostat [4]).*

Fazendo uma comparação da capacidade instalada de produção de biodiesel referente ao ano de 2017 de Portugal com alguns países europeus (Figura 1.2) verifica-se que Portugal

ainda se encontra muito aquém comparado com países como a Itália, Alemanha, França e Espanha. No entanto, Portugal também apresenta uma capacidade de produção maior comparativamente com outros como a Bulgária e Hungria.

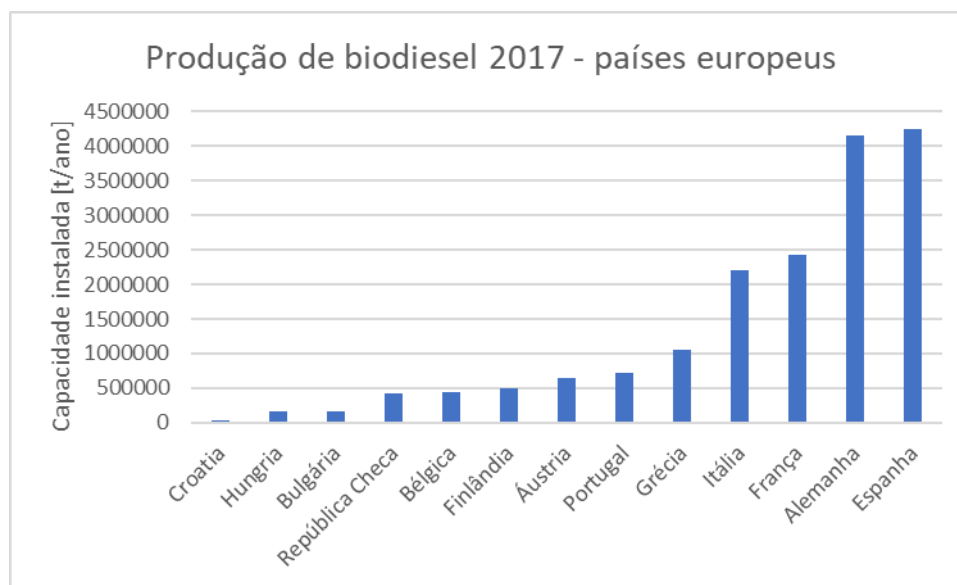


Figura 1.2 Produção de biodiesel – países europeus referente ao ano de 2017 (Fonte: Eurostat [4]).

A Tabela 1.2 pretende comparar a venda de biodiesel com o gasóleo convencional em Portugal nos últimos anos. Verifica-se que a venda de biodiesel para consumo em Portugal aumentou consideravelmente nos últimos anos. Verifica-se também que houve um decréscimo de venda de biodiesel nos anos de 2016 e 2017 comparativamente com os anos anteriores. A venda de gasóleo não se tem alterado significativamente neste período temporal.

Tabela 1.2 Venda de biodiesel [t/ano] e de gasóleo convencional [t/ano] para consumo em Portugal 2006-2017 (Fonte: Pordata [5]).

Ano	Biodiesel [t/ano]	Gasóleo convencional [t/ano]
2006	1050	4764738
2007	2911	4864373
2008	5085	4791541
2009	4474	4838987
2010	4716	4868903
2011	4604	4612494
2012	4728	4190244
2013	4935	4088448
2014	5714	4191254
2015	4086	4328684
2016	3121	4355476
2017	2470	4466224

Destes dados conclui-se que o biodiesel é um combustível minoritário, no consumo nacional, comparativamente aos combustíveis de origem fóssil.

Relativamente à legislação nacional em matéria de biocombustíveis, o Decreto-Lei nº 117/2010 de 25 de outubro (transpõe os artigos 17º a 19º e os anexos III e V da Diretiva nº 2009/28/CE, do Conselho e do Parlamento Europeu, de 23 de abril e o n.º 6 do artigo 1.º e o anexo IV da Diretiva nº 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril) estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020. Na Tabela 1.3 estão representadas as percentagens mínimas obrigatórias, em teor energético, da incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis [6].

Tabela 1.3 Percentagens mínimas, em teor energético, da incorporação obrigatória dos biocombustíveis de 2011 a 2020 (Fonte: Decreto-Lei nº 117/2010 de 25 de Outubro [6]).

	2011- 2012	2013- 2014	2015- 2016	2017- 2018	2019- 2020
% de adição de biocombustíveis nos combustíveis fósseis	5	5,5	7,5	9	10
% de adição de bioetanol na gasolina	0	0	2,5	2,5	2,5

No entanto, segundo a entidade nacional para o setor energético, a incorporação dos biocombustíveis nos combustíveis convencionais (gasóleo e gasolina) ainda está bastante aquém do pretendido. Na Figura 1.3 verifica-se que a percentagem de incorporação de biocombustíveis nos combustíveis fósseis, referente ao ano de 2018, encontra-se abaixo da percentagem mínima obrigatória.

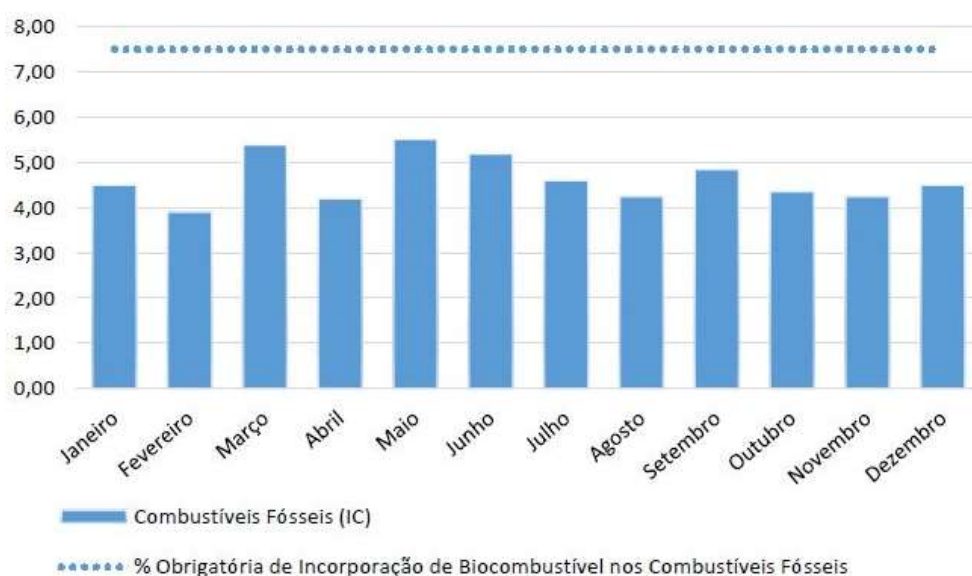


Figura 1.3 Incorporação física mensal de biocombustíveis referente ao ano de 2018 (%) (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).

A percentagem de incorporação de biodiesel corresponde à percentagem deste biocombustível incluída (numa mistura) no total de combustíveis vendidos.

A entidade nacional do setor energético emite um título aos produtores/incorporadores de biocombustíveis por cada tonelada equivalente de petróleo (tep) de biocombustível incorporado. Este título serve como prova para verificação do cumprimento das obrigações de incorporação do diesel e da gasolina comercializados [6].

Relativamente ao valor de mercado do biodiesel, e pela análise à Figura 1.4, verifica-se que foi no ano de 2017 que o preço do FAME (do inglês *Fatty Acid Methyl Ester*) foi mais alto comparativamente com os outros anos, ultrapassando os 900 €/m<sup>3</sup> nos meses de janeiro e fevereiro. É de salientar que nos meses de verão o preço do FAME nacional é sempre menor comparativamente com os restantes meses do ano.



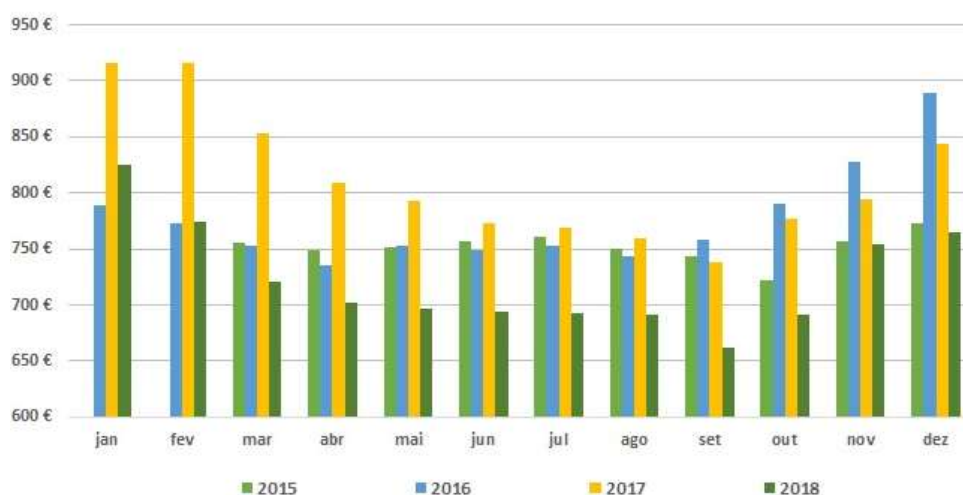


Figura 1.4 Preço do FAME nacional 2015-2018 (€/m<sup>3</sup>) (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).

As matérias-primas mais utilizadas na produção de biodiesel são os óleos virgens de colza e soja e os OAU, como se pode verificar na Figura 1.5.

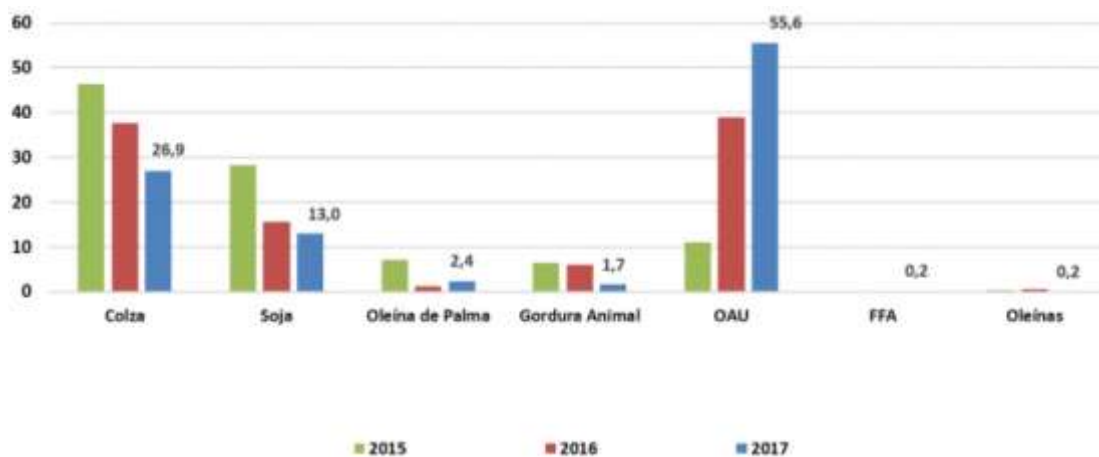


Figura 1.5 Matérias-primas utilizadas (%) na produção de biodiesel em Portugal 2015-2017 (Fonte: Entidade Nacional do Setor Energético [7]).

A utilização de OAU aumentou consideravelmente nos últimos anos, tendo sido utilizado no ano de 2015 aproximadamente 11 % na produção de biodiesel e de 55,6 % no ano de 2017. O óleo virgem mais usado na produção de biodiesel foi o óleo de colza.

## 1.2 Prio Bio, S.A.

A Prio Energy, S.A. é uma empresa com capital 100 % português fundada em 2006 cuja finalidade é a distribuição e comercialização de combustíveis líquidos e produção de biodiesel [8]. Esta é constituída pelas áreas de negócio representadas na Figura 1.6, incluindo a Prio Bio, S.A. que possui uma fábrica de biodiesel criada também em 2006 com uma capacidade instalada de produção de 113880 t/ano.



Figura 1.6 Áreas de negócio da Prio Energy, S.A. (Fonte: Prio Bio, S.A.).

A Prio Bio, S.A. detém um laboratório de controlo de qualidade, em funcionamento 24 horas por dia, para assim poder cumprir os limites de todas as características do biodiesel impostas pela Norma Europeia referente à comercialização do biodiesel, a EN14214. A qualidade do biodiesel produzido é verificada através de análises efetuadas pelo próprio laboratório da Prio Bio, S.A., mas também por um laboratório externo certificado.

A Prio Bio, S.A. tem o sistema de gestão integrado implementado e certificado desde 2009 na área Ambiental (NP EN ISO 14001), na Qualidade (NP EN ISO 9001) e na Segurança (OHSAS 18001). O referencial International Sustainability & Carbon Certification (ISCC) está também implementado na empresa desde 2013 [8].

Esta empresa desenvolve vários projetos de sensibilização entre os quais o projeto Prio Top Level, em parceria com a empresa Hardlevel, com o intuito de recolher OAU produzidos pelo setor doméstico em Portugal para posterior introdução no processo de produção de biodiesel. Neste sentido, a Prio assegura a localização e implementação de oleões para

deposição dos OAU e a empresa Hardlevel é responsável pela recolha e gestão desses óleos para posterior processamento pela Prio Bio, S.A. Este projeto visa assegurar uma melhor gestão da recolha de óleos alimentares provenientes do setor doméstico contribuindo para um ambiente mais sustentável [8].

A unidade industrial da Prio Bio, S.A. dispõe, além das infraestruturas do processo industrial de produção de biodiesel, de: uma caldeira com o intuito de gerar vapor para o processo de produção de biodiesel, duas estações de tratamento de águas para tratamento de água salgada extraída do subsolo e uma ETARI (Estação de Tratamento de Águas Residuais Industriais) para tratamento de águas residuais industriais e oriundas dos edifícios administrativos.

A Prio Bio, S.A. encontra-se no Terminal de Granéis Líquidos do Porto de Aveiro, posição estratégica para a receção de matérias-primas e expedição, tanto por camião cisterna como por via marítima, de produtos e subprodutos do processo, nomeadamente biodiesel, glicerina e sabões.

Para além da utilização dos óleos vegetais virgens de colza e soja, uma das grandes apostas da Prio Bio, S.A. é a utilização dos OAU para a produção de biodiesel. Com o uso de OAU é imprescindível a realização de um pré-tratamento à mistura de óleos virgem e usado com os principais objetivos de: (i) reduzir o teor em ácidos gordos livres (FFA, do inglês *free fatty acids*) porque estes originam reações secundárias indesejadas no processo de transesterificação e (ii) reduzir o teor fósforo porque os óleos, principalmente os virgens, contêm uma quantidade elevada deste elemento (20 a 200 mg P/kg) , e o limite do teor de fósforo no biodiesel final imposto pela EN14214 é apenas de 4,0 mg/kg.

A tecnologia utilizada pela fábrica para a produção de biodiesel é fornecida pela Lurgi [9], cujo diagrama processual encontra-se ilustrado na Figura 1.7.

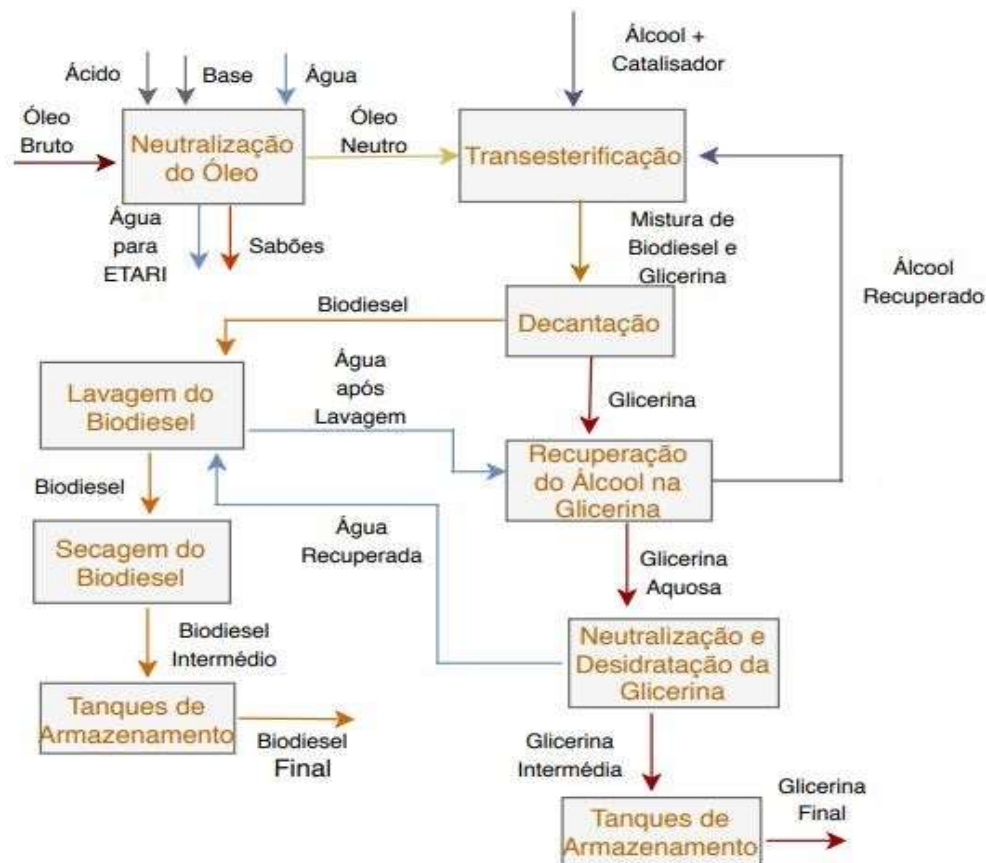


Figura 1.7 Fluxograma geral do processo de produção de biodiesel na Prio Bio, S.A.

A recuperação do álcool em excesso presente na glicerina (proveniente da etapa de decantação), processa-se numa coluna de destilação. Esta corrente que entra na coluna contém, para além de glicerina e metanol, impurezas como catalisador, água e sabões. A esta corrente é adicionado ácido para evitar a formação de espumas na coluna, e este reage com os sabões e forma FFA (gorduras). No fundo da coluna está localizado um permutador de calor com o intuito de evaporar os compostos mais voláteis. O álcool, sendo o composto mais volátil, sobe ao longo da coluna de destilação, passa por um condensador e volta a entrar novamente no processo de transesterificação, já na fase líquida. A glicerina “intermédia”, já sem o metanol, segue para um processo de purificação (neutralização e secagem). O objetivo da neutralização da glicerina é a remoção de gorduras que não foram processadas na etapa de transesterificação; e para isso o pH é tornado neutro de maneira a favorecer o processo de decantação entre a glicerina e as gorduras. Deste processo, obtém-se glicerina com pH neutro sem gorduras, todavia contém ainda água. Por essa

razão, a glicerina é ainda submetida a um processo de desidratação com o objetivo de a concentrar em torno dos 87%. Depois destes dois processos, a glicerina é comercializada.

Os processos de purificação referentes ao biodiesel são a lavagem e secagem. A lavagem é feita com o objetivo de remover impurezas como sabões, metanol, glicerina e catalisador. Neste processo, a água entra em contracorrente com o biodiesel para promover a extração líquido-líquido das impurezas. A água entra a uma temperatura de 45 °C e ao biodiesel é previamente adicionado ácido para a remoção de sabões que favorecem a ocorrência de emulsões que, por sua vez, reduzem a eficiência da lavagem do biodiesel. A corrente aquosa resultante da lavagem é encaminhada para a coluna de destilação com o intuito de recuperar o metanol que esta possa conter. Da etapa de lavagem, o biodiesel segue para a de secagem, que visa a remoção de água e algum de metanol que ainda possa ter. Deste etapa resulta um biodiesel intermédio, que é enviado para os tanques temporários e onde são retiradas amostras a fim de serem analisadas e avaliada a qualidade do produto; caso cumpra as especificações de qualidade do biodiesel da EN14214, o biodiesel é encaminhado para os tanques de armazenamento, pronto a ser comercializado.

### ***1.3 Motivação, Relevância e Objetivos do Projeto***

Num futuro muito próximo, a Prio Bio, S.A. irá mudar o catalisador que habitualmente usa na etapa de transesterificação. Esta alteração requer que sejam redefinidas as condições operacionais relativamente a esta etapa, tais como a razão mássica de catalisador/ON (Óleo Neutro), razão molar álcool/ON e temperatura. Para dar resposta a esta necessidade da empresa surge então este trabalho.

O objetivo principal é a realização de uma otimização à etapa de transesterificação à escala laboratorial com o novo catalisador que irá ser implementado na fábrica, o metilato de potássio (MeOK).

Como objetivo complementar verificou-se se a glicerina é um bom indicador na reação de transesterificação.

Este trabalho é importante porque pretende averiguar quais as novas condições ótimas de operação da reação de transesterificação, as quais posteriormente podem ser transpostas para a escala industrial.

Este projeto constitui um importante contributo para que a Prio S.A. possa transitar de um catalisador para outro, ajustando as condições operacionais para valores próximos dos obtidos neste trabalho. Além disso, este projeto permitiu identificar as variáveis processuais mais significativas (do ponto de vista estatístico) no rendimento da reação de transesterificação e também a inferir sobre a relevância (ou não) da sequência processual de adição de reagentes, das etapas de reação e decantação.

### ***1.4 Estrutura do Relatório de Projeto***

O presente relatório de projeto divide-se em 5 capítulos.

O primeiro capítulo inclui um breve resumo sobre a produção de biodiesel em Portugal. É apresentada a identidade com a qual este trabalho foi realizado e por fim é descrito a motivação, relevância e objetivos do projeto.

No segundo capítulo é apresentado uma breve descrição das matérias-primas usadas atualmente na produção de biodiesel e de todo o processo de produção de biodiesel tendo por base a bibliografia existente até à data.

O terceiro capítulo é referente aos materiais e métodos utilizados na realização do projeto.

No quarto capítulo apresentam-se os resultados e discussão dos mesmos.

No quinto e último capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho e as sugestões para trabalhos futuros.

## 2 Estado da Arte da Produção de Biodiesel

### 2.1 Introdução

Este capítulo apresenta sumariamente a razão de existir uma crescente preocupação com a produção de biodiesel, como este é visto industrialmente, as vantagens da sua utilização em comparação com o diesel convencional, as matérias-primas usadas na sua produção e todo o processo de produção, tomando como base a literatura existente.

O recurso às bioenergias renováveis tem atraído a atenção dos governos, empresários e cientistas a nível mundial, devido ao rápido desenvolvimento da tecnologia, aos benefícios económicos e ao crescente aumento da poluição atmosférica e, conseqüentemente, do aquecimento global no planeta [10]. Por conseguinte, as bioenergias renováveis constituem-se como um ponto-chave para assegurar um desenvolvimento sustentável [11].

A depleção das reservas petrolíferas e conseqüentemente o aumento dos preços dos produtos petrolíferos, aliada a questões ambientais como é o caso da aceleração do aquecimento global, causado pelas emissões de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) resultantes destas atividades petrolíferas, conduzem a um crescente interesse pelas energias renováveis. Uma das melhores soluções para a redução da dependência das reservas petrolíferas é o desenvolvimento de combustíveis renováveis, como o biodiesel [12]. Este é o único biocombustível que pode ser utilizado como alternativa, ou como mistura com o diesel convencional, que não causa nenhum problema adicional nos motores a diesel dos carros [13].

Entre todas as energias renováveis obtidas através da biomassa, o biodiesel é uma das mais conhecidas, podendo ser facilmente produzido a partir de uma grande variedade de óleos vegetais comestíveis e não comestíveis e de gordura animal [14]. Tem sido prática usar maioritariamente óleos vegetais comestíveis na produção deste biocombustível, sendo o óleo de colza o mais usado no Continente Europeu e do de soja no Americano [15].

O biodiesel é considerado um dos maiores “amigos” do ambiente no que diz respeito a combustíveis energéticos, por conter um baixo nível de toxicidade, por ser biodegradável e por ter uma pequena quantidade de enxofre, produzindo assim uma menor quantidade de monóxido de carbono (CO), matéria particulada e hidrocarbonetos (HC) e, comparativamente com o diesel, contém mais oxigénio livre [16]. Por este facto, o biodiesel sofre uma combustão completa e conseqüentemente são reduzidas as emissões gasosas poluentes, comparativamente a outros combustíveis [17]. Assim, o biodiesel é considerado por muitos autores (e.g. [18] e [19]) um combustível menos poluente e com um ciclo de carbono “neutro” [20]. Além disso, o biodiesel promove novos mercados para as plantações domésticas porque assim os agricultores podem vender as colheitas do que plantam para produzir biodiesel em vez de ser apenas para alimentação [21]. Outra das vantagens associadas ao biodiesel relativamente ao diesel convencional é o facto de este ter um número de cetano alto, favorecendo a combustão no motor e um ponto de ignição mais elevado, o que contribui para um armazenamento e transporte mais seguro [15], [22].

O transporte rodoviário é responsável por quase um quarto das emissões para a atmosfera na União Europeia, o que acarreta diversos problemas a nível ambiental e em termos de saúde pública. Um dos principais desafios relacionados com o setor dos transportes imposto pela União Europeia é a redução de emissões provenientes deste setor em relação aos níveis de 2010, de forma a garantir que o aquecimento global não exceda os 2 °C sendo para isso necessário uma redução de emissões em 60 % até 2050 [23]. A utilização de biodiesel constitui-se como uma solução para este desafio, contribuindo para o aumento da qualidade do ar e, conseqüentemente, para uma melhor qualidade de vida.

Quimicamente, o biodiesel é composto por ácidos gordos de ésteres metílicos ou etílicos, dependendo de qual o álcool a ser utilizado. Estes são originados através de uma reação química, chamada de transesterificação, entre um álcool e um óleo/gordura animal na presença de um catalisador adequado [24].

A principal desvantagem do biodiesel é a sua comercialização devido ao elevado custo de matérias-primas, nomeadamente óleos vegetais virgens e, portanto, a procura de matérias-primas mais baratas é cada vez mais frequente. Óleos alimentares usados e gordura animal são duas matérias-primas que apresentam um custo inferior quando



comparado com o dos óleos vegetais virgens. Xu *et al.* (2016) estimaram o custo total da produção de biodiesel a partir de três matérias-primas: OAU, óleo vegetal virgem de palma e óleo vegetal virgem de idesia; os custos totais de produção foram respetivamente de 979 \$/t, 1145 \$/t e 1267 \$/t [11]. Portanto, usar OAU como matéria-prima na produção de biodiesel constitui uma vantagem económica, principalmente para países onde a sua produção é elevada, evitando assim custos com as importações desta matéria-prima [25]. Por exemplo, na China grandes zonas urbanas produzem elevadas quantidades de OAU, mais de 5Mt/ano, as quais podem ser empregues na produção de biodiesel [26]. Nos países mediterrâneos, a estimativa da captação de produção deste resíduo cerca de 3-5 kg OAU.hab<sup>-1</sup>.ano<sup>-1</sup> [27].

No entanto, o biodiesel também possui outras desvantagens que impedem o seu uso como uma substituição total ao diesel, tais como alta viscosidade e densidade, e um baixo poder calorífico [16]. Por esse motivo, alguns investigadores (e.g. [28] e [29]) estudaram o efeito de amostras de misturas de biodiesel com diesel, em diferentes proporções, testando-as em motores a diesel atuais. De acordo com estas investigações, para a mesma eficiência na combustão, os motores alimentados com amostras de misturas de biodiesel com diesel consomem mais combustível do que com amostras exclusivamente de diesel e, a baixas temperaturas de combustão, a emissão de CO e HC é claramente reduzida com de amostras de biodiesel com diesel. No entanto, conclui-se que com amostras B20 (i.e. misturas com 20 % de biodiesel puro), o desempenho dos motores convencionais é igualmente bom quando comparado com amostras que contêm apenas diesel.

No Subcapítulo 2.2 são apresentadas as matérias-primas usadas na produção de biodiesel (óleos vegetais, álcool e catalisador).

No Subcapítulo 2.3 é descrito todo o processo de produção de biodiesel, incluindo o pré-tratamento do óleo, as reações de produção (transesterificação e esterificação), a separação e purificação dos produtos da reação e por fim a caracterização do biodiesel.

## 2.2 *Matérias-Primas*

As reações envolvidas na produção de biodiesel, a transesterificação – conversão de triglicerídeos e a esterificação – conversão de FFA, são apresentadas no Subcapítulo 2.3.2. No presente subcapítulo apresentam-se os reagentes (óleos vegetais e álcool) e o catalisador que atuam nessas duas reações.

### 2.2.1 *Óleo Vegetal*

Os óleos vegetais para a produção de biodiesel podem ser virgens ou usados, havendo uma grande diferença na constituição e caracterização (e.g. cheiro, cor, pH) dos mesmos.

Os óleos vegetais e gorduras animais são constituídos maioritariamente por triglicerídeos, os quais correspondem a cerca de 90-98 % da massa total dos óleos, e por pequenas quantidades de mono e diglicerídeos [30]. Os triglicerídeos são ésteres constituídos por três moléculas de ácidos gordos e uma de glicerol, e contêm quantidades consideráveis de oxigénio nas suas estruturas. As moléculas de ácidos gordos variam no comprimento da cadeia de carbono e no número de ligações duplas [31].

Para além das moléculas de ácidos gordos ligados a moléculas de glicerol, existem ácidos gordos que não se encontram ligados sendo denominados por ácidos gordos livres (*free fatty acids*, FFA). Estes podem representar cerca de 0,3 a 2,0 % da composição dos óleos vegetais ou ainda mais quando se trata de óleos alimentares usados. Estes FFA são os responsáveis pela acidez e gorduras nos óleos [31]. O teor em FFA dos óleos é um parâmetro importante de ser conhecido *a priori*, pois poderá interferir significativamente (e negativamente) no rendimento do processo de produção de biodiesel. É igualmente importante ter conhecimento do valor de outras propriedades dos óleos vegetais que interferem na produção de biodiesel (ver Tabela 2.1) e nas características e desempenho do próprio biodiesel.

Tabela 2.1 Propriedades de várias espécies de óleos vegetais usadas na produção de biodiesel (Fonte: Leung et al (2010) [32]).

Tipo de óleo	Espécies	Densidade [g/cm <sup>3</sup> ]	Ponto de inflamação [°C]	Viscosidade [10 <sup>-6</sup> m <sup>2</sup> /s, 40 °C]	Valor ácido [mg KOH/g]	Poder calorífico [MJ/kg]
Comestível	Soja	0,91	254	32,9	0,2	39,6
	Colza	0,91	246	35,1	2,92	39,7
	Girassol	0,92	274	32,6	0,15	39,6
	Palma	0,92	267	39,6	0,1	39,1
	Amendoim	0,9	271	22,72	3	39,8
	Milho	0,91	277	34,9	0,11	39,5
Não comest.	<i>Jatropha curcas</i>	0,92	225	29,4	28	38,5
	<i>Cerbera odollam</i>	0,92	-	29,57	20	40,86

Os óleos provenientes de diferentes culturas oleagiosas têm estruturas moleculares diferentes e, conseqüentemente, diferentes valores de FFA [32]. O tipo de óleo virgem (e.g. colza, soja, girassol) também influencia o teor de FFA dos respectivos OAU, pois uns são mais resistentes do que outros nos processos de fritura.

Além dos FFA, os OAU, comparativamente com os óleos virgens, apresentam na sua constituição mais impurezas tais como água, enxofre, fósforo e outras compostos indesejados, resultantes de reações ocorridas durante os processos de fritura a que foram sujeitos. Por terem sido sujeitos a elevadas temperaturas, estes óleos são também mais viscosos e possuem um calor específico mais elevado. A qualidade do óleo usado e o seu preço são determinados pelo seu valor ácido (FFA) e índice de saponificação (presença de água) [33].

Segundo Edgal et al. (2019) [34] “A composição dos óleos alimentares usados é muito dependente dos óleos virgens que lhes deram origem, bem como das práticas e condições de fritura”. Este autor concluiu também que a acidez (FFA) de misturas de óleo para produção de biodiesel (neste estudo misturas com diferentes percentagens de óleos alimentares usados e com óleo virgem de palma) aumentam significativamente com o aumento da percentagem de óleo alimentar usado na mistura. A quantidade de água e

viscosidade são propriedades que aumentam ligeiramente com o aumento da percentagem de óleo alimentar usado na mistura segundo este autor.

Os resultados obtidos por Dias *et al.* (2008) [35] mostraram que para diferentes razões mássicas de catalisadores ( $\text{CH}_3\text{ONa}$ ,  $\text{NaOH}$  e  $\text{KOH}$ ) e para uma razão molar  $\text{MeOH}/\text{óleo}$  de 6:1 o uso de óleos virgens (soja e girassol) na produção de biodiesel origina rendimentos mais altos (alcançando os 97%) comparativamente com o uso de óleos alimentares usados (alcançando os 92 %).

### 2.2.2 Álcool

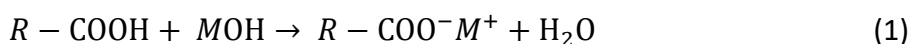
Quando o biodiesel é produzido através da reação de transesterificação, o método mais comum, é necessário o uso de um álcool, de preferência de cadeia curta para ser mais reativo com os (tri)glicerídeos presentes nos óleos [24]. Os álcoois mais usados nesta reação são o metanol ( $\text{MeOH}$ ) e o etanol. O  $\text{MeOH}$  é o mais utilizado industrialmente por ser mais reativo e menos miscível nos óleos, o que facilita o processo de lavagem (posterior) do biodiesel, e como tem apenas um átomo de carbono, origina um biodiesel menos viscoso. Outra vantagem deste álcool é o facto de ser uma matéria-prima, atualmente, mais barata que o etanol, diminuindo assim o custo de produção de biodiesel [31]. A desvantagem é que é um derivado de matérias-primas de origem fóssil, enquanto que o etanol pode ser obtido através de fontes renováveis, como por exemplo, por processos de fermentação de culturas. O metanol também pode ser produzido a partir da madeira através de um processo de gaseificação. No entanto, este processo está ainda em pesquisa devido aos elevados custos de produção [24].

A razão  $\text{MeOH}/\text{óleo}$  tem uma influência significativa no rendimento do processo de produção de biodiesel, e por isso muitos são os estudos (e.g. [36] e [37]) realizados para várias condições de reação com o intuito de otimizar esta razão, e assim obter um rendimento de biodiesel alto. Por exemplo, Phan *et al.* (2008) [38] e Uzun *et al.* (2012) [39] obtiveram elevados rendimentos (>90%) de biodiesel com uma razão  $\text{MeOH}/\text{óleo}$  de 6:1 (mol/mol). Uzun *et al.* (2012) [39] e Shaban (2012) [38] observaram que um aumento de  $\text{MeOH}/\text{óleo}$  para além dos 6:1, diminui o rendimento de biodiesel.

Para além dos reagentes apresentados anteriormente é necessário a presença de um catalisador para aumentar a velocidade da reação. No subcapítulo seguinte são apresentados os possíveis catalisadores no processo de reação de produção de biodiesel.

### 2.2.3 *Catalisador*

Existem três grupos de catálises possíveis para a produção de biodiesel, nomeadamente, a homogénea, a heterogénea e a biocatálise. Industrialmente a catálise homogénea alcalina é a mais usada atualmente, por ter várias vantagens relativamente às outras, tais como um rendimento mais alto com um menor tempo de reação, temperatura e uma razão molar MeOH/óleo mais baixa. Atualmente a catálise homogénea alcalina é considerada a mais económica e a que gera menos problemas relacionados com a corrosão dos equipamentos (e.g., [40] e [41]). No entanto, esta catálise tem algumas limitações, principalmente quando a matéria-prima são os OAU, pois estes possuem um elevado teor de água ( $\geq 0,3$  % m/m) e de FFA ( $\geq 0,5$  % m/m), comparativamente aos óleos virgens [42]. Na etapa de reação de produção de biodiesel, os FFA reagem com o catalisador – reação de saponificação – originando um sabão, segundo a Equação 1.



Onde M é o ião do catalisador, da reação de transesterificação, e o R os grupos alquilos dos FFA.

Assim, esta reação secundária é competitiva da reação de transesterificação, consumindo o catalisador e tornando-o, portanto, deficitário no processo de produção de biodiesel. Além disso, a água presente nos óleos dissocia o catalisador e forma sabões, dificultando o processo de separação de fases dos ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME, i.e., biodiesel) e da glicerina. Estes factos conduzem a uma diminuição do rendimento da reação de transesterificação e afetam a qualidade do biodiesel final.

Na catálise homogénea alcalina, o hidróxido de sódio e de potássio são os mais utilizados, sendo também os catalisadores usados neste trabalho. Industrialmente estes catalisadores são usados no processo na forma dissolvida (em álcool). No caso de se usar o metanol, estes catalisadores estão na forma de metilato de sódio (MeONa) ou de potássio (MeOK),

consoante o caso. As reações de solubilização destes catalisadores em metanol está representada na Equação 2.



Para além dos metilatos, nestas reações forma-se também água, que deve ser removida para não interferir negativamente com o processo de produção de biodiesel. Estes catalisadores no estado líquido têm vantagens para as indústrias, uma vez que já se encontram dissolvidos em metanol, o que facilita o processo de produção.

São vários os estudos que têm sido realizados com estes dois catalisadores e para várias condições operacionais, tais como, a quantidade de catalisador, a razão metanol/óleo, a temperatura e o tempo de reação, com o intuito de avaliar o seu efeito no rendimento e qualidade do biodiesel. Uzun *et al.* (2012) [39] utilizou o NaOH e variou a razão mássica NaOH/OAU (OAU proveniente de vários restaurantes com uma densidade ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ,  $T=15\text{ }^\circ\text{C}$ ) de 963,51; índice de acidez ( $\text{mg KOH}/\text{g}$ ) de 0,587; ácidos gordos predominantes: linoleico > oleico > palmítico) entre 0,4 % e 1,5 % para uma razão molar MeOH/OAU de 6:1, um tempo de reação de 30 minutos, uma temperatura de 70 °C e uma agitação de 600 rpm, tendo concluído que o aumento da concentração de NaOH afetava negativamente o rendimento do biodiesel, tendo registado o valor máximo de 93,8 % para uma razão mássica NaOH/OAU de 0,5 %. Os referidos autores apontaram como justificação para este resultado o excesso de catalisador originar mais reações de saponificação dos triglicérides e conseqüentemente a formação de sabões, diminuindo assim o rendimento da reação de transesterificação [43]. Neste estudo foi feita também ensaios, nas mesmas condições, com KOH, CH<sub>3</sub>OK, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OK, CH<sub>3</sub>ONa e C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>ONa, com o intuito de avaliar, de forma comparada, o seu desempenho; os resultados obtidos encontram-se na Figura 2.1.

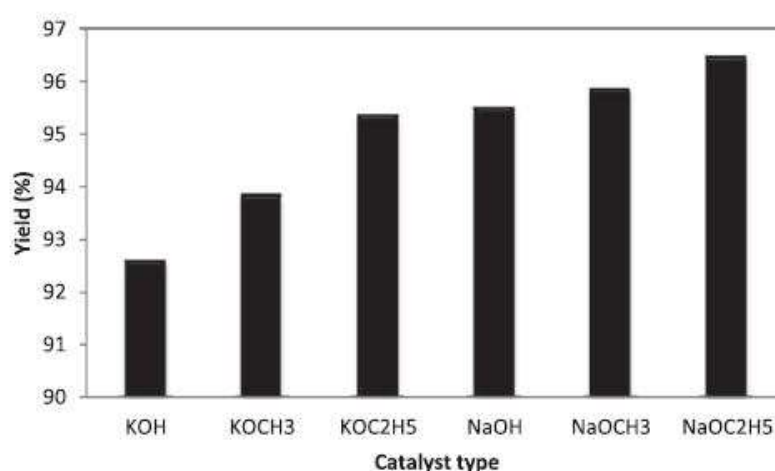


Figura 2.1 Efeito de vários tipos de catalisadores no rendimento de biodiesel nas seguintes condições experimentais: razão mássica catalisador/OAU entre 0,4 % e 1,5 %; razão molar MeOH/OAU de 6:1; tempo de reação de 30 minutos e agitação de 600 rpm (Fonte: Uzun et al. (2012) [39]).

Analisando a Figura 2.1 verifica-se que os catalisadores com ião  $\text{Na}^+$  originam rendimentos mais altos comparativamente aos catalisadores com ião  $\text{K}^+$ . Os autores do estudo atribuem este resultado ao facto do sódio ter um peso molecular inferior ao do potássio, o que consequentemente aumenta a conversão da reação de transesterificação, porque o sódio fica depositado na glicerina e não no FAME [30]. No entanto, Hossan e Boyce (2009) [44] apontam vantagens em usar KOH em vez de NaOH. Estes autores usaram OAU proveniente apenas de óleo virgem de girassol com um valor ácido de 1,6 mg KOH/g óleo, e observaram que para a razão mássica catalisador/óleo de 1 % o rendimento de biodiesel foi de 99,5 % quando utilizado o KOH, e de 98,4 % quando utilizado o NaOH, para uma razão molar MeOH/óleo de 6:1 e a uma temperatura de 40 °C. Além disso, este estudo permitiu também concluir que com o KOH, a formação de emulsões na reação de transesterificação é menor, o que facilita o processo de separação da glicerina do biodiesel. Esta tem sido uma das principais razões pela qual o KOH tem sido estudado sob várias condições de reação, de forma a ser um substituto do NaOH.

## 2.3 Processo de produção

### 2.3.1 Pré-tratamento dos óleos vegetais

Como já foi dito anteriormente, devido aos elevados teores de FFA, água, fósforo e de outras impurezas presentes em alguns óleos vegetais virgens, e principalmente nos OAU, é necessário a realização de um pré-tratamento desses óleos, de modo a reduzir esses teores e assim obter elevados rendimentos na produção biodiesel. Das várias etapas que compreendem o pré-tatamento, a principal é a neutralização, que visa reduzir o nível de FFA [45]. Esta ocorre através de uma reação química, onde os FFA do óleo bruto/cru reagem com uma base, originando sabões de acordo com Equação 1. O óleo resultante é designado de “óleo neutro” (ON) e detém um valor de acidez mais reduzido que o óleo cru.

Depois desta etapa ocorre a secagem do óleo para remoção de água, pois esta pode hidrolisar os triglicerídeos, levando à formação de FFA, cuja presença no meio reacional de produção de biodiesel (por catálise alcalina) é indesejável [46].

Faz igualmente parte do pré-tratamento, dos OAU, a etapa de filtração, cujo objetivo é a remoção de resíduos alimentares neles presentes.

### 2.3.2 Reações de transesterificação e de esterificação

A maioria dos óleos vegetais contêm elevados teores de triglicerídeos, responsáveis pela elevada viscosidade que lhe é característica. Esta é talvez o principal fator limitador da sua utilização direta nos motores a diesel. Assim, para lhe reduzir a viscosidade, os triglicerídeos (os di e mono também) são convertidos em ésteres, através de uma reação denominada de transesterificação [17]. De todos os processos de produção de biodiesel, como a microemulsão e a pirólise, a transesterificação é o mais viável atualmente, possibilitando o uso deste biocombustível nos motores a diesel já existentes, sem qualquer modificação [40].

Nesta etapa de reação são necessários 3 mol de um álcool (e.g., metanol) para reagir com 1 mol de triglicerídeos na presença de um catalisador. Desta reação resultam 3 mol de éstes



alquílicos de ácidos gordos e 1 mol de glicerol, como se pode ver na Figura 2.2, onde  $R_1, R_2$  e  $R_3$  são os grupos alquílicos dos triglicerídeos [31].

Note-se que, por uma questão de simplificação de nomenclatura, doravante designar-se-ão os ésteres alquílicos de ácidos gordos por FAME (fatty acid methyl esters), porque o álcool comumente usado na produção de biodiesel é o metanol.

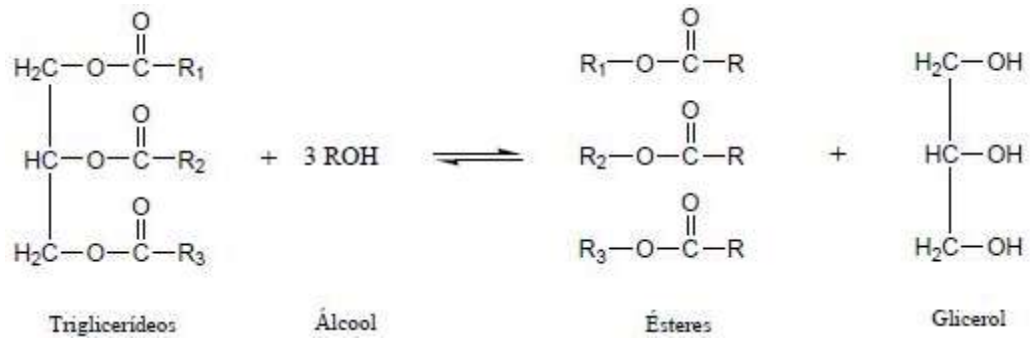


Figura 2.2 Reação de transesterificação dos óleos vegetais (Adaptado de Endalew et al. (2011) [31]).

Como se pode ver pela figura anterior, a reação é reversível e por isso é necessário deslocar o equilíbrio no sentido direto, para favorecer a produção dos ésteres. Para favorecer a reação no sentido direto adiciona-se álcool em excesso, relativamente à proporção estequiométrica (1:3) e/ou retira-se glicerol, que é o subproduto da reação [24]. A reação representada na Figura 2.2 não é elementar; na verdade ela resulta de três reações elementares, representadas na Figura 2.3 [47].

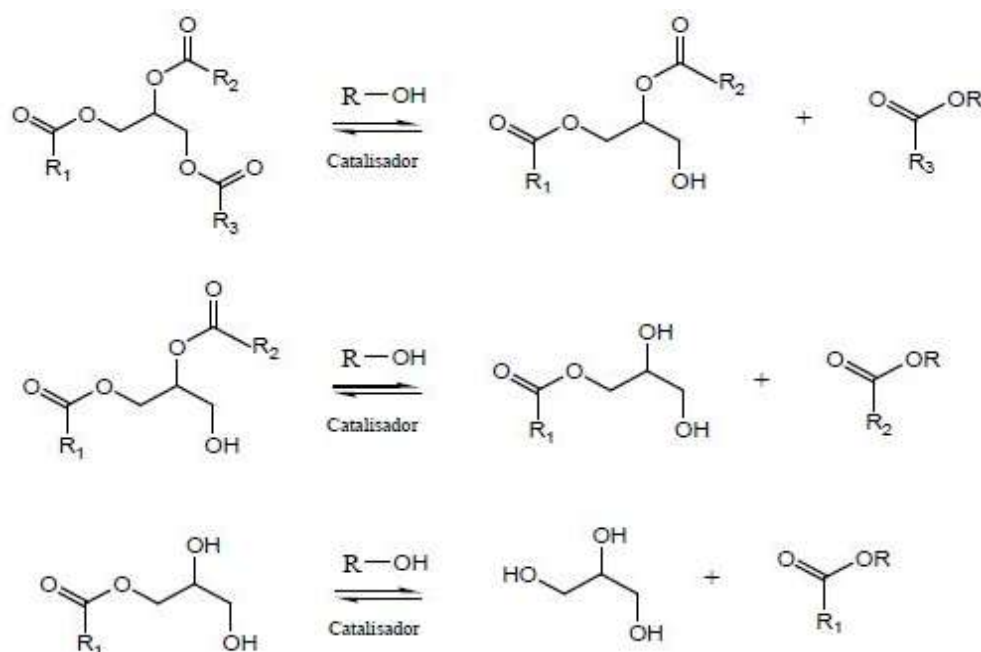


Figura 2.3 Etapas da reação de transesterificação (Adaptado de Tang et al. (2018) [47]).

Na Figura 2.3 verifica-se que 1 mol de triglicerídeos reage com 1 mol de álcool originando 1 mol de diglicerídeos e 1 mol de FAME. Seguidamente, os diglicerídeos são convertidos a monoglicerídeos e formam mais 1 mol de FAME. Por fim, os monoglicerídeos reagem com o álcool dando origem a glicerol e ao terceiro FAME. Estes FAME são o que se chama de biodiesel.

A temperatura, as razões MeOH/ON e catalisador/ON, a natureza do catalisador, o tempo de reação e o grau de mistura da mistura reacional são fatores que interferem significativamente no rendimento da reação, e conseqüentemente na qualidade do biodiesel.

O acompanhamento do rendimento desta reação pode ser monitorizado através: (i) do teor em FAME formados (o mais usual), (ii) quantidade de glicerol (ou glicerina) formado, ou ainda (iii) pelo teor de glicerídeos. As primeiras duas abordagens centram-se nos produtos da reação (global), enquanto que a última foca-se no reagentes iniciais e/ou produtos intermédios.

Anteriormente mencionou-se a reação de neutralização dos FFA para minimizar a sua presença no meio reacional quando se adota a catálise alcalina na produção de biodiesel. Todavia, os FFA podem também ser convertidos a biodiesel na presença de um álcool (e.g.,

metanol) e de um catalisador ácido. Esta reação é denominada de esterificação, e encontra-se representada na Equação 4, onde R corresponde ao grupo alquilo dos ácidos gordos:



São vários os fatores que influenciam o rendimento desta reação, tais como, a temperatura, a razão molar MeOH/óleo, a concentração de catalisador e o tempo de reação [45].

Dependendo da substância, o catalisador ácido pode catalisar também a reação de transesterificação, no entanto nunca é tão eficaz quanto os comuns catalisadores alcalinos mencionados anteriormente.

Constata-se que algumas indústrias de biodiesel, ao invés de neutralizar os FFA, convertem-nos a FAME, via catálise ácida ou biocatálise, e posteriormente, numa segunda etapa, convertem os triglicerídeos a FAME, via catálise alcalina.

### 2.3.3 Separação dos produtos da reação

A separação é um processo realizado através de uma decantação, cujo objetivo é separar a glicerina da mistura de FAME. Como a densidade da glicerina é superior à da mistura de FAME, ela decanta, originando uma separação destes dois produtos da reação [45].

Na etapa de reação facilmente se formam emulsões, especialmente na presença de água, que se observam (surgem) posteriormente na interface entre o FAME e a glicerina, dificultando a decantação desta [48]. Alguns vestígios de sabões, resultantes do processo do pré-tratamento do óleo, e de reações de saponificação no processo de transesterificação, encontram-se na mistura FAME e glicerina, dificultando o processo de decantação. Os sabões, como são menos densos que a glicerina, dificultam a sua decantação, formando uma interface de sabões entre o FAME e a glicerina.

A taxa de separação depende do valor do pH da mistura FAME e glicerina, e também da presença de metanol nessa mistura. Este processo ocorre mais rapidamente se o pH da mistura for neutro, próximo de 7. O metanol, apesar de ser um composto polar, por isso com mais afinidade para a fase da glicerina, também é encontrado na fase de FAME (após a etapa de separação de fases por decantação). Além disso, o metanol promove a

solubilidade das duas fases: FAME e a glicerina; portanto, a sua presença na etapa de decantação é indesejável. Contudo, apesar da presença de metanol na mistura reacional final influenciar negativamente o processo de decantação, ele normalmente só é extraído numa etapa posterior, para prevenir indesejáveis processos de glicerólise do FAME [48].

#### *2.3.4 Purificação dos produtos da reação*

A purificação da fase de FAME é necessária para que o biodiesel cumpra as especificações impostas pela EN14214, de modo a poder ser comercializado. Assim, esta etapa de purificação visa retirar ou reduzir o teor de contaminantes que o biodiesel possa conter, tais como, FFA, água, metanol, catalisador, sabões e glicerol para valores estabelecidos na referida norma [45].

Nesta etapa, a mistura de FAME é neutralizada através da adição de um ácido mineral ou de uma base, dependendo do valor do pH. Nesta neutralização dá-se a conversão de sabões, presentes no FAME, a FFA e desta forma remove-se os resíduos de sabões que a mistura possa conter ( $\text{sabões} + \text{HCl} \rightarrow \text{FFA} + \text{Na}^+\text{Cl}^-$ ) [45]. Se o catalisador usado na transesterificação for o hidróxido de potássio, o ácido fosfórico é o usado para formar fosfato de potássio ( $\text{K}_3\text{PO}_4$ ), o qual pode ser utilizado posteriormente como fertilizante. Se o catalisador for o hidróxido de sódio, os ácidos hidrofílicos ou o sulfúrico são os usados para neutralizar o FAME, convertendo os sabões em FFA e sais inorgânicos [48].

Outra etapa de purificação do FAME é a lavagem onde é utilizada água quente (50-60 °C) acidificada por um ácido mineral para neutralizar o pH e assim obter uma melhor lavagem. Se a corrente de água residual de lavagem gerada contiver metanol, é posteriormente encaminhada para uma etapa de recuperação do álcool. Relativamente à mistura de FAME neutralizada e lavada, é submetida a uma etapa de secagem, com o intuito de remover os resíduos de água. Normalmente nas indústrias, a secagem é feita sob vácuo e com fornecimento de vapor de água. Por fim, segue a etapa de filtração com o objetivo de remover contaminações, como sabões, glicerina livre e catalisador que o FAME possa ainda conter. [49]

Estas etapas constituem o processo de purificação, obtendo no final um produto que pode ser comercializado, ao qual já se pode chamar de biodiesel.

A glicerina crua, proveniente da etapa de separação de fases (decantação), detém um grau de pureza baixo, cerca de 15-50 %, ou seja, contém contaminantes como metanol, água, catalisador e sabões. Uma das maneiras de purificar a glicerina crua é através da neutralização do pH com o intuito de converter os sabões em FFA e sais solúveis, usando para tal ácidos fortes como HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> e H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> [50]. A glicerina purificada poderá depois ser usada, dependendo do grau de pureza, por indústrias no fabrico de produtos cosméticos, farmacêuticos e alimentares; para estes destinos o grau de pureza exigido é naturalmente elevado (80-90 %).

### 2.3.5 Caracterização do biodiesel

A qualidade do biodiesel é definida por comparação com as especificações que constam na EN 14214, como mencionado anteriormente. O biodiesel quando analisado através dos métodos analíticos de referência (também especificados na EN 14214), deve estar em conformidade com os respetivos limites especificados na EN 14214 para poder ser comercializado.

A viscosidade, densidade, índice de cetano, poder calorífico e ponto de inflamação são das características mais significantes da mistura de biodiesel com diesel [16].

A viscosidade e densidade devem ser baixas para que os motores tenham um melhor desempenho. Uma viscosidade alta é responsável por uma reduzida atomização e por um aumento do consumo do combustível [51]. Uma densidade alta aumenta a concentração de energia do combustível [52]. Com o biodiesel incorporado no diesel a viscosidade da mistura aumenta quando comparado apenas com o diesel. Benjumea *et al.* (2008) [53] e Ramírez-Verduzco *et al.* (2011) [54] constataram que, usando até 30 % de biodiesel puro na mistura biodiesel com diesel, a viscosidade pode ser reduzida e pode-se alcançar uma gama similar de valores de viscosidade quando comparado com diesel. Estes mesmos autores concluíram que a gama de valores de densidade é maior na mistura de biodiesel com diesel quando comparado com diesel. Este estudo vai de encontro a outro realizado por Al-Hamamre e Al-Salaymeh (2014) [55], que concluíram que a densidade da mistura de biodiesel com diesel variava entre 838 e 896 kg/m<sup>3</sup> quando são usadas diferentes percentagens de biodiesel puro na mistura para diferentes temperaturas.

Um índice de cetano elevado provoca um atraso no ponto de ignição dos motores. Em geral o biodiesel apresenta um índice de cetano maior do que o diesel, porque é constituído por muitos grupos de cadeias longas de hidrocarbonetos [16]. O estudo feito por Sahoo *et al.* (2007) [56] mostra que até 30 % (m/m) de biodiesel puro na mistura, o índice de cetano na mistura biodiesel com diesel e no diesel são similares.

As características e o desempenho do motor de combustão são influenciados pelo poder calorífico do combustível, o qual promove a libertação de calor durante a combustão e melhora a potência do motor [57]. O poder calorífico da mistura de biodiesel com diesel é geralmente mais elevado do que o de biodiesel puro, mas mais baixo que o do diesel [16]. Al-Hamamre e Al-Salaymeh (2014) [55] observaram que o poder calorífico da mistura de biodiesel com diesel variava de 35,6 para 41,2 MJ/kg.

O ponto de inflamação outro dos parâmetros usados na caracterização dos combustíveis, porque afeta diretamente o transporte, armazenamento e o seu manuseamento. Os combustíveis que têm um ponto de inflamação mais elevado oferecem uma maior segurança durante o seu armazenamento e transporte. O ponto de inflamação do biodiesel é cerca de 50 % superior ao do diesel [58].

## 2.4 Conclusão

Neste capítulo foi descrito todo o processo de produção de biodiesel segundo a literatura existente até à data. Conclui-se que existem vários métodos de produção e purificação de biodiesel, sendo uma área que ainda está em investigação.

É importante reter para o que vai ser apresentado nos capítulos seguintes duas das etapas do processo de produção de biodiesel: a reação de transesterificação e a separação dos produtos de reação. É importante também ter em mente que para a reação de transesterificação a catálise usada é a alcalina sendo o MeONa e o MeOK os catalisadores mais usados industrialmente.

Para o que vai ser apresentado nos capítulos seguintes, também é necessário perceber que uma alteração às condições operacionais de uma dada etapa de um processo industrial implica que sejam redefinidas as condições operacionais relativamente a essa etapa. No

presente trabalho foram redefinidas as condições operacionais à etapa de reação de transesterificação.

No próximo capítulo são apresentados os materiais e métodos utilizados na realização do projeto.





### 3 Metodologia do projeto

#### 3.1 Introdução

Tendo em vista os objetivos definidos no Subcapítulo 1.3 preparou-se um plano experimental (vide Subcapítulo 3.4) com vista a atingi-los. A primeira fase do projeto decorreu em ambiente industrial, cerca de 6 semanas (2 dias por semana), entre novembro e dezembro 2018, nas instalações da Prio Bio, e visou a familiarização com o processo produtivo, condições e as variáveis operacionais, as matérias-primas usadas no processo de produção de biodiesel, os pontos de amostragem, os cuidados na recolha de amostras representativas desses pontos, os parâmetros a analisar em cada um desses pontos e respetivos métodos analíticos, etc.

Este trabalho teve como foco principal a otimização da etapa de reação (e decantação). Assim, na Figura 3.1 encontra-se representada esquematicamente a configuração do processo industrial correspondente à parte objeto de estudo. O esquema geral do processo de produção foi previamente apresentado na Figura 1.7.

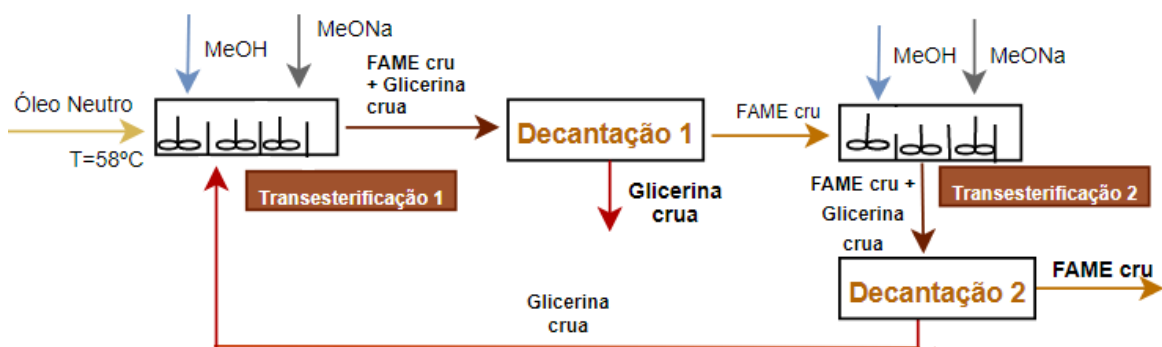


Figura 3.1 Detalhes das etapas de transesterificação e decantação do processo de produção de biodiesel da Prio Bio, S.A..

Esta etapa do processo decorre em modo contínuo e sequencial, em dois reatores e dois decantadores. Os reatores têm um formato cilíndrico, cada um dividido em três secções ligadas em série e agitadas. Os decantadores têm a forma paralelepípedica na parte superior, e piramidal na parte inferior. O primeiro reator é alimentado continuamente com

quatro correntes: óleo neutro (ON), metilato de sódio (MeONa), metanol (MeOH) e glicerina crua oriunda do 2º decantador; este reator é mantido a cerca de 58 °C. A corrente de saída do 1º reator prossegue para um decantador, mantido à temperatura de 48,5 °C, do qual a fase pesada – glicerina crua – sai pela parte inferior e pela parte superior é extraída uma corrente com a mistura reacional, que é conduzida para o segundo reator. Este reator tem mais duas correntes de alimentação: MeONa e MeOH. A corrente de saída do 2º reator segue para o 2º decantador, onde se dá a separação de fases; pela parte inferior é extraída a glicerina crua, que é recirculada para o 1º reator e pela parte superior sai a corrente com a mistura de FAME, para ser submetida às etapas de purificação (lavagem e secagem, Figura 1.7). O tempo de residência em cada um destes órgãos é: 2,5 h no 1º reator, 1,0 h no 1º decantador, 2,4 h no 2º reator e 1,0 h no 2º decantador.

Na Tabela 3.1 encontram-se as razões mássicas de metanol e de metilato de sódio, relativamente à massa de óleo neutro, adicionadas continuamente a cada um dos reatores, durante o período em que o trabalho deste projeto se realizou em ambiente industrial.

*Tabela 3.1 Razões mássicas de metanol e de catalisador (relativamente ao óleo neutro) praticadas no processo industrial da Prio Bio, S.A., em dezembro de 2018.*

Razões mássicas [kg/kg]	1º reator	2º reator
MeOH/ON	9,06 %	11,2 %
MeONa/ON	0,56 %	0,79 %

*Nota: Por razões de condicionalidade, os valores que constam da tabela encontram-se alterados por fatores multiplicativos.*

Após primeira fase do projeto em contexto fabril, o trabalho prosseguiu nos laboratórios do Departamento de Ambiente e Ordenamento da Universidade de Aveiro. Visando a otimização da etapa de reação e decantação, realizaram-se dois estudos (à escala laboratorial):

- i. Influência da configuração do processo no rendimento da reação de transesterificação, usando o catalisador habitual: MeONa;
- ii. Efeito das variáveis operacionais, usando um novo catalisador (MeOK).

A descrição detalhada dos planos experimentais destes dois estudos encontram-se no Subcapítulo 3.4. Os materiais utilizados nos ensaios laboratoriais são descritos sumariamente no Subcapítulo 3.2, e os métodos analíticos adotados no Subcapítulo 3.3.

### 3.2 Materiais

Nos ensaios laboratoriais realizados neste trabalho, utilizaram-se os mesmos reagentes que a Prio Bio, S.A. usava no período em que o trabalho de projeto decorreu nas suas instalações. O óleo neutro foi fornecido pela Prio, bem como os dados relativos à sua composição. Assim, este era constituído por 20 %(m/m) de óleo virgem de colza e 80 %(m/m) de OAU. Esta mistura continha cerca de 92 %(m/m) de triglicerídeos, 4 %(m/m) de diglicerídeos, 0,07 %(m/m) FFA, 0%(m/m) de monoglicerídeos e os restantes 3,93 %(m/m) estão distribuídos pelos outros compostos.

Na Tabela 3.2 encontra-se o perfil dos ácidos gordos que constituem este óleo neutro.

*Tabela 3.2 Composição química dos ácidos gordos presentes no óleo neutro usado neste trabalho.*

Perfil do Ácido Gordo (Cx:y <sup>1</sup> )	Teor [% m/m]
Ácido Caprílico/C8:0	< 0,1
Ácido Capríco/C10:0	< 0,1
Ácido Láurico/C12:0	0,1
Ácido Mirístico/C14:0	0,5
Ácido Palmítico/C16:0	16,4
Ácido Palmitoleico/C16:1	0,8
Ácido Heptadecanóico/C17:0	< 0,1
Ácido Esteárico/C18:0	4,4
Ácido Oleico/C18:1	47,2
Ácido Linoleico/C18:2	24,4
Ácido Linolénico/C18:3	2,9
Ácido Araquídico/C20:0	0,4
Ácido Eicosenóico/C20:1	0,6
Ácido Beénico/C22:0	0,4
Ácido Erúcico/C22:1	< 0,1
Ácido Tetracosanóico/C24:0	0,1
Ácido Tetracosenóico/C24:1	0,1

<sup>1</sup> Onde x é o número de carbonos e y o número de ligações duplas dos ácidos gordos livres.

Observando a Tabela 3.2 verifica-se que os ácidos gordos predominantes são: oleico > linoleico > palmítico.

O metilato de sódio (30% m/m), bem como o metanol, usados no estudo da influência da configuração do processo no rendimento da reação de transesterificação, foram fornecidos pela Prio Bio, S.A. Nos restantes ensaios realizados com vista a otimizar as condições reacionais, o metanol usado era da Sigma-Aldrich, PA; este reagente tinha uma pureza de 99,8 % (m/m), um teor de humidade inferior a 0,05 % (m/m), e uma densidade de 793 kg/m<sup>3</sup> (a 20 °C). O hidróxido de potássio era da Merck KGaA, PA.

### 3.3 Métodos

Neste capítulo apresentam-se os métodos adotados na realização do trabalho, os quais foram realizados com as matérias-primas caracterizadas anteriormente. No Subcapítulo 3.3.1 é descrito como foi preparada a solução de metilato de potássio usada na otimização da reação de transesterificação. Esta solução foi preparada com o metanol fornecido pela Prio Bio, S.A. e com o hidróxido de potássio da Merck KGaA, PA (vide Equação 2). No Subcapítulo 3.3.2 é apresentado o protocolo experimental do procedimento da reação em laboratório e no Subcapítulo 3.3.3 o método analítico que se usou para calcular o rendimento de reação e o total de glicerídeos (MG, DG e TG). No Subcapítulo 3.4 é descrito o plano experimental dos dois estudos realizados neste trabalho: Estudo da influência da configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação) no rendimento da reação e o estudo da otimização da reação de transesterificação com MeOK.

#### 3.3.1 Preparação da solução de metilato de potássio

Como já foi referido anteriormente, nos ensaios laboratoriais em que se usou metilato de sódio a 30 % (m/m), esta solução foi fornecida pela Prio. Porém, para os ensaios com metilato de potássio, houve necessidade de preparar a solução no laboratório. Decidiu-se que esta solução deveria conter uma concentração molar similar à de metilato de sódio para que, se houvesse posteriormente necessidade de comparar alguns resultados relativamente ao desempenho dos dois catalisadores, esta fosse mais fácil de realizar. Por outras palavras, tendo as soluções concentrações molares semelhantes, um certo volume (igual) de cada uma dessas soluções, usado nos ensaios, conteria o mesmo número de moles de catalisador.

Começou-se por determinar a concentração molar da solução de metilato de sódio a 30 % (m/m), e para tal foram necessários alguns dados que constam na Tabela 3.3. Na Figura 3.2 ilustra-se um esquema dos cálculos efetuados.

A solução de metilato de potássio foi preparada com uma razão molar MeOK/MeOH igual à razão molar da solução de metilato de sódio (a 30% m/m) através da Equação 4

Tabela 3.3 Massas molares e massas volúmicas de alguns compostos e soluções usadas neste trabalho.

Composto/solução	Massa molar [g/mol]	Massa volúmica [g/L] @ ≈20 °C
NaOH	40,0	---
CH <sub>3</sub> OH	32,0	790
CH <sub>3</sub> ONa	54,0	---
CH <sub>3</sub> ONa a 30 % (m/m)	---	970
KOH	56,1	---
CH <sub>3</sub> OK	70,1	---
CH <sub>3</sub> OK a 39 % (m/m)	---	997

Note-se que o valor da massa volúmica da solução de metilato de sódio, que consta na Tabela 3.3 foi fornecido pela Prio, e o da solução de metilato de potássio foi determinado experimentalmente neste trabalho.

CH<sub>3</sub>ONa a 30% (m/m)

CH<sub>3</sub>ONa = 30%  
CH<sub>3</sub>OH = 70%

Preparação de **solução de metilato de sódio** [g] = 100

Metilado de sódio (reação) NaOH + CH<sub>3</sub>OH ⇌ CH<sub>3</sub>ONa + H<sub>2</sub>O

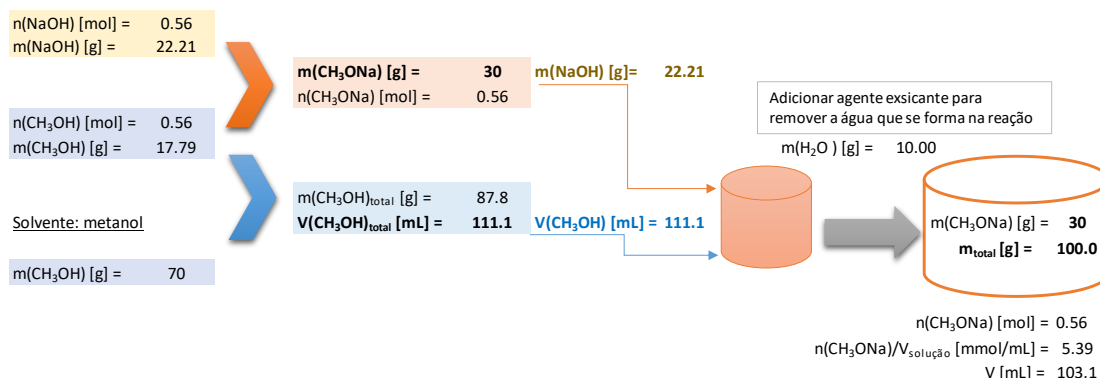


Figura 3.2 Esquema de cálculo usado na determinação da concentração molar da solução de metilato de sódio a 30 % (m/m).

No cálculo para a preparação da solução de metilato de potássio, fez-se uma aproximação grosseira de considerar que o volume da solução era igual ao volume de solvente (i.e., metanol). Assim, pretendendo-se o mesmo número de moles de soluto em ambas as soluções, a massa de metilato de potássio relaciona-se com a de metilato de sódio da seguinte forma:

$$n_{CH_3OK} = n_{CH_3ONa} \Leftrightarrow m_{CH_3OK} = \frac{M_{CH_3OK}}{M_{CH_3ONa}} m_{CH_3Na} \Leftrightarrow m_{CH_3OK} = 1,3 \times m_{CH_3Na} \quad (4)$$

Então, a solução de metilato de potássio deverá ter uma concentração mássica de 39%. Os cálculos efetuados para a preparação desta solução encontram-se na figura seguinte.

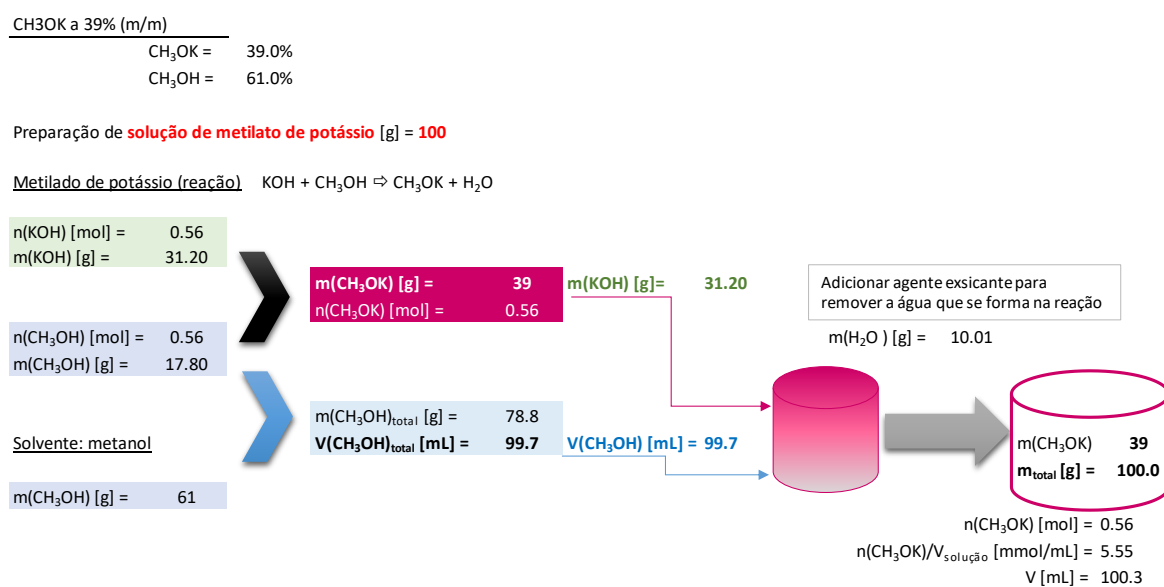


Figura 3.3 Esquema de cálculo usado na determinação da concentração molar da solução de metilato de potássio a 39% (m/m).

Após a adição do hidróxido de potássio sólido ao volume de metanol correspondente, de modo a acelerar a solubilização do soluto, a mistura foi ligeiramente aquecida durante cerca de 30 minutos. Posteriormente foi adicionado a esta solução um agente desidratante (quantidade suficiente para cobrir o fundo do balão) para remover a água formada na reação  $KONa + MeOH \rightarrow MeOK + H_2O$ . A solução resultante é mostrada na Figura 3.4.



Figura 3.4 Solução de MeOK na presença do agente excicante.

A referida solução só foi utilizada após pelos menos 12h de contacto com o agente excicante.

### 3.3.2 Reação de Transesterificação e Decantação

A reprodução à escala laboratorial do processo industrial de produção de biodiesel, em contínuo, não era impossível de concretizar, mas difícil quer em termos logísticos e quer de tempo necessário para construir e operacinalizar a instalação. Salienta-se ainda a possível existência dos efeitos de “*scaling-down*”. Optou-se assim por realizar os ensaios em modo descontínuo, como ilustrado na Figura 3.5.

Em todos os ensaios foi usada uma massa fixa de ON de 250g; esta foi pesada diretamente no reator, que consistia num frasco de vidro com tampa com várias inserções/portos, um dos quais serviu para adição de reagentes e outro para colocar um termómetro. O óleo foi primeiramente aquecido até à temperatura pré-definida para o ensaio, sob agitação magnética. Uma vez atingida essa temperatura, adicionaram-se os volumes de MeONa (ou MeOK, consoante o ensaio) e o de metanol, usando uma micropipeta e pipeta, respetivamente. Neste momento iniciou-se a contagem do tempo (de reação). O reator encontrava-se envolvido com um material isolante de modo a facilitar o controlo de temperatura todavia, em alguns ensaios, verificou-se alguma dificuldade no seu controlo. A temperatura foi sendo registada em vários momentos do decorrer da etapa de reação, de modo a determinar um valor médio e respetivo desvio-padrão.

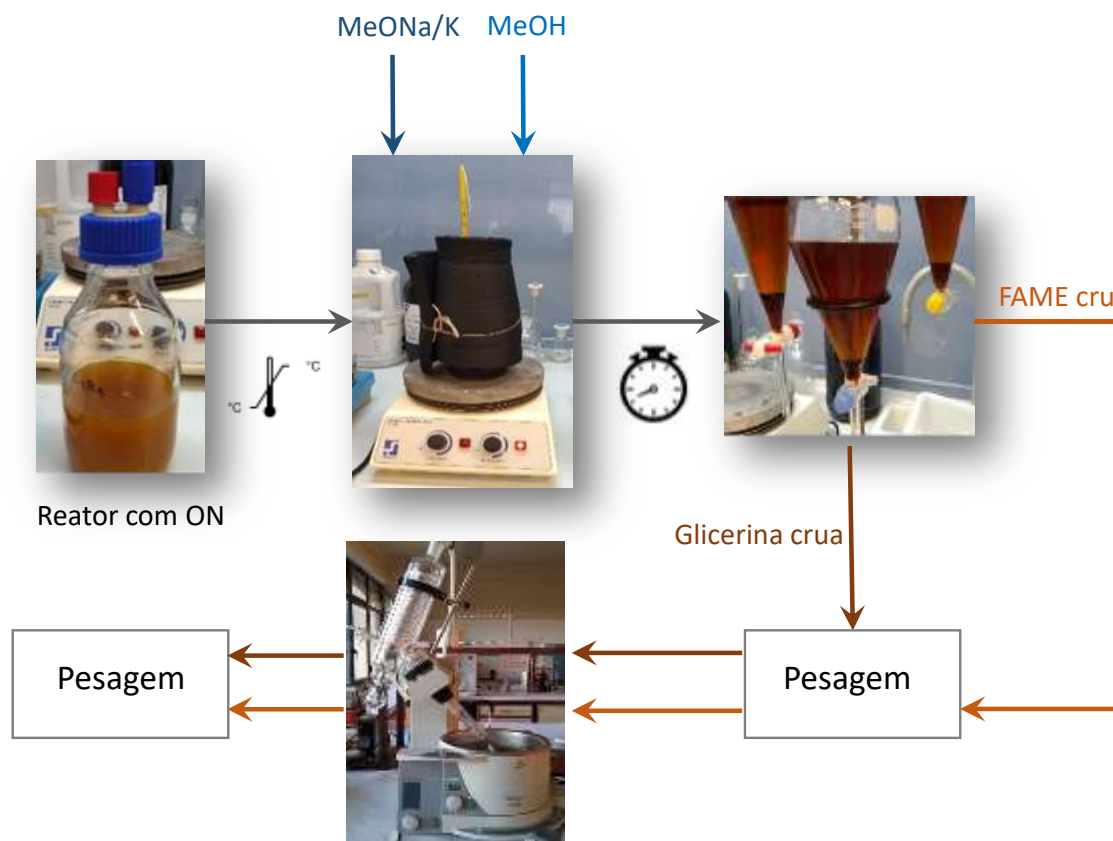


Figura 3.5 Esquema do procedimento experimental (simplificado) adotado nos ensaios de produção de FAME.

Depois da etapa de reação, procedeu-se de imediato para a etapa de decantação. A mistura reacional foi transferida para uma ampola de decantação e aí permaneceu durante 1 h, à temperatura ambiente. No processo industrial esta etapa decorre aproximadamente a 48,5 °C. A glicerina crua é a primeira a ser extraída, seguindo-se a mistura de FAME (cru). Ambas as fases são pesadas e submetidas a um processo de extração do metanol, num evaporador rotativo a 62 °C sob vácuo, a 120 rpm durante 20 minutos. Terminado este procedimento, a glicerina e a mistura de FAME são deixadas arrefecer até à temperatura ambiente, para posterior pesagem. Registou-se volume de metanol extraído. O motivo de se terem efetuadas as várias pesagens e medições de volume foi a realização de um balanço mássico a cada ensaio, de modo a garantir a conservação da massa e assim validar cada ensaio. A determinação da massa de glicerina após a extração do metanol teve ainda um outro propósito, o de averiguar se ela seria uma variável fidedigna para monitorizar o rendimento da reação. No subcapítulo seguinte explora-se este assunto com mais algum detalhe.



Em todos os ensaios a mistura de FAME foi acondicionada num recipiente de vidro e armazenada à temperatura ambiente na ausência de luz. Recolheram-se amostras de algumas destas misturas para caracterização do teor em glicerídeos (tri, di, mono e glicerol livre), realizado por uma entidade externa, o Laboratório Nacional da Energia e Geologia (LNEG). Este laboratório utilizou o método de ensaio EN14105 nessa caracterização.

### 3.3.3 Rendimento da reação de transesterificação

Em muitos estudos publicados que se debruçaram sobre as reações de produção de biodiesel, o rendimento do processo é determinado através do rendimento em ésteres alquílicos de ácidos gordos (e.g., a razão entre massa de FAME e a massa de óleo vegetal). No presente estudo pretendeu-se averiguar o quão fidedigna seria a massa de glicerina formada (depois de lhe extrair o metanol) como variável quantitativa do rendimento da reação. Assim, em vários ensaios esta foi a única variável quantificada. Porém, noutras séries de ensaios foram também quantificados os teores em glicerídeos, como mencionado anteriormente.

A partir da informação que constava no boletim de análises, determinou-se o teor de glicerídeos total, de acordo com a equação seguinte:

$$\text{Glicerídeos} \left[ \% \frac{m}{m} \right] = 0,2591 \times MG \left[ \% \frac{m}{m} \right] + 0,1488 \times DG \left[ \% \frac{m}{m} \right] + 0,1044 \times TG \left[ \% \frac{m}{m} \right] \quad (5)$$

Onde MG, DG e TG correspondem aos teores (m/m) de mono, di e triglicerídeos, que constam no boletim de análises. Nesta equação excluiu-se o glicerol livre, uma vez que se trata de um produto da reação global.

Este teor de glicerídeos foi considerado a variável dependente nos estudos de otimização realizados (ver Subcapítulo 3.4.2), i.e., uma medição do grau de conversão dos reagentes (ON e MeOH) em produtos (FAME).

Conhecendo os teores de MG, DG e TG é possível calcular o rendimento da reação através da seguinte equação:

$$\eta_{\text{FAME}} = \frac{3 \frac{m_{TG0} - m_{TG}}{M_{TG}} + 2 \frac{m_{DG0} - m_{DG}}{M_{DG}} + \frac{m_{MG0} - m_{MG}}{M_{MG}}}{3 \frac{m_{TG0}}{M_{TG}} + 2 \frac{m_{DG0}}{M_{DG}} + \frac{m_{MG0}}{M_{MG}}} \quad (6)$$

Onde  $m_{TGO}$ ,  $m_{DGO}$  e  $m_{MGO}$  são, respetivamente, as massas de TG, DG e MG presentes no óleo neutro (i.e., antes da reação);  $m_{TG}$ ,  $m_{DG}$  e  $m_{MG}$  são as massas de TG, DG e MG, respetivamente, presentes na mistura final de FAME; e  $M_{TG}$ ,  $M_{DG}$  e  $M_{MG}$  são as massas molares médias dos TG, DG e MG, respetivamente. Neste trabalho estas massas molares foram fornecidas pela Prio Bio, S.A. e encontram-se na tabela seguinte.

*Tabela 3.4 Massas molares médias dos glicerídeos usadas neste trabalho.*

Glicerídeo	Massa molar média [g/mol]
Triglicerídeo (TG)	856
Diglicerídeo (DG)	602
Monoglicerídeo (MG)	347

Para atingir os objetivos definidos para este trabalho elaborou-se um plano experimental que se apresenta seguidamente.

### 3.4 Plano experimental

Utilizando a descrição dos métodos apresentados anteriormente elaborou-se o plano experimental para posterior execução experimental em laboratório.

Neste subcapítulo são apresentados os planos experimentais adotados para os estudos realizados no presente trabalho: o estudo da influência da configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação) no rendimento da reação e no estudo da otimização da reação de transesterificação com MeOK.

#### 3.4.1 Estudo da influência da configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação) no rendimento da reação

Pelas razões mencionadas no Subcapítulo 3.3.2, a “reprodução” da primeira parte do processo de produção de biodiesel da Prio Bio, S.A. à escala laboratorial foi realizada em modo descontínuo, seguindo o procedimento experimental esquematizado na Figura 3.6.

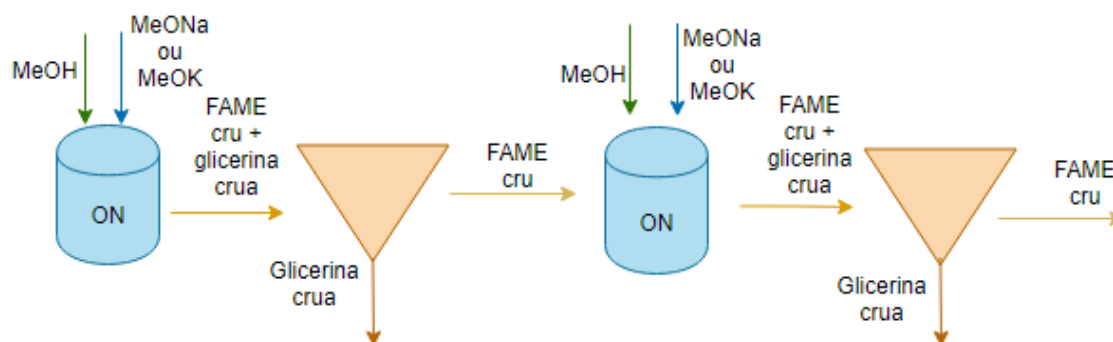


Figura 3.6 Procedimento experimental implementado à escala laboratorial para reproduzir a etapa de reação e de decantação praticadas na Prio Bio, S.A. (cenário convencional).

No procedimento anterior, que se passa a designar por “cenário convencional”, foram mantidas as razões MeOH/ON e MeONa/ON adicionadas a cada um dos reatores, previamente apresentadas na Tabela 3.1, bem como os tempos de residência em cada um dos órgãos, indicados no Subcapítulo 3.3.2. Na Tabela 3.5 encontram-se os volumes de metanol e de metilato de sódio adicionados a cada reator, para uma massa de ON de 250 g.

A temperatura do 1º reator foi de 58 °C, a do 2º reator de 47 °C e a separação de fases decorreu entre a temperatura de reação antecedente e a ambiente.

Salienta-se que não se adicionou glicerina crua ao primeiro reator para “simular” a corrente de recirculação existente na Figura 3.1. Aliás, isto foi comum a todos ensaios realizados neste trabalho.

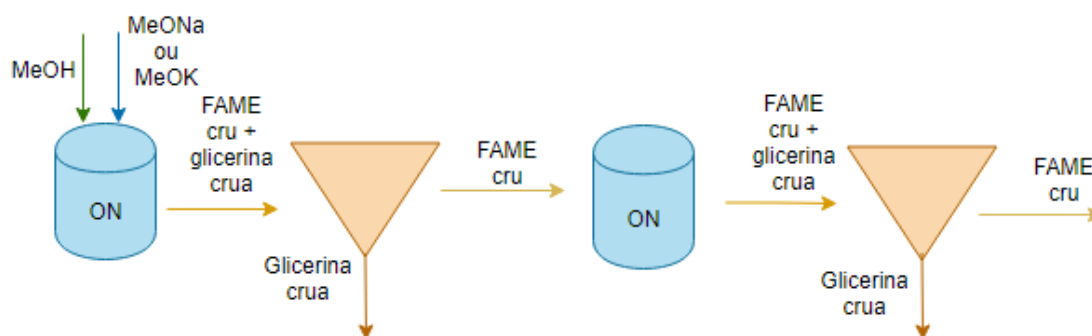
Com esta primeira experiência pretendeu-se validar o procedimento experimental adotado neste trabalho, comparando o rendimento da reação obtido com o da Prio Bio, S.A.

Tabela 3.5 Volumes a adicionar nas etapas de reação nos diferentes cenários de configuração do processo.

Consumíveis [mL]	Cenário convencional		Cenário 1		Cenário 2
	1º reator	2º reator	1º reator	2º reator	reator
MeOH	22,6	27,9	50,5	---	50,5
MeONa a 30 %(m/m)	1,41	1,98	3,39	---	3,39

Em suma, no cenário convencional quer o metanol quer o catalisador são adicionados à mistura reacional em dois estágios, com uma etapa de decantação intermédia. Em alternativa a esta configuração processual estudaram-se dois cenários:

- i. Cenário 1 – Mantém-se a configuração do cenário convencional entre termos da sequência de operações e de tempos de residência, à exceção da adição do metanol e do catalisador: estes passam a ser adicionados de uma só vez. A Figura 3.7 ilustra o esquema desta configuração.



*Figura 3.7 Configuração alternativa da 1ª etapa do processo de produção de biodiesel (cenário 1).*

A temperatura dos reatores e das etapas de decantação foram as mesmas do cenário convencional.

- ii. Cenário 2 – Existe apenas uma etapa de reação, na qual são adicionados os reagentes e catalisador, e uma etapa de decantação. Os tempos de residência são iguais aos praticados nos demais cenários. A figura seguinte ilustra este cenário.

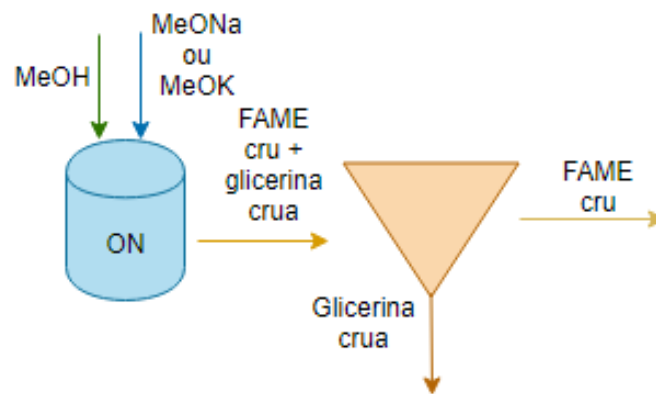


Figura 3.8 Configuração alternativa da 1ª etapa do processo de produção de biodiesel (cenário 2).

A temperatura da etapa de reação foi de 58 °C, e a decantação decorreu entre 58 °C e a temperatura ambiente, uma vez que a mistura reacional foi transferida para a ampola de decantação e aí permaneceu sem qualquer termostatização.

A massa de glicerina bruta, após extração de metanol, foi medida em cada uma das extrações existentes nos vários cenários. A massa total de glicerina foi usada como indicador do rendimento da reação.

Na Tabela 3.6 encontra-se sistematizados os tempos de residência praticados nas etapas de reação e de decantação em cada um dos três cenários estudados.

Tabela 3.6 Tempos de residência (em horas) praticados em cada um dos órgãos existentes nos cenários estudados, relativos à configuração do processo de produção de biodiesel.

Cenário	1º reator	1º decantador	2º reator	2º decantador
Convencional	2,5	1,0	2,5	1,0
1	2,5	1,0	2,5	1,0
2	5,0	1,0	---	---

Na Tabela 3.6 pode constatar-se que o tempo total de reação foi igual a 5 horas nos três cenários, e que qualquer decantação teve uma duração de 1 hora.

Com o objetivo de avaliar o efeito da redução do tempo de reação, relativamente às 5h praticadas nos ensaios anteriores, no rendimento da reação, efetuaram-se novas experiências, para cada um dos três cenários, com tempos de reação de: 0,5 h, 1 h e 3 h.

As etapas de decantação decorreram sempre durante 1h. Todas as experiências descritas até ao momento foram realizadas com o catalisador metilato de sódio (30%*m/m*), fornecido pela Prio Bio, S.A.

Para finalizar a temática deste estudo, para cada um dos três cenários, realizaram-se experiências com metilato de potássio (39 %*m/m*) com tempos de reação de: 1 h, 2 h, 3 h, 4 h e 5 h. Os volumes a adicionar de MeOK nas etapas de reação em cada um dos cenários foram iguais aos volumes adicionados de MeONa. Mais uma vez, as etapas de decantação decorreram durante 1h.

Para cada catalisador realizou-se uma análise de variância (ANOVA) fator duplo sem repetição para avaliar se os cenários e tempos de reação eram estatisticamente significativos na glicerina bruta/ON %(*m/m*) com um nível de confiança de 95 %.

#### *3.4.2 Otimização da reação de transesterificação com metilato de potássio*

Um dos principais objetivos do presente trabalho foi a otimização da etapa de reação do processo de produção de biodiesel, com um novo (no processo da Prio Bio, S.A.) catalisador: o metilato de potássio.

A configuração do processo implementada nos ensaios laboratoriais foi a correspondente ao cenário 2, descrito anteriormente. O motivo desta opção residiu no facto de se ter constatado (vide Supacítulo 4.2) não haver diferenças significativas entre os cenários, no que diz respeito à massa total de glicerina formada. Deste modo, inferiu-se que o rendimento da reação seria semelhante nos três cenários, pelo que se optou por aquele que, do ponto de vista de procedimento (e logístico), era mais simples.

Do estudo visando avaliar o efeito do tempo de reação no respetivo rendimento, observou-se (vide Subcapítulo 4.2) que o tempo de reação numa gama de 1 a 5 h não influenciava significativamente a massa de glicerina formada. Perante este resultado decidiu-se realizar os ensaios, no âmbito dos estudos de otimização, com um tempo de reação de 2,5 h. Este valor corresponde exatamente ao tempo de residência no 1º reator do processo industrial.

Para planeamento experimental do estudo da otimização das condições de reação de transesterificação adotou-se o método do Delineamento Composto Central Rotacional

(DCCR) [59]. Através deste método, basta estipular dois valores para as variáveis independentes em estudo para que os restantes fiquem automaticamente definidos.

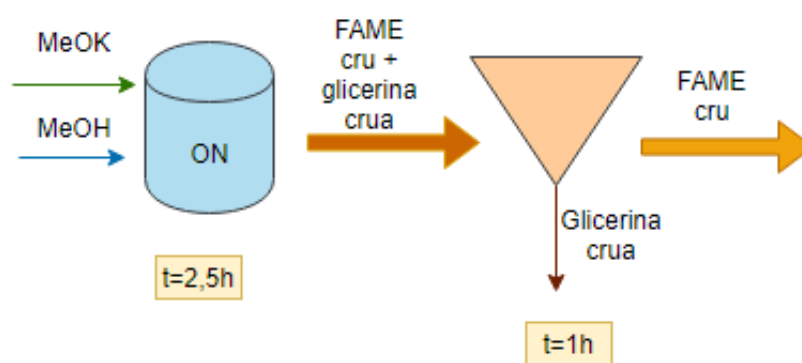
Este estudo de otimização compreendeu duas abordagens, nomeadamente:

- i. Duas variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON e razão molar MeOH/ON. Os detalhes deste estudo encontram-se descritos no Subcapítulo 3.4.2.1.
- ii. Três variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON, razão molar MeOH/ON e temperatura da reação. No Subcapítulo 3.4.2.2 detalha-se a informação relativa ao planeamento deste estudo.

A definição das gamas das variáveis independentes teve por base os valores praticados no processo da Prio Bio, S.A., e, de certa forma, também reproduzidos à escala laboratorial no âmbito do presente trabalho de projeto.

Como variáveis dependentes considerou-se, em ambas as abordagens, a massa de glicerina bruta (sem metanol), o teor de glicéridos presentes no FAME e o rendimento da reação, determinados de acordo com o exposto no Subcapítulo 3.3.3.

Como referido anteriormente, todos ensaios (250 g de ON) realizados no estudo de otimização tiveram como tempo de reação 2,5 h e 1 h de decantação. Na Figura 3.9 pode visualizar-se o esquema sequencial do procedimento experimental seguido.



*Figura 3.9 Esquema do procedimento experimental adotado nos ensaios de otimização.*

Ao óleo neutro, previamente pesado e aquecido à temperatura pré-definida para o ensaio, adicionou-se o MeOK, seguindo-se a adição de metanol. Ao volume de MeOH adicionado

em todos os ensaios foi descontado o volume de MeOK (cujo solvente é o MeOH), ou seja, o volume de MeOH adicionado em cada ensaio foi o  $V_{\text{MeOH}} - V_{\text{MeOK}}$ .

Em todos os ensaios foi pesada a massa de glicerina e da mistura de FAME após extração do metanol. Cerca 10 mL da mistura de FAME foram enviados para o LNEG, para determinação do teor de glicérides, tal como referido no Subcapítulo 3.3.2.

#### 3.4.2.1 *Duas variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON e razão molar MeOH/ON*

No primeiro desenho experimental, as variáveis independentes estudadas foram a razão mássica MeOK/ON e a razão molar MeOH/ON; o tempo de reação foi de 2,5h e a temperatura de reação de 58 °C. Para duas variáveis independentes, o método DCCR prevê a realização de 11 ensaios ( $2^2 + 2 \times 2 + 3$ ), i.e.,  $2^2$  pontos fatoriais,  $2 \times 2$  pontos axiais e 3 repetições do ponto central. O resumo do desenho experimental encontra-se na Tabela 3.7, assim como as variáveis codificadas e não codificadas.

*Tabela 3.7 Condições experimentais usadas no estudo de otimização da reação de transesterificação com duas variáveis independentes.*

Variáveis	Código	Nível				
		-1,41	-1	0	1	1,41
MeOK/ON [g/g]	$x_1$	0,04%	0,20%	0,57%	0,95%	1,10%
MeOH/ON [mol/mol]	$x_2$	3,0	3,6	5,0	6,4	7,0
Temperatura de reação [°C]		58				
Tempo de reação [h]		2,5				

Resumindo, a razão molar MeOH/ON estudada variou numa gama de 3:1 para 7:1 e a razão mássica MeOK/ON de 0,04% para 1,10 %.

#### 3.4.2.2 *Três variáveis independentes: razão mássica MeOK/ON, razão molar MeOH/ON e temperatura*

No segundo desenho experimental, decidiu-se também estudar o efeito da temperatura no rendimento da reação. Deste modo, as variáveis independentes estudadas foram a



razão mássica MeOK/ON, a razão molar MeOH/ON e a temperatura de reação; o tempo de reação foi de 2,5 h. A razão molar MeOH/ON variou numa gama de 3:1 para 12:1 e a temperatura variou numa gama entre 40 °C e 60 °C. A gama de valores de razão mássica MeOK/ON permaneceu igual ao desenho experimental apresentado no subcapítulo anterior. O ponto central corresponde a uma razão mássica MeOK/ON de 0,57 % e uma razão molar MeOH/ON de 7,5. O resumo do desenho experimental encontra-se na Tabela 3.8, tendo sido realizados 17 ensaios que consistiram em 8 pontos fatoriais ( $2^3$ ), 6 pontos axiais ( $2 \times 3$ ) e três repetições do ponto central.

*Tabela 3.8 Condições experimentais usadas no estudo de otimização da reação de transesterificação com três variáveis independentes.*

Variáveis	Código	Nível				
		-1,67	-1	0	1	1,67
MeOK/ON [g/g]	$x_1$	0,04%	0,25%	0,57%	0,89%	1,10%
MeOH/ON [mol/mol]	$x_2$	3,0	4,8	7,5	10,2	12,0
Temperatura [°C]	$x_3$	40,0	44,0	50,0	56,0	60,0
Tempo de reação [h]		2,5				

Os resultados obtidos nos ensaios de otimização foram tratados do ponto de vista estatístico e usando o modelo de superfície resposta. Uma breve descrição deste tratamento é feita de seguida.

#### 3.4.2.3 Tratamento estatístico de dados e metodologia de superfície de resposta

O tratamento estatístico dos resultados obtidos no estudo da otimização da reação de transesterificação foi realizado no *software* Statistica®. Utilizou-se a metodologia de superfície de resposta (MSR) no tratamento dos dados.

Nesta, começa por estimar-se os coeficientes do modelo, neste caso através do ajuste do modelo polinomial quadrático, traduzido pela seguinte equação:

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_3 + ex_1^2 + fx_2^2 + gx_3^2 + hx_1x_2 + ix_1x_3 + jx_2x_3 \quad (7)$$

Onde  $y$  corresponde à variável dependente (%m/m de glicerina/ON, ou %m/m de glicerídeos presentes na mistura de FAME ou ainda  $\eta_{\text{FAME}}$ ) ou “resposta” e  $x_1$ ,  $x_2$  e  $x_3$  são as variáveis independentes (ou “fatores”) estudadas. A  $x_1$  à razão mássica MeOK/ON, a  $x_2$  à razão molar MeOH/ON e a  $x_3$  à temperatura. O coeficiente  $a$  corresponde ao termo independente, os coeficientes de regressão  $b$ ,  $c$ , e  $d$  correspondem aos termos lineares, os  $e$ ,  $f$  e  $g$  correspondem aos termos quadráticos e os  $h$ ,  $i$  e  $j$  correspondem aos termos das interações das variáveis.

O passo seguinte consistiu na inferência sobre o modelo de regressão, que acentou: numa ANOVA da regressão (para um nível de confiança de 95%) e num diagrama de pareto para analisar quais as variáveis independentes estatisticamente significativas nas variáveis resposta e numa análise aos coeficientes de determinação do modelo ajustado,  $R^2$  e  $R^2$  ajustado ( $R_a^2$ ) para avaliar a adequação do ajuste do modelo aos dados experimentais. Nesta etapa adotou-se a soma dos quadrados dos resíduos, ao invés do erro puro.

No que concerne aos coeficientes de determinação, o uso do  $R^2$  como indicador da qualidade de ajustamento deve ser usado com prudência, e alguns autores (e.g. Healy (1984) [60]) consideram que o valor  $R^2$  não deve ser usado para comparar modelos que diferem, relativamente ao número de variáveis independentes. Geralmente, a incorporação de mais uma variável independente tende a aumentar o  $R^2$ , mesmo que esta não tenha um efeito significativo na variável dependente.

A validação dos pressupostos do modelo de regressão (i.e., a avaliação da adequação do modelo) foi realizada através de uma análise dos resíduos (normalidade e diagramas de resíduos). Esta análise foi feita com base nos resíduos normalizados/*studentizados*.

### 3.5 Conclusão

As metodologias de superfície de resposta são muito úteis na otimização de um processo, pois permitem analisar o efeito de várias variáveis independentes numa variável resposta, ou seja, podem ser explorados para determinar condições operacionais ótimas para essas mesmas variáveis para uma dada variável resposta. Permitem ainda avaliar a sensibilidade da variável resposta a mudanças de níveis das variáveis independentes em estudo.

No presente capítulo apresentaram-se os materiais, os métodos e o planeamento experimental dos estudos realizados. No capítulo seguinte são apresentados os resultados e discussão desses estudos.



## 4 Resultados e discussão

### 4.1 Introdução

No Subcapítulo 4.2 apresentam-se os resultados relativamente à configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação). Neste Subcapítulo os resultados da %(m/m) glicerina bruta/ON de cada cenário para diferentes tempos de reação foram analisados através de uma ANOVA (para um nível de confiança de 95 %, i.e. *p-value* de 0,05). Esta análise foi realizada para os resultados obtidos com os dois catalisadores: MeONa e MeOK.

O Subcapítulo 4.3 e o Subcapítulo 4.4 descrevem os resultados obtidos na otimização da reação de transesterificação com duas variáveis independentes (razão mássica MeOK/ON e razão molar MeOH/ON) e com três variáveis independentes (razão mássica MeOK/ON, razão molar MeOH/ON e temperatura). Nestes dois capítulos começa por apresentar-se os resultados da glicerina bruta/ON, dos glicerídeos (vide Equação 5) e do rendimento em FAME (vide Equação 6) dos ensaios realizados. Seguidamente apresentou-se a qualidade do ajuste do modelo a estes dados ( $R^2$  e  $R_a^2$ ), os diagramas de pareto que permitem identificar as variáveis estatisticamente significativas e por fim as superfícies respostas para cada variável resposta.

### 4.2 Configuração da 1ª etapa do processo (reação e decantação)

Nas Figura 4.1 encontram-se os resultados da %(m/m) glicerina bruta/ON obtidos em cada cenário para diferentes tempos de reação e para os três cenários estudados. Na Figura 4.1a parece não existir diferenças significativas nas frações mássicas de glicerina em cada cenário para os diferentes tempos de reação, no entanto para todos os tempos de reação o cenário 2 é o que apresenta uma maior quantidade de glicerina formada. Uma análise de variância a estes resultados permitirá identificar se estas duas variáveis (tempo de reação e tipo cenário) influenciam significativamente a formação de glicerina. A tabela ANOVA – fator duplo sem repetição (para um nível de confiança de 95%, i.e. *p-value* de 0.05) - realizada aos dados da Figura 4.1a encontra-se na Tabela 4.1.

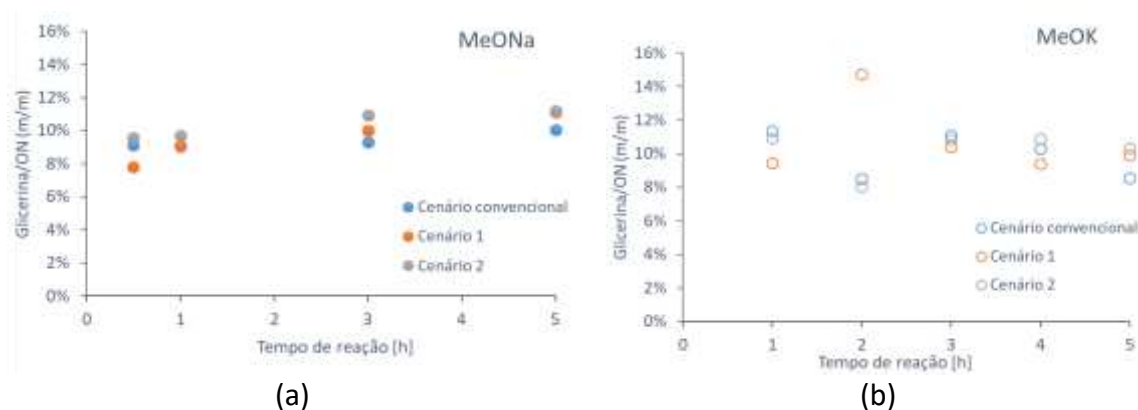


Figura 4.1 Influência da configuração das etapas de reação e decantação na formação de glicerina, para vários tempos de reação, usando como catalisador: (a) MeONa, (b) MeOK.

Tabela 4.1 ANOVA para os ensaios realizados com MeONa.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Nº de graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p-value	F crítico
Tempo de reação	6,79E-4	3	2,26E-4	6,885	0,023	4,757
Cenário	2,25E-4	2	1,12E-4	3,417	0,102	5,143
Erro	1,97E-4	6	3,29E-05			
Total	1,10E-03	11				

Da Tabela 4.1 verifica-se que o tempo de reação (entre 0,5 e 5 horas) tem um efeito significativo, do ponto de vista estatístico ( $p\text{-value} < 0,05$ ) na razão mássica de glicerina/ON. Em contrapartida, a configuração da etapa de reação e decantação, i.e., o tipo de cenário, não influencia significativamente ( $p\text{-value} > 0,05$ ) a razão mássica de glicerina.

A Figura 4.1b ilustra os resultados correspondentes aos ensaios com o metilato de potássio. Nesta figura não se observam diferenças relevantes a salientar, à exceção do tempo de reação de 2 h, no qual se verifica alguma inconsistência entre os cenários, quando comparado com os demais tempos de reação, não havendo uma razão plausível que o justifique. Na Tabela 4.2 encontra-se a tabela ANOVA (para um nível de confiança de 95 %) relativa aos resultados da referida figura.

Tabela 4.2 ANOVA para os ensaios realizados com MeOK.

Fonte de variação	Soma dos quadrados	Nº de graus de liberdade	Média dos quadrados	F	p-value	F crítico
Tempo de reação	2,46E-04	4	6,16E-05	0,157	0,954	3,838
Cenário	1,75E-04	2	8,75E-05	0,224	0,804	4,459
Erro	3,13E-03	8	3,91E-04			
Total	3,55E-03	14				

Analisando os *p-value* da Tabela 4.2 relativos ao tempo de reação e ao tipo de cenário, conclui-se que qualquer um deles não influencia significativamente a razão mássica de glicerina. Por outras palavras, para a gama de tempos de reação estudada (entre 1 e 5 h), o fator tempo não é significativo (*p-value* >0,05), e o tipo de configuração do processo de reação e decantação apresenta um *p-value* de 0,804, portanto superior a 0,05, logo não é um fator relevante do ponto de vista estatístico.

Em suma, conclui-se que nos ensaios com o MeONa apenas o tempo de reação é a variável estatisticamente significativa, numa gama de 0,5 a 5 h. O tipo de cenário não influencia a massa de glicerina formada. Nos ensaios realizados para MeOK conclui-se que, quer os tempos de reação (numa gama de 1 a 5 h), quer o tipo de cenário testado não influenciam a massa de glicerina.

Ressalva-se aqui um aspeto que se considera relevante, neste subcapítulo sempre que se menciona a “massa de glicerina” ou “massa de glicerina formada”, na verdade está-se a reportar a massa de glicerina decantada, durante a etapa de decantação. Assim, poderá haver glicerina, na mistura de FAME, que foi gerada na reação de transesterificação e que, por não ter decantado, não foi contabilizada nos vários ensaios. Considera-se, contudo, que esta massa de glicerina será residual quando comparada com a que decantou. Nos subcapítulos seguintes voltar-se-á a abordar este assunto devido ao registo de outros fenómenos no decorrer da etapa de decantação.

Atendendo a que qualquer uma das configurações do processo de reação e decantação testados neste trabalho origina a mesma massa de glicerina, doravante nos ensaios a realizar implementar-se-á o cenário 2, por ser mais simples de executar. Assim, nos ensaios seguintes a adição de MeOH e do catalisador – MeOK – realizou-se num só estágio, e

separação da glicerina decorreu apenas no final do processo. Relativamente ao tempo da reação, e uma vez que com o MeOK se verificou que esta variável não tinha uma influência significativa (dentro do intervalo 1 a 5 h) na massa de glicerina formada, nos futuros ensaios optou-se por um tempo de reação de 2,5 h. Este é o tempo de residência do 1º reator existente na Prio Bio, S.A. (vide Figura 3.1).

### 4.3 Otimização da reação de transesterificação: efeito das razões MeOK/ON e MeOH/ON

Neste subcapítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos no estudo que visou a otimização da reação de transesterificação, tendo como variáveis independentes a razão mássica de catalisador (MeOK/ON) e a razão molar de álcool (MeOH/ON), de acordo com o plano experimental apresentado na Tabela 3.7.

Na Tabela 4.3 encontram-se os resultados, para cada um dos 11 ensaios realizados, das três variáveis dependentes consideradas neste trabalho: glicerina bruta/ON, teor de glicerídeos na mistura de FAME e do rendimento em FAME,  $\eta_{\text{FAME}}$ .

Tabela 4.3 Valores de glicerina bruta/ON, glicerídeos e rendimento em FAME obtidos em cada um dos ensaios realizados no estudo de otimização da reação de transesterificação com duas variáveis independentes.

Ensaio	Variáveis independentes		Variáveis dependentes (resposta)		
	MeOK/ON [g/g]	MeOH/ON [mol/mol]	Glicerina bruta/ON [% m/m]	Glicerídeos [% m/m]	$\eta_{\text{FAME}}$ [%]
A1	-1	-1	0,0	9,1	17,0
A2	1	-1	0,0	7,4	34,8
A3	-1	1	8,7	2,1	82,2
A4	1	1	5,4	3,4	72,3
A5	-1,414	0	0,0	4,2	60,5
A6	1,414	0	0,5	2,9	75,4
A7	0	-1,414	0,0	10,1	12,3
A8	0	1,414	10,0	2,2	81,1
A9	0	0	2,6	6,5	44,6
A10	0	0	5,3	5,4	55,6
A11	0	0	4,4	5,5	53,5



Os ensaios A9, A10 e A11 correspondem ao ponto central, e permitem avaliar a repetibilidade do procedimento experimental. Se for tomada como variável dependente a razão mássica de glicerina, o seu valor médio neste ponto é de 4,1 %(m/m), com um coeficiente de variação (CV) de 33 %. Este valor revela uma fraca repetibilidade. Contudo, se a variável dependente for o teor de glicerídeos, o respetivo valor médio é de 5,8%(m/m), com um CV de 10 %, o que é um resultado mais animador em termos da repetibilidade do procedimento. O rendimento em FAME, como resulta de um cálculo no qual entram os teores dos vários glicerídeos (MG, DG e TG), o CV associado à média desta variável dependente é semelhante ao CV do teor de glicerídeos.

Analisando o resultado de outros ensaios, observa-se que naqueles em que se extraiu mais glicerina (A3 e A8) são os que apresentam teores de glicerídeos mais baixos e, por conseguinte, rendimentos de reação mais elevados. Nestes ensaios A3 e A8 extraiu-se massas de glicerina semelhantes (8,7 % e 10 %(m/m)) e o teor de glicerídeos na mistura de FAME é também similar nos dois ensaios (2,1% e 2,2 %(m/m)). No entanto, nos ensaios em que não se extraiu glicerina (A1, A2, A5 e A7), o teor de glicerídeos foi muito distinto entre ensaios. O facto de não se ter extraído glicerina por decantação, não significa que ela não se tivesse formado; quando isto acontece, significa que a glicerina permaneceu na fase mais leve. Avaliando o teor de glicerol livre na mistura FAME (ver em Tabela E.1 em Anexo E) verifica-se que nos ensaios em que não se extraiu glicerina, os teores de glicerol livre (na fase FAME) variam entre 0,034 % e 2,5 % (m/m), sendo este último o terceiro valor mais elevado registado nos 11 ensaios. Uma possível explicação para este facto poderá estar relacionada com equilíbrio de fases existente nas misturas reacionais aquando a etapa da decantação, onde poderão estar reunidas condições favoráveis à permanência da glicerina na mistura, ao invés da sua separação. Existem alguns trabalhos neste domínio, como por exemplo [61] e [62].

Neste grupo de 11 ensaios observou-se ainda um caso (ensaio 3) em que a fase da glicerina se localizou na parte superior da ampola de decantação, e a fase de FAME na parte inferior, como se pode visualizar na figura seguinte.



*Figura 4.2 Exemplo de uma mistura reacional na etapa de decantação, durante a qual não ocorreu a decantação da glicerina.*

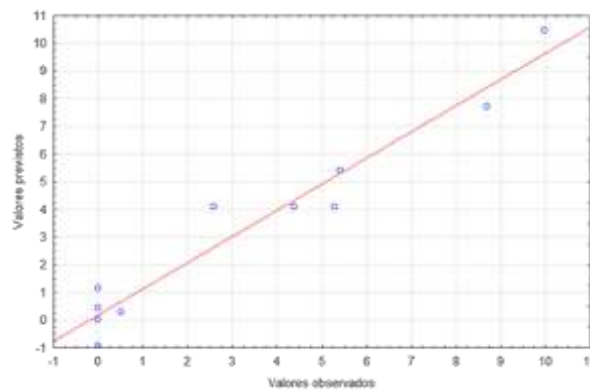
A explicação mais óbvia para este fenómeno é a fase da glicerina se encontrar numa condição excepcionalmente menos densa do que a de FAME. Este fenómeno voltou a ocorrer no segundo desenho experimental (de otimização) deste trabalho, como será reportado com mais algum detalhe no subcapítulo seguinte.

Em cada um dos ensaios foi feito (calculado) um balanço mássico ao processo, tendo-se registado um desvio entre as massas inicial e final (relativamente à massa inicial) entre 2,9 % e 5,2 %. Deste modo, validou-se cada ensaio do ponto de vista de conservação da massa.

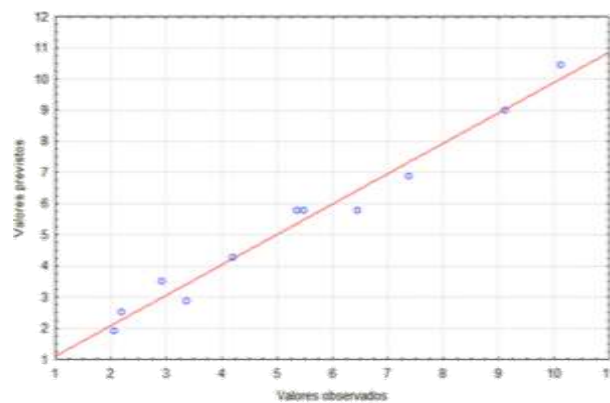
Passando à metodologia de superfície de resposta e à análise estatística dos dados, optou-se por apresentar em paralelo os resultados para as três variáveis dependentes (respostas). Deste modo, cada uma das respostas foi correlacionada com duas variáveis dependentes: razão mássica MeOK/ON e razão molar MeOH/ON, usando a Equação 7. Nesta equação eliminaram-se os termos da variável  $x_3$ , uma vez que este desenho experimental apenas possui duas variáveis independentes. O método dos mínimos quadrados foi usado na regressão, e os modelos que melhor se ajustaram encontram-se na figura seguinte.

**Glicerina bruta/ON**

Modelo	a	-7,909
	b	20,799
	c	0,004
	d	-12,077
	e	0,340
	f	-1,559
	R <sup>2</sup>	0,945
	R <sup>2</sup> <sub>a</sub>	0,890

**Glicerídeos**

Modelo	a	22,496
	b	-0,399
	c	-4,592
	d	-6,718
	e	0,178
	f	1,460
	R <sup>2</sup>	0,976
	R <sup>2</sup> <sub>a</sub>	0,952

**Rendimento em FAME**

Modelo	a	-110,736
	b	18,897
	c	43,745
	d	49,151
	e	-1,845
	f	-13,133
	R <sup>2</sup>	0,972
	R <sup>2</sup> <sub>a</sub>	0,944

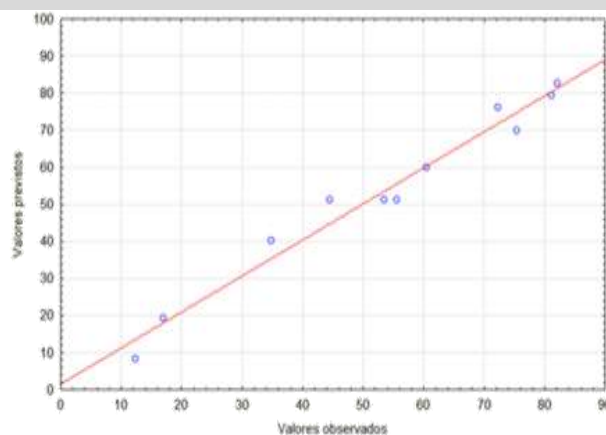


Figura 4.3 Modelos de regressão polinomial (quadrático) para cada uma das variáveis dependentes: glicerina/ON, teor de glicerídeos e rendimento em FAME.

Da figura anterior verifica-se que, para três as variáveis dependentes, o coeficiente de determinação  $R^2$  é elevado, pelo que existe um bom ajustamento do modelo aos dados

experimentais, com 94,5 %; 97,6% e 97,2% de variabilidade dos dados contabilizados pelo modelo, respetivamente, para a glicerina bruta/ON [g/g], glicerídeos [g/g] e rendimento em FAME. Os gráficos dos valores previstos *versus* valores observados (Figura 4.3) ilustram a boa qualidade do ajustamento do modelo.

Na Tabela D.1, D.2 e D.3 do Anexo D podem consultar-se os erros associados a cada um dos coeficientes de regressão da equação polinomial que constam na Figura 4.3.

A significância de cada termo do modelo foi testada através de uma ANOVA (ver Tabela C.1, C.2 e C.3 do Anexo C); as estimativas dos efeitos estandardizados encontram-se representados nos diagramas de Pareto da Figura 4.4. Nestes diagramas identificam-se os fatores (variáveis independentes) mais significativos para cada uma das respostas (variáveis dependentes), sendo consensual a conclusão: o termo linear da razão molar MeOH/ON é a variável mais significativa. O termo quadrático da razão mássica de catalisador é também significativo, mas com um menor efeito na variável dependente (de qualquer uma das estudadas).

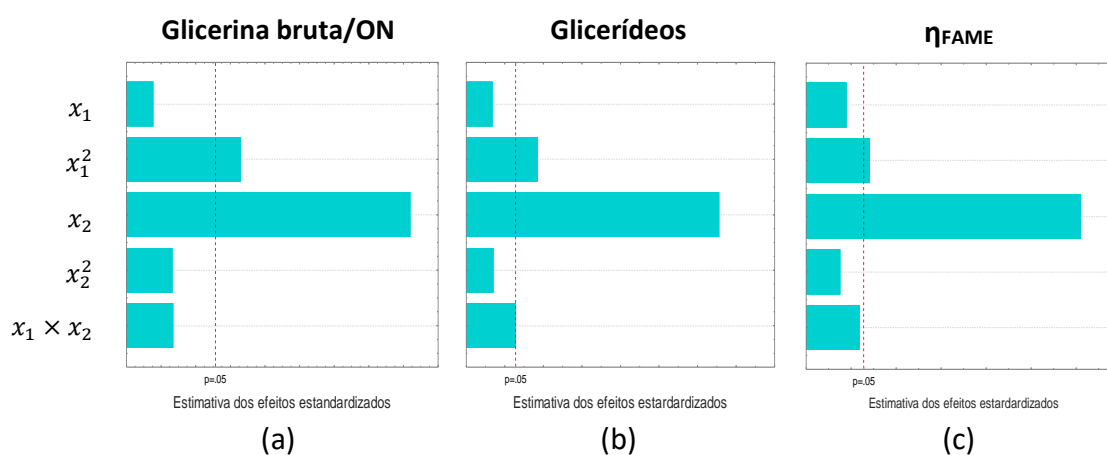


Figura 4.4 Diagrama de Pareto para: (a) a glicerina bruta/ON [g/g], (b) os glicerídeos [g/g] (b) e (c) o rendimento em FAME.

Em qualquer um dos três casos acima ilustrados não se verifica interação entre as variáveis independentes, porque o *p-value* do termo  $x_1 \times x_2$  superior a 0,05.

Apesar dos constrangimentos mencionados anteriormente, relativamente ao uso da massa de glicerina decantada como uma medida do “rendimento da reação”, os resultados desta

análise estatística conduzem às mesmas conclusões, independentemente da variável resposta usada no estudo. Assim, conclui-se que para todas as variáveis resposta ambas as variáveis independentes estudadas são estatisticamente significativas (com um nível de confiança de 95%), ou seja, influenciam a quantidade de glicerina formada, os glicerídeos e o rendimento em FAME.

O modelo usado no tratamento de dados acenta em vários pressupostos que devem ser validados ou, por outras palavras, deverá ser verificada a adequação do modelo aos resultados experimentais. Esta avaliação é feita, tal como foi previamente mencionado, numa análise aos resíduos. Os resíduos correspondem à diferença entre os valores previstos pelo modelo e os observados (experimentais), e é expectável que apresentem uma distribuição normal se os erros experimentais forem aleatórios [63].

Na Figura 4.5 encontram-se vários diagramas de resíduos normalizados (ou *studentizados*) relativos a cada um dos três modelos em discussão, i.e, referentes a cada uma das três variáveis dependentes usadas.

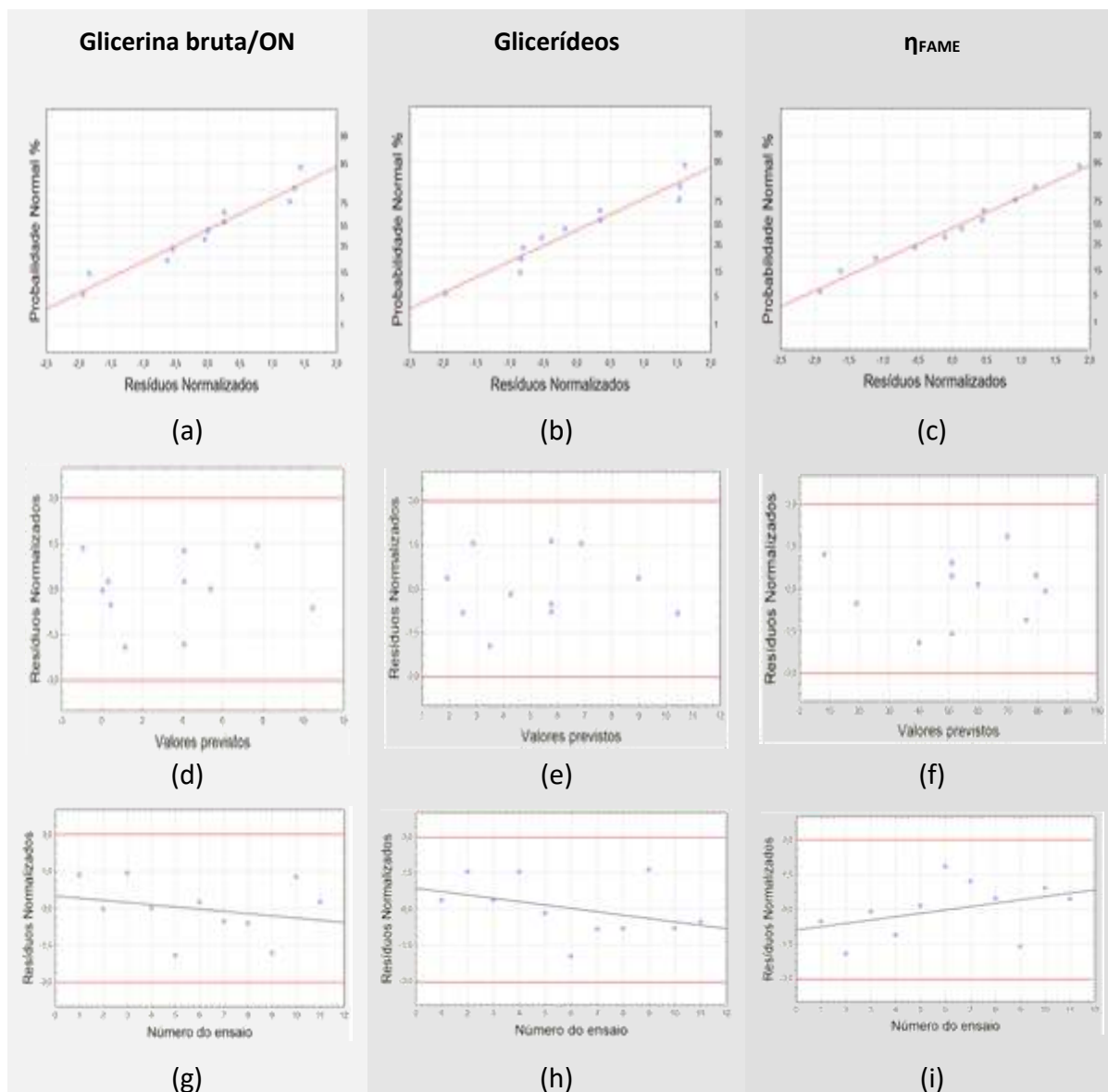


Figura 4.5 Probabilidade Normal vs resíduos normalizados: (a) glicerina/ON, (b) glicerídeos, (c)  $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs valores previstos pelo modelo: (d) glicerina/ON, (e) glicerídeos, (f)  $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs número do ensaio realizado: (g) glicerina/ON, (h) glicerídeos, (i)  $\eta_{FAME}$ .

Os resíduos foram normalizados relativamente aos seus desvios-padrão, e a distribuição normal foi então ajustada aos resíduos *studentizados*. Na Figura 4.5a, Figura 4.5b e Figura 4.5c estão representados os resíduos normalizados previstos pelo modelo *versus* os resíduos normalizados experimentais. A linha reta indica que os resíduos seguem uma distribuição normal. Nos casos em que os resíduos não seguem uma distribuição normal, geralmente é formada uma curva em forma de “s”, o que frequentemente se deve ao uso de um modelo inadequado ou revela a necessidade de se efetuar uma transformação

(adicional) à variável dependente [63]. Em suma, das três figuras (a, b e c) verifica-se que os erros experimentais foram aleatórios, e, portanto, fica validado um dos pressupostos de aplicação do modelo de regressão.

Na Figura 4.5d, Figura 4.5e e Figura 4.5f ilustram-se os resíduos normalizados em função dos valores previstos pelo modelo, para cada uma das variáveis dependentes. Nestes gráficos é expectável observar uma dispersão aleatória dos resíduos, sendo este um indicador de que: (i) a variância das observações originais é constante para todos os valores da variável resposta (dependente), e (ii) não é necessária uma transformação da variável resposta [63]. As supramencionadas figuras sugerem a existência de uma dispersão aleatória dos resíduos em todas as variáveis resposta, validando deste modo mais um dos pressupostos do modelo.

A Figura 4.5g, Figura 4.5h e Figura 4.5i permitem identificar possíveis *outliers*. Estas representações gráficas indicam a magnitude dos resíduos para cada ensaio, para averiguar se algum dos ensaios teve resíduos particularmente elevados. Tipicamente a maioria dos resíduos devem estar dentro do intervalo  $\pm 3,0$  desvios-padrão. Um valor fora deste intervalo indicia um potencial erro no modelo ou algum erro operacional nos dados experimentais [64]. Se os valores se encontrarem todos dentro deste intervalo significa que a aproximação do modelo ajustado à superfície de resposta foi bom, sem erros de registos de dados [63]. As figuras em análise não evidenciam a existência de qualquer *outlier* nos ensaios realizados para todas as variáveis resposta.

Estando validada a adequação de cada modelo aos resultados experimentais, passa-se à etapa da interpretação das superfícies de resposta, representadas na Figura 4.6 para cada variável dependente.

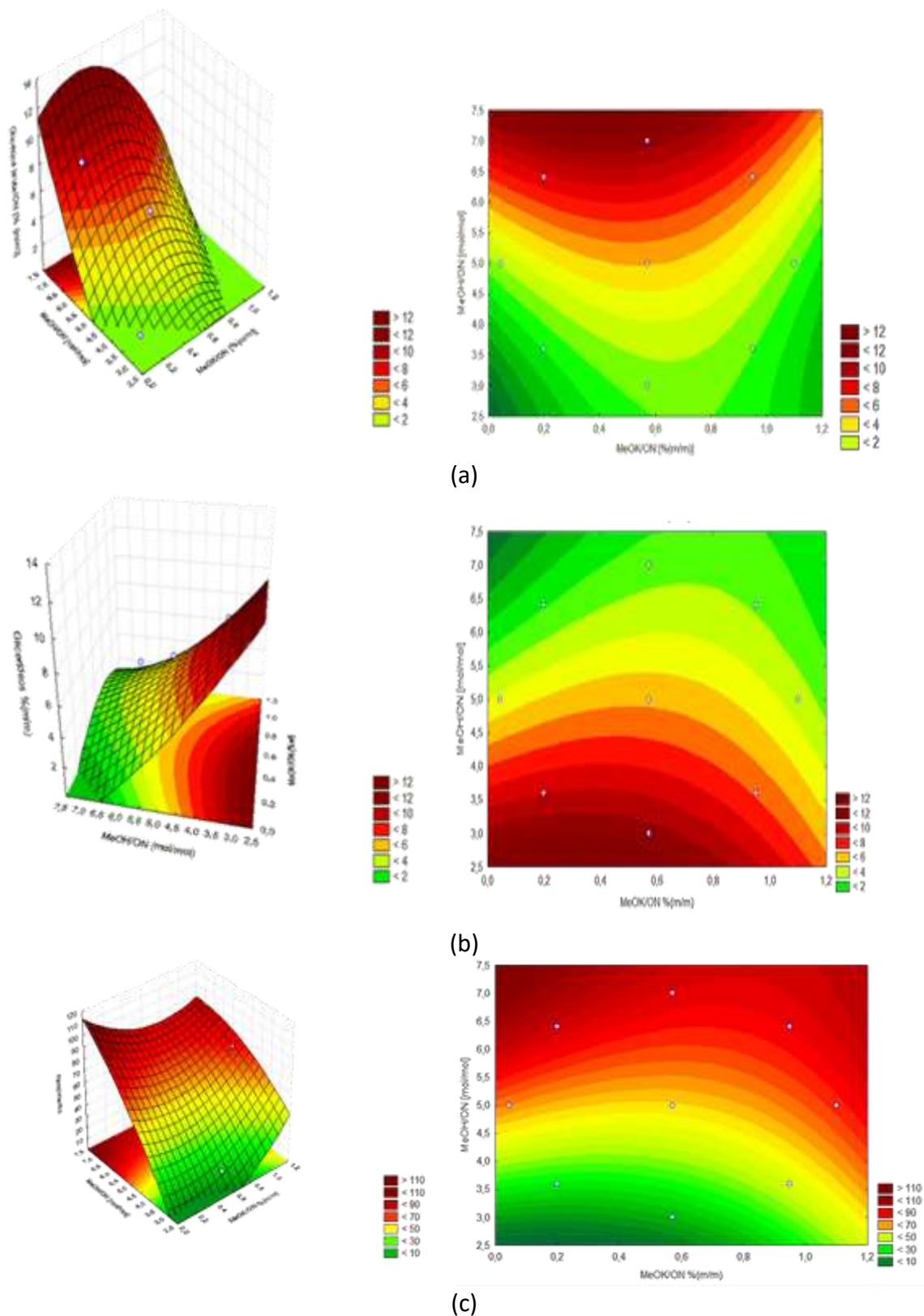


Figura 4.6 Efeito da razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON: (a) na glicerina bruta/ON, (b) nos glicérides e (c) no rendimento em FAME.  $T= 58\text{ }^{\circ}\text{C}$  e tempo de reação de 2,5 h.



As superfícies resposta representadas na Figura 4.6 evidenciam o efeito das variáveis independentes razão molar MeOH/ON e razão mássica MeOK/ON, para uma temperatura de reação de 58 °C e um tempo de reação de 2,5 h.

Pela análise da Figura 4.6 conclui-se que a quantidade de glicerina aumenta à medida que a razão molar MeOH/ON aumenta também, não sendo possível identificar um valor ótimo. Quanto à razão MeOK/ON consegue-se identificar um valor ótimo, visto que a superfície resposta apresenta uma concavidade; sendo o valor ótimo para a razão mássica de catalisador de 0,57 %.

Analisando a superfície resposta dos glicerídeos Figura 4.6b, verifica-se que estes diminuem com o aumento da razão molar MeOH/ON, não sendo possível identificar uma zona ótima de operação. Por esta razão, no estudo seguinte estendeu-se a gama desta variável com o intuito encontrar eventualmente um ponto ótimo. Para a variável MeOK/ON é possível identificar uma região ótima de operação, visto que a superfície resposta apresenta uma concavidade. Por esta razão a gama a estudar de MeOK/ON não foi alterada no desenho experimental seguinte (Subcapítulo 4.4).

A superfície resposta relativa ao rendimento em FAME mostra que este aumenta com a razão molar MeOH/ON. Verifica-se também que existe uma zona ótima de operação (rendimento elevado) tanto para razões de catalisador baixas como para altas.

Na Tabela 4.4 encontra-se um resumo das principais conclusões deste estudo de otimização, nomeadamente os fatores estatisticamente significativos, para cada variável dependente, e a condição ótima de operação para cada variável dependente.

Tabela 4.4 Análise comparativa de resultados das duas variáveis independentes.

Variável dependente	Variável independente	Efeito estatisticamente significativo	Condição ótima de operação
Glicerina bruta/ON	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>x_1^2</math></li> <li>• <math>x_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓</li> <li>✓✓✓</li> </ul>	$x_1 = 0,41$ [%m/m] $x_2 = 7$ [mol/mol]
Glicerídeos	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>x_1^2</math></li> <li>• <math>x_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓</li> <li>✓✓✓</li> </ul>	$x_1 = 0,04$ [%m/m] $x_2 = 7$ [mol/mol]
Rendimento em FAME	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>x_1^2</math></li> <li>• <math>x_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓</li> <li>✓✓✓</li> </ul>	$x_1 = 0,04$ [%m/m] $x_2 = 7$ [mol/mol]

Verifica-se que para todas as variáveis resposta (dependentes), as variáveis independentes razão mássica de catalisador (MeOK/ON) no seu termo quadrático e razão molar de álcool (MeOH/ON) no seu termo linear têm um efeito estatisticamente significativo, sendo a razão molar álcool (MeOH/ON) a variável independente mais significativa. Por outras palavras, verifica-se que o nível de significância de cada variável independente é similar nas três variáveis resposta.

Conclui-se com este estudo que monitorizar o rendimento da reação através do teor em FAME formado, da quantidade de glicerina formada ou do teor de glicerídeos não iria ser muito diferente visto que o efeito estatisticamente significativo das variáveis independentes é similar nas três monitorizações. No entanto, e como já foi referido anteriormente, é preciso ter sempre em conta que medir o rendimento da reação através da massa de glicerina decantada não é totalmente fiável.

A condição ótima de operação para cada variável dependente foi determinada pelo software através da Equação 7 que visa o ajuste do modelo polinomial quadrático. Para cada variável independente o software realizou 100 iterações. Para a condição ótima de operação da glicerina bruta/ON e FAME (maximização) o software encontrou o valor máximo da equação polinomial. Para os glicerídeos, como se pretende minimizar, o software encontrou o valor mínimo da equação polinomial.

Para todas as variáveis dependentes a condição ótima de operação para a razão molar MeOH/ON é de 7. O valor da condição ótima referente à variável razão mássica de catalisador (MeOK/ON) é bastante mais elevado, não havendo uma razão aceitável que o consiga justificar.

A condição ótima de operação para o rendimento em FAME, como já seria de esperar, não é diferente da dos glicerídeos porque este resulta de um cálculo no qual entram o teor de glicerídeos (MG, DG e TG).

#### 4.4 Otimização da reação de transesterificação: efeito das razões MeOK/ON e MeOH/ON e da temperatura

Nesta etapa do trabalho estudou-se um intervalo mais alargado da variável MeOH/ON, e também se incluiu uma variável independente: a temperatura. A gama de valores testada para a variável independente MeOK/ON foi igual à do estudo anterior.

Na etapa de decantação de alguns ensaios, nomeadamente no E2, E6 e E12 a glicerina não decantou, como se pode ver na Figura 4.7a. Todo o conteúdo da ampola foi levado ao evaporador rotativo para extração do metanol, e após esta etapa verificou-se a decantação da glicerina no frasco de armazenamento (Figura 4.7b). Estes fluidos foram colocados novamente numa ampola de decantação (durante 1 h) e rapidamente se verificou a decantação da glicerina, a qual se extraiu e determinou a massa.

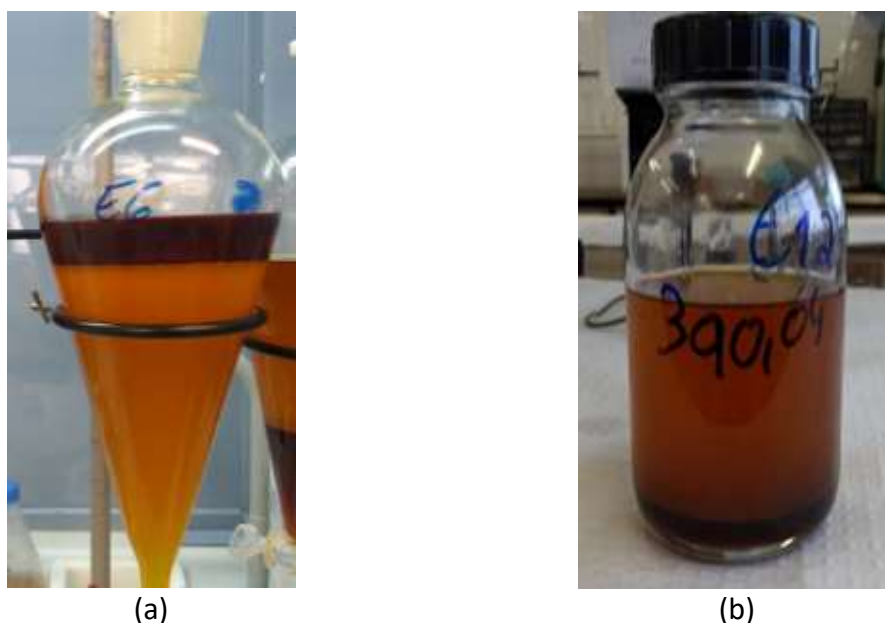


Figura 4.7 (a) Exemplo de uma mistura reacional na etapa de decantação, durante a qual não ocorreu a decantação da glicerina (a), e (b) Glicerina decantada no frasco de armazenamento, depois da extração do MeOH da mistura reacional.

Os três ensaios em que se registou este fenómeno têm em comum o facto de terem sido aqueles em que se usou o maior volume de metanol. Segundo Csernica *et al.*, 2011 [65], o fenómeno observado nestes ensaios pode ser justificado pelo facto de que, com elevadas quantidades de MeOH a densidade da fase da glicerina diminui muito rapidamente, devido

ao facto de nesta fase se encontrar a maioria do MeOH. Nestas situações a fase da glicerina é menos densa que a fase do FAME, e é observada uma inversão de fases na mistura de biodiesel-glicerina. Este é seguramente um assunto muito interessante para ser explorado em trabalhos futuros, sobretudo naqueles que visem o dimensionamento e otimização de sistemas de purificação do biodiesel. Esta etapa do processo de produção de biodiesel não é objeto de estudo do presente trabalho.

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados obtidos da razão de glicerina bruta/ON, do teor de glicérides total (exceto glicerol livre) e do rendimento do FAME.

*Tabela 4.5 Valores de glicerina bruta/ON, glicérides e rendimento em FAME obtidos em cada um dos ensaios realizados no estudo de otimização da reação de transesterificação com três variáveis independentes.*

Ensaio	Variáveis indepententes			Variáveis dependentes (resposta)		
	MeOK/ON [g/g]	MeOH/ON [mol/mol]	Temperatura [°C]	Glicerina bruta/ON [% m/m]	Glicérides [% m/m]	$\eta_{\text{FAME}}$ [%]
E1	-1	-1	-1	4,4	6,3	46,2
E2	-1	1	1	6,2	4,6	57,6
E3	1	-1	1	3,4	7,0	44,0
E4	1	1	-1	14,7	0,8	93,6
E5	-1	-1	1	4,4	5,0	60,8
E6	-1	1	-1	5,8	5,8	45,7
E7	1	-1	-1	11,8	2,1	83,0
E8	1	1	1	14,6	1,3	89,4
E9	-1,67	0	0	0,0	7,2	31,2
E10	1,67	0	0	14,6	1,2	90,2
E11	0	-1,67	0	2,4	6,9	47,3
E12	0	1,67	0	8,8	3,1	72,2
E13	0	0	-1,67	9,0	2,7	76,7
E14	0	0	1,67	10,6	2,3	80,4
E15	0	0	0	8,2	2,8	76,6
E16	0	0	0	10,9	1,9	83,7
E17	0	0	0	9,9	2,4	79,7

Em cada um dos ensaios foi feito (calculado) um balanço mássico ao processo (ver tabela A.1 do Anexo A), tendo-se registado um desvio entre as massas inicial e final (relativamente à massa inicial) entre -11,8 e 6,2 %, sendo que na maioria dos ensaios o desvio situou-se entre -3 e 4 %. Deste modo, validaram-se globalmente os ensaios do ponto de vista de conservação da massa.

No que concerne à repetibilidade do procedimento experimental, o CV da média dos valores do ponto central é de 14 % relativamente à razão mássica de glicerina/ON e de 18 % no que diz respeito ao teor de glicéridos. Estes valores revelam alguns problemas ao nível da repetibilidade.

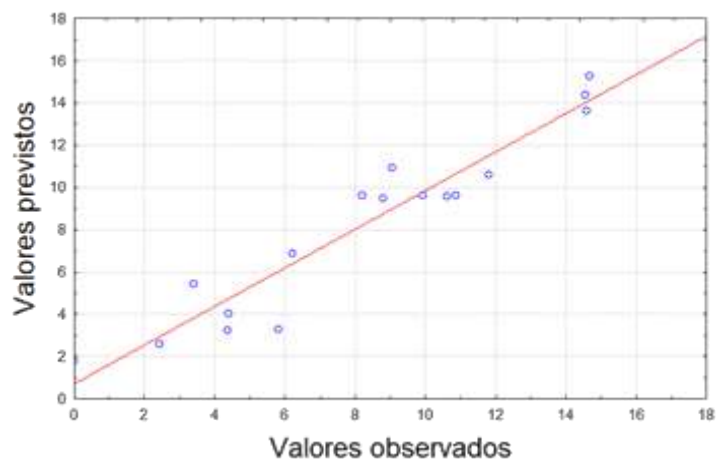
Analisando os valores de glicerina, glicéridos (TG+DG+MG) e de rendimento em FAME que constam da Tabela 4.5, verifica-se que os valores mais elevados de glicerina são coincidentes com os mais elevados de  $\eta_{\text{FAME}}$  e com os menores em glicéridos, i.e., os resultados destas variáveis são consistentes.

A metodologia de superfície de resposta foi aplicada aos dados da tabela anterior e também foi efetuada uma análise estatística dos dados. À semelhança do tratamento de dados apresentado anteriormente, aqui também se optou por apresentar em paralelo os resultados para as três variáveis dependentes (respostas). Assim, cada uma das respostas foi correlacionada com três variáveis dependentes: razão mássica MeOK/ON, razão molar MeOH/ON e temperatura, usando a Equação 7.

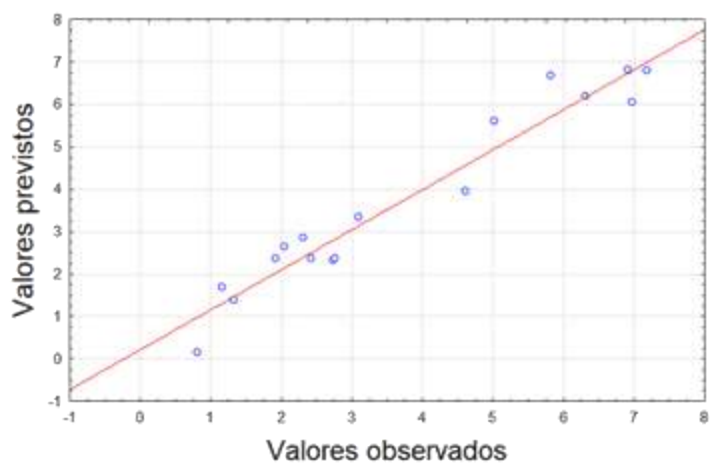
Os coeficientes de regressão do modelo, para cada uma das respostas, encontram-se na Figura 4.8, assim como os coeficientes de determinação  $R^2$  e  $R_a^2$  e os gráficos com valores previstos pelo modelo *versus* valores observados, para cada uma das variáveis dependentes consideradas neste estudo. Os erros associados a cada um dos coeficientes de regressão podem ser consultados na Tabela D.4, D.5 e D.6 do Anexo D.

**Glicerina bruta/ON**

Modelo	a	20,019
	b	36,364
	c	-0,872
	d	-0,874
	e	-6,778
	f	-0,177
	g	0,006
	h	1,579
	i	-0,586
	j	0,068
	R <sup>2</sup>	0,914
	R <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0,804

**Glicerídeos**

Modelo	a	20,434
	b	-32,096
	c	-0,206
	d	-0,241
	e	6,688
	f	0,134
	g	0,002
	h	-0,878
	i	0,525
	j	-0,034
	R <sup>2</sup>	0,943
	R <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0,869

**Rendimento em FAME**

Modelo	a	-80,788
	b	289,608
	c	0,210
	d	2,321
	e	-69,442
	f	-1,011
	g	-0,017
	h	8,766
	i	-4,603
	j	0,251
	R <sup>2</sup>	0,946
	R <sub>a</sub> <sup>2</sup>	0,876

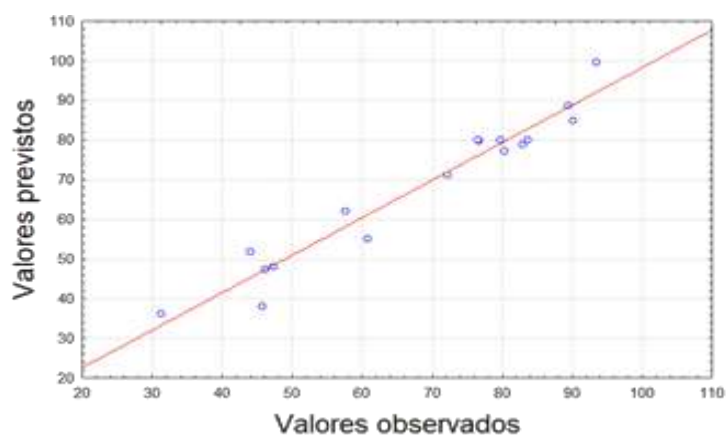


Figura 4.8 Modelos de regressão polinomial (quadrático) para cada uma das variáveis dependentes: glicerina/ON, teor de glicerídeos e rendimento em FAME.

O coeficiente de determinação ( $R^2$ ) do modelo de regressão é elevado para qualquer uma das variáveis dependentes, revelando um bom ajustamento dos modelos, tal como pode ser visualizado nos gráficos da Figura 4.8.

Comparativamente com o estudo anterior, os coeficientes de determinação ajustados diminuíram ligeiramente, i.e., no estudo com três variáveis independentes o ajustamento do modelo de regressão piorou ligeiramente relativamente ao do estudo com duas variáveis independentes.

Avaliando a significância destes fatores (variáveis independentes) na resposta (variável dependente), verifica-se que o efeito da temperatura (na gama estudada: 40 – 60 °C) não é relevante, com um nível de confiança de 95 %. Dos restantes dois fatores, a razão mássica de catalisador assume-se como o mais significativo, seguindo-se a razão molar de álcool, igualmente significativo, mas com *p-value* inferior ao da razão mássica de catalisador. Estas conclusões são comuns às três variáveis dependentes. Contudo, identificam-se algumas diferenças consoante se considere a glicerina ou os glicerídeos como variável resposta, tais como:

- Apenas o termo linear de MeOK/ON ( $x_1$ ) é significativo na quantidade de glicerina extraída, ao passo que a quantidade de glicerídeos na fase FAME é também influenciada significativamente pelo termo quadrático desta variável independente;
- As diferenças assinaladas no item anterior aplicam-se também à variável MeOH/ON ( $x_2$ );
- Na formação de glicerina não existem interações significativas entre os três fatores, mas no teor de glicerídeos observam-se interações significativas entre a razão mássica de catalisador (MeOK/ON) e a razão molar de álcool (MeOH/ON), e também entre MeOK/ON e temperatura ( $x_3$ ).

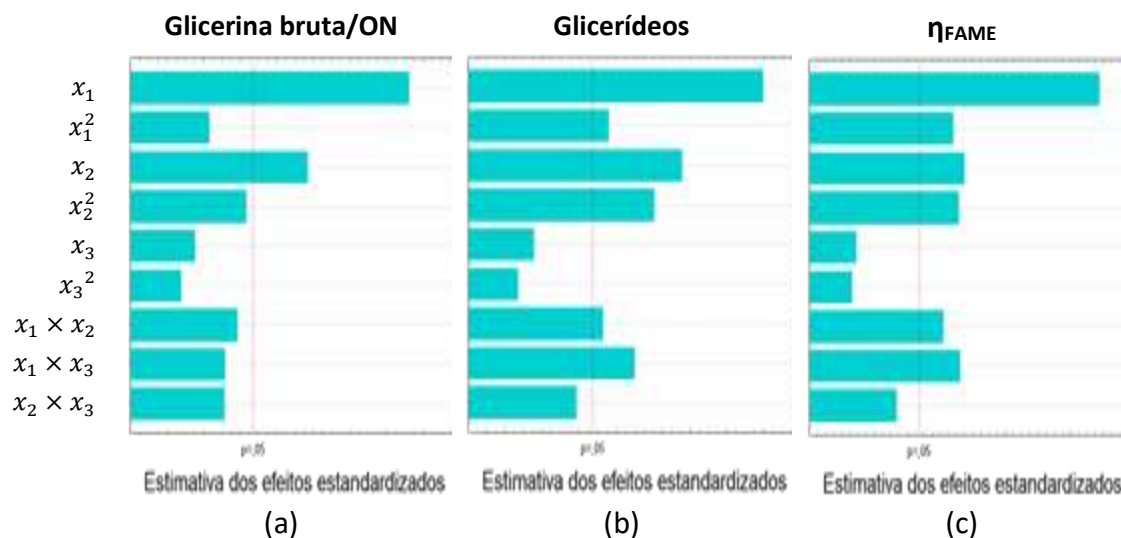


Figura 4.9 Diagrama de Pareto para: (a) a glicerina bruta/ON [g/g], (b) os glicerídeos [g/g] (b) e (c) o rendimento em FAME.

Os comentários tecidos sobre as variáveis significativas no teor de glicerídeos são extensíveis ao rendimento em FAME, isto prende-se, mais uma vez, com o facto do rendimento em FAME ter resultado de um cálculo com base no teor de cada glicerídeo (MG, DG e TG), usando para tal a Equação 6.

Comparativamente ao estudo de otimização discutido no subcapítulo anterior, o presente estudo não trouxe conclusões distintas quando considerada a massa de glicerina como variável dependente. Todavia, surgiram novos termos, do modelo, com significância estatística na variável dependente glicerídeos (e conseqüentemente do  $\eta_{FAME}$ ).

A adequação do(s) modelo(s) de regressão aos dados experimentais é feita, mais uma vez, através da análise aos resíduos normalizados (*studentizados*). Na Figura 4.10 encontram-se vários diagramas dos resíduos.



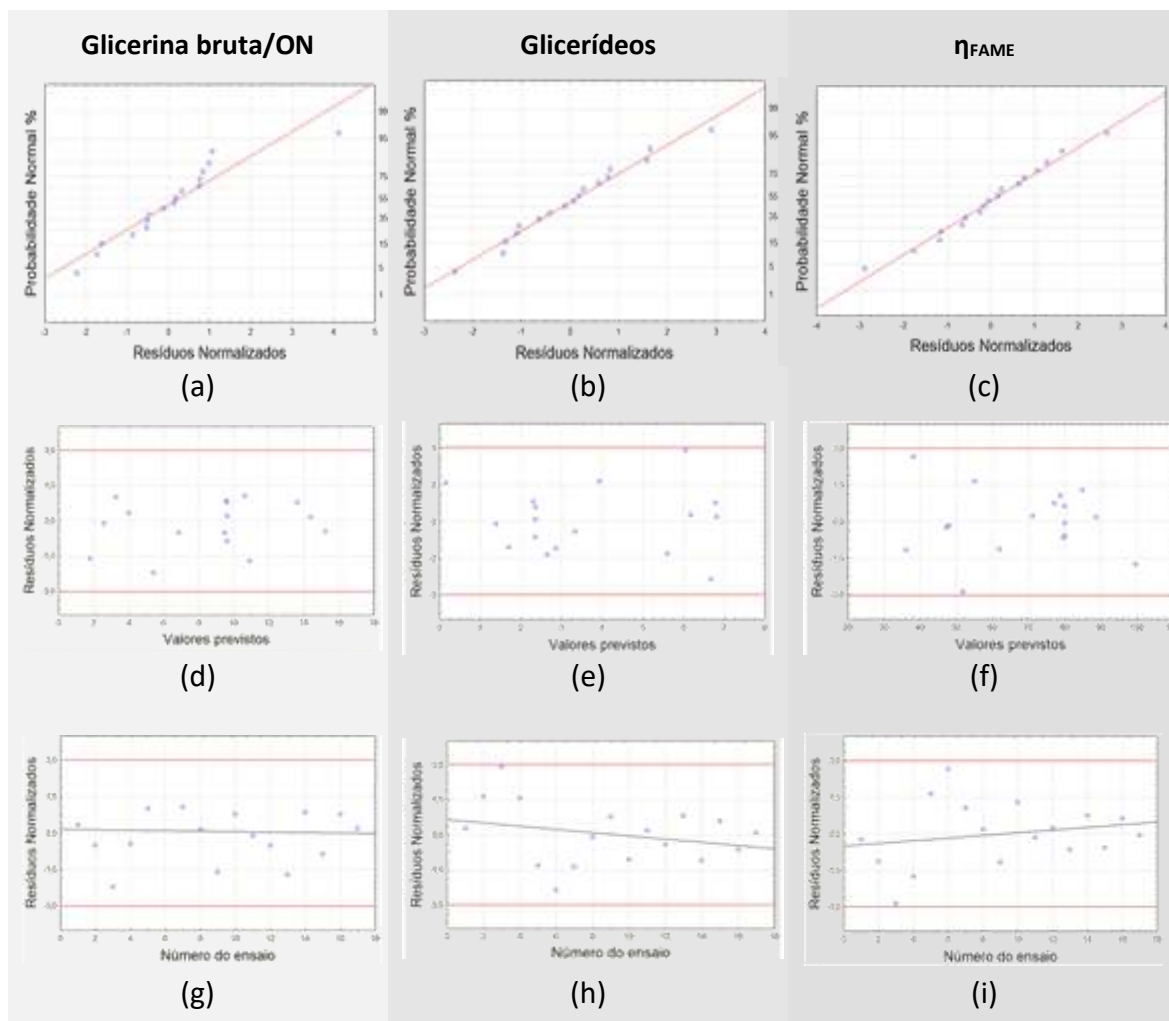


Figura 4.10 Probabilidade Normal vs resíduos normalizados: (a) glicerina/ON, (b) glicerídeos, (c)  $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs valores previstos pelo modelo: (d) glicerina/ON, (e) glicerídeos, (f)  $\eta_{FAME}$ . Resíduos normalizados vs número do ensaio realizado: (g) glicerina/ON, (h) glicerídeos, (i)  $\eta_{FAME}$ .

Na Figura 4.10a, Figura 4.10b e Figura 4.10c estão representados os resíduos normalizados previstos pelo modelo *versus* os resíduos normalizados experimentais para cada uma das variáveis resposta. Os pontos das três figuras alinham-se segundo uma reta, indicando que os resíduos seguem uma distribuição normal. Sendo assim, verifica-se que os erros experimentais foram aleatórios, ficando validado um dos pressupostos de aplicação do modelo de regressão.

A Figura 4.10d, a Figura 4.10e e a Figura 4.10f ilustram os resíduos normalizados em função dos valores previstos pelo modelo, para cada uma das variáveis resposta. Para validar mais um dos pressupostos do modelo é necessário que os gráficos evidenciem uma dispersão

aleatória dos resíduos, o que se observa nas referidas figuras. Sendo assim, valida-se mais um dos pressupostos do modelo.

A Figura 4.10g, a Figura 4.10h e a Figura 4.10i permitem identificar a existência de possíveis *outliers*. A maioria dos resíduos devem estar dentro do intervalo  $\pm 3,0$  desvios-padrão. Se algum valor estiver fora deste intervalo verifica-se a existência de *outliers*. Da análise às figuras supramencionadas não se verifica a existência de nenhum valor fora deste intervalo, e, portanto, não existe qualquer *outlier* nos ensaios realizados para todas as variáveis resposta.

Sendo assim, fica validada a adequação de cada modelo aos resultados experimentais para este estudo. Na Figura 4.11, Figura 4.12 e Figura 4.13 encontram-se as superfícies resposta para cada variável dependente. Como este estudo compreendeu três variáveis independentes, a representação gráfica do efeito destas na variável dependente (resposta), no plano 3D, só é possível fixando uma das variáveis independentes. Assim, nas figuras seguintes selecionaram-se sempre os valores do ponto central relativos à variável não representada.

A Figura 4.11 mostra o efeito das variáveis independentes razão molar MeOH/ON, razão mássica MeOK/ON e temperatura na %(m/m) glicerina bruta/ON para um tempo de reação de 2,5 h.

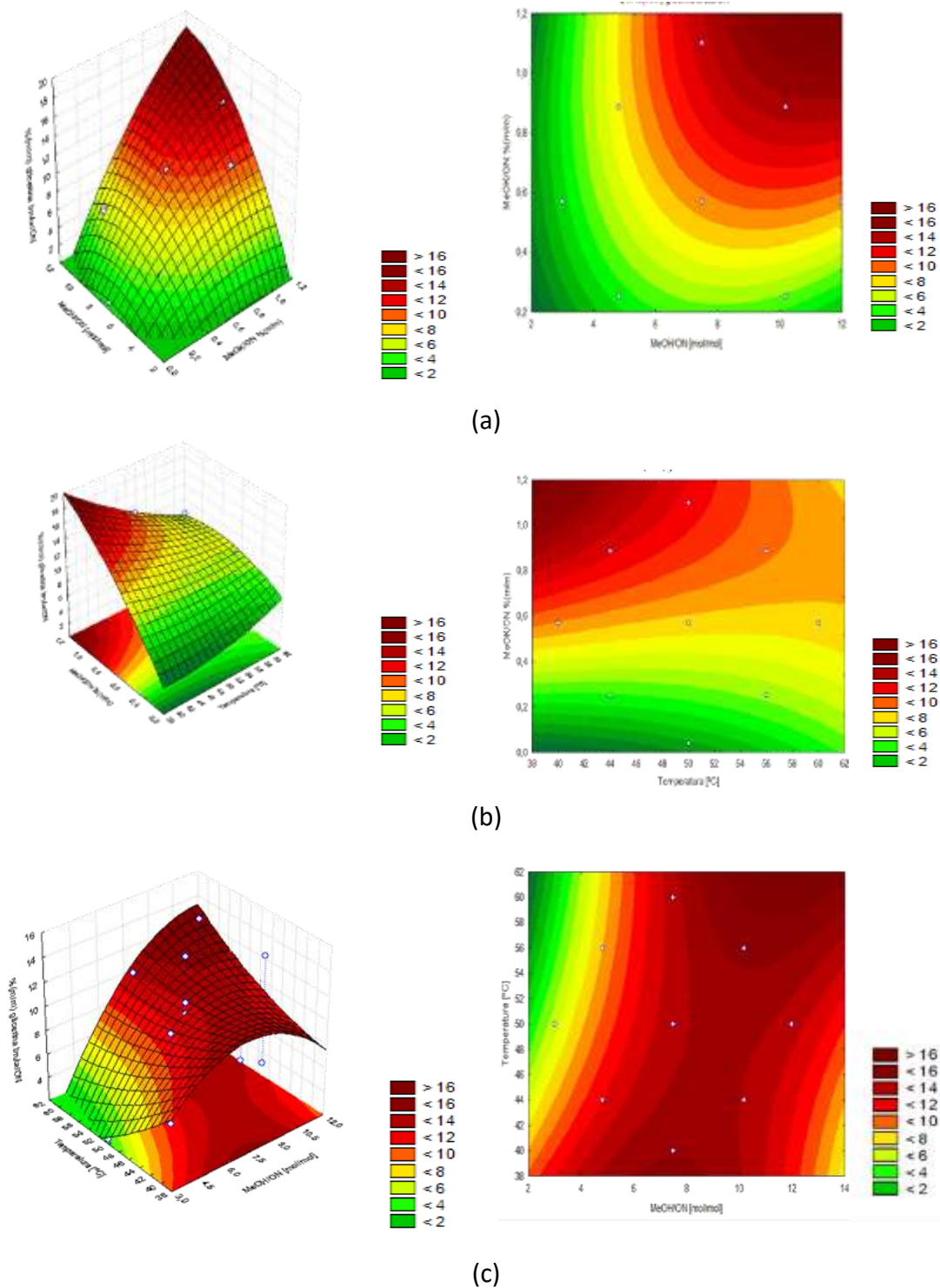


Figura 4.11 Efeito na glicerina bruta/ON (% m/m) da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ ; (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura,  $\text{MeOH/ON} = 7,5\text{ (mol/mol)}$ ; e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura,  $\text{MeOK/ON} = 0,57\text{ (m/m)}$ . Tempo de reação de 2,5 h.

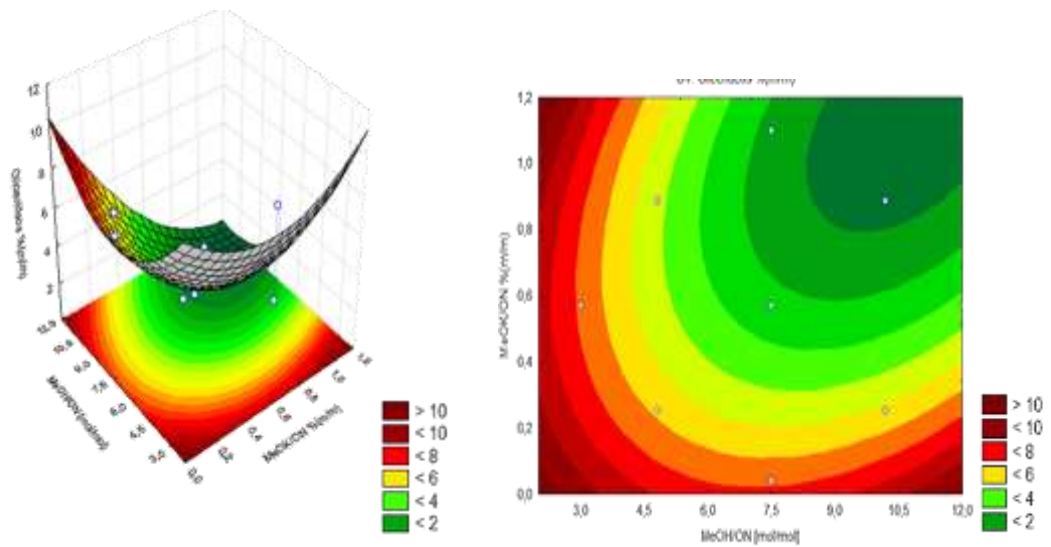
O efeito da razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON encontra-se na superfície resposta da Figura 4.11a para uma temperatura de  $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Verifica-se que a massa de

glicerina aumenta com o aumento da razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON. Para a variável independente MeOH/ON a superfície resposta apresenta uma concavidade, sendo possível identificar uma zona ótima de operação. A maior quantidade de glicerina extraída é registada, a 50 °C, na gama entre 7,5 e 10 de razão molar de álcool e 1,1 a 1,2 de razão mássica de MeOK.

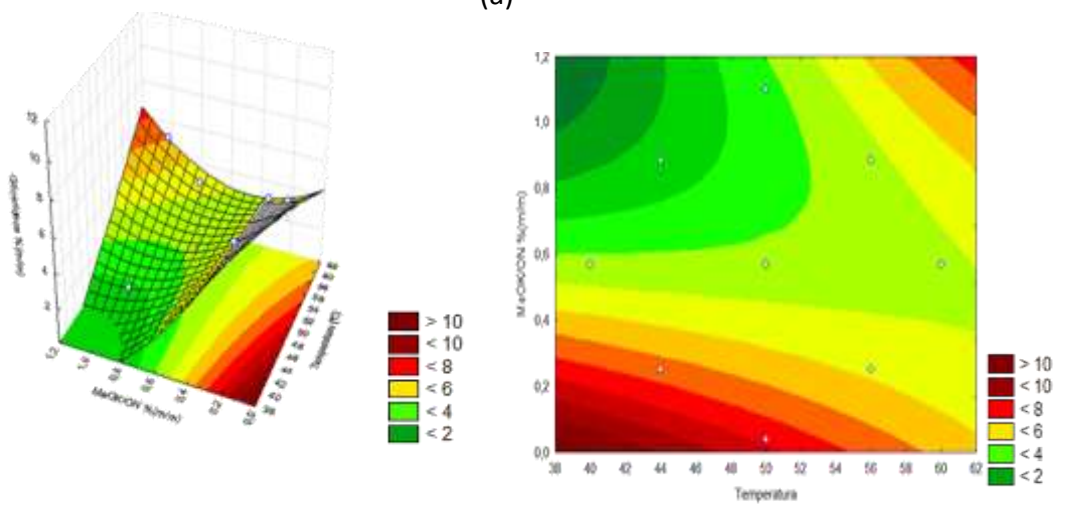
A Figura 4.11b mostra o efeito da razão mássica MeOK/ON e da temperatura para uma razão molar de álcool de 7,5. Para esta razão molar, verifica-se que os valores mais altos de glicerina encontram-se numa região de razão mássica de catalisador alta e de temperatura baixa.

O efeito da razão molar MeOH/ON e da temperatura para uma razão mássica de catalisador de 0,57 % encontra-se na Figura 4.11c. A superfície mostra que para qualquer temperatura se obtêm valores altos de glicerina. Verifica-se também que a superfície apresenta uma zona ótima de operação para razões molares MeOH/ON entre 7,5 a 8.

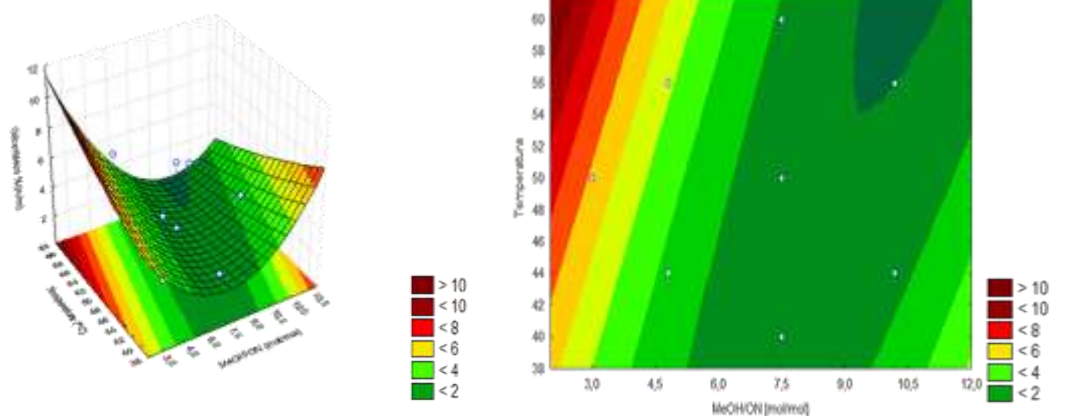
Passando para a avaliação das superfícies de resposta referentes ao efeito das três variáveis independentes na fração mássica de glicerídeos na fase FAME. Assim, na Figura 4.12 encontram-se as referidas superfícies para diferentes conjugações das variáveis: razão molar MeOH/ON, razão mássica MeOK/ON e temperatura na fração mássica de glicerídeos.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.12 Efeito no teor de glicerídeos na fase FAME cru da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura,  $\text{MeOH/ON} = 7,5\text{ (mol/mol)}$  e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura,  $\text{MeOK/ON} = 0,57\text{ \% (m/m)}$ . Tempo de reação de 2,5 h.

Enquanto que na análise efetuada à Figura 4.11 se pretendia localizar a região das superfícies onde a massa de glicerina extraída fosse máxima, na Figura 4.12 pretende-se identificar a região onde o teor de glicerídeos (TG+DG+MG) do FAME cru é mínimo. Assim, observando a Figura 4.12 observam-se tendências similares às descritas anteriormente, localizando-se as regiões ótimas nas mesmas gamas.

E por fim, os efeitos das variáveis independentes razão molar MeOH/ON, razão mássica MeOK/ON e temperatura no rendimento em FAME  $\%(m/m)$ , encontram-se na Figura 4.13, para um tempo de reação de 2,5 h.

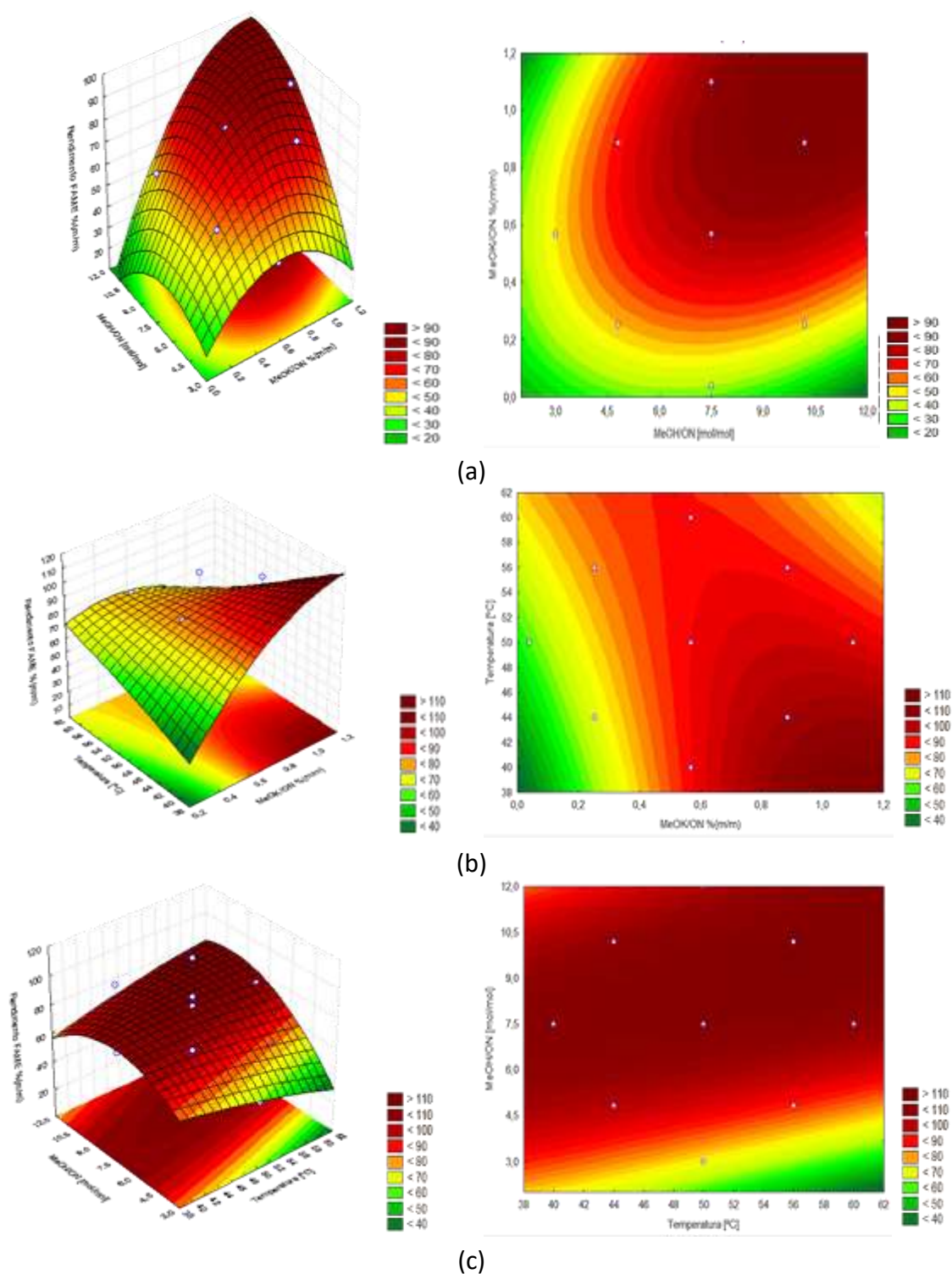


Figura 4.13 Efeito no rendimento em FAME da: (a) razão mássica MeOK/ON e da razão molar MeOH/ON,  $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , (b) razão mássica MeOK/ON e da temperatura, MeOH/ON = 7,5 (mol/mol), e (c) razão molar MeOH/ON e temperatura, MeOK/ON = 0,57 % (m/m)). Tempo de reação de 2,5 h.

O rendimento em FAME naturalmente que se pretender ver maximizado, assim como o da glicerina extraída, pois tratam-se de dois parâmetros referentes a produtos da reação. Assim, analisando a Figura 4.13 chega-se a conclusões similares às tecidas aquando a análise da Figura 4.11.

Na Tabela 4.6 encontra-se um resumo das principais conclusões deste estudo de otimização, nomeadamente os fatores estatisticamente significativos, para cada variável dependente, e a condição ótima de operação para cada uma dessas variáveis.

*Tabela 4.6 Análise comparativa de resultados das três variáveis independentes.*

Variável dependente	Variável independente	Efeito estatisticamente significativo	Condição ótima de operação
<b>glicerina bruta/ON</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>X_1</math></li> <li>• <math>X_2</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓✓✓</li> <li>✓✓</li> </ul>	$x_1=1,1$ [%m/m] $x_2=10,11$ [mol/mol] $x_3=40$ °C
<b>glicerídeos</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>X_1</math></li> <li>• <math>X_1^2</math></li> <li>• <math>X_2</math></li> <li>• <math>X_2^2</math></li> <li>• <math>X_1X_2</math></li> <li>• <math>X_1X_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓✓✓</li> <li>✓</li> <li>✓✓</li> <li>✓✓</li> <li>✓</li> <li>✓</li> </ul>	$x_1=1,1$ [%m/m] $x_2=10,8$ [mol/mol] $x_3=48,2$ °C
<b>Rendimento em FAME</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• <math>X_1</math></li> <li>• <math>X_1^2</math></li> <li>• <math>X_2</math></li> <li>• <math>X_2^2</math></li> <li>• <math>X_1X_2</math></li> <li>• <math>X_1X_3</math></li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>✓✓✓</li> <li>✓</li> <li>✓✓</li> <li>✓✓</li> <li>✓</li> <li>✓✓</li> </ul>	$x_1=1,1$ [%m/m] $x_2=11,3$ [mol/mol] $x_3=48,6$ °C

Da tabela anterior verifica-se que apenas o termo linear das variáveis MeOK/ON e MeOH/ON têm um efeito estatisticamente significativo similar para as três variáveis resposta, sendo a variável MeOK/ON a mais significativa.

Na glicerina bruta/ON apenas os termos lineares da equação são significativos enquanto que para os glicerídeos são os termos lineares e quadráticos. Comparando com o estudo anterior conclui-se que nível de significância das variáveis independentes na glicerina bruta/ON não é similar ao dos glicerídeos.



A condição ótima de operação para cada variável dependente foi calculado pelo software com base na realização 100 iterações para cada variável independente para assim testar mais valores na gama definida.

A condição ótima de operação para a otimização das três variáveis resposta requer uma razão mássica de catalisador (MeOK/ON) igual e uma razão molar de álcool (MeOH/ON) similar. Para a otimização da glicerina bruta/ON (maximizando) a condição ótima de operação para a temperatura é mais baixa quando comparado com os glicerídeos (minimizando).

#### **4.5 Conclusão**

Relativamente ao primeiro estudo de otimização da reação de transesterificação a condição ótima de operação relativamente à razão mássica MeOK/ON foi diferente nas variáveis resposta, tendo sido de 0,41 % na glicerina bruta/ON e 0,04 % nos glicerídeos. Para dar resposta a uma condição ótima de operação para este estudo analisaram-se as superfícies resposta e estas mostram que a da glicerina bruta/ON é a que melhor apresenta uma concavidade para a variável MeOK/ON comparativamente com a superfície resposta dos glicerídeos. Conclui-se por esta análise que a condição ótima de operação para este estudo seria uma razão mássica MeOK/ON de 0,41% para assim garantir a conversão da reação, uma razão molar MeOH/ON de 7, um tempo de reação de 2,5 h e uma temperatura de 58 °C.

Comparando as condições ótimas de operação dos dois estudos realizados referentes à otimização da reação verifica-se que as razões molares de álcool e as razões mássicas de catalisador são bastantes mais elevadas no segundo. No entanto, o primeiro estudo foi realizado a uma temperatura mais elevada (58 °C) sendo que a temperatura favorece a reação. E, portanto, conclui-se que através de uma análise custo benefício conseguiria-se analisar o que economicamente iria compensar mais, se trabalhar com temperaturas mais elevadas e razões mássicas de catalisador e razões molares de álcool mais baixas ou então com temperaturas mais baixas e razões mássicas de catalisador e razões molares de álcool mais altas.

Para finalizar o método adotado (DCCR) neste estudo de otimização à reação de transesterificação seria a realização de ensaios com as condições operacionais do ponto ótimo com a mesma matéria-prima (óleo neutro). No entanto, não foi possível proceder a esta etapa final por já não haver matéria-prima suficiente para a realização dos ensaios.

No capítulo seguinte são apresentadas as principais conclusões do projeto e as sugestões para trabalhos futuros.

## 5 Considerações finais

Neste capítulo são apresentadas as principais conclusões do trabalho e mencionadas algumas sugestões para trabalho futuro no âmbito da produção de biodiesel.

Este projeto foi muito interessante na medida que permitiu ter contacto com uma entidade industrial de produção de biodiesel com a qual foi possível conhecer o funcionamento de uma indústria de biodiesel. Permitiu saber quais os métodos adotados às análises químicas que se realizam em laboratório para controlo da qualidade e as condições operacionais aos processos de produção.

O presente trabalho teve como objetivo principal a realização de uma otimização à reação de transesterificação (à escala laboratorial) com o novo catalisador que a Prio Bio, S.A. vai implementar brevemente, contribuindo para que a Prio possa ajustar as novas condições operacionais de reação para valores próximos dos obtidos no trabalho. A monitorização da reação foi medida através do teor em FAME, massa de glicerina bruta (sem metanol) e teor de glicerídeos. Como objetivo complementar verificou-se se a massa de glicerina de glicerina bruta (sem metanol) é um bom indicador na reação de transesterificação, e, caso seja, poder inferir sobre a relevância da sequência processual de adição de reagentes, das etapas de reação e decantação.

### 5.1 Principais conclusões

O estudo da configuração da etapa de reação e decantação teve como objetivo avaliar se a massa de glicerina bruta (sem metanol) total formada seria similar, ou seja, se existiam ou não diferenças significativas na massa de glicerina em cada cenário para diferentes tempos de reação. Conclui-se que usando o MeONa como catalisador o tempo de reação influencia estatisticamente a quantidade de massa de glicerina; em contrapartida, o tipo de cenário não influencia a massa de glicerina formada, ou seja, em qualquer um dos três cenários estudados a massa total de glicerina formada é a mesma. Ainda neste estudo, mas agora usando outro catalisador, o MeOK, conclui-se que nem o tipo de cenário nem o tempo de reação influenciam a massa de glicerina.

No estudo que visou a otimização da reação de transesterificação, tendo como variáveis independentes a razão mássica de catalisador (MeOK/ON) e a razão molar de álcool (MeOH/ON) para uma temperatura de 58 °C e um tempo de reação de 2,5 (1ª otimização), os resultados obtidos não mostraram valores altos de rendimento de reação; o valor mais elevado de rendimento em FAME correspondeu a 82,2 %, no qual o valor obtido de glicerídeos foi de 2,1 % e o de glicerina bruta/ON foi de 8,7 %. Este ensaio correspondeu a uma razão mássica de catalisador de 0,20 % e a uma razão molar de álcool de 6,4.

Do ponto de vista estatístico, conclui-se que ambas as variáveis processuais estudadas são significativas nas variáveis resposta, sendo a razão molar de álcool a mais significativa. A condição ótima de operação para a variável resposta glicerina bruta/ON correspondeu a uma razão mássica de catalisador de 0,41 % e a uma razão molar de álcool de 7 e para a variável resposta glicerídeos a uma razão mássica de 0,04 % e a uma razão molar de álcool também de 7. Conclui-se que para otimizar a glicerina bruta/ON é necessário uma razão mássica de catalisador mais alta do que para a otimização dos glicerídeos.

No estudo com três variáveis independentes (2ª otimização): razão mássica de catalisador (MeOK/ON), razão molar de álcool (MeOH/ON) e temperatura para um tempo de reação de 2,5 h, os resultados obtidos de rendimento em FAME já foram mais altos; o valor de rendimento mais alto obtido foi de 93,6% para o qual o valor dos glicerídeos foi de de 0,8% e o da glicerina bruta/ON de 14,7 %. As condições operacionais neste ensaio foram com uma razão mássica de catalisador de 0,89 %, uma razão molar de álcool de 10,2 e uma temperatura de 44 °C. Relativamente à condição ótima de operação para cada variável resposta (ver

Tabela 4.6 do Subcapítulo 4.4) conclui-se que para a otimização das três variáveis resposta a razão mássica MeOK/ON é igual para as três, a razão molar MeOH/ON é similar e a temperatura é mais elevada na otimização (minimizando) dos glicerídeos.

Estatisticamente conclui-se que a temperatura não é um fator que influencia as variáveis resposta, ou seja, independentemente de uma temperatura baixa ou alta (dentro da gama estudada 40 °C a 60 °C) o valor da variável resposta não se alteraria. A razão mássica de

catalisador e a razão molar de álcool são estatisticamente significativas nas variáveis resposta, sendo para este estudo a razão mássica de catalisador a mais significativa.

Comparando os dois estudos de otimização de reação de transesterificação realizados neste trabalho conclui-se que apresentam algumas distinções, nomeadamente no nível de significância de cada variável independente nas variáveis resposta. Relativamente ao primeiro estudo o nível de significância das variáveis independentes na glicerina bruta/ON foi similar com o dos glicerídeos, o que se pode concluir que a glicerina bruta (sem metanol) poderá ser um bom indicador de monitorização da reação, apesar dos constrangimentos já mencionados no uso da glicerina bruta como um indicador de reação. No entanto, no segundo estudo o mesmo não aconteceu, tendo as variáveis independentes na glicerina bruta/ON um nível de significância diferente da dos glicerídeos. Sendo assim, conclui-se que não foi possível inferir sobre a relevância da sequência processual (duas etapas de reação e duas etapas de decantação) de adição de reagentes.

Conclui-se que ao estender a gama de estudo da razão molar de álcool (MeOH/ON) no segundo estudo de otimização conseguiram-se resultados com um rendimento de reação mais alto e com um teor de glicerídeos mais baixo.

Não seria possível otimizar cada um dos glicerídeos (MG, DG e TG) porque a sequência de reações (ver Subcapítulo 2.3.2) são reversíveis, o que significa que o equilíbrio de reação tanto se pode deslocar no sentido direto como no inverso. E, portanto, ao otimizar cada um dos glicerídeos individualmente não significa que a otimização fosse comum aos três. No entanto, com este trabalho podem-se tirar algumas conclusões importantes sobre a conversão de cada um dos glicerídeos. No Anexo B na Tabela B.1 encontra-se o efeito estatisticamente significativo de cada variável independente na conversão dos MG, DG e TG relativamente ao estudo das duas variáveis independentes e na Tabela B.2 relativamente ao estudo das três variáveis independentes.

No estudo das duas variáveis independentes verifica-se que na conversão dos TG em DG, dos DG em MG e dos MG em FAME e glicerina ambas as variáveis independentes têm um efeito estatisticamente significativo. Na conversão dos TG em DG a variável mais significativa é a razão molar de álcool (MeOK/ON); Na conversão dos DG em MG a variável

mais significativa é novamente a razão molar de álcool; Na conversão dos MG em FAME e glicerina ambas as variáveis têm um efeito estatisticamente significativo similar, sendo que a razão mássica de catalisador é significativa na sua forma linear e quadrática, enquanto que a razão molar de álcool é apenas na sua forma linear.

Relativamente ao estudo das três variáveis independentes a Tabela B.2 do Anexo B mostra que na conversão dos TG em DG apenas a razão mássica de catalisador é estatisticamente significativa; Na conversão dos DG a MG a razão mássica de catalisador e a razão molar de álcool são estatisticamente significativas com o mesmo nível de significância, sendo a razão mássica de catalisador apenas na sua forma linear e a razão molar de álcool na sua forma linear e quadrática; Na conversão dos MG em glicerina e FAME apenas a razão molar de álcool é estatisticamente significativa.

Comparando o estudo das três variáveis independentes com o processo industrial no qual existem dois reatores em que no primeiro o objetivo é garantir maioritariamente a conversão dos TG em DG e dos DG em MG e no segundo reator a conversão dos MG em glicerina e FAME, do ponto de vista estatístico verifica-se que para baixar os TG e DG a adição de matéria-prima de catalisador requer uma maior quantidade comparada com a adição do reagente, o álcool, e para baixar os MG e os converter a FAME e glicerina é a adição de uma maior quantidade de álcool. Aliás do ponto de vista estatístico, a razão mássica de catalisador não é de todo significativa na conversão dos MG a FAME e glicerina.

## ***5.2 Sugestões para trabalho futuro***

Dado que este trabalho consistiu numa otimização à reação de transesterificação no âmbito da transição do catalisador MeONa para o MeOK, uma sugestão para trabalho futuro seria a reprodução deste trabalho com o catalisador MeONa, nas mesmas condições operacionais e com uma caracterização das matérias-primas similares à deste trabalho. Este trabalho futuro iria permitir comparar o rendimento de reação para os dois catalisadores e analisar se as variáveis estatisticamente significativas na conversão da reação são as mesmas, permitindo concluir se realmente a transição de um catalisador para o outro é uma boa aposta tanto em termos de qualidade de produção de biodiesel, como em termos de custos.

Como se pode verificar no decorrer do trabalho, o equilíbrio líquido-líquido entre o FAME e glicerina nem sempre aconteceu como esperado (glicerina depositada na parte de baixo e FAME na parte de cima – etapa de decantação), aliás, os resultados do glicerol livre mostraram que de facto, depois da decantação ainda existe glicerina na mistura FAME. Uma sugestão de trabalho futuro seria a realização de um trabalho no âmbito deste estudo para tentar perceber quais as condições operacionais de modo a que haja realmente um equilíbrio líquido-líquido entre o FAME e glicerina.





## Referências bibliográficas

- [1] IPA, «Estudo de Impacte Ambiental da ETAR Poente de Albufeira (2005)». [Em linha]. Disponível em: <http://www.ipa.pt/index.aspx>. [Acedido: 25-Mar-2019].
- [2] do ordenamento do território e do desenvolvimento regional Ministério do Ambiente, «DL nº 267/2009», *Diário da República*, vol. 1ª série, pp. 6991–6997, 2009.
- [3] A. de produtores de biodiesel. Portuguesa, «No Title». [Em linha]. Disponível em: <http://www.appb.pt/>.
- [4] «Eurostat». [Em linha]. Disponível em: <https://ec.europa.eu/eurostat>. [Acedido: 10-Jul-2019].
- [5] «Pordata». [Em linha]. Disponível em: <https://www.pordata.pt/>. [Acedido: 08-Jul-2019].
- [6] P. Europeu *et al.*, «Legislação Consolidada», pp. 1–21, 2020.
- [7] E. N. do S. Energético, «No Title». [Em linha]. Disponível em: <http://www.ense-epe.pt/quem-somos/>.
- [8] «Prio Energy, S.A.» [Em linha]. Disponível em: <https://www.prio.pt/>. [Acedido: 18-Mar-2019].
- [9] «Air Liquide, Engineering & Construction». [Em linha]. Disponível em: <https://www.engineering-airliquide.com/lurgi-biodiesel>. [Acedido: 18-Mar-2019].
- [10] M. V. Veljković *et al.*, «Technological, technical, economic, environmental, social, human health risk, toxicological and policy considerations of biodiesel production and use», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 79, n. May, pp. 222–247, 2017.
- [11] Y. J. Xu, G. X. Li, e Z. Y. Sun, «Development of biodiesel industry in China: Upon the terms of production and consumption», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 54, pp. 318–330, 2016.

- [12] J. M. Marchetti, V. U. Miguel, e A. F. Errazu, «Possible methods for biodiesel production», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 11, n. 6, pp. 1300–1311, 2007.
- [13] H. H. Mardhiah, H. C. Ong, H. H. Masjuki, S. Lim, e H. V. Lee, «A review on latest developments and future prospects of heterogeneous catalyst in biodiesel production from non-edible oils», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 67, pp. 1225–1236, 2017.
- [14] B. Sajjadi, A. A. A. Raman, e H. Arandiyan, «A comprehensive review on properties of edible and non-edible vegetable oil-based biodiesel: Composition, specifications and prediction models», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 63, pp. 62–92, 2016.
- [15] M. Canakci, «Combustion characteristics of a turbocharged DI compression ignition engine fueled with petroleum diesel fuels and biodiesel», *Bioresource Technology*, vol. 98, n. 6, pp. 1167–1175, 2007.
- [16] M. M. Hasan e M. M. Rahman, «Performance and emission characteristics of biodiesel–diesel blend and environmental and economic impacts of biodiesel production: A review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 74, n. March, pp. 938–948, 2017.
- [17] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, e H. H. Masjuki, «Biodiesel feasibility study: An evaluation of material compatibility; Performance; emission and engine durability», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n. 2, pp. 1314–1324, 2011.
- [18] A. Demirbas, «Importance of biodiesel as transportation fuel», *Energy Policy*, vol. 35, n. 9, pp. 4661–4670, 2007.
- [19] G. Knothe, «Biodiesel and renewable diesel: A comparison», *Progress in Energy and Combustion Science*, vol. 36, n. 3, pp. 364–373, 2010.
- [20] Q. Peng, F. Ullah, A. Bano, J. Huang, e L. Dong, «Current advances in catalysis toward sustainable biodiesel production», *Journal of the Energy Institute*, vol. 89, n. 2, pp. 282–292, 2015.

- [21] E. Alptekin e M. Canakci, «Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat», *Fuel*, vol. 90, n. 8, pp. 2630–2638, 2011.
- [22] S. Murillo, J. L. Míguez, J. Porteiro, E. Granada, e J. C. Morán, «Performance and exhaust emissions in the use of biodiesel in outboard diesel engines», *Fuel*, vol. 86, n. 12–13, pp. 1765–1771, 2007.
- [23] «União Europeia». [Em linha]. Disponível em: [https://europa.eu/european-union/index\\_pt](https://europa.eu/european-union/index_pt). [Acedido: 20-Mar-2019].
- [24] V. Cordero-Ravelo e J. Schallenberg-Rodriguez, «Biodiesel production as a solution to waste cooking oil (WCO) disposal. Will any type of WCO do for a transesterification process? A quality assessment», *Journal of Environmental Management*, vol. 228, n. November 2017, pp. 117–129, 2018.
- [25] M. Hajjari, M. Tabatabaei, M. Aghbashlo, e H. Ghanavati, «A review on the prospects of sustainable biodiesel production: A global scenario with an emphasis on waste-oil biodiesel utilization», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 72, n. October 2015, pp. 445–464, 2017.
- [26] H. Zhang, Z. Xu, D. Zhou, e J. Cao, «Waste cooking oil-to-energy under incomplete information: Identifying policy options through an evolutionary game», *Applied Energy*, vol. 185, pp. 547–555, 2017.
- [27] L. Talens Peiró, L. Lombardi, G. Villalba Méndez, e X. Gabarrell i Durany, «Life cycle assessment (LCA) and exergetic life cycle assessment (ELCA) of the production of biodiesel from used cooking oil (UCO)», *Energy*, vol. 35, n. 2, pp. 889–893, 2010.
- [28] A. Monyem e J. H. Van Gerpen, «The effect of biodiesel oxidation on engine performance and emissions», *Biomass and Bioenergy*, vol. 20, n. 4, pp. 317–325, 2001.
- [29] B. Tormos, R. Novella, A. García, e K. Gargar, «Comprehensive study of biodiesel fuel for HSDI engines in conventional and low temperature combustion conditions», *Renewable Energy*, vol. 35, n. 2, pp. 368–378, 2010.
- [30] A. Srivastava e R. Prasad, «Triglycerides-based diesel fuels», *Renewable &*

- sustainable energy reviews*, vol. 4, n. 2, pp. 111–133, 2000.
- [31] A. K. Endalew, Y. Kiros, e R. Zanzi, «Inorganic heterogeneous catalysts for biodiesel production from vegetable oils», *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n. 9, pp. 3787–3809, 2011.
- [32] D. Y. C. Leung, X. Wu, e M. K. H. Leung, «A review on biodiesel production using catalyzed transesterification», *Applied Energy*, vol. 87, n. 4, pp. 1083–1095, 2010.
- [33] D. Brodnjak-Vončina, Z. C. Kodba, e M. Novič, «Multivariate data analysis in classification of vegetable oils characterized by the content of fatty acids», *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, vol. 75, n. 1, pp. 31–43, 2005.
- [34] E. M. Vargas, M. C. Neves, L. A. C. Tarelho, e M. I. Nunes, «Solid catalysts obtained from wastes for FAME production using mixtures of refined palm oil and waste cooking oils», *Renewable Energy*, vol. 136, pp. 873–883, 2019.
- [35] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, e M. F. Almeida, «Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality», *Fuel*, vol. 87, n. 17–18, pp. 3572–3578, 2008.
- [36] M. Fangrui e H. Milford, «Biodiesel production: A review», *Bioresource Technology*, vol. 70, n. 1, pp. 1–15, 1999.
- [37] S. H. Dhawane, B. Karmakar, S. Ghosh, e G. Halder, «Parametric optimisation of biodiesel synthesis from waste cooking oil via Taguchi approach», *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 6, n. 4, pp. 3971–3980, 2018.
- [38] S. A. Shaban, «Biodiesel production from waste cooking oil», *Egyptian Journal of Chemistry*, vol. 55, n. 5, pp. 437–452, 2012.
- [39] B. B. Uzun, M. Kiliç, N. Özbay, A. E. Pütün, e E. Pütün, «Biodiesel production from waste frying oils: Optimization of reaction parameters and determination of fuel properties», *Energy*, vol. 44, n. 1, pp. 347–351, 2012.
- [40] Z. Cunshan, D. Mingdong, S. Vittayapadung, L. Lin, e S. Xiangqian, «Opportunities and challenges for biodiesel fuel», *Applied Energy*, vol. 88, n. 4, pp. 1020–1031, 2010.

- [41] Y. Zhang, M. A. Dubé, D. D. McLean, e M. Kates, «Biodiesel production from waste cooking oil: 1. Process design and technological assessment», *Bioresource Technology*, vol. 89, n. 1, pp. 1–16, 2003.
- [42] W. N. N. Wan Omar e N. A. Saidina Amin, «Optimization of heterogeneous biodiesel production from waste cooking palm oil via response surface methodology», *Biomass and Bioenergy*, vol. 35, n. 3, pp. 1329–1338, 2011.
- [43] A. Demirbas, «Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification», *Energy Conversion and Management*, vol. 50, n. 4, pp. 923–927, 2009.
- [44] A. B. M. S. Hossain e A. N. Boyce, «Biodiesel production from waste sunflower cooking oil as an environmental recycling process and renewable energy», *Bulgarian Journal of Agricultural Science*, vol. 15, n. 4, pp. 312–317, 2009.
- [45] M. Jain, U. Chandrakant, V. Orsat, e V. Raghavan, «A review on assessment of biodiesel production methodologies from *Calophyllum inophyllum* seed oil», *Industrial Crops and Products*, vol. 114, n. January, pp. 28–44, 2018.
- [46] I. M. Atadashi, M. K. Aroua, A. R. Abdul Aziz, e N. M. N. Sulaiman, «The effects of catalysts in biodiesel production: A review», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 19, n. 1, pp. 14–26, 2013.
- [47] Z. E. Tang, S. Lim, Y. L. Pang, H. C. Ong, e K. T. Lee, «Synthesis of biomass as heterogeneous catalyst for application in biodiesel production: State of the art and fundamental review», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 92, n. April, pp. 235–253, 2018.
- [48] I. J. Stojkovi, O. S. Stamenkovi, D. S. Povrenovi, e V. B. Veljkovi, «Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification», vol. 32, pp. 1–15, 2014.
- [49] M. Berrios, M. A. Martín, A. F. Chica, e A. Martín, «Purification of biodiesel from used cooking oils», *Applied Energy*, vol. 88, n. 11, pp. 3625–3631, 2011.
- [50] A. Background, «Products by Distillation Method», vol. 171, n. Snk, pp. 27–29, 2018.

- [51] E. Alptekin e M. Canakci, «Characterization of the key fuel properties of methyl ester-diesel fuel blends», *Fuel*, vol. 88, n. 1, pp. 75–80, 2009.
- [52] S. B. Lee, K. H. Han, J. D. Lee, e I. K. Hong, «Optimum process and energy density analysis of canola oil biodiesel synthesis», *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, vol. 16, n. 6, pp. 1006–1010, 2010.
- [53] P. Benjumea, J. Agudelo, e A. Agudelo, «Basic properties of palm oil biodiesel-diesel blends», *Fuel*, vol. 87, n. 10–11, pp. 2069–2075, 2008.
- [54] L. F. Ramírez-Verduzco, B. E. García-Flores, J. E. Rodríguez-Rodríguez, e A. Del Rayo Jaramillo-Jacob, «Prediction of the density and viscosity in biodiesel blends at various temperatures», *Fuel*, vol. 90, n. 5, pp. 1751–1761, 2011.
- [55] Z. Al-Hamamre e A. Al-Salaymeh, «Physical properties of (jojoba oil + biodiesel), (jojoba oil + diesel) and (biodiesel + diesel) blends», *Fuel*, vol. 123, pp. 175–188, 2014.
- [56] P. K. Sahoo, L. M. Das, M. K. G. Babu, e S. N. Naik, «Biodiesel development from high acid value polanga seed oil and performance evaluation in a CI engine», *Fuel*, vol. 86, n. 3, pp. 448–454, 2007.
- [57] S. D. A. de Almeida, «Performance of a diesel generator fuelled with palm oil [Fuel 81 (2003) 2097–2102]», *Fuel*, vol. 83, n. 7–8, p. 1113, 2004.
- [58] M. H. Jayed, H. H. Masjuki, M. A. Kalam, T. M. I. Mahlia, M. Husnawan, e A. M. Liaquat, «Prospects of dedicated biodiesel engine vehicles in Malaysia and Indonesia», *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, vol. 15, n. 1, pp. 220–235, 2011.
- [59] R. Maria Isabel e L. António Francisco, *Planejamento de experimentos & Otimização de processos*. 2005.
- [60] M. J. R. Healy, «The Use of R<sup>2</sup> as a Measure of Goodness of Fit», *Journal of the Royal Statistical Society. Series A (General)*, vol. 147, n. 4, p. 608, 2006.
- [61] S. N. Csernica e J. T. Hsu, «The Phase Behavior Effect on the Kinetics of Transesterification Reactions for Biodiesel Production», 2012.

- [62] A. E. Andreatta, «Liquid – Liquid Equilibria in Ternary Mixtures of Methyl Oleate + Ethanol + Glycerol at Atmospheric Pressure», 2012.
- [63] B. K. Körbahti e M. A. Rauf, «Response surface methodology (RSM) analysis of photoinduced decoloration of toludine blue», *Chemical Engineering Journal*, vol. 136, n. 1, pp. 25–30, 2008.
- [64] I. Noshadi, N. A. S. Amin, e R. S. Parnas, «Continuous production of biodiesel from waste cooking oil in a reactive distillation column catalyzed by solid heteropolyacid: Optimization using response surface methodology (RSM)», *Fuel*, vol. 94, pp. 156–164, 2012.
- [65] S. N. Csernica e J. T. Hsu, «Reverse D-phase ternary phase diagram for commercial biodiesel - Glycerol - Methanol», *11AIChE - 2011 AIChE Annual Meeting, Conference Proceedings*, pp. 1012–1016, 2011.





## Anexos

### Anexo A - Balanço mássico dos ensaios realizados nas duas otimizações.

Tabela A. 1 Balanço mássico realizado aos ensaios com duas variáveis independentes.

Ensaio	m <sub>ON</sub> [g]	m <sub>MeOH</sub> adicionado [g]	m <sub>MeOK</sub> adicionado [g]	m <sub>MeOH</sub> recuperado [g]	m <sub>gliceri</sub> na bruta [g]	m <sub>FAME</sub> sem MeOH [g]	m <sub>inicial</sub> [g]	m <sub>final</sub> [g]	Desvio
A1	250,03	38,60	1,29	20,62	0	255,59	289,92	276,21	4,7%
A2	250,11	34,78	6,12	18,96	0	256,99	291,01	275,95	5,2%
A3	250,88	69,41	1,29	39,97	21,82	250,5	321,58	312,29	2,9%
A4	250,23	65,59	6,12	42,42	13,57	250,1	321,94	306,09	4,9%
A5	250,36	54,80	0,28	47,24	0	245,12	305,44	292,36	4,3%
A6	250,53	49,42	7,09	30,02	1,29	262,07	307,04	293,38	4,4%
A7	250,15	30,10	3,69	16,59	0	252,89	283,94	269,48	5,1%
A8	250,13	74,11	3,69	44,95	24,96	246,23	327,93	316,14	3,6%
A9	250,31	52,11	3,69	30,34	6,49	257,06	306,11	293,89	4,0%
A10	250,06	52,11	3,69	29,86	13,22	250,74	305,86	293,82	3,9%
A11	250,18	52,11	3,69	30,81	10,94	252,02	305,98	293,77	4,0%

Tabela A. 2 Balanço mássico realizado aos ensaios com duas variáveis independentes.

Ensaio	m <sub>ON</sub> [g]	m <sub>MeOH</sub> adicionado [g]	m <sub>MeOK</sub> adicionado [g]	m <sub>MeOH</sub> recuperado [g]	m <sub>gliceri</sub> na bruta [g]	m <sub>FAME</sub> sem MeOH [g]	m <sub>inicial</sub> [g]	m <sub>final</sub> [g]	Desvio
E1	250,17	51,65	1,63	28,44	11,03	254,60	303,45	294,07	3,1%
E2	250,06	110,84	1,63	81,37	15,57	273,19	362,53	370,13	-2,1%
E3	250,09	48,43	5,71	33,58	8,53	252,25	304,23	294,36	3,2%
E4	250,26	107,61	5,71	73,08	36,71	240,19	363,58	349,98	3,7%
E5	250,18	51,65	1,63	28,05	10,92	256,73	303,46	295,70	2,6%
E6	250,21	110,84	1,63	81,61	14,55	277,68	362,68	373,84	-3,1%
E7	250,16	48,43	5,71	21,73	29,51	243,22	304,30	294,46	3,2%
E8	250,12	107,61	5,71	73,08	36,4	244,37	363,44	353,85	2,6%
E9	250,14	82,33	0,26	64,39	0	247,60	332,73	311,99	6,2%
E10	250,02	76,93	7,09	93,88	36,51	243,09	334,04	373,48	-11,8%
E11	250,11	30,11	3,67	12,64	6,1	253,36	283,89	272,10	4,2%
E12	250,01	129,15	3,67	91,48	22,01	296,13	382,83	409,62	-7,0%
E13	250,29	79,63	3,67	50,56	22,61	252,06	333,59	325,23	2,5%
E14	250,19	79,63	3,67	46,61	26,58	247,80	333,49	320,99	3,7%
E15	250,26	79,63	3,67	50,96	20,49	250,73	333,56	322,18	3,4%
E16	250,78	79,63	3,67	48,43	27,18	248,62	334,08	324,23	2,9%
E17	250,17	79,63	3,67	46,61	24,82	251,68	333,47	323,11	3,1%

**Anexo B** - Efeito estatisticamente significativo dos MG, DG e TG no rendimento da reação.*Tabela B. 1 Efeito estatisticamente significativo dos MG, DG e TG com duas variáveis independentes.*

	MG	DG	TG
X <sub>1</sub>	✓✓		✓
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>	✓✓	✓✓	
X <sub>2</sub>	✓✓	✓✓✓	✓✓✓
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>			
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>			

*Tabela B. 2 Efeito estatisticamente significativo dos MG, DG e TG com três variáveis independentes.*

	MG	DG	TG
X <sub>1</sub>		✓✓✓	✓✓✓
X <sub>1</sub> <sup>2</sup>			✓✓
X <sub>2</sub>	✓✓✓	✓✓✓	
X <sub>2</sub> <sup>2</sup>	✓✓	✓✓✓	
X <sub>3</sub>			
X <sub>3</sub> <sup>2</sup>			
X <sub>1</sub> X <sub>2</sub>			✓
X <sub>1</sub> X <sub>3</sub>		✓	✓
X <sub>2</sub> X <sub>3</sub>		✓	

**Anexo C** - ANOVA das variáveis independentes.*Tabela C. 1 ANOVA das duas variáveis independentes na glicerina bruta/ON.*

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$x_1$	0,876	1	0,876	0,592	0,477
$x_1^2$	16,029	1	16,029	10,821	0,022
$x_2$	99,441	1	99,441	67,130	0,0004
$x_2^2$	2,586	1	2,586	1,746	0,244
$x_1x_2$	2,679	1	2,679	1,809	0,236
Erro	7,4066	5	1,481		

*Tabela C. 2 ANOVA das duas variáveis independentes nos glicerídeos.*

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$x_1$	0,659	1	0,659	1,834	0,234
$x_1^2$	4,960	1	4,960	13,806	0,014
$x_2$	61,801	1	61,801	172,022	0,00005
$x_2^2$	0,707	1	0,707	1,969	0,220
$x_1x_2$	2,349	1	2,349	6,537	0,051
Erro	1,796	5	0,359		

*Tabela C. 3 ANOVA das duas variáveis independentes no rendimento em FAME.*

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$X_1$	106,590	1	106,590	3,187	0,134
$X_1^2$	265,484	1	265,484	7,937	0,037
$X_2$	4988,287	1	4988,287	149,138	0,00007
$X_2^2$	76,208	1	76,208	2,278	0,192
$X_1X_2$	190,161	1	190,161	5,685	0,063
Erro	167,237	5	33,447		

Tabela C. 4 ANOVA das três variáveis independentes na glicerina bruta/ON.

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$x_1$	1060,334	1	1060,334	42,562	0,000
$x_1^2$	30,607	1	30,607	1,229	0,304
$x_2$	357,669	1	357,669	14,357	0,007
$x_2^2$	112,108	1	112,108	4,500	0,072
$x_3$	13,680	1	13,680	0,549	0,483
$x_3^2$	3,969	1	3,969	0,159	0,702
$x_1x_2$	90,360	1	90,360	3,627	0,099
$x_1x_3$	61,178	1	61,178	2,456	0,161
$x_2x_3$	59,405	1	59,405	2,385	0,166
Erro	174,390	7	24,913		

Tabela C. 5 ANOVA das três variáveis independentes nos glicerídeos.

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$x_1$	31,468	1	31,468	48,621	0,000
$x_1^2$	5,010	1	5,010	7,740	0,027
$x_2$	14,723	1	14,723	22,747	0,002
$x_2^2$	10,431	1	10,431	16,117	0,005
$x_3$	0,378	1	0,378	0,584	0,470
$x_3^2$	0,071	1	0,071	0,109	0,751
$x_1x_2$	4,473	1	4,473	6,912	0,034
$x_1x_3$	7,902	1	7,902	12,209	0,010
$x_2x_3$	2,358	1	2,358	3,643	0,098
Erro	4,531	7	0,647		

Tabela C. 6 ANOVA das três variáveis independentes no rendimento em FAME.

Variável	Soma dos Quadrados	Graus de Liberdade	Média dos Quadrados	Valor de F	p-value
$x_1$	2897,699	1	2897,699	51,636	0,000
$x_1^2$	445,955	1	445,955	7,947	0,030
$x_2$	646,174	1	646,174	11,515	0,015
$x_2^2$	489,530	1	489,530	8,723	0,025
$x_3$	7,792	1	7,792	0,139	0,722
$x_3^2$	3,189	1	3,189	0,057	0,820
$x_1x_2$	446,088	1	446,088	7,949	0,030
$x_1x_3$	606,108	1	606,108	10,801	0,017
$x_2x_3$	129,927	1	129,927	2,315	0,179
Erro	336,704	6	56,117		

**Anexo D** - Erros associados aos coeficientes de regressão polinomial das variáveis dependentes estudadas.

*Tabela D. 1 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial da glicerina bruta/ON nas duas variáveis independentes.*

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	-7,909	7,374	-1,072	0,333	-26,864	11,047
$x_1$	20,799	7,257	2,866	0,035	2,144	39,453
$x_1^2$	-12,077	3,671	-3,289	0,022	-21,515	-2,639
$x_2$	0,004	2,674	0,001	0,999	-6,870	6,877
$x_2^2$	0,340	0,257	1,321	0,244	-0,321	1,001
$x_1x_2$	-1,559	1,159	-1,345	0,236	-4,539	1,421

*Tabela D. 2 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial dos glicerídeos nas duas variáveis independentes.*

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	22,496	3,632	6,195	0,002	13,161	31,831
$x_1$	-0,339	3,574	-0,095	0,928	-9,525	8,848
$x_1^2$	-6,718	1,808	-3,716	0,014	-11,366	-2,070
$x_2$	-4,592	1,317	-3,487	0,018	-7,977	-1,207
$x_2^2$	0,178	0,127	1,403	0,220	-0,148	0,503
$x_1x_2$	1,460	0,571	2,557	0,051	-0,008	2,927

*Tabela D. 3 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial do rendimento em FAME nas duas variáveis independentes.*

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	-110,736	35,040	-3,160	0,025	-200,809	-20,662
$x_1$	18,897	34,483	0,548	0,607	-69,745	107,538
$x_1^2$	49,151	17,446	2,817	0,037	4,305	93,997
$x_2$	43,745	12,706	3,443	0,018	11,083	76,406
$x_2^2$	-1,845	1,222	-1,509	0,192	-4,986	1,297
$x_1x_2$	-13,133	5,508	-2,384	0,063	-27,291	1,025

Tabela D. 4 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial da glicerina bruta/ON nas três variáveis independentes.

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	20,019	47,190	0,424	0,684	-91,568	131,606
$x_1$	36,364	20,557	1,769	0,120	-12,247	84,974
$x_1^2$	-6,778	5,877	-1,153	0,287	-20,675	7,119
$x_2$	-0,872	2,536	-0,344	0,741	-6,869	5,124
$x_2^2$	-0,177	0,082	-2,171	0,067	-0,370	0,016
$x_3$	-0,874	1,698	-0,515	0,622	-4,889	3,140
$x_3^2$	0,006	0,017	0,383	0,713	-0,033	0,045
$x_1x_2$	1,579	0,816	1,934	0,094	-0,351	3,509
$x_1x_3$	-0,586	0,367	-1,596	0,154	-1,455	0,282
$x_2x_3$	0,068	0,043	1,568	0,161	-0,034	0,170

Tabela D. 5 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial dos glicerídeos nas três variáveis independentes

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	20,434	19,303	1,059	0,325	-25,210	66,077
$x_1$	-32,096	8,409	-3,817	0,007	-51,980	-12,212
$x_1^2$	6,688	2,404	2,782	0,027	1,004	12,373
$x_2$	-0,206	1,037	-0,198	0,848	-2,659	2,247
$x_2^2$	0,134	0,033	4,015	0,005	0,055	0,213
$x_3$	-0,241	0,694	-0,347	0,738	-1,883	1,401
$x_3^2$	0,002	0,007	0,331	0,751	-0,014	0,018
$x_1x_2$	-0,878	0,334	-2,629	0,034	-1,667	-0,088
$x_1x_3$	0,525	0,150	3,494	0,010	0,170	0,880
$x_2x_3$	-0,034	0,018	-1,909	0,098	-0,076	0,008

*Tabela D. 6 Erros associados aos coeficientes de regressão da equação polinomial do rendimento em FAME nas três variáveis independentes.*

	Coeficiente de regressão	Desvio-padrão	t(5)	p-value	-95% limite de confiança	+95% limite de confiança
Termo independente	-80,788	163,760	-0,493	0,637	-468,020	306,444
$x_1$	289,608	71,338	4,060	0,005	120,921	458,296
$x_1^2$	-69,442	20,395	-3,405	0,011	-117,668	-21,217
$x_2$	0,210	8,801	0,024	0,982	-20,600	21,020
$x_2^2$	-1,011	0,283	-3,575	0,009	-1,680	-0,342
$x_3$	2,321	5,892	0,394	0,705	-11,611	16,253
$x_3^2$	-0,017	0,057	-0,298	0,774	-0,153	0,118
$x_1x_2$	8,766	2,833	3,094	0,017	2,067	15,465
$x_1x_3$	-4,603	1,275	-3,611	0,009	-7,618	-1,589
$x_2x_3$	0,251	0,150	1,670	0,139	-0,104	0,606



**Anexo E** - Resultados da glicerina bruta/ON, glicerol livre, MG, DG, TG e glicerol total nos ensaios realizados.

*Tabela E. 1 Resultados da glicerina bruta/ON, glicerol livre, MG, DG, TG e glicerol total nas duas variáveis independentes.*

Referência do Ensaio	glicerina bruta/ON [%m/m]	Glicerol livre [%m/m]	MG [%m/m]	DG [%m/m]	TG [%m/m]	Glicerol total [%m/m]
A1	0,00	0,51	3,9	7,9	66,5	9,5
A2	0,00	2,5	5	6,2	49,4	9,8
A3	8,70	0,14	1,3	2,9	12,4	2,2
A4	5,42	2,6	3,9	3,4	17,8	5,9
A5	0,00	0,034	0,17	2,9	35,7	4,2
A6	0,51	3,5	3,9	2,9	14,2	6,4
A7	0,00	0,87	5,4	11,3	67,4	10,9
A8	9,98	0,12	1,6	2,4	13,7	2,3
A9	2,59	1,8	5,2	7	38,9	8,2
A10	5,29	1,6	4,6	7	29,9	6,8
A11	4,37	1,7	4,7	5,3	33,3	7,1

*Tabela E. 2 Resultados da glicerina bruta/ON, glicerol livre, MG, DG, TG e glicerol total nas três variáveis independentes.*

Referência do Ensaio	glicerina bruta/ON [%m/m]	Glicerol livre [%m/m]	MG [%m/m]	DG [%m/m]	TG [%m/m]	Glicerol total [%m/m]
E1	4,41	0,42	3,00	8,80	40,50	6,6
E2	6,23	0,11	1,30	4,00	35,30	4,7
E3	3,41	1,70	5,20	9,80	40,00	8,5
E4	14,67	0,06	0,60	1,20	4,60	0,9
E5	4,36	0,62	3,70	10,10	24,60	5,6
E6	5,82	0,12	1,00	6,00	44,80	5,9
E7	11,80	0,08	0,84	3,80	12,10	2,1
E8	14,55	0,12	0,90	2,20	7,40	1,4
E9	0,00	0,05	0,13	5,70	60,40	7,1
E10	14,60	0,07	0,61	1,60	7,40	1,2
E11	2,44	1,50	6,10	12,20	33,70	8,3
E12	8,80	0,39	1,10	5,00	19,90	3,4
E13	9,03	0,14	1,20	3,90	17,60	2,8
E14	10,62	0,09	1,10	3,20	14,90	2,4
E15	8,19	0,13	1,10	4,70	17,00	2,9
E16	10,84	0,09	0,83	3,00	12,10	2,0
E17	9,92	0,12	1,10	4,10	14,60	2,5