



**Síntese de Biodiesel por transesterificação de resíduos de óleos alimentares usados num sistema heterogéneo utilizando resíduos de azulejo como catalisador alcalino de base sólida**

CATARINA VILARINHO

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutora Ana Cristina Borges Azevedo

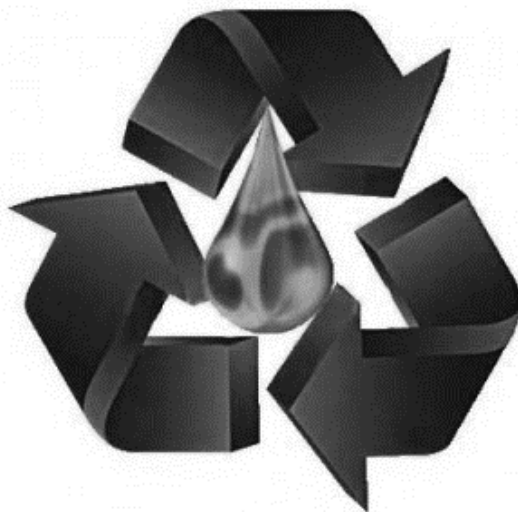
Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Setembro 2021



**Síntese de Biodiesel por transesterificação de resíduos de óleos alimentares usados num sistema heterogéneo utilizando resíduos de azulejo como catalisador alcalino de base sólida**

**CATARINA VILARINHO**

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

Trabalho Final de Mestrado para obtenção do grau de Mestre em Engenharia Química e Biológica

Orientadores:

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

Doutora Ana Cristina Borges Azevedo

Júri:

Presidente: Doutor João Fernando Pereira Gomes

Vogais: Doutora Maria Teresa Loureiro dos Santos

Doutor Jaime Filipe Borges Puna

**Setembro 2021**

## **Epígrafe**

*“Não se deixe levar pela distância entre os sonhos e a realidade.*

*Se é capaz de sonhá-los, também pode realizá-los.”*

*William Shakespeare*

## **Agradecimentos**

Escrever esta tese representou para mim um enorme desafio. Foi um processo de expectativa, angústia, trabalho árduo, exaustão e por fim alegria. Uma experiência que fico contente por não ter de a viver sozinha. Ao meu lado, durante todo este processo estiveram muitas pessoas, a quem eu tenho de agradecer.

Ao meu orientador, Professor Doutor Jaime Puna, por toda a ajuda, disponibilidade e dedicação, contribuindo sempre com os seus conhecimentos e sugestões valiosas para a melhoria desta tese.

À minha orientadora, Professora Doutora Ana Cristina Borges, pelo apoio e disponibilidade que sempre demonstrou.

Ao meu colega, Tiago Cabrita pela sua ajuda e companheirismo durante as longas horas no laboratório.

Devo também um agradecimento especial aos meus pais que acreditaram em mim e me apoiaram desde o dia em que eu nasci. À minha querida avó pelo amor que sempre me dedicou.

À minha melhor amiga, por estar sempre ao meu lado nos momentos difíceis e nunca me deixar desistir.

Ao meu grande amigo e colega de curso, André Pinto, por ter percorrido este caminho comigo, a apoiar-me incondicionalmente com a sua alegria contagiante.

Sem os esforços incansáveis de todas estas pessoas teria sido muito mais difícil. Por tudo isto estou-lhes eternamente grata.

## Resumo

A cadeia de produção e o uso de biodiesel tem-se desenvolvido bastante por todo o mundo e actualmente este biocombustível representa uma das principais alternativas aos combustíveis derivados do petróleo.

As consequências do grande desenvolvimento demográfico mundial em paralelo com o desenvolvimento industrial da nossa sociedade e a necessidade de se reduzir a emissão de gases causadores do efeito de estufa, oriundos principalmente do consumo de combustíveis fósseis pelos transportes e para a geração de energia em unidades fabris, são as principais causas dessa procura.

Para minimizar os impactos ambientais associados aos combustíveis fósseis e procurando reduzir os custos de produção do biodiesel, os óleos alimentares usados apresentam-se como uma matéria-prima promissora em substituição dos óleos refinados.

O presente trabalho de investigação irá abordar esse tema. Tendo como objectivo a síntese de biodiesel por transesterificação de óleos alimentares usados e utilizando os resíduos de azulejo como suporte catalítico, numa óptica de reutilização e valorização de resíduos. Como inovação utilizou-se também o óleo de salmão na síntese do biodiesel.

Devido ao reduzido teor de CaO no azulejo, foi utilizado o método de co-precipitação para a obtenção da fase activa do catalisador (CaO) impregnada posteriormente ao azulejo por via húmida e calcinado a 850°C.

Após várias reacções de transesterificação com os óleos alimentares e salmão, na proporção de metanol:óleo de 12:1, à temperatura de 60°C e tempos de reacção compreendidos entre 7h e 10 minutos, conseguiu-se uma conversão em biodiesel com valores de FAME superiores a 99,5% para tempos de reacção superiores a 30 minutos.

**Palavras-chave:** Biodiesel, biocombustível, óleos alimentares usados, suporte catalítico, catálise heterogénea.

## Abstract

The biodiesel production chain and use has developed tremendously all over the world and nowadays this biofuel represents one of the main alternatives to replace diesel fuels. The consequences of major global demographic development in parallel with the industrial development of our society and the need to reduce greenhouse gas emissions, mainly from the consumption of fossil fuels in transports and for power generation in manufacturing units, are the main causes of this search.

To reduce the environmental impacts associated with fossil fuels and decreasing biodiesel production costs, waste cooking oil can be used as a promising raw material in the replacement of refined oils.

This research work is about that topic. The main objective is the synthesis of biodiesel by transesterification with waste cooking oils and using tiles as catalytic support, in a perspective of sustainability and recovery of residues. As an innovation, salmon oil was also used in the synthesis of biodiesel.

Due to the reduced CaO content in the tile, the co-separation method was used to obtain the active phase of the catalyst (CaO) impregnated after the tile by wet impregnation and calcined at 850°C.

After several transesterification reactions with cooking oils and salmon oil, in the proportion of methanol: oil of 12: 1, at a temperature of 60°C and preparation times between 7h and 10 minutes, a conversion to biodiesel with FAME values was achieved greater than 99.5% for reaction times longer than 30 minutes.

**Keywords:** Biodiesel, biofuels, waste cooking oils, catalytic support, heterogeneous catalysis.

## Índice Geral

<b>Epígrafe</b> .....	i
<b>Agradecimentos</b> .....	ii
<b>Resumo</b> .....	iii
<b>Abstract</b> .....	iv
<b>Índice de Figuras</b> .....	vii
<b>Índice de Tabelas</b> .....	x
<b>Lista de Acrónimos, Siglas e Abreviaturas</b> .....	xi
<b>Capítulo 1: Introdução</b> .....	1
1.1. Objectivos .....	2
1.2. Metodologia .....	2
<b>Capítulo 2: Enquadramento Teórico</b> .....	3
<b>2.1. Biodiesel</b> .....	6
2.1.1. Parâmetros de caracterização do Biodiesel .....	7
2.1.2. Vantagens vs Desvantagens .....	8
2.1.3. Produção.....	9
<b>2.2. Catalisador</b> .....	11
2.2.1. Catálise Homogénea e Heterogénea.....	11
2.2.2. Azulejo como catalisador .....	15
2.2.3. Parâmetros de caracterização do catalisador .....	16
<b>2.3. Matérias-primas</b> .....	20
<b>Capítulo 3: Trabalho Experimental</b> .....	22
<b>3.1. Material e Equipamento</b> .....	22
<b>3.2. Procedimento Experimental</b> .....	23
3.2.1. Tratamento dos óleos .....	23
3.2.2. Preparação do catalisador.....	28
3.2.3. Reacções de Transesterificação.....	31

3.2.4. Separação e purificação do biodiesel .....	32
3.2.5. Caracterização do biodiesel.....	34
<b>Capítulo 4: Resultados Experimentais e Discussão .....</b>	<b>37</b>
<b>4.1. Caracterização do catalisador .....</b>	<b>37</b>
4.1.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR – ATR) .....	37
<b>4.2. Caracterização dos óleos por espectroscopia FTIR – ATR.....</b>	<b>41</b>
<b>4.3. Caracterização do Biodiesel .....</b>	<b>42</b>
<b>4.4. Estudo Cinético.....</b>	<b>46</b>
<b>4.5. Reprodutibilidade Catalítica.....</b>	<b>48</b>
<b>4.6. Estabilidade Catalítica.....</b>	<b>49</b>
<b>4.7. Determinação das propriedades físicas do Biodiesel.....</b>	<b>52</b>
4.7.1. Determinação do Índice de Acidez .....	52
4.7.2. Determinação da Massa Volúmica.....	52
4.7.3. Viscosidade Cinemática .....	54
<b>4.8 Discussão geral .....</b>	<b>55</b>
4.8.1. Limitações .....	57
<b>Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas Futuras .....</b>	<b>59</b>
5.1. Conclusões.....	59
5.2. Perspectivas Futuras.....	60
<b>Capítulo 6: Referências Bibliográficas .....</b>	<b>61</b>
<b>Capítulo 7: Anexos .....</b>	<b>67</b>
Anexo 1 – Tabela utilizada para a análise dos espectros de FTIR.....	67

## Índice de Figuras

<b>Figura 1</b> – Esquema da metodologia de investigação adoptada no presente trabalho. ....	2
<b>Figura 2</b> - Consumo mundial das principais fontes de energia até 2018, em milhões de toneladas, adaptado de BP Statistical Review, 2019. ....	4
<b>Figura 3</b> - Evolução do consumo global de energias renováveis até 2018, adaptado de BP Statistical Review, 2019. ....	4
<b>Figura 4</b> - Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2018, em Portugal (DGEG, 2019). ....	5
<b>Figura 5</b> - Reacção global de transesterificação. ....	6
<b>Figura 6</b> - Passos da reacção de Transesterificação, adaptado de Fonseca, Teleken, Almeida e Silva, 2019. ....	10
<b>Figura 7</b> - a) Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal e b) o seu modo de funcionamento, adaptado de Jafari, 2017. ....	18
<b>Figura 8</b> - Esquema da lei de Bragg, adaptado de Callister e Rethwisch, 2007. ....	19
<b>Figura 9</b> - Esquema do funcionamento de um microscópio eletrónico de varrimento, adaptado de Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition, 2015. ....	20
<b>Figura 10</b> - Representação gráfica da contribuição financeira dos principais parâmetros na produção de biodiesel, adaptado de Ahmad, Yasin, Derek e Lim, 2011. ....	21
<b>Figura 11</b> - Etapas do processo de tratamento do óleo. ....	23
<b>Figura 12</b> - Exemplo do coador utilizado no processo. ....	23
<b>Figura 13</b> - Processo de Secagem do óleo alimentar usado. ....	24
<b>Figura 14</b> - Processo de desgomagem. ....	24
<b>Figura 15</b> - Amostras de óleo após titulação. ....	25
<b>Figura 16</b> - Centrífuga Hermle Z300 utilizada no processo. ....	26
<b>Figura 17</b> - Processo de lavagem com água das amostras de óleo. ....	27
<b>Figura 18</b> - Processo de secagem do óleo. ....	27
<b>Figura 19</b> - Moinho de bolas Matest. ....	28
<b>Figura 20</b> - Conjunto de peneiros IMPACT. ....	28
<b>Figura 21</b> - Pó de azulejo após moagem e peneiração. ....	28
<b>Figura 22</b> - Amostra após evaporação da água. ....	29
<b>Figura 23</b> - Mufla utilizada na calcinação do catalisador. ....	29

<b>Figura 24</b> - Solução sob agitação. ....	30
<b>Figura 25</b> - Kitasato e Funil de Buckener utilizados na filtração do precipitado. ....	30
<b>Figura 26</b> - Adição da mistura óxido de cálcio+azulejo à água, a 50°C. ....	31
<b>Figura 27</b> - Condições operatórias da reacção de transesterificação. ....	32
<b>Figura 28</b> - Montagem utilizada na reacção de transesterificação. ....	32
<b>Figura 29</b> - Separação do catalisador por filtração a vácuo. ....	33
<b>Figura 30</b> - Separação de fases na ampola de decantação. ....	33
<b>Figura 31</b> - Esquema processual da purificação do biodiesel. ....	34
<b>Figura 32</b> - Refractómetro d'Abbe utilizado na quantificação da % FAME. ....	34
<b>Figura 33</b> - Picnómetro utilizado com uma amostra de biodiesel. ....	35
<b>Figura 34</b> - Esquema de um viscosímetro capilar, adaptado de Martins e Puna, 2014. ....	35
<b>Figura 35</b> - Montagem experimental para a determinação da viscosidade cinemática. ....	36
<b>Figura 36</b> – <b>a)</b> Espectrofotómetro da Interspectrum (FTIR – ATR) e <b>b)</b> acessório ATR utilizado para sólidos. ....	37
<b>Figura 37</b> - Espectros FTIR do azulejo calcinado e sem calcinação. ....	37
<b>Figura 38</b> - Espectro FTIR do catalisador impregnado, após calcinação a 550°C e 850°C. ....	38
<b>Figura 39</b> – Espectro FTIR da fase activa do catalisador obtida pelo método de co-precipitação, após calcinação a 850°C. ....	39
<b>Figura 40</b> - Espectro FTIR do catalisador suportado (co-precipitação + impregnação), após calcinação a 850°C. ....	39
<b>Figura 41</b> - Dispositivo ATR para líquidos. ....	41
<b>Figura 42</b> - Espectros FTIR dos óleos alimentar usado e de salmão após tratamento... ..	42
<b>Figura 43</b> - Comparação dos espectros FTIR do biodiesel e do óleo. ....	43
<b>Figura 44</b> - Curva de calibração para o biodiesel obtido por catálise homogénea. ....	44
<b>Figura 45</b> - Representação gráfica dos resultados experimentais referentes ao estudo cinético. ....	47
<b>Figura 46</b> - Espectros FTIR das amostras obtidas no estudo cinético. ....	48
<b>Figura 47</b> - Espectros FTIR referentes aos ensaios de reprodutibilidade catalítica.....	49
<b>Figura 48</b> - Espectros FTIR para os ensaios de estabilidade catalítica realizados com óleo de salmão. ....	50
<b>Figura 49</b> - Espectros FTIR para os ensaios de estabilidade catalítica realizados com óleo alimentar usado. ....	51

**Figura 50** - Aspecto do catalisador após os ensaios de estabilidade catalítica. **a)** 1º ensaio, óleo de salmão; **b)** 2º ensaio de 5h, óleo de salmão; **c)** 1º ensaio, óleo alimentar usado e **d)** 2º ensaio de 5h, óleo alimentar usado. .... 51

## Índice de Tabelas

<b>Tabela 1</b> - Parâmetros de qualidade do biodiesel, de acordo com a norma europeia NP EN 14214. ....	7
<b>Tabela 2</b> - Vantagens da utilização do biodiesel relativamente aos combustíveis fósseis, adaptado de Demirbas, 2009. ....	8
<b>Tabela 3</b> - Comparação entre catálise homogénea e heterogénea em termos de eficácia catalítica, propriedades do catalisador e separação do catalisador, adaptado de [Ranga, 2017]. ....	12
<b>Tabela 4</b> - Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, adaptado de [Leung et al., 2010]. ....	14
<b>Tabela 5</b> - Continuação da tabela 4: Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, adaptado de [Leung et al., 2010]. ....	15
<b>Tabela 6</b> - Teor em ésteres metílicos das amostras de biodiesel obtidas para diferentes condições. ....	45
<b>Tabela 7</b> - Resultados experimentais do estudo cinético realizado para vários tempos de reacção. ....	46
<b>Tabela 8</b> - Continuação da tabela 7: Resultados experimentais do estudo cinético realizado para vários tempos de reacção. ....	47
<b>Tabela 9</b> - Resultados experimentais dos ensaios de reprodutibilidade catalítica, realizados com óleo de salmão. ....	49
<b>Tabela 10</b> - Resultados experimentais do estudo de estabilidade catalítica, realizados com óleo de salmão. ....	50
<b>Tabela 11</b> - Resultados experimentais do estudo de estabilidade catalítica, realizados com óleo alimentar usado. ....	50
<b>Tabela 12</b> - Valores de índice de acidez das amostras obtidas. ....	52
<b>Tabela 13</b> – Massas volúmicas das amostras obtidas, a 15°C e 40°C. ....	53
<b>Tabela 14</b> - Viscosidade Cinemática das amostras de biodiesel obtidas. ....	54
<b>Tabela 15</b> – Valores de absorção no Espectro de Infravermelho para compostos orgânicos. ....	67
<b>Tabela 16</b> - Continuação da tabela anterior: Valores de absorção no Espectro de Infravermelho para compostos orgânicos. ....	68

## Lista de Acrónimos, Siglas e Abreviaturas

% FAME	Teor em ésteres metílicos no biodiesel
% (m/m)	Percentagem mássica
AGL	Ácidos Gordos Livres
ATR	Reflexão Total Atenuada
B100	Biodiesel comercializado puro
CEE	Comunidade Económica Europeia
EN 14214	Conjunto de Normas Europeias 14214 de qualidade do biodiesel
FTIR – ATR	Espectrofotómetro de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada
HATR	Reflexão única horizontal
IA	Índice de Acidez
MeOH	Metanol
MIR	Espectroscopia de infravermelho médio
NIR	Espectroscopia de infravermelho próximo
SEM – EDS	Microscopia electrónica de varrimento com difracção de electrões
XRD	Difracção de Raios X

## Capítulo 1: Introdução

Actualmente, o mundo vive confrontado com a escassez de combustíveis e a degradação ambiental. A maioria dos transportes estão totalmente dependentes dos combustíveis fósseis, especialmente derivados do petróleo, como gasolina e diesel. Em 2017, contrariamente aos três anos anteriores, o consumo e as emissões de carbono aumentaram 1,6%. Assim os combustíveis fósseis são vitais para a satisfação das necessidades energéticas globais, representando 80% do consumo mundial de energia primária [Demirbas, 2009; BP Statistical Review, 2018].

Apesar desta dependência há uma maior consciencialização político-social na procura de novas fontes de energia renováveis a bem do Planeta. Nos últimos anos têm sido legisladas um conjunto de directivas da CEE que visam a promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis e incentivo da investigação sobre novos biocombustíveis [Directiva (UE) 2015/1513; Directiva (UE) 2018/2001].

O alto custo da energia baseada em combustíveis fósseis e o impacto ambiental associado ao seu consumo têm sido as principais forças motrizes para a busca por combustíveis alternativos, que prometem uma correlação com o desenvolvimento sustentável, conservação de energia, eficiência e preservação ambiental [Chauhan et al., 2011; Puna et al., 2014].

Assim, é de extrema importância a utilização de biocombustíveis como alternativa aos combustíveis fósseis. Na União Europeia, o biodiesel representa 82% da produção de biocombustíveis [Bozbas, 2005].

Considerando então a urgência de encontrar fontes energéticas mais sustentáveis, nomeadamente como alternativa aos combustíveis fósseis utilizados nos transportes (petróleo), de forma a contribuir para a mitigação das alterações climáticas e a responder também à crise do esgotamento deste tipo de combustíveis que surge o tema desta dissertação de mestrado, abordando em particular a temática do biodiesel como um relevante substituto dos combustíveis fósseis.

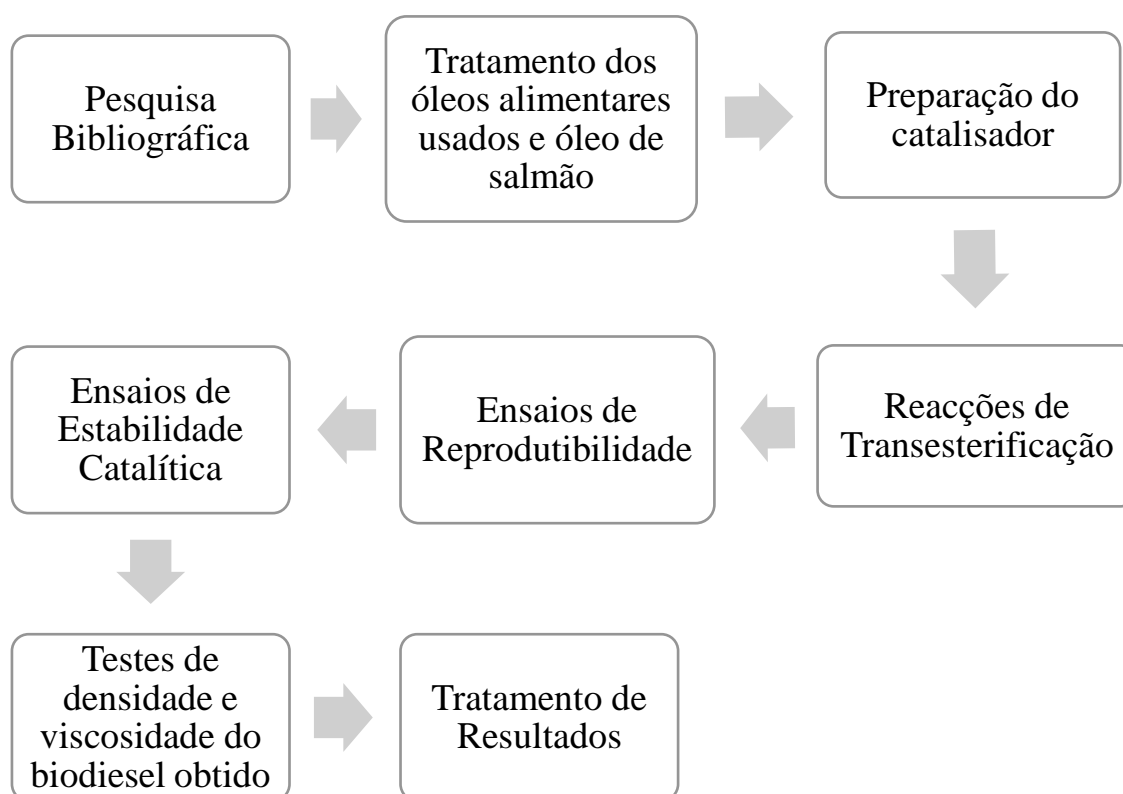
O presente trabalho de investigação visa justamente a obtenção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados. Neste processo, a utilização de resíduos de azulejos como catalisador será uma componente inovadora na síntese do biodiesel, tal como a posterior utilização de óleo de salmão para produção de biodiesel.

## 1.1. Objectivos

O objectivo deste trabalho consiste na produção de biodiesel a partir da utilização de matérias-primas residuais líquidas e sólidas, numa vertente de valorização de resíduos alimentares e industriais, ao utilizar resíduos de óleo alimentar como matéria-prima para a produção de biodiesel e resíduos de azulejo como suporte catalítico, inovando na abordagem aos biocombustíveis e adoptando uma lógica de economia circular, o que permitirá a redução de custos associados à produção de biodiesel. Para tal, realizaram-se reacções de transesterificação de resíduos de óleo alimentar num sistema heterogéneo utilizando resíduos de azulejo como suporte catalítico de base sólida para a síntese do biodiesel. Foram também realizados ensaios de reprodutibilidade e estabilidade catalítica para avaliação e optimização da actividade catalítica.

## 1.2. Metodologia

Para alcançar os objectivos propostos, o trabalho de investigação foi realizado de acordo com a metodologia indicada na figura 1.



**Figura 1** – Esquema da metodologia de investigação adoptada no presente trabalho.

## Capítulo 2: Enquadramento Teórico

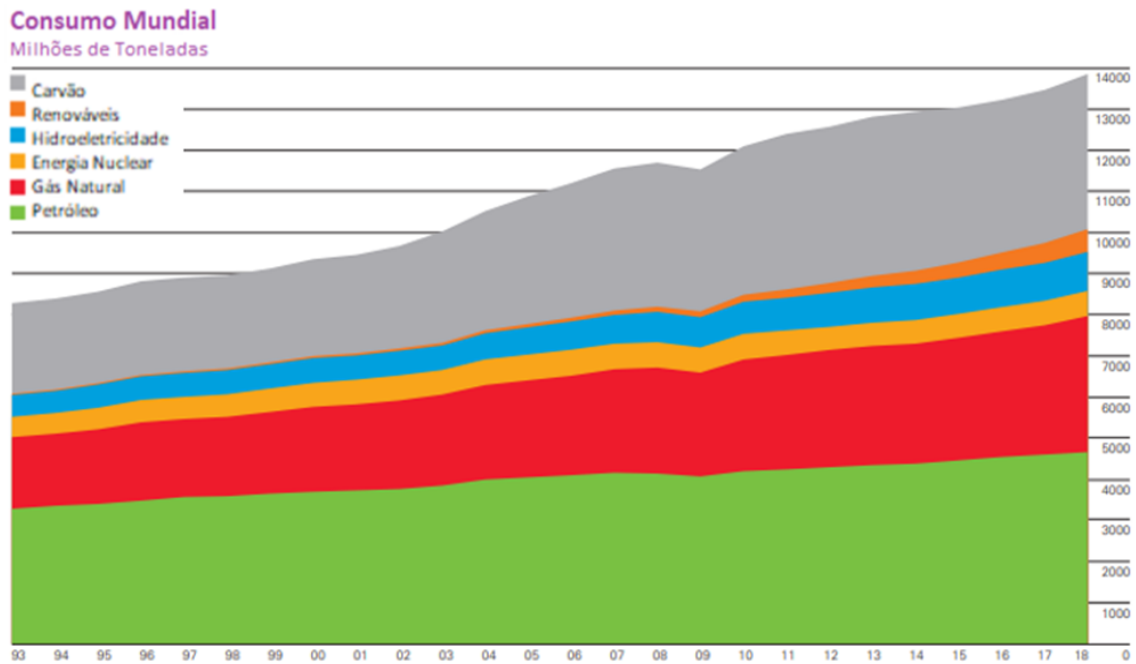
Actualmente o mundo vive uma crise ambiental de proporções alarmantes. Por um lado, a actividade humana, consubstanciada na actividade industrial, na agropecuária, no sector da energia, nos transportes e na actividade doméstica tem contribuído fortemente para o aumento da produção e emissão de gases de efeito de estufa para a atmosfera (dióxido de carbono, monóxido de carbono, metano, óxido nítrico), através da queima dos combustíveis fósseis (carvão, petróleo e gás natural), resultando no aquecimento global, com impacto negativo no clima, nos ecossistemas e nas populações [Organização das Nações Unidas, 2015].

Em particular, os transportes são responsáveis por cerca de 16,2% das emissões de gases de efeito de estufa a nível mundial e na União Europeia por 27% em 2017, tendo inclusive o teor de emissões aumentado em relação a 2016 [Agência Europeia do Ambiente, 2019]. De forma a minimizar este problema a nível global, a ONU lançou uma Agenda para o Desenvolvimento Sustentável 2030, de forma a todos os países tomarem medidas urgentes contra as alterações climáticas e os seus impactos, onde se destacam vários objetivos, nomeadamente a inclusão de alternativas energéticas ecologicamente sustentáveis e renováveis (atingir em 2020 e 2030 a substituição de 20% e 30% do petrodiesel por biocombustíveis nos EUA e União Europeia, respectivamente), a promoção de padrões de consumo sustentáveis (uso racional dos recursos, como os combustíveis fósseis e gestão de resíduos e desperdícios derivados de várias actividades humanas [Organização das Nações Unidas, 2015].

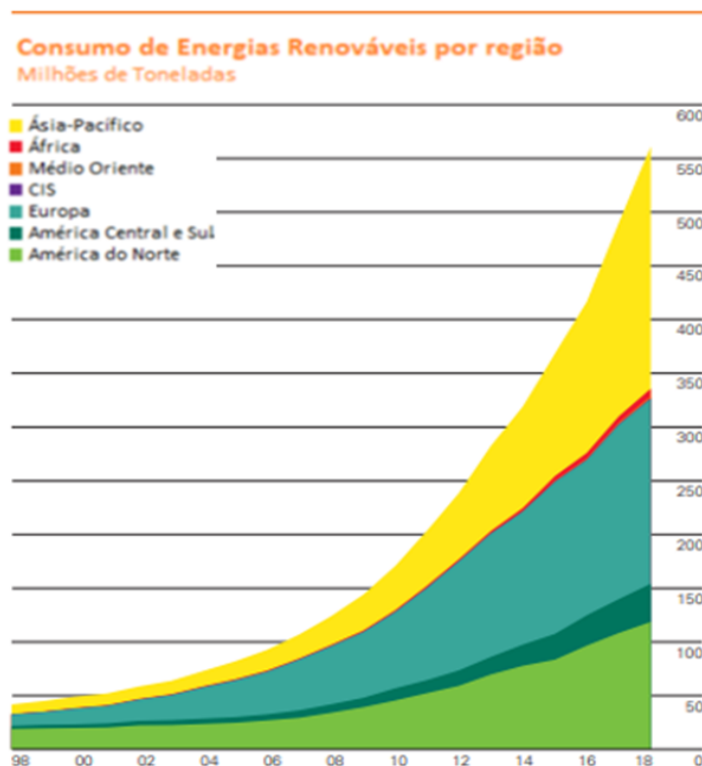
Assim, a produção de combustíveis a partir de materiais renováveis tem vindo a atrair grande interesse nas últimas décadas, não só pelo elevado custo dos combustíveis fósseis, mas por ser considerada parte da solução para alguns dos desafios mais importantes da vida moderna, como a preocupação pela segurança energética e a necessidade de mitigar as alterações climáticas [Puna et al.,2016].

Apesar do aumento no consumo de gás natural, o petróleo continua a ser o combustível dominante, sobretudo, na Europa e América (figura 2). Ainda assim, o contributo das energias renováveis no consumo total de energia primária tem vindo a aumentar

consideravelmente nos últimos anos, representando um aumento de cerca de 18% no consumo global em 2018 (figura 3) [BP Statistical Review, 2019].

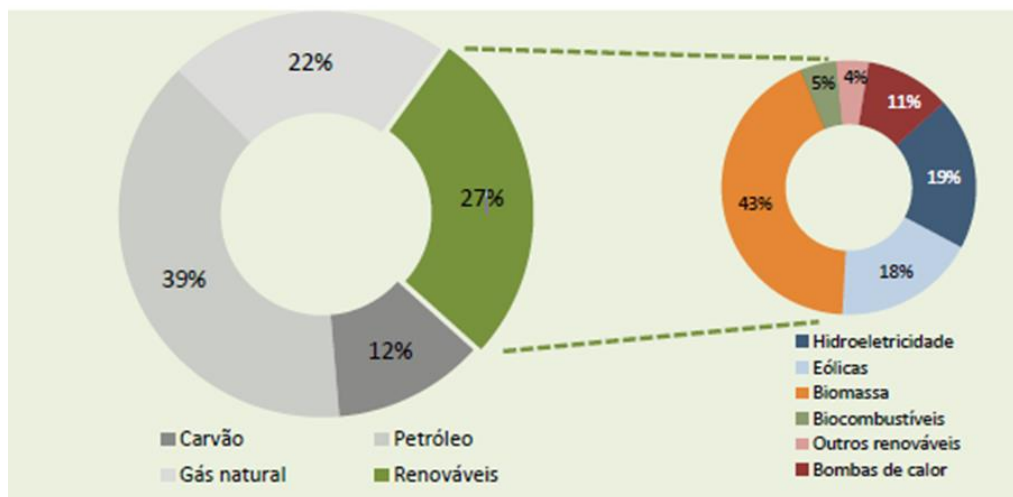


**Figura 2** - Consumo mundial das principais fontes de energia até 2018, em milhões de toneladas, adaptado de BP Statistical Review, 2019.



**Figura 3** - Evolução do consumo global de energias renováveis até 2018, adaptado de BP Statistical Review, 2019.

Com a escassez de recursos associados ao consumo dos combustíveis fósseis e a crescente preocupação sobre os efeitos das emissões de gases, a biomassa tem ganho cada vez mais atenção internacional como fonte renovável de energia, como mostra a figura 4. Em comparação com os combustíveis fósseis, a energia da biomassa tem inúmeras vantagens tais como a sua natureza renovável, a abundância relativa, a baixa emissão de enxofre durante a combustão e o fácil transporte e armazenamento [Wang et al.,2012; Mateus et al., 2016].



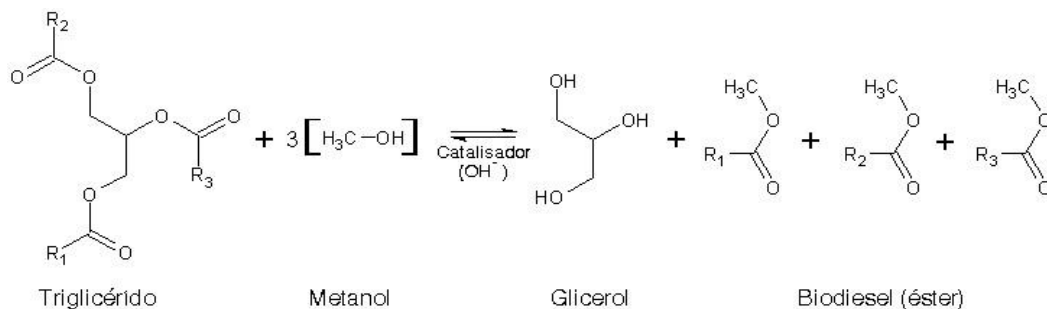
**Figura 4** - Contributo das diversas energias renováveis no consumo de energia primária em 2018, em Portugal (DGEG, 2019).

O uso da biomassa como matéria-prima na produção de combustíveis ou produtos químicos é considerado crucial para garantir uma economia de “baixo carbono” com potenciais benefícios económicos, sociais e ambientais, uma vez que a queima da mesma não contribui para o aumento das emissões de dióxido de carbono para a atmosfera. As plantas absorvem o dióxido de carbono da atmosfera enquanto crescem, esse CO<sub>2</sub> é depois libertado novamente para a atmosfera com a queima de material orgânico (biomassa). Com o crescimento de novas plantas o CO<sub>2</sub> libertado é novamente capturado, mantendo assim o ciclo do carbono atmosférico em equilíbrio [Yamakawa et al.,2018; Portal da Energia].

## 2.1. Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável e biodegradável formado por ésteres de ácidos gordos, ésteres metílicos, etílicos ou propílicos de ácidos carboxílicos de cadeia longa, produzido a partir da biomassa, e como tal, reduz as emissões de carbono em 78,45% comparando com o diesel fóssil [Sheean et al.,1998; Knothe et al.,2005].

É um biocombustível obtido geralmente a partir da reacção química de uma gordura com um álcool na presença de um catalisador alcalino, reacção conhecida como transesterificação (figura 5). Pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, incluindo óleos vegetais (ex. soja), gorduras animais (ex. sebo), óleos de plantas, bem como óleos alimentares usados [Gebremariam et al., 2019].



**Figura 5** - Reacção global de transesterificação.

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do gasóleo. Esta semelhança permite utilizar o biodiesel como alternativa aos combustíveis à base de petróleo nos veículos com motor diesel, quer puro (B100) ou em mistura com o diesel tradicional [Demirbas, 2009].

Para que seja considerado um combustível viável para os veículos, deve atender a rigorosos padrões de qualidade, deve estar livre de qualquer adulterante ou contaminante que o possa tornar inaceitável para uso em veículos a diesel. Na Europa, a qualidade do biodiesel produzido e a utilizar é regulada através da norma europeia NP EN 14214 (tabela 1), que impõe limites para diversos parâmetros físicos e químicos e define quais as normas de ensaio a serem utilizadas para a avaliação destes parâmetros. As propriedades do biodiesel produzido dependem das propriedades da matéria-prima utilizada (composição de ácidos gordos nos óleos) e das condições de produção e pós-produção (manuseio e armazenamento) [Barabás et al., 2011; NP EN 14214:2014].

**Tabela 1** - Parâmetros de qualidade do biodiesel, de acordo com a norma europeia NP EN 14214.

Propriedades	Unidades	Limites	
		Mínimo	Máximo
Teor em ésteres metílicos (FAME)	%(m/m)	96,5	-
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860	900
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50	5,00
Ponto de inflamação	°C	101	-
Teor em enxofre	mg/kg	-	10,0
Resíduos de carbono (em 10% de resíduos da destilação)	%(m/m)	-	0,30
Índice de cetano	-	51,0	-
Cinzas sulfatadas	%(m/m)	-	0,02
Teor em água	mg/kg	-	500
Contaminação total	mg/kg	-	24
Estabilidade à oxidação, 110°C	h	6	-
Índice de acidez	mg KOH/g	-	0,50
Índice de iodo	g I <sub>2</sub> /100g	-	120
Éster metílico do ácido linoleico	%(m/m)	-	12,0
Ésteres metílicos polinsaturados (≥ 4 ligações duplas)	%(m/m)	-	1,00
Teor em metanol	%(m/m)	-	0,20
Teo em monoglicéridos	%(m/m)	-	0,80
Teor em diglicéridos	%(m/m)	-	0,20
Teor em triglicéridos	%(m/m)	-	0,20
Glicerol livre	%(m/m)	-	0,02
Glicerol total	%(m/m)	-	0,25
Metais do Grupo I (Na+K)	mg/kg	-	5,0
Metais do Grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	-	5,0
Teor em fósforo	mg/kg	-	4,0

### 2.1.1. Parâmetros de caracterização do Biodiesel

Para certificar a qualidade do biodiesel é necessário analisar os parâmetros estabelecidos pela norma EN 14214.

Essa avaliação é feita através da medição de vários parâmetros, como: o teor de ésteres metílicos (FAME), por refractometria, que indica o grau de conversão da reacção, a viscosidade cinemática a 40°C, por viscosimetria capilar, o índice de acidez, por titulação com uma solução etanólica de KOH 0,1 M e a massa volúmica [Puna et al., 2010].

Para além disso, foi utilizada a espectroscopia de infravermelho FTIR - ATR para o controlo da qualidade do biodiesel.

### 2.1.2. Vantagens vs Desvantagens

Como biocombustível, apresenta vantagens significativas a nível ambiental, mas também é vantajoso em termos económicos e energéticos, como indicado na tabela 2.

**Tabela 2** - Vantagens da utilização do biodiesel relativamente aos combustíveis fósseis, adaptado de Demirbas, 2009.

<b>Económicas</b>	Desenvolvimento Agrícola
	Redução da dependência da importação do petróleo
	Competitividade internacional
	Sustentável
<b>Ambientais</b>	Biodegradável
	Não-tóxico
	Menos poluente
	Redução dos gases de efeito de estufa
	Baixo nível de enxofre
	Redução dos níveis atmosféricos de CO <sub>2</sub>
	Elevado número de cetano
	Maior eficiência de combustão
<b>Energéticas</b>	Combustível renovável
	Redução da dependência energética dos combustíveis fósseis
	Pode ser produzido a partir de óleos usados ou não-alimentares

A menor emissão de poluentes e de gases de efeito de estufa é atribuída à existência de mais oxigénio livre que leva à combustão completa e consequentemente à redução da emissão de poluentes. Devido ao seu maior teor de oxigénio, o biodiesel apresenta um índice de cetano superior ao diesel o que proporciona uma melhoria no desempenho da ignição (o período de atraso na ignição é mais baixo) influenciando o processo de combustão e o desempenho do motor. Além disso, o biodiesel é também um ótimo lubrificante e aumenta a vida útil do motor, pois é praticamente livre de enxofre.

O biodiesel apresenta também um ponto de inflamação elevado, resultando num manuseio e armazenamento mais seguros [Knothe et al., 2005; Sivaramakrishnan et al., 2012; Gebremariam et al., 2019].

No entanto, e apesar do biodiesel ser uma alternativa tecnicamente viável, a sua produção e utilização a nível europeu e mundial apresenta também algumas limitações.

O seu custo actualmente é cerca de 1,5 vezes superior ao do diesel. Esse custo pode ser parcialmente compensado com a utilização de matérias-primas mais baratas como os óleos usados [Firoz, 2017].

Para além do preço mais elevado, existem outros problemas associados ao biodiesel como: o ligeiro aumento das emissões de NO<sub>x</sub> em comparação com o diesel, degradação do combustível quando armazenado por períodos prolongados, não é adequado para uso a baixas temperaturas, pois em climas frios a viscosidade do biodiesel aumenta formando um gel e a temperaturas muito baixas pode congelar [Knothe et al, 2005; Bozbas, 2008].

### 2.1.3. Produção

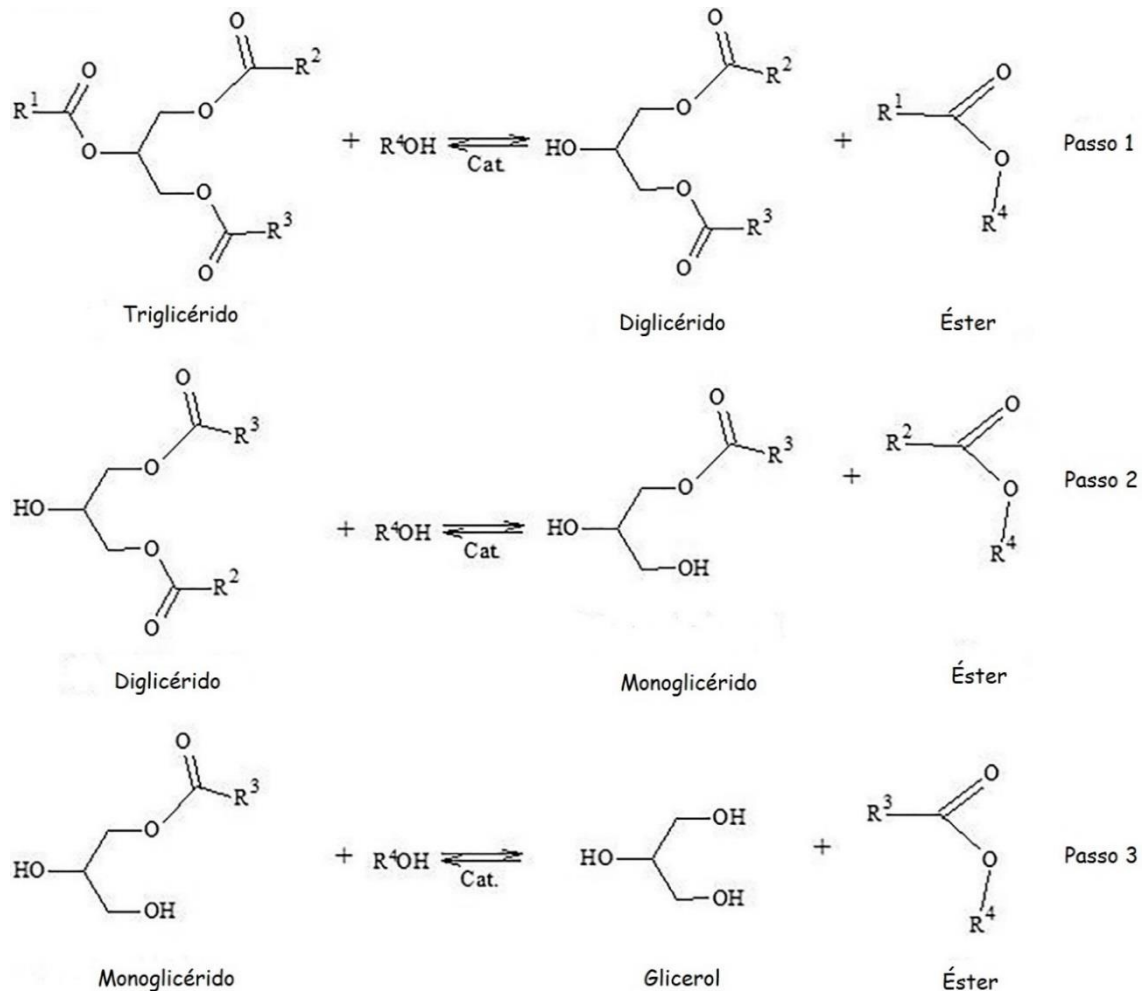
Existem quatro principais formas de produzir biodiesel: mistura com petrodiesel, craqueamento térmico (pirólise), microemulsão (mistura de um co-solvente) e transesterificação [Leung et al., 2010].

A mistura de óleos vegetais com petrodiesel demonstrou não ser adequada para o abastecimento a longo prazo de motores diesel, gerando problemas de motor semelhantes aos encontrados para a combustão de óleos vegetais puros [Knothe et al., 2005].

A pirólise ou craqueamento térmico envolve a clivagem de ligações químicas para formar pequenas moléculas a temperaturas elevadas ( $\approx 500^{\circ}\text{C}$ ), na presença de um catalisador. A composição dos produtos formados é semelhante ao diesel. Contudo, este processo envolve um custo energético extra para atingir a temperatura necessária [Knothe et al., 2005; Leung et al., 2010].

No processo de microemulsão adiciona-se um composto anfifílico (co-solvente) à mistura de óleo e álcool para aumentar a solubilidade. As microemulsões são termodinamicamente estáveis e não requerem agitação [Knothe et al., 2005].

Na transesterificação, os triglicéridos reagem com um álcool de cadeia curta (metanol/etanol) na presença de um catalisador. Os triglicéridos são convertidos gradualmente em diglicéridos, monoglicéridos e, finalmente, em glicerol, numa reacção reversível onde é produzido 1 mol de éster metílico em cada passo (figura 6) [Leung et al., 2010].



R<sup>4</sup>= radical

**Figura 6** - Passos da reacção de Transesterificação, adaptado de Fonseca, Teleken, Almeida e Silva, 2019.

Este é o método amplamente mais aceite para a produção de biodiesel, é um processo simples e muito utilizado para reduzir a viscosidade do óleo. Geralmente, para esta reacção, o metanol é o reagente escolhido face ao etanol, devido ao seu baixo custo e tempo de reacção mais reduzido [Demirbas, 2007].

Estequiométricamente, são necessárias três moles de álcool para uma mole de triglicéridos. No entanto, uma vez que a reacção é reversível, a adição em excesso do álcool vai deslocar o equilíbrio no sentido da formação dos produtos, aumentando o rendimento

em ésteres metílicos. Assim a razão molar comum de metanol para triglicéridos é de 6:1 [Leung et al., 2010].

A temperatura influencia claramente a reacção e o seu rendimento. Uma temperatura de reacção mais alta pode diminuir as viscosidades dos óleos e resultam numa maior taxa reaccional e tempo de reacção reduzido. No entanto, quando a temperatura da reacção aumenta além do nível ideal, o rendimento do biodiesel diminui, dado que temperaturas elevadas aceleram a reacção de saponificação dos triglicéridos. Como tal, esta deve ser inferior ao ponto de ebulição do álcool, para assim reduzir a sua evaporação. Dependendo do óleo usado, a temperatura ideal varia entre 50°C e 60°C [Leung et al., 2010].

Uma quantidade insuficiente de catalisador resulta numa conversão incompleta dos triglicéridos em ésteres metílicos de ácidos gordos, assim sendo a concentração do catalisador também afecta o rendimento do produto final. À medida que a concentração do catalisador aumenta a conversão de triglicéridos e o rendimento de biodiesel também aumentam. Normalmente, o rendimento atinge o valor ótimo quando a concentração do catalisador é de 1,5% (m/m) [Leung et al., 2010].

## 2.2. Catalisador

A produção de biodiesel pode ser realizada na presença de catalisador ou sem catalisador. Contudo, a ausência de catalisador requer o uso de pressões e temperaturas elevadas no processo, aumentando o consumo de energia e o custo final [Fonseca et al., 2019].

Como tal, a catálise desempenha um papel fundamental na produção industrial de combustíveis. Podendo ser dividida em dois tipos principais: homogénea ou heterogénea.

### 2.2.1. Catálise Homogénea e Heterogénea

Na catálise homogénea, o catalisador encontra-se na mesma fase em que a reacção ocorre, geralmente na fase líquida. Assim, catalisador e reagentes difundem-se facilmente entre si. Já na catálise heterogénea, o catalisador e os reagentes estão em fases distintas. O facto de os catalisadores estarem numa diferente fase em relação ao meio de reacção é responsável pela maior vantagem dos catalisadores heterogéneos, pois torna a separação e reutilização dos catalisadores simples e económica [Ranga, 2017].

As principais vantagens e desvantagens da catálise homogénea e heterogénea estão resumidas na tabela 3.

**Tabela 3** - Comparação entre catálise homogénea e heterogénea em termos de eficácia catalítica, propriedades do catalisador e separação do catalisador, adaptado de [Ranga, 2017].

<b>Características</b>	<b>Catalisador Homogéneo</b>	<b>Catalisador Heterogéneo</b>
<b>Centros Activos</b>	Em todo o átomo.	Apenas à superfície dos átomos
<b>Selectividade</b>	Altamente selectivos	Menor selectividade
<b>Velocidade da Reacção</b>	Rápida e elevada conversão	Conversão moderada
<b>Recuperação do catalisador</b>	Maior dificuldade de recuperação	Facilmente recuperado
<b>Separação dos produtos</b>	Frequentemente mais difícil	Relativamente fácil
<b>Custo</b>	Caro	Potencialmente mais barato

Os catalisadores homogéneos e heterogéneos usados na produção do biodiesel são divididos em três categorias: alcalinos, ácidos e enzimáticos.

### **Catálise Homogénea Alcalina**

A transesterificação em escala industrial é geralmente realizada por catálise homogénea com uma forte base catalítica (hidróxido de sódio ou potássio). Esta reacção apresenta taxas de conversão bastante elevadas (98%) para um tempo reaccional mais reduzido e uma quantidade relativamente pequena de catalisador, quando comparado com outros métodos catalíticos. No entanto, a catálise básica homogénea é afectada pela presença de ácidos gordos livres e água, o que leva à formação de sabão e conseqüentemente reduz o rendimento da reacção. Como tal, este método exige uma alta qualidade do óleo com um teor de ácidos gordos livres inferior a 0,5% [Fonseca et al., 2019; Gebremariam et al., 2019].

### **Catálise Homogénea Ácida**

Nas reacções homogéneas catalisadas por ácidos (ácido sulfúrico, ácido clorídrico), os catalisadores não são influenciados pela presença de ácidos gordos livres, mas são sensíveis à presença de água e, como tal, as reacções são mais lentas e requerem temperaturas mais altas. Por esse motivo e considerando que os catalisadores alcalinos são menos corrosivos em equipamentos industriais, a maioria dos processos comerciais são conduzidos com catalisadores alcalinos [Fonseca et al., 2019].

### **Catálise Heterogénea Alcalina**

A catálise heterogénea permite reduzir o custo geral envolvido na produção do biodiesel. Este método utiliza catalisadores mais baratos, com maior actividade catalítica e podem ser facilmente separados do produto, possibilitando o uso repetido dos catalisadores. Os catalisadores heterogéneos alcalinos são geralmente compostos de óxidos metálicos, zeólitos alcalinos e argilas e, à semelhança da catálise homogénea alcalina, são aplicados em reacções que utilizam matéria-prima de alta pureza com baixo teor de ácidos gordos livres e água. Neste tipo de catalisadores a superfície de contacto é muito importante, pois a reacção ocorre principalmente à superfície do catalisador. A principal desvantagem destes catalisadores está associada à lixiviação dos centros activos após as reacções, reduzindo assim a sua actividade catalítica.

O óxido de cálcio é o catalisador heterogéneo mais usado entre os óxidos de metais alcalino-terrosos, devido à sua alta basicidade, baixa solubilidade em metanol e preço reduzido. É também mais fácil de manusear que os catalisadores homogéneos alcalinos [Fonseca et al., 2019; Gebremariam et al., 2019].

### **Catálise Heterogénea Ácida**

Os catalisadores ácidos heterogéneos têm a vantagem de serem menos sensíveis à presença de ácidos gordos livres. Podem ser aplicados como pré-tratamento para reduzir o conteúdo de ácidos gordos livres, ou a temperaturas mais altas, catalisar processos de esterificação e transesterificação simultaneamente, sem formação de sabão, reduzindo as etapas de purificação do biodiesel. No entanto, devido à menor actividade do catalisador ácido (menor concentração de centros activos que os catalisadores alcalinos) são necessárias temperaturas de reacção mais altas, aumentando o consumo de energia [Fonseca et al., 2019].

## Catálise Enzimática

A produção de biodiesel por catálise enzimática tornou-se mais atractiva recentemente visto ser considerada um método ecologicamente correcto e eficiente. O processo tem várias vantagens, incluindo a conversão de matéria-prima de baixa qualidade (com alto teor de ácidos gordos livres) evitando a formação de sabão e menor consumo de energia. No entanto, são menos utilizados comercialmente devido aos seus tempos de reacção mais longos e elevado custo [Leung et al., 2010; Fonseca et al., 2019].

A tabela 4 resume as principais vantagens e desvantagens dos diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, vistos acima.

**Tabela 4** - Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, adaptado de [Leung et al., 2010].

<b>Tipos de Catalisador</b>	<b>Exemplos</b>	<b>Vantagens</b>	<b>Desvantagens</b>
<b><u>Alcalinos</u></b> <b>Homogéneos</b>	NaOH, KOH	Alta actividade catalítica, baixo custo, condições operatórias moderadas	Requer um teor reduzido de ácidos gordos livres no óleo, condições anidras, saponificação, catalisador descartável
<b>Heterogéneos</b>	CaO, KOH/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Zeólito ETS-10	Não corrosivo, reciclável, fácil separação, maior selectividade, maior vida útil do catalisador	Requer um teor reduzido de ácidos gordos livres no óleo, condições anidras, lixiviação do catalisador, limitações de difusão

**Tabela 5** – Continuação da tabela 4: Vantagens e desvantagens de diferentes tipos de catalisadores utilizados na produção de biodiesel, adaptado de [Leung et al., 2010].

<b>Ácidos</b>	<b>Homogéneos</b>	Ácido sulfúrico concentrado, ácido clorídrico	Evita a formação de sabão, insensível ao teor de ácidos gordos livres e água no óleo	Corrosão do equipamento, dificuldade em reciclar o catalisador, temperaturas de reacção elevadas, fraca actividade catalítica
	<b>Heterogéneos</b>	ZnO/I <sub>2</sub> , catalisadores ácidos à base de carbono	Evita a formação de sabão, insensível ao teor de ácidos gordos livres e água no óleo, reciclável, ecológico	Baixa concentração de centros activos, baixa microporosidade, limitações de difusão
<b>Enzimáticos</b>	Lipase da fracção B de Candida antarctica	Evita a formação de sabão, não poluente, facilidade de purificação	Desactivação enzimática, custo elevado	

### 2.2.2. Azulejo como catalisador

Os resíduos sólidos municipais e industriais estão geralmente relacionados com contaminação ambiental, pois podem conter substâncias tóxicas prejudiciais à saúde e ao ambiente, sendo essencial reduzir ou eliminar o volume de resíduos e o seu impacto negativo no ambiente. Assim, em muitos casos, devido aos custos associados à redução no volume e na toxicidade dos resíduos, acoplado ao conceito de negócio sustentável,

desenvolveram-se estratégias para uma gestão eficaz dos resíduos, particularmente para novos processos industriais, como a produção em larga escala de biodiesel [Oliveira et al., 2017]. No presente trabalho utilizaram-se resíduos de azulejo na produção de biodiesel.

Os azulejos são caracterizados pelo alto desempenho, baixa porosidade e resistência química. A sua composição química varia consoante as diferentes formulações de matéria-prima adoptadas pelos diversos fabricantes, mas em média têm na sua composição as seguintes percentagens em massa: 69% de sílica ( $\text{SiO}_2$ ), 21% de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 3% de óxido de sódio ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), 2,5% de óxido de potássio ( $\text{K}_2\text{O}$ ), 1,5% de óxido de magnésio ( $\text{MgO}$ ), 1,5% de óxido de cálcio ( $\text{CaO}$ ) e 1% de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) [Dondi et al., 1999].

Devido ao reduzido teor de óxido de cálcio no azulejo optou-se pela utilização do mesmo como suporte catalítico.

### 2.2.3. Parâmetros de caracterização do catalisador

As características físico-químicas dos catalisadores permitem prever e explicar algumas das suas principais propriedades como, a actividade, selectividade e estabilidade em determinados sistemas catalíticos. Os principais métodos de caracterização de catalisadores são apresentados em seguida.

#### **Espetroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR-ATR)**

A espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (Fourier Transform Infrared, FTIR) é uma das técnicas de espectroscopia mais aplicadas. Esta técnica baseia-se na absorção de radiação na região do infravermelho por parte das moléculas. Ao irradiar uma molécula com ondas electromagnéticas dentro da faixa de frequência infravermelha, uma frequência particular pode corresponder à frequência vibracional de determinada ligação na molécula, causando vibração molecular. Deste modo, esta técnica consiste basicamente em fazer incidir uma radiação infravermelha numa amostra, sendo que parte dessa radiação é absorvida e outra é transmitida. A análise do espectro obtido permite, através da análise das bandas existentes, fazer a identificação dos compostos.

A região do infravermelho do espectro eletromagnético está compreendida entre os 14000 e os 50  $\text{cm}^{-1}$  e subdivide-se em três áreas: o infravermelho distante (FAR, 400-50  $\text{cm}^{-1}$ ); o infravermelho médio (MIR, 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ ); e o infravermelho próximo (NIR, 14000-4000  $\text{cm}^{-1}$ ). Na região compreendida entre os 4000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  é possível fazer a correspondência entre as bandas de absorção e de vibração de determinados grupos funcionais, ao contrário da região NIR, onde raramente se obtêm bandas bem definidas, mas sim bandas largas e sobrepostas que raramente se podem atribuir a uma entidade química específica.

As frequências de absorção na região MIR características de determinados grupos funcionais correspondentes às energias de vibração e de extensão entre os átomos existentes, constituem uma ferramenta útil na análise estrutural de compostos. A espectroscopia MIR é apropriada para a análise quantitativa através da lei de Lambert-Beer, apresentada na equação 1:

$$A = \varepsilon \times l \times c \quad (1)$$

Onde,

A – absorvância da banda;

$\varepsilon$  – absortividade molar, característica de cada grupo funcional;

l – comprimento do percurso óptico;

c – concentração do grupo funcional no composto a ser analisado.

A utilização da geometria de reflexão total atenuada (ATR) pode simplificar e tornar as medições de MIR mais expeditas. O ATR tem um percurso óptico bem definido, que depende do número de inter-reflexões quando a luz passa através do cristal, o que melhora a reprodutibilidade da análise espectral, e permite a análise estrutural da superfície catalítica [Bernardo, 2010].

No presente trabalho foi utilizado um dispositivo ATR de reflexão única horizontal (HATR), no qual o disco de amostragem do acessório contém um cristal de ZnSe com 1,8 mm de diâmetro. Este tipo de acessório contém um espelho de transferência que direcciona o feixe de radiação infravermelha para um extremo do cristal que transmite essa radiação, enquanto que um segundo espelho direcciona o feixe emitido na outra extremidade do espelho do detector, tal como se observa na figura 7 [ForLab, 2017].

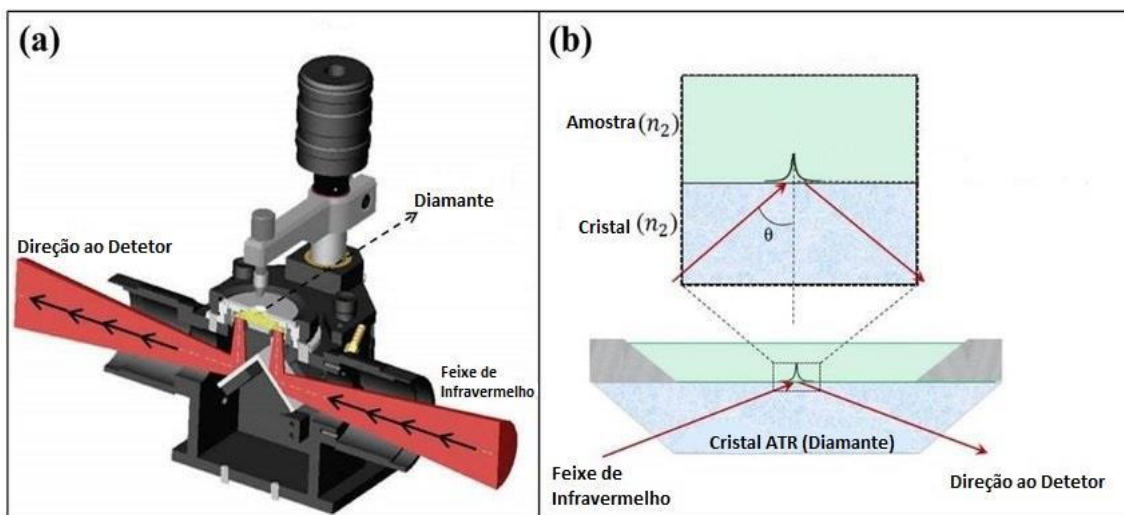


Figura 7 – a) Esquema do dispositivo ATR de reflexão única horizontal e b) o seu modo de funcionamento, adaptado de Jafari, 2017.

### Difracção de Raios X (XRD)

Atendendo às várias técnicas de caracterização de materiais considera-se que a difracção de raios X é a mais adequada para a determinação das fases cristalinas, uma vez que na maioria das estruturas sólidas cristalinas os átomos ordenam-se em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios X [Perego, 1998].

Esta técnica consiste em incidir um feixe de Raios X num cristal, que irá interagir com os átomos presentes, provocando a difracção, que corresponde à decomposição da radiação eletromagnética de Raios X em vários feixes difractados. Estas radiações são originadas por bombardeamento com eletrões, que se deslocam a uma velocidade muito rápida num tubo de vácuo, sobre um alvo, principalmente, metal [Bunaciu, 2015].

A difracção de raios X ocorre segundo a Lei de Bragg (Equação 2), que estabelece a relação entre o ângulo de difracção e a distância entre os planos que a originam (característicos para cada fase cristalina).

$$n \times \lambda = 2 \times d \times \sin \theta \quad (2)$$

Onde,

$n$  – ordem de reflexão;

$\lambda$  – comprimento de onda dos raios x incidentes;

$d$  – distância interplanar;

$\theta$  – ângulo de Bragg.

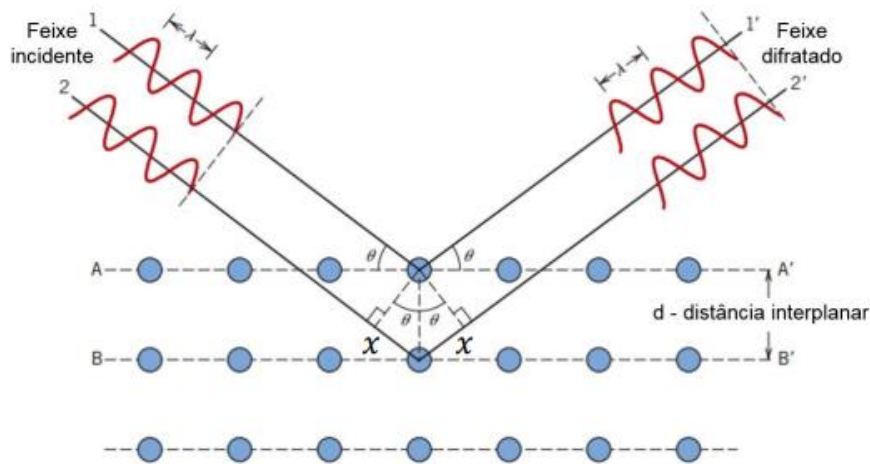


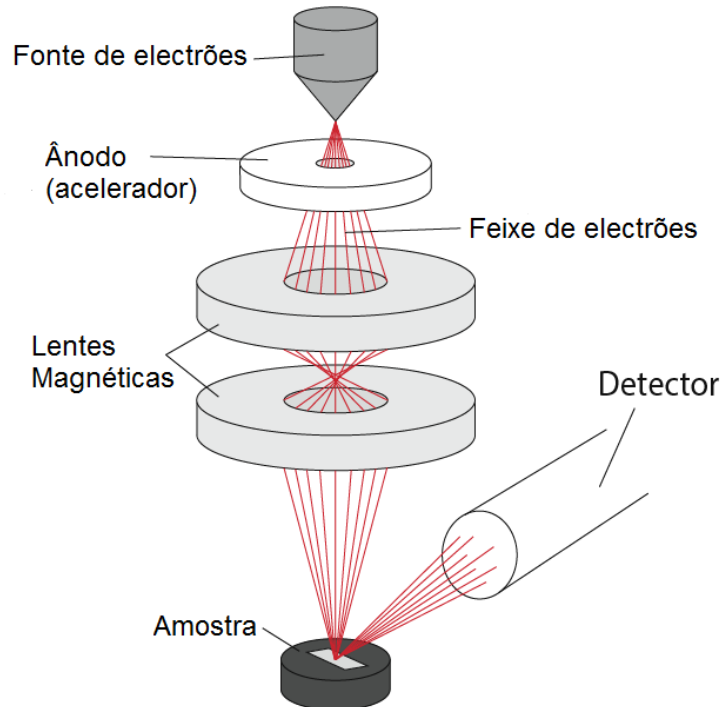
Figura 8 - Esquema da lei de Bragg, adaptado de Callister e Rethwisch, 2007.

### Microscopia electrónica de varrimento com difracção de electrões (SEM-EDS)

A microscopia electrónica de varrimento (SEM) permite a caracterização morfológica de materiais heterogéneos orgânicos e inorgânicos numa escala nanométrica (nm) ou micrométrica ( $\mu\text{m}$ ) através da obtenção de imagens tridimensionais da superfície dos materiais. Como resultado do bombardeamento por electrões, também por esta técnica são emitidos Raios X característicos, que podem conter informação qualitativa e quantitativa, permitindo obter a composição química elementar da amostra, por difracção de electrões (EDS).

O equipamento utilizado em SEM consiste num grande microscópio com alto poder de resolução, que permite analisar imagens à escala nanométrica. Através deste equipamento é possível identificar fases e compostos adsorvidos à superfície de um catalisador, bem como identificar alterações morfológicas que ocorram à superfície do catalisador durante determinado processo reaccional ou após activação por calcinação. Adicionalmente, utilizando a ferramenta complementar EDS é possível quantificar quocientes atómicos

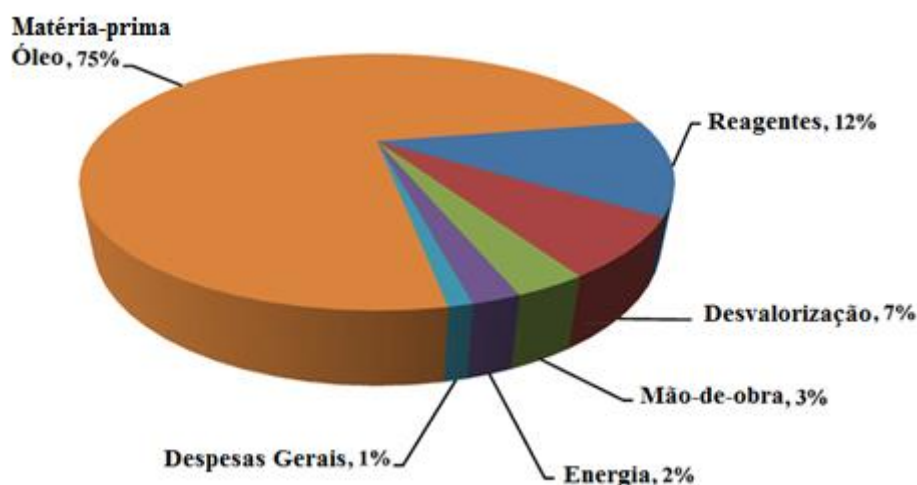
entre átomos adsorvidos à superfície do catalisador e o metal caracterizador do suporte catalítico [Figueiredo et al., 2007].



**Figura 9** - Esquema do funcionamento de um microscópio eletrónico de varrimento, adaptado de Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition, 2015.

### 2.3. Matérias-primas

As fontes vegetais já demonstraram ser uma matéria-prima adequada para a produção de combustível equivalente ao diesel. No entanto, existem alguns inconvenientes no uso de óleos refinados na produção do biodiesel como o aumento do custo final e a competição entre alimentos e combustível. Como ilustrado na figura 10, a aquisição de fontes tradicionais de óleo para produzir biodiesel é a maior fatia dos custos de produção - cerca de 75%. Esse maior custo requer a procura de novas matérias-primas economicamente viáveis que reduzam o custo de produção [Diya'uddeen et al., 2012; Gebremariam et al., 2019; Serrano et al., 2015].



**Figura 10** - Representação gráfica da contribuição financeira dos principais parâmetros na produção de biodiesel, adaptado de Ahmad, Yasin, Derek e Lim, 2011.

Como tal, os biocombustíveis obtidos a partir de resíduos ou subprodutos tornaram-se uma fonte promissora, para além de apresentarem um balanço energético melhor do que os obtidos a partir de fontes de energia primárias como culturas agrícolas. Nesse contexto, a reciclagem de aparas do processamento de peixes e óleos alimentares usados podem ser uma oportunidade para atender à demanda interna de energia, usando o óleo na obtenção de combustível para fins de transporte, tendo também em conta que o desperdício alimentar é responsável por cerca de 6% das emissões de gases de efeito de estufa [Diya'uddeen et al., 2012; Munesue et al. 2015; Serrano et al., 2015].

Embora o óleo alimentar usado e a biomassa de fontes animais sejam considerados matérias-primas de baixa qualidade devido ao elevado teor de ácidos gordos livres que interfere na transesterificação por catálise alcalina, necessitando de um pré-tratamento antes da reacção, a utilização de óleos usados economiza significativamente a produção de biodiesel, reduzindo os custos em aproximadamente 60% relativamente aos óleos vegetais convencionais [Diya'uddeen et al., 2012; Serrano et al., 2015].

## Capítulo 3: Trabalho Experimental

### 3.1. Material e Equipamento

Neste estudo foram utilizados todos os materiais e equipamentos listados em seguida.

#### Reagentes

- ✓ Acetona Pura ( $C_3H_6O$ ) - Jose Manuel Gomes Dos Santos, LDA
- ✓ Ácido Fosfórico ( $H_3PO_4$ ), 85% – Panreac
- ✓ Ácido Nítrico ( $HNO_3$ ) – Merck
- ✓ Carbonato de Cálcio ( $CaCO_3$ ), puro – Merck
- ✓ Etanol ( $C_2H_5OH$ ), > 99,5% - Merck
- ✓ Hidróxido de Sódio (NaOH) – VWR Chemicals
- ✓ Hidróxido de Potássio (KOH), 85% – Panreac
- ✓ Metanol ( $CH_3OH$ ), >99,5% - Carlo Erba
- ✓ Nitrato de cálcio tetrahidratado ( $Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ ), 99% – Sigma-Aldrich
- ✓ Solução indicador de fenolftaleína
- ✓ Azulejo – Laboratório de Civil, ISEL, proveniente de obras de construção e demolição
- ✓ Óleo alimentar usado – ISEL
- ✓ Óleo de salmão – Noruega

#### Equipamento

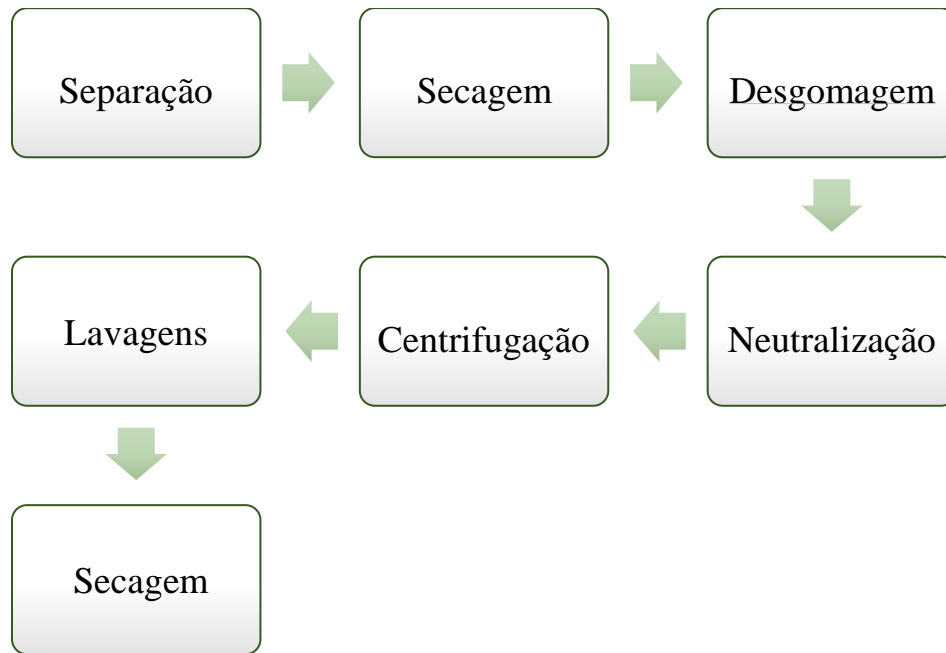
- ✓ Peneiros granulométricos – IMPACT, Mesh 100-750 $\mu$ m
- ✓ Viscosímetro capilar – Comecta 1362, 100 mL
- ✓ Balança analítica – KERN, 0,001g
- ✓ Banho termostático – JULABO F32
- ✓ Bomba de vácuo – Comecta IVYMEN
- ✓ Centrífuga – Hermle Z300
- ✓ Espectrofotómetro FTIR-ATR – Interspec 200-X
- ✓ Moinho de bolas - Matest
- ✓ Mufla – Heraeus Instruments
- ✓ Placa de aquecimento com agitação magnética – LBX Instruments, HO1
- ✓ Refractómetro de ABBE – Atago
- ✓ Medidor de pH – Orion 720

## 3.2. Procedimento Experimental

### 3.2.1. Tratamento dos óleos

#### Óleo alimentar usado

Para poder ser utilizado na reacção de transesterificação a qualidade do óleo teve de ser aperfeiçoada, através de várias etapas de processo, mostradas na figura 11:



**Figura 11** - Etapas do processo de tratamento do óleo.

#### I. Separação de partículas em suspensão

Este método foi utilizado para remover algumas partículas em suspensão presentes no óleo alimentar usado. Neste caso em particular, como as partículas presentes eram de grandes dimensões utilizou-se um coador de malha fina para a remoção das partículas (figura 12).



**Figura 12** - Exemplo do coador utilizado no processo.

## II. Secagem

No processo de secagem o óleo foi mantido em agitação numa placa de aquecimento, durante 1h a 110°C, para remover o excesso de humidade presente no óleo (figura 13). Após esse período retirou-se o óleo da placa de aquecimento e foi deixado a arrefecer.



Figura 13 - Processo de Secagem do óleo alimentar usado.

## III. Desgomagem

Após a secagem, colocou-se o óleo num banho de água a 45°C com agitador mecânico. Quando atingiu a temperatura desejada, adicionou-se ao óleo uma quantidade de ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) a 85%, calculada de acordo com a equação 3.

$$m_{H_3PO_4} = m_{\text{óleo}} \times \frac{0,05}{0,85 \times 100} \quad (3)$$

Para uma quantidade de óleo de 1500g adicionaram-se 0,88g de ácido fosfórico. Após a adição do ácido fosfórico o óleo é deixado no banho durante 15 minutos (figura 14).



Figura 14 – Processo de desgomagem.

#### IV. Determinação do Índice de Acidez

Como os ácidos gordos livres (AGL) afectam negativamente o subsequente processo de transesterificação, devido à reacção de saponificação, determinou-se de seguida o índice de acidez do óleo. Para tal, diluíram-se 2 g de óleo em cerca de 5 mL de acetona, para aumentar a miscibilidade do óleo, adicionando três gotas de fenolftaleína (indicador ácido-base) em cada amostra, em seguida, as amostras foram tituladas com uma solução etanólica de hidróxido de potássio (KOH) 0,1 M, como agente titulante.

O índice de acidez é então calculado através da equação 4.

$$IA = \frac{V_{KOH} \times 0,1 \times M_{KOH}}{m_{\text{óleo}}} \quad (4)$$



Figura 15 - Amostras de óleo após titulação.

#### V. Neutralização

Foi necessário um processo de neutralização para reduzir o índice de acidez do óleo, para menos de 0,5 mg de KOH / g de óleo.

Para este processo foi preparada uma solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 8% (m/m), com 20% de excesso, a ser adicionada a cada amostra de óleo. A massa de NaOH e água foram quantificadas de acordo com as equações (5 e 6), em que 40 e 56,1 g / mol são, respectivamente, as massas molares de NaOH e KOH.

$$m_{NaOH} = m_{\text{óleo}} \times IA \times \frac{40}{56,1} \times \frac{1,2}{1000} \quad (5)$$

$$m_{H_2O} = \frac{m_{NaOH} \times 92}{8} \quad (6)$$

Após a preparação da solução, esta foi adicionada ao óleo, no banho de água a 45 ° C, ficando em agitação durante 30 minutos.

Após os 30 minutos de neutralização, o índice de acidez foi determinado novamente. Se o índice de acidez for superior a 0,5 mg de KOH / g de óleo, o processo de neutralização deve ser realizado novamente, até atingir um valor de IA menor que o mencionado anteriormente.

## VI. Centrifugação

Após a neutralização, foi realizada a etapa de centrifugação para remover os sabões produzidos durante o processo de neutralização (figura 16). A centrifugação foi realizada a 4000 rpm durante 10 minutos.



Figura 16 – Centrífuga Hermle Z300 utilizada no processo.

## VII. Lavagem

Após o processo de centrifugação, as amostras foram colocadas em ampolas de decantação de 500mL para as lavagens. A primeira lavagem foi realizada com uma solução aquosa de ácido cítrico ( $C_6H_8O_7$ ) para remover impurezas solúveis e KOH adicionado em excesso na neutralização, em seguida, realizam-se duas lavagens com água destilada a 50°C, para remover o sabão ainda presente no óleo e ajudar a regularizar o pH após a adição do ácido (figura 17). Neste caso, uma vez que a água ainda apresentava muito sabão foram realizadas 4 lavagens com água destilada.



Figura 17 - Processo de lavagem com água das amostras de óleo.

### VIII. Secagem

Após as lavagens, é necessário secar novamente o óleo durante 1h a 110°C, para remover alguma humidade ainda presente no óleo (figura 18).



Figura 18 - Processo de secagem do óleo.

Após a realização de todas as etapas do processo, o óleo ainda continha uma parte de sabão, observado na figura 18. Como tal, repetiu-se o processo de centrifugação a 4000 rpm por 10 minutos, seguido das lavagens apenas com água destilada (uma vez que não se realizou nova desgomagem não é necessária a lavagem com ácido cítrico) e por fim a secagem, sob as mesmas condições operatórias, obtendo o óleo purificado para transesterificação.

## Óleo salmão

Para o tratamento do óleo de salmão realizaram-se as mesmas etapas utilizadas no tratamento do óleo alimentar usado, à excepção da separação de partículas.

Atendendo a que óleo de salmão possui um teor de ácidos gordos livres superior ao óleo alimentar foi necessário mais que uma neutralização até atingir o valor de índice de acidez pretendido.

### 3.2.2. Preparação do catalisador

Inicialmente o azulejo, proveniente de obras de construção e demolição, foi moído num moinho de bolas com 10 esferas a uma velocidade de 5000 rpm, durante 20 minutos (figura 19) e peneirado através de um conjunto de peneiros com uma abertura de malha entre 100 – 750  $\mu\text{m}$ , num sistema de agitação mecânica (figura 20), até obter o pó na granulometria pretendida (figura 21).



**Figura 19** - Moinho de bolas Matest.



**Figura 20** – Conjunto de peneiros IMPACT.



**Figura 21** - Pó de azulejo após moagem e peneiração.

Uma vez que o azulejo não demonstrou actividade catalítica, a preparação do catalisador foi realizada por dois métodos (Impregnação por via húmida e Co-precipitação), utilizando o azulejo como suporte catalítico.

### Método de Impregnação por via húmida

Neste processo, a concentração mássica percentual da fase activa em relação ao suporte foi fixada em 35% de óxido de cálcio para 65% de azulejo. Utilizando como reagente nitrato de cálcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ).

Inicialmente, dissolveram-se 74,5 g de nitrato de cálcio (correspondente a 17,5g de óxido de cálcio) em cerca de 200 mL de água destilada. A mistura foi colocada numa placa de aquecimento, sob agitação mecânica, à temperatura de 50°C, adicionando-se muito lentamente o azulejo. A mistura permaneceu em agitação, à temperatura ambiente, durante a noite e, no dia seguinte, foi novamente aquecida, desta vez a 70°C para evaporar a água. Após evaporação, seguiu para a estufa, a 90°C (figura 22).



Figura 22 - Amostra após evaporação da água.

Depois de seco, o catalisador foi activado na mufla a 550°C e 850°C, permanecendo nessa temperatura durante 2h.



Figura 23 - Mufla utilizada na calcinação do catalisador.

### Método de Co-precipitação

Foi utilizado o método de co-precipitação para a obtenção de óxido de cálcio (CaO) poroso, à temperatura ambiente, utilizando como reagentes: nitrato de cálcio tetra hidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ), carbonato de sódio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) e hidróxido de sódio (NaOH), com um excesso de 20% dos dois últimos relativamente ao nitrato de cálcio.

Começou por se dissolver 42 g de  $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  em água destilada num copo de 800 mL sob agitação. Simultaneamente, num outro copo dissolveram-se 20 g de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  em água, ao qual se adicionaram 2,5 g de NaOH previamente diluído. De seguida, a solução de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  e NaOH foi adicionada lentamente à solução aquosa de nitrato de cálcio tetra hidratado mantendo sob agitação constante durante 3h, à temperatura ambiente (figura 24).



**Figura 24** – Solução sob agitação.

Após esse tempo, o precipitado formado foi filtrado a vácuo (figura 25) e lavado repetidas vezes com água destilada até à obtenção de um pH 11. Esse precipitado foi então levado para a estufa a 90°C, por 24h e depois de seco foi calcinado a 850°C durante 2h, para obtenção do óxido de cálcio.



**Figura 25** – Kitasato e Funil de Buckener utilizados na filtração do precipitado.

Após a preparação da fase activa, esta foi impregnada ao azulejo pelo método de impregnação por via húmida, visto anteriormente.

### **Impregnação por via húmida do óxido de cálcio obtido com o azulejo**

Para este processo foi utilizada a mesma concentração mássica de 35% de óxido de cálcio para 65% de azulejo.

Depois de pesados, os dois sólidos foram uniformemente misturados. Simultaneamente, foi colocado a aquecer a 50°C cerca de 200 mL de água destilada. Quando se atingiu a temperatura pretendida, a mistura sólida foi adicionada muito lentamente à água, sob agitação (figura 26). O restante procedimento foi igual ao utilizado no método de impregnação por via húmida acima descrito.



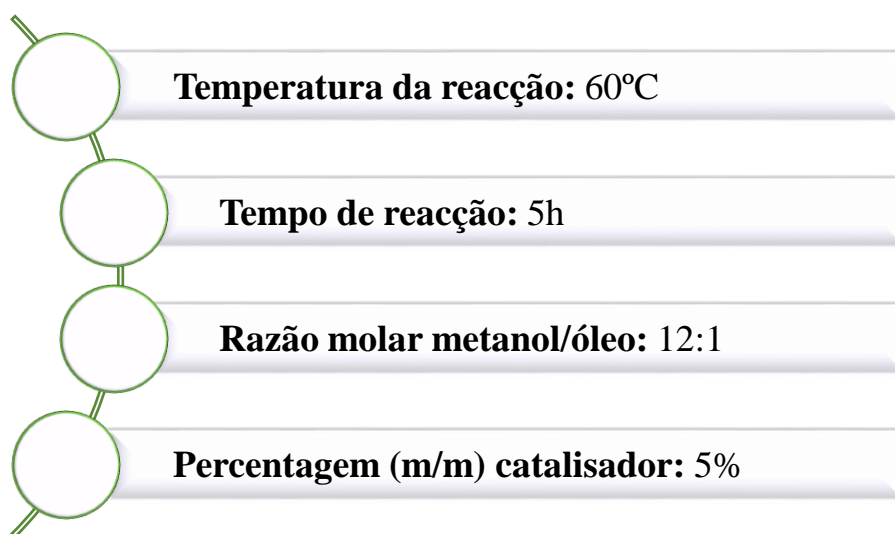
**Figura 26** - Adição da mistura óxido de cálcio+azulejo à água, a 50°C.

### **3.2.3. Reacções de Transesterificação**

O balão de tubuladura tripla de 500 mL foi utilizado como reactor para o processo de transesterificação. Foi conectado um refrigerador a uma das entradas do reactor, para evitar a evaporação do metanol durante a reacção e a temperatura do banho foi ajustada de modo a atingir 60°C dentro do reactor.

Quando se atingiu a temperatura desejada, foram preparados e adicionados ao interior do reactor, em agitação, o catalisador, o metanol e o óleo pré-tratado, como referido no ponto

3.2.1, previamente aquecido a 60 ° C, iniciando-se a reacção (figura 28). As condições reaccionais utilizadas encontram-se descritas na figura 27.



**Figura 27** - Condições operatórias da reacção de transesterificação.



**Figura 28** - Montagem utilizada na reacção de transesterificação.

### **3.2.4. Separação e purificação do biodiesel**

Após a reacção, a mistura foi separada do catalisador por filtração a vácuo (figura 29) e este foi levado para a estufa, a 90°C, por 48h.



**Figura 29** – Separação do catalisador por filtração a vácuo.

No final da etapa de separação, o biodiesel é decantado para separação do glicerol (figura 30) e segue para a purificação. Esse glicerol bruto, derivado da conversão do biodiesel, pode ser utilizado como matéria-prima para ração animal ou na produção de produtos químicos, como propanodiol [Yang et al., 2012].

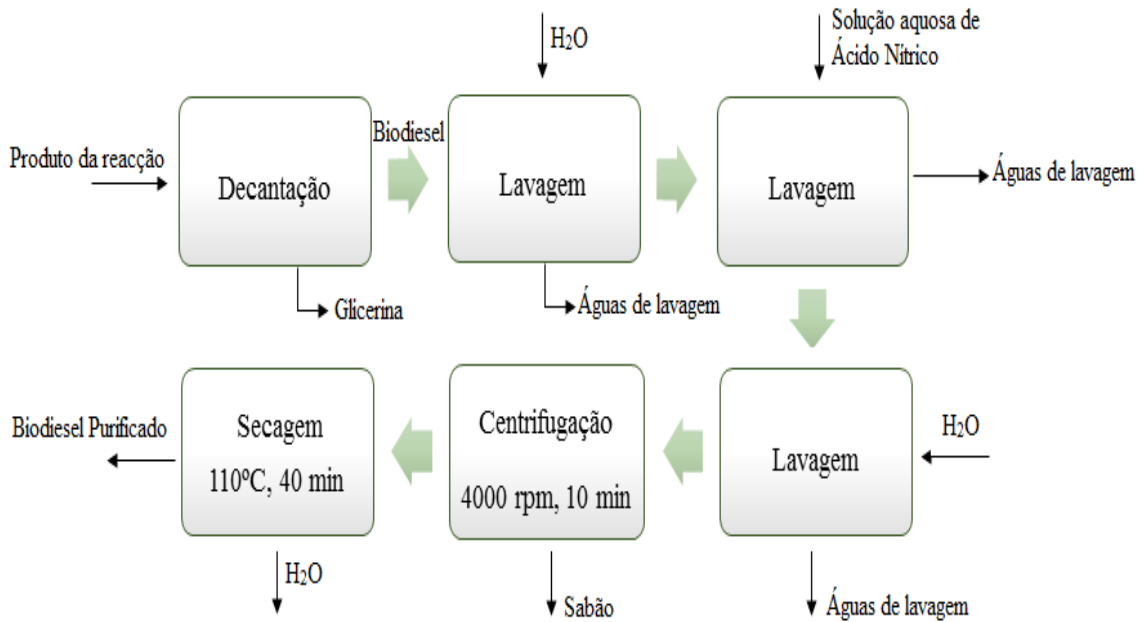


**Figura 30** - Separação de fases na ampola de decantação.

O processo de purificação do biodiesel inclui três lavagens sucessivas com água, solução aquosa de ácido nítrico diluída e novamente com água, numa ampola de decantação. No final das lavagens, se o biodiesel apresentar alguma turbidez, terá de se centrifugar antes de seguir para a etapa final da secagem, para assegurar a completa remoção de água que possa subsistir das lavagens anteriores (figura31).

Para 100 g de óleo usado na reacção, utilizam-se: 15mL de água destilada para a remoção de impurezas solúveis, na segunda lavagem, 10mL de solução aquosa de ácido nítrico,

para a neutralização de vestígios de catalisador alcalino e, por fim, 25 mL de água destilada, para remover os vestígios da solução ácida usada anteriormente.



**Figura 31** - Esquema processual da purificação do biodiesel.

### 3.2.5. Caracterização do biodiesel

Após a purificação foram realizadas várias análises para avaliação do produto obtido. As técnicas são descritas em seguida.

#### **Determinação do teor em ésteres metílicos por refractometria**

A aferição da pureza do produto reaccional obtido, é feita através da quantificação do teor em ésteres metílicos do biodiesel (% FAME). Para esta análise é utilizado o método de refractometria. O aparelho utilizado foi um refractómetro d'Abbe (figura 32) equipado com uma fonte de luz de visível policromática. Os índices de refração das amostras foram medidos a uma temperatura de 25°C.



**Figura 32** - Refractómetro d'Abbe utilizado na quantificação da % FAME.

### Determinação da massa volúmica

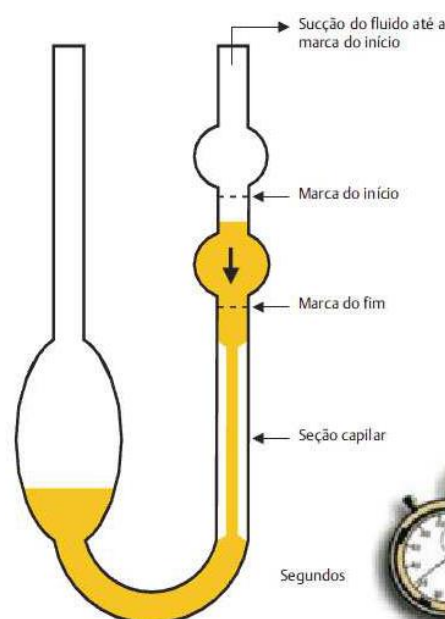
A massa volúmica mede o grau de concentração de massa em determinado volume, a uma determinada pressão e temperatura. Neste trabalho, a determinação experimental da massa volúmica foi feita pelo método do picnómetro (figura 33). Para este teste, pesou-se inicialmente o picnómetro limpo e seco, enchendo de seguida com água destilada (fluido de referência), tendo o cuidado de eliminar eventuais bolhas de ar e colocou-se no banho termostático a 15°C por 5 minutos. Após esse tempo, secou-se e pesou-se o picnómetro com água. Repetiu-se o mesmo processo para as amostras de biodiesel para as temperaturas de 15°C e 40°C.



**Figura 33** – Picnómetro utilizado com uma amostra de biodiesel.

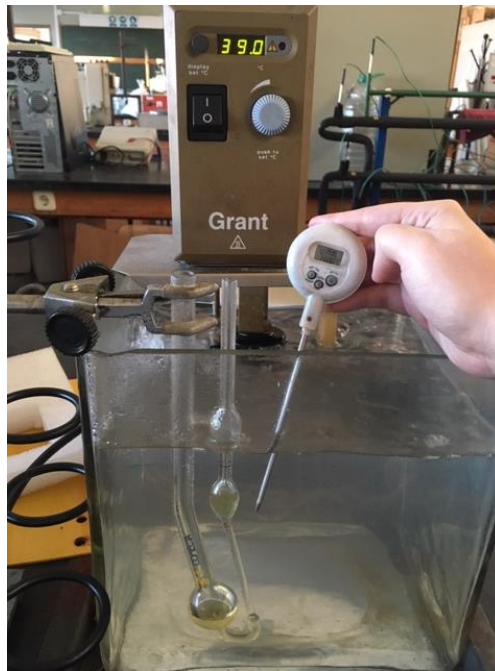
### Determinação da viscosidade cinemática

A viscosidade de um fluido indica sua resistência ao escoamento. Para determinar a sua viscosidade é necessário medir o período de tempo que um volume específico de um fluido demora a movimentar-se através de um tubo com um diâmetro muito reduzido (capilar), sob pressão constante, como mostra a figura 34.



**Figura 34** - Esquema de um viscosímetro capilar, adaptado de Martins e Puna, 2014.

Para a determinação experimental da viscosidade, fixou-se o viscosímetro capilar no banho termoestabilizado a 40°C e introduziu-se no interior do viscosímetro 10 mL de uma das amostras a analisar, esperando 15 minutos para garantir que a solução no interior do viscosímetro se encontrava a 40°C (figura 35). Após esse tempo, com a ajuda de uma pompete, fez-se subir o líquido acima da marca superior do viscosímetro. Depois de retirar a pompete, começou a contar-se o tempo de escoamento do fluido, quando a base do menisco estava ao nível da marca superior, terminando a contagem quando o líquido atingiu a marca inferior. No final repetiram-se as leituras para as restantes amostras.



**Figura 35** - Montagem experimental para a determinação da viscosidade cinemática.

## Capítulo 4: Resultados Experimentais e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos, referentes à caracterização do catalisador e a sua actividade e estabilidade catalítica nas reacções de transesterificação.

### 4.1. Caracterização do catalisador

#### 4.1.1. Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR – ATR)

Para a caracterização dos catalisadores foi utilizado o espectrofotómetro da Interspectrum, com um acessório de reflexão total atenuada (ATR) de reflexão horizontal única, para amostras sólidas (figura 36).

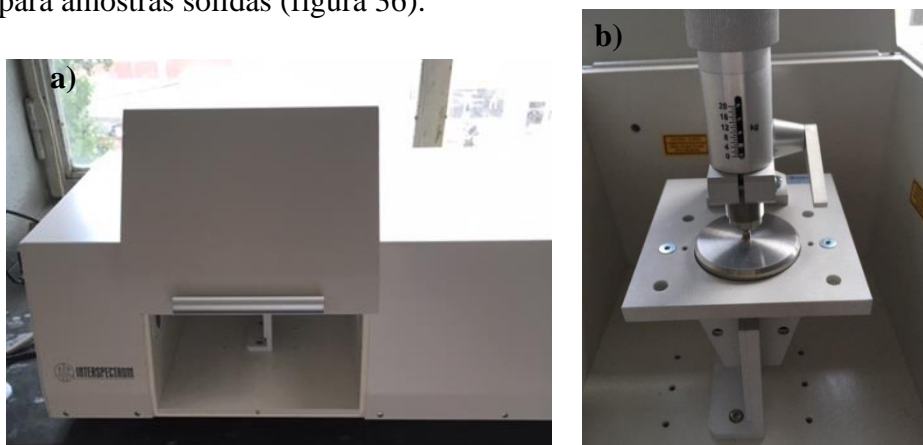


Figura 36 – a) Espectrofotómetro da Interspectrum (FTIR – ATR) e b) acessório ATR utilizado para sólidos.

Nas figuras 37, 38, 39 e 40 são apresentados os espectros de infravermelho das amostras sólidas.

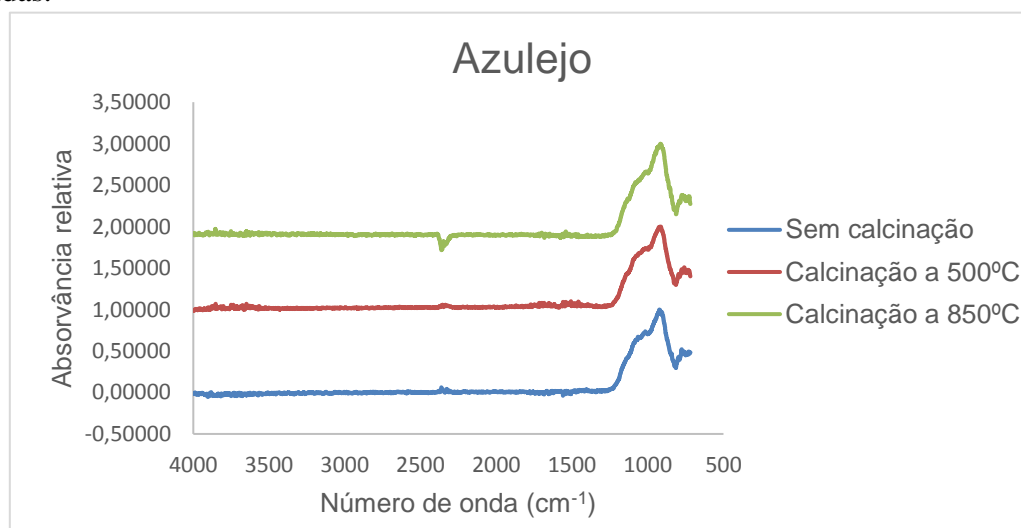
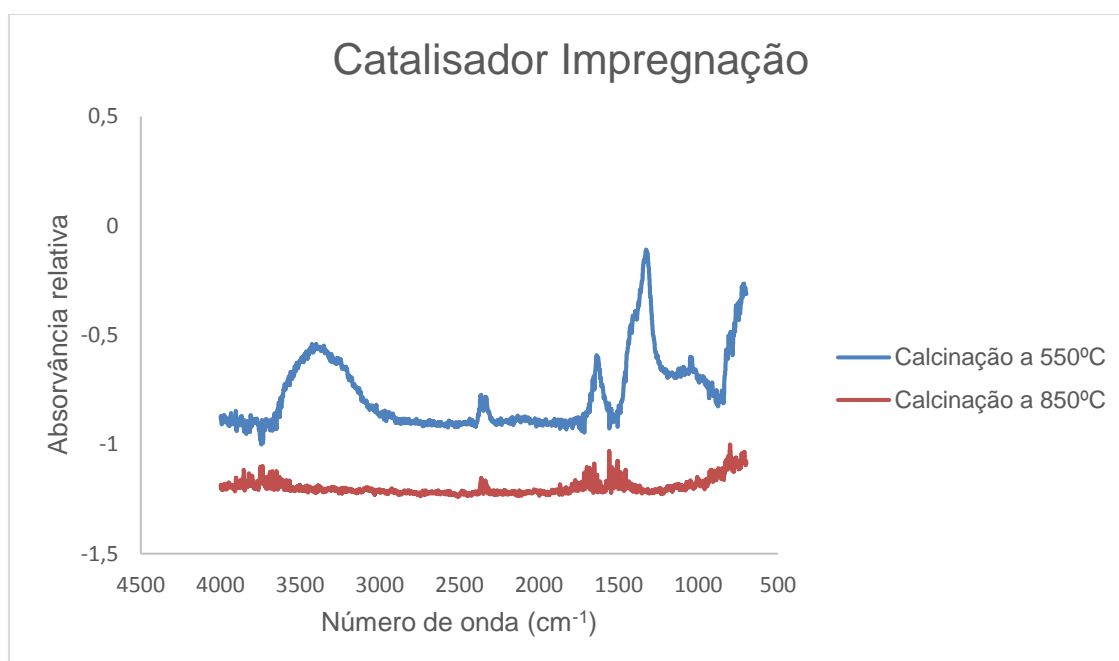


Figura 37 - Espectros FTIR do azulejo calcinado e sem calcinação.

Como é possível verificar na figura 37, não se observa a banda característica do óxido de cálcio no espectro do azulejo, como tal este não demonstrou actividade catalítica na reacção de transesterificação. No entanto, analisando os três espectros de infravermelho verifica-se que o azulejo é bastante estável, uma vez que o espectro se mantém praticamente igual antes e após as duas calcinações, resultando num excelente suporte catalítico.

Inicialmente, preparou-se o catalisador pelo método de impregnação húmida, utilizando o azulejo como suporte catalítico e nitrato de cálcio tetrahidratado ( $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) como fase activa, numa proporção mássica de 35% de CaO para 65% de azulejo.

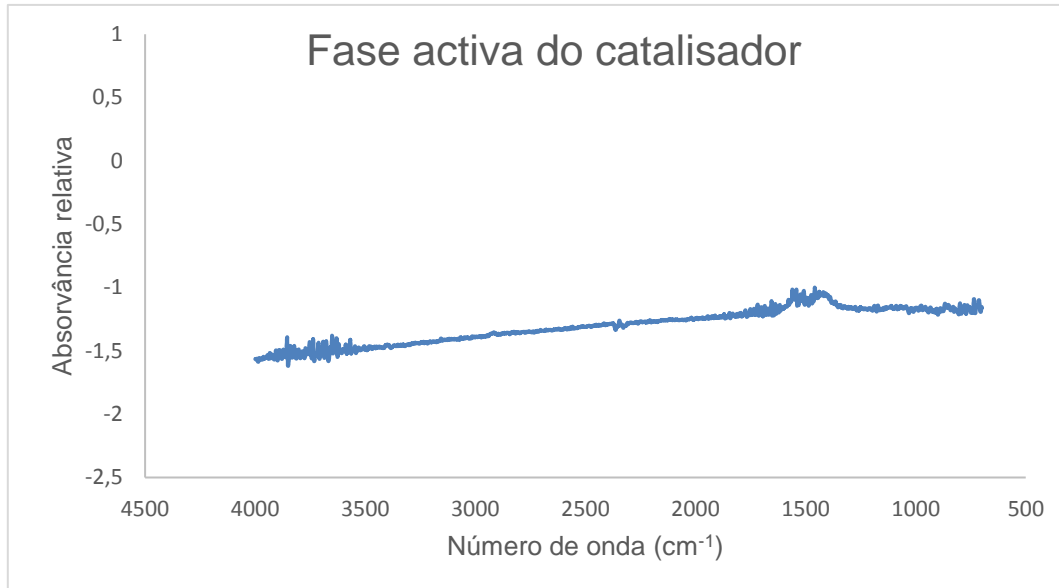


**Figura 38** - Espectro FTIR do catalisador impregnado, após calcinação a 550°C e 850°C.

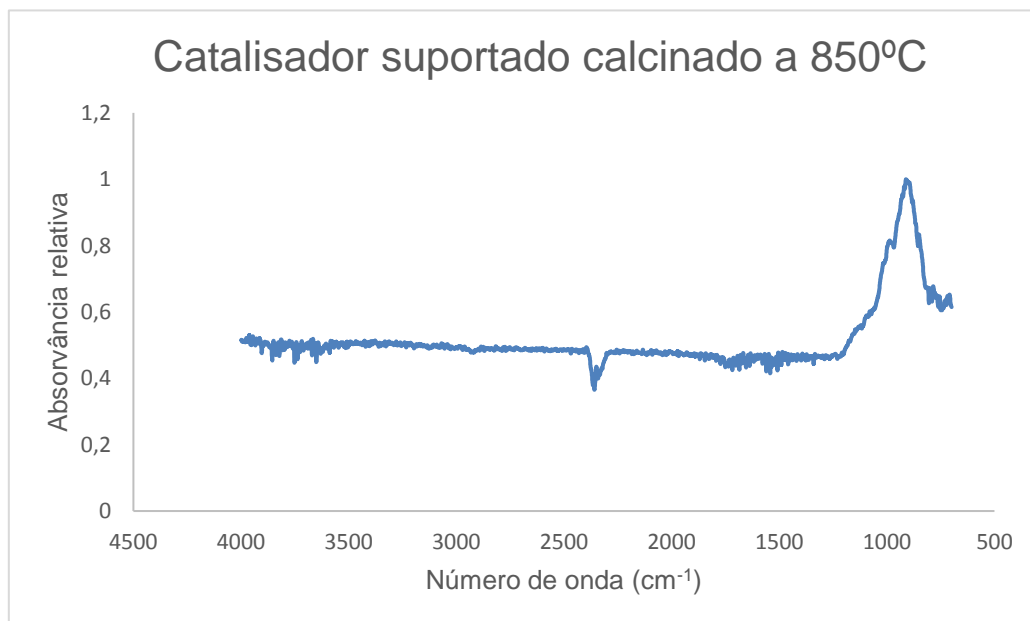
No espectro do catalisador calcinado a 550°C, observa-se a banda correspondente à vibração da ligação O-H, detectada entre os 3600 – 3200  $\text{cm}^{-1}$  e as bandas de adsorção correspondentes à vibração C=O dos carbonatos, na região dos 1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ , devido à presença de dióxido de carbono na mufla, também verificado no espectro pela banda de baixa intensidade, na região dos 2350  $\text{cm}^{-1}$  corresponde deformação assimétrica da ligação O-C-O.

Pela figura 38 também é possível concluir que o aumento da temperatura de calcinação reduz a intensidade das bandas de absorção correspondentes às ligações O-H da água e C=O dos carbonatos.

Foi também estudado outro método de preparação do catalisador. Neste método, a fase activa do catalisador foi obtida por co-precipitação, adicionando posteriormente o azulejo por impregnação húmida (figuras 39 e 40).



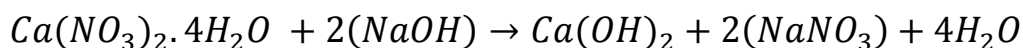
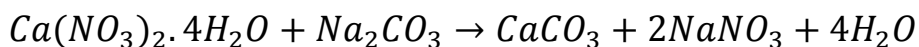
**Figura 39** – Espectro FTIR da fase activa do catalisador obtida pelo método de co-precipitação, após calcinação a 850°C.



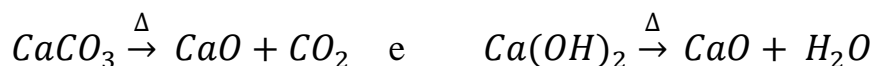
**Figura 40** – Espectro FTIR do catalisador suportado (co-precipitação + impregnação), após calcinação a 850°C.

Como visto anteriormente pela diferença de intensidade das bandas de absorção, a temperatura de calcinação é uma variável importante. Isto deve-se ao facto da conversão dos carbonatos nos respectivos óxidos ser favorecida por altas temperaturas (reacção endotérmica) [Cardoso et. al, 2019].

### Co-precipitação



### Calcinação



Contudo, a temperaturas acima dos 900°C, ocorre o fenómeno de sinterização que causa uma perda de área superficial, conduzindo à perda de actividade catalítica. Como tal, a activação do catalisador foi realizada por calcinação a 850°C, durante 2 h [Cardoso et. al, 2019].

Como observado nos espectros das figuras 38 e 39, e atendendo a que, com a calcinação, o carbonato de cálcio e o hidróxido são convertidos quimicamente em óxido de cálcio (equação química de calcinação), as bandas da ligação O-H (na região entre os 3600 – 3800  $\text{cm}^{-1}$ ) e as bandas de absorção correspondentes à vibração da ligação C=O dos carbonatos (região dos 1400 – 1500  $\text{cm}^{-1}$  e 800  $\text{cm}^{-1}$ ) são menos intensas.

Os métodos de preparação do catalisador estudados têm resultados que se assemelham ao reportado na literatura. Com efeito, num estudo em que se produziu biodiesel a partir de óleo de jojoba, utilizando cascas de mexilhão como catalisador baseado em CaO, foram testadas quatro temperaturas de calcinação (500, 700, 800 e 900°C) na preparação do catalisador, tendo sido 800°C a que deu melhores resultados (93,3% de conversão em biodiesel) [Sanchez et al., 2015].

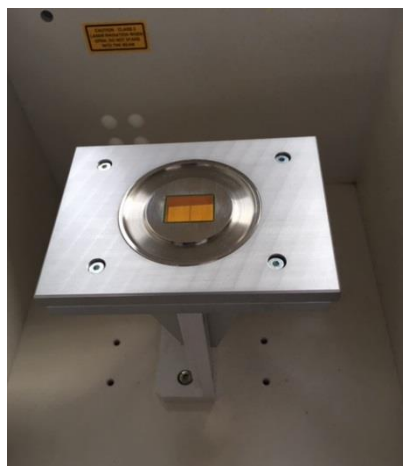
Outros autores utilizaram vários resíduos de conchas de moluscos e caranguejos, com alto conteúdo de CaO, como catalisadores na produção de FAME a partir de óleo de soja, via transesterificação. Na caracterização do catalisador por FTIR-ATR, após calcinação a 900°C, o espectro observado teve alguns padrões semelhantes: a banda da vibração da ligação O-H, detectada aos 3645  $\text{cm}^{-1}$ , e no presente trabalho entre os 3600 – 3200  $\text{cm}^{-1}$ , e a vibração C=O dos carbonatos entre 1415-1475  $\text{cm}^{-1}$ , similarmente aos valores aqui observados (1400 – 1600  $\text{cm}^{-1}$ ), e que indica que algum valor mínimo de  $\text{CO}_2$  ficou adsorvido na superfície. Os autores observaram ainda uma banda aos 530  $\text{cm}^{-1}$ , característica do CaO [Cardoso et al., 2019].

Em relação ao método de preparação do catalisador por co-precipitação e impregnação húmida, ambos estão também descritos na preparação de catalisadores de óxido de cálcio com bons resultados na transesterificação de vários óleos vegetais, o que demonstra a importância vital da preparação dos catalisadores, uma vez que a actividade catalítica dos catalisadores alcalinos óxidos são muito sensíveis aos procedimentos de preparação e activação [Kesić et al.,2016].

Um dos inconvenientes associados ao uso de catalisadores heterogéneos é a sua eventual lixiviação, em que espécies activas da fase sólida são transferidas para o meio líquido, levando a menor actividade catalítica. Este aspecto não foi avaliado neste trabalho, apesar de alguns autores terem utilizado resíduos de cimento como catalisador de base sólida e a lixiviação ter sido mínima [Wang et al., 2012].

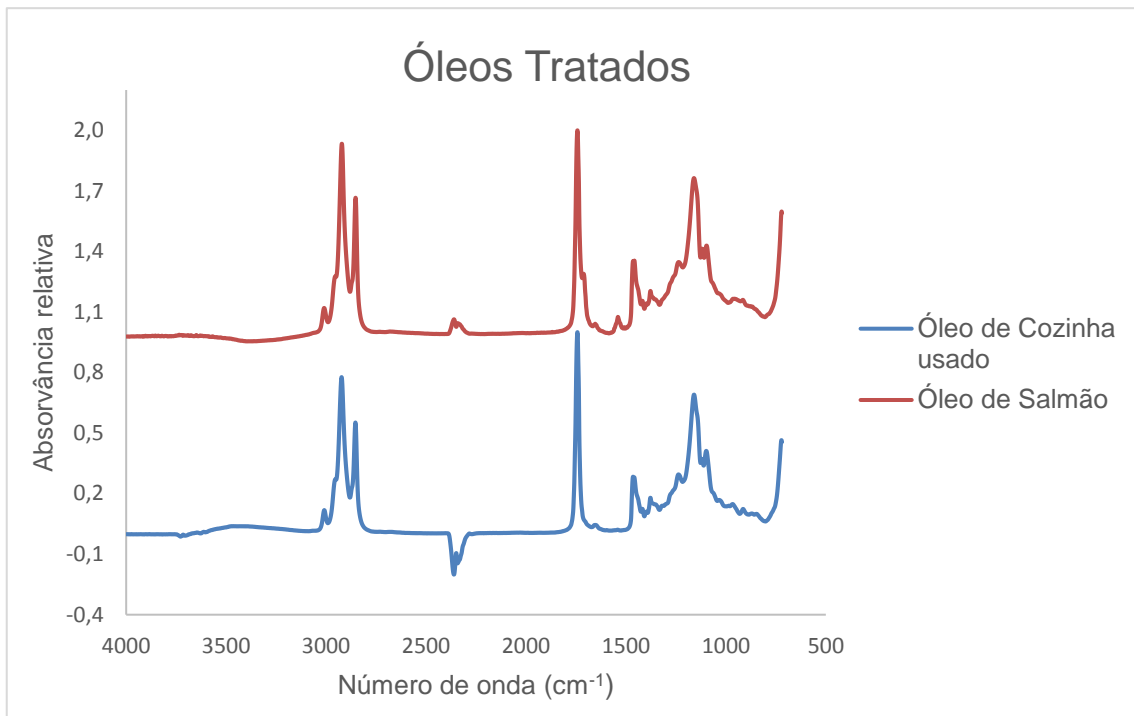
## 4.2. Caracterização dos óleos por espectroscopia FTIR – ATR

Para a caracterização das amostras líquidas foi utilizado o mesmo espectrofotómetro Interspec 200 – X com um dispositivo ATR para líquidos de reflexão horizontal única (figura 41).



**Figura 41** - Dispositivo ATR para líquidos.

Na figura 42 são apresentados os espectros de infravermelho dos óleos após tratamento, onde se observam as principais bandas características dos triglicéridos.

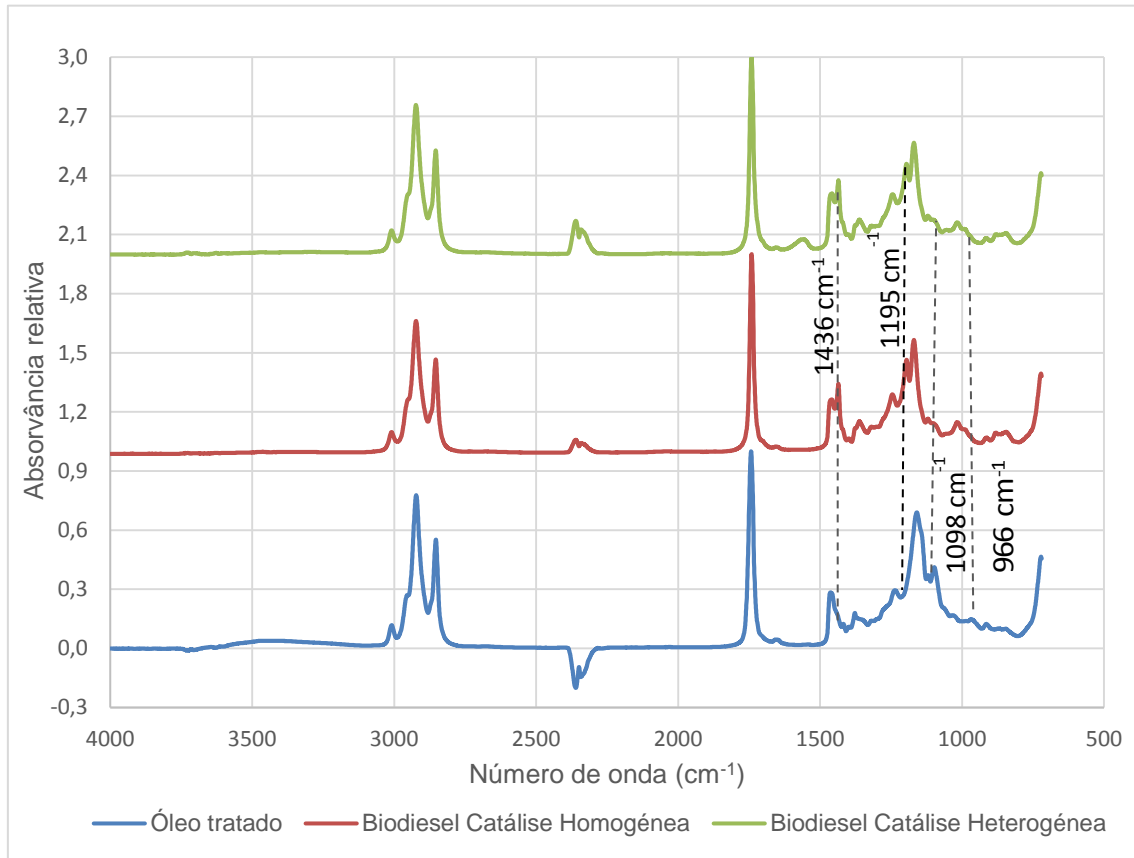


**Figura 42** - Espectros FTIR dos óleos alimentar usado e de salmão após tratamento.

Na figura 42, é possível observar que os óleos apresentam espectros idênticos, apesar de provenientes de diferentes matérias primas, o que significa que terão um perfil similar de triglicéridos. A região entre os 2850 e 3000  $\text{cm}^{-1}$  apresenta as bandas de absorção associadas às vibrações de deformação axial dos átomos de hidrogénio dos grupos  $=\text{CH}_2$  (2850  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\text{CH}_3$  (2920  $\text{cm}^{-1}$ ) e nos 3000  $\text{cm}^{-1}$  referente ao grupo C-H (banda de baixa intensidade). Nos 1740  $\text{cm}^{-1}$  observa-se uma banda de alta intensidade, referente ao grupo funcional C=O presente nos triglicéridos. Na região dos 1450 - 1370  $\text{cm}^{-1}$  encontram-se as bandas de deformação angular atribuídas aos grupos funcionais  $\text{CH}_2$  e  $\text{CH}_3$ . Nos 1150  $\text{cm}^{-1}$ , aproximadamente, observa-se a banda característica de deformação axial do C-O.

### 4.3. Caracterização do Biodiesel

Após a transesterificação e purificação, o biodiesel obtido foi analisado, tal como os óleos, por espectroscopia FTIR – ATR para comparação com o espectro do óleo e do biodiesel sintetizado por catálise homogénea (figura 43).



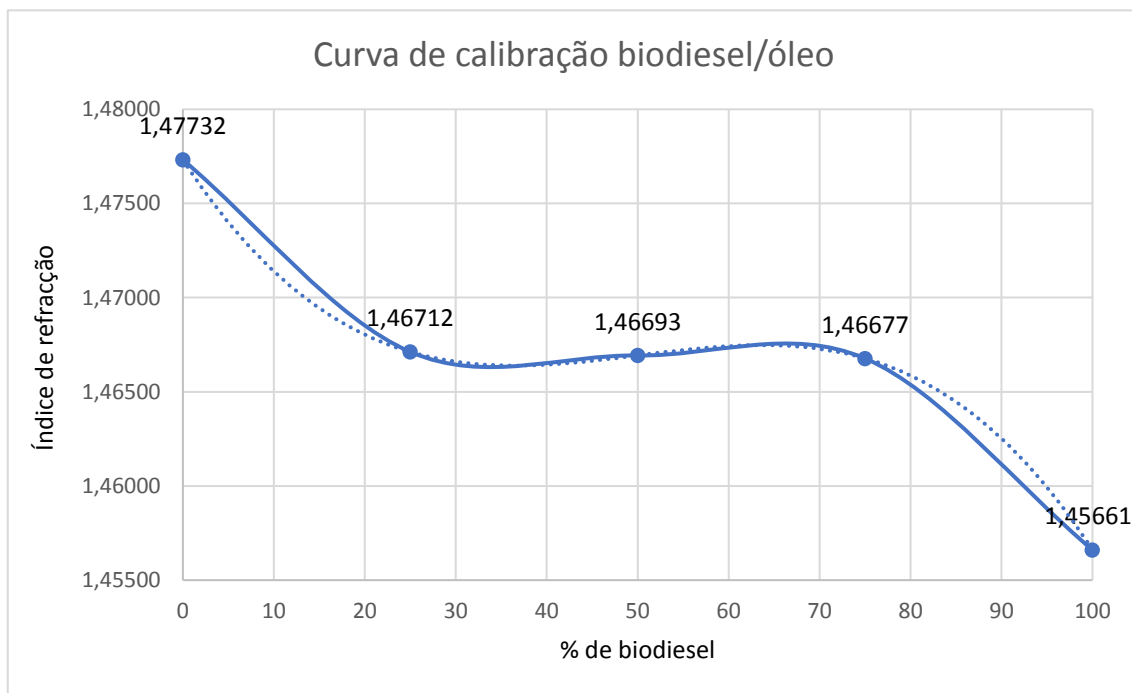
**Figura 43** - Comparação dos espectros FTIR do biodiesel e do óleo.

Analisando o gráfico, observam-se, nos espectros do biodiesel, as bandas de absorção associadas à extensão das ligações C-H dos carbonos primários, secundários e terciários ( $2850 - 3000 \text{ cm}^{-1}$ ) e a  $1740 \text{ cm}^{-1}$  a banda de alta intensidade característica da deformação axial de ésteres (vibração C=O), também presentes nos espectros dos óleos.

Ao comparar o espectro do óleo com os espectros do biodiesel, as principais diferenças são observadas na “zona da impressão digital”, entre os  $1400$  e  $600 \text{ cm}^{-1}$ . No espectro do biodiesel destacam-se os picos que se encontram nos  $1436 \text{ cm}^{-1}$  e  $1195 \text{ cm}^{-1}$ . O primeiro ( $1436 \text{ cm}^{-1}$ ) é referente à flexão assimétrica da ligação O-CH<sub>3</sub> presente nos ésteres metílicos e o segundo pico, localizado nos  $1195 \text{ cm}^{-1}$ , deve-se à distensão de C-O-CH<sub>3</sub>. Já no espectro do óleo detectou-se um pico nos  $1098 \text{ cm}^{-1}$ , que indica a distensão axial assimétrica das ligações C-O-CH<sub>2</sub> e um segundo pico ( $966 \text{ cm}^{-1}$ ) referente à absorção da radiação da ligação O-CH<sub>2</sub> presente nos triglicéridos.

Este padrão espectral observado (figuras 42 e 43) é semelhante aos espectros observados noutros trabalhos, como no caso dos espectros de biodiesel reportados após reacção de transesterificação de óleo de colza e metanol, tendo calcário como catalisador [Dias et al, 2016].

Para a determinação da pureza das amostras de biodiesel, por refractometria, começou por se construir uma curva de calibração. Para tal, utilizou-se como padrão, amostras com diferentes concentrações de biodiesel sintetizado por catálise homogénea. A transesterificação foi realizada a 60°C por 2h, utilizando como catalisador homogéneo NaOH com 0,6% ( $w_{\text{catalisador}}/w_{\text{óleo}}$ ) e razão molar metanol/óleo de 6:1. Após a síntese, foram preparadas 5 misturas diferentes de biodiesel/óleo de 0%, 25%, 50%, 75% e 100% e mediram-se os índices e refração para cada uma dessas amostras. Na figura 44 está representada a curva de calibração obtida para uma temperatura de 25°C, com um coeficiente de correlação  $r^2=1$ .



**Figura 44** - Curva de calibração para o biodiesel obtido por catálise homogénea.

Com a curva de calibração construída determinaram-se os índices de refração para cada amostra obtida por catálise heterogénea, para a temperatura de 25°C. Os resultados são apresentados na tabela 6.

**Tabela 6** - Teor em ésteres metílicos das amostras de biodiesel obtidas para diferentes condições.

<b>Catalisador</b>	<b>Tempo de Reacção</b>	<b>Índice de Refracção, 25°C</b>	<b>% Fame</b>
Azulejo	5h	1,47732	0
Impregnação (35% CaO/65% azulejo), calcinado a 550°C	5h	1,47724	0,4
Impregnação, calcinado a 550°C	8h	1,46704	51,4
Impregnação, calcinado a 850°C	5h	1,47730	0,1
Impregnação, calcinado a 850°C	8h	1,47730	0,1
Impregnação, calcinado a 900°C	8h	1,47726	0,3
Co-precipitação (sem azulejo), sem calcinação	5h	1,47732	0
Co-precipitação (sem azulejo), calcinado a 550°C	5h	1,47732	0
Co-precipitação (sem azulejo), calcinado a 550°C	8h	1,47732	0
Co-precipitação (sem azulejo), calcinado a 850°C	5h	1,46712	25
Co-precipitação (sem azulejo), calcinado a 850°C	7h	1,45664	> 99,5
Co-precipitação+ Impregnação, calcinado a 850°C	7h	1,45668	> 99,5
Co-precipitação+ Impregnação, calcinado a 850°C	5h	1,45664	> 99,5

Como apresentado na tabela 6, é possível constatar que a maior % de FAME (determinados indirectamente a partir dos índices de refração), ou seja, a pureza (conversão do óleo em biodiesel) da reacção, foi maior com a preparação do catalisador por co-precipitação e calcinação a 850°C, mas apenas em tempos de reacção de 7 horas (apenas 5 horas não foi suficiente para ter altos rendimentos). Como tal, adicionou-se o azulejo ao catalisador preparado por co-precipitação (co-precipitação e impregnação), com calcinação a 850°C, em que os tempos de reacção de 5 e 7 horas tiveram rendimentos maiores que 99,5% de FAME. É possível verificar que a temperatura de calcinação tem um impacto grande na pureza do biodiesel (calcinação a 550°C) nunca teve valores elevados de FAME, e também a importância do método de co-precipitação, factores já assinalados como relevantes na produção de biodiesel por outros autores já mencionados. Importa ainda referir que a norma NP EN 14214 refere que o mínimo aceitável de FAME é de 96,5%.

#### 4.4. Estudo Cinético

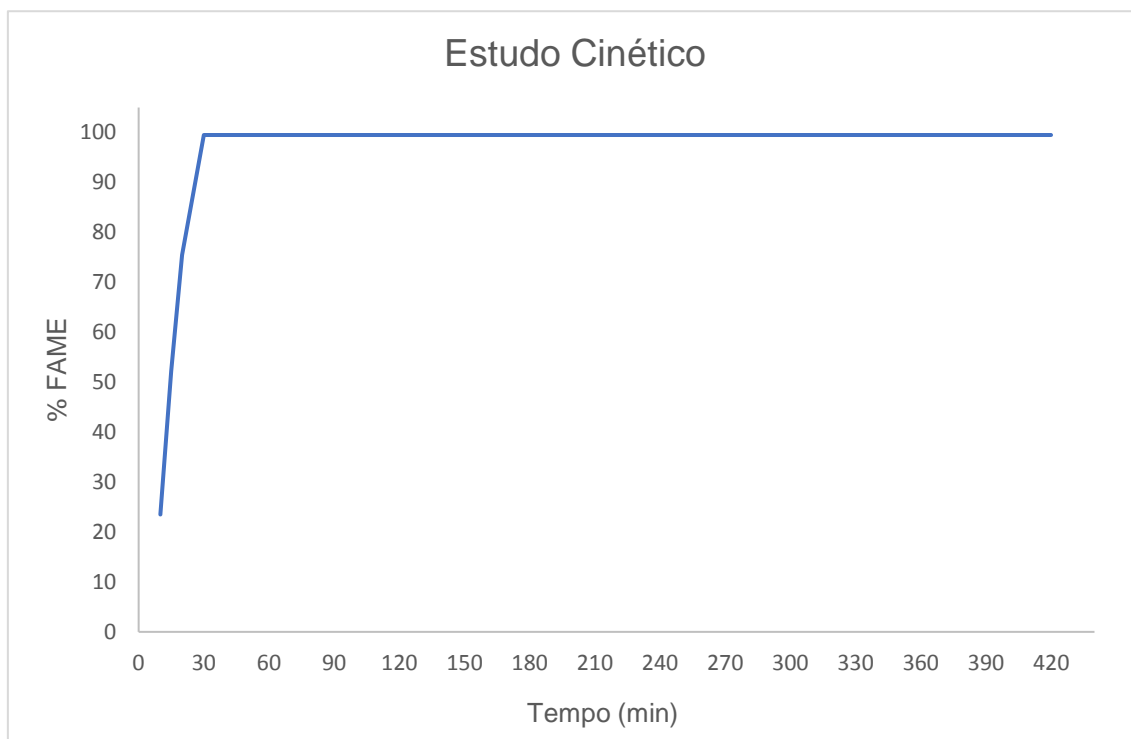
De seguida (tabelas 7 e 8, figura 45) são apresentados os resultados experimentais, referentes ao estudo cinético da reacção em estudo, utilizando o óleo alimentar usado com a razão molar de metanol/óleo, já referida acima, de 12:1 e catalisador sólido heterogéneo de CaO suportado em azulejo (método de co-precipitação e impregnação) calcinado a 850°C.

**Tabela 7** - Resultados experimentais do estudo cinético realizado para vários tempos de reacção.

Tempo de Reacção	Índice de Refracção, 25°C	%FAME
10 min	1,46750	23,5
15 min	1,46688	52,2
20 min	1,46670	75,5
30 min	1,45661	> 99,5
45 min	1,45661	> 99,5
1 h	1,45661	> 99,5
1 h 15 min	1,45661	> 99,5
1h 30 min	1,45661	> 99,5
1 h 45 min	1,45661	> 99,5
2 h	1,45661	> 99,5

**Tabela 8** - Continuação da tabela 7: Resultados experimentais do estudo cinético realizado para vários tempos de reacção.

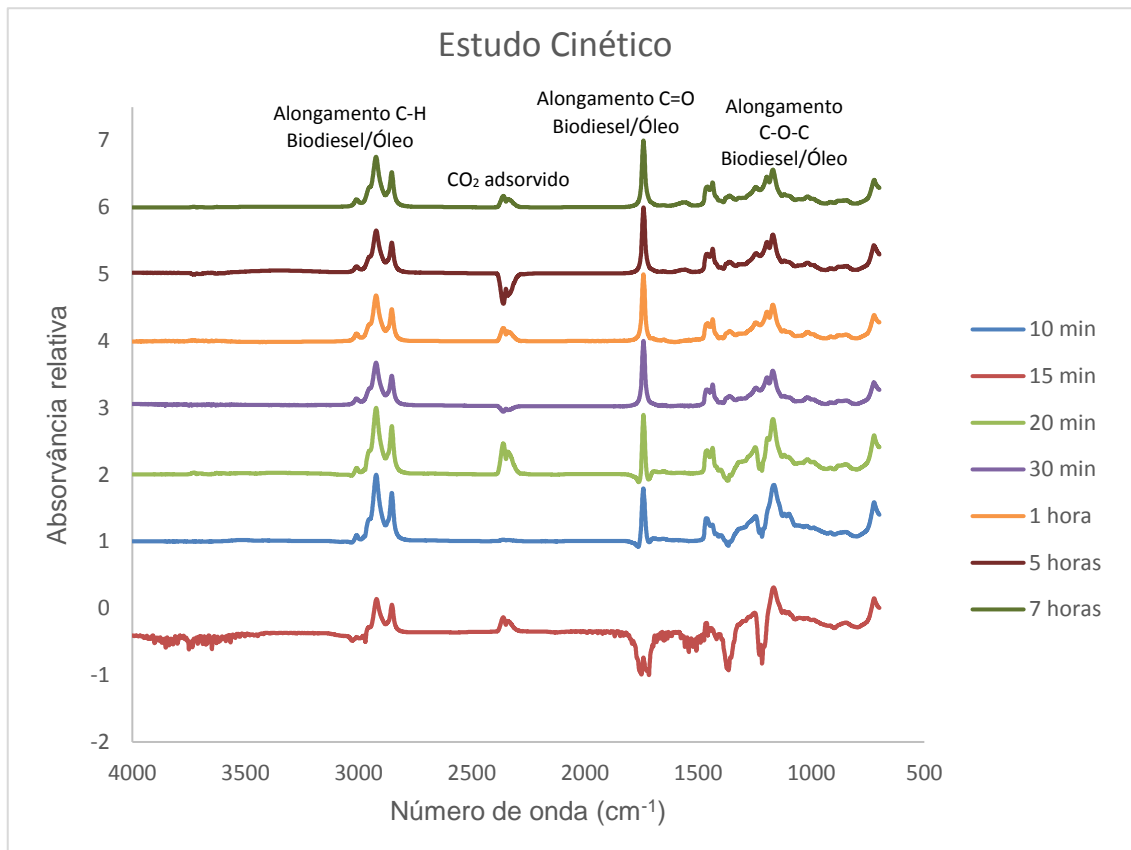
3 h	1,45664	> 99,5
5 h	1,45664	> 99,5
7 h	1,45668	> 99,5


**Figura 45** - Representação gráfica dos resultados experimentais referentes ao estudo cinético.

De forma a avaliar a influência do tempo da reacção foi efectuado um estudo cinético da transesterificação, com vários tempos de reacção, desde 10 minutos a 7 horas, conforme se pode ver nas tabelas 7 e 8. Na verdade, iniciou-se o estudo com a reacção de 7h, reduzindo gradualmente os tempos de reacção por forma a apurar a partir de quando a reacção deixava de apresentar conversão. Verificou-se que até aos 20 minutos, a % de FAME era baixa, só aumentando para valores acima de 99.5% ao fim de 30 minutos. Tal indica que antes desse tempo, a reacção não é eficaz o suficiente, não atingindo a pureza esperada (tabela 7 e figura 45). Apesar de tudo, a cinética da reacção foi rápida, e de facto, comparando com o que está descrito na literatura, verificou-se que alguns trabalhos requerem reacções mais demoradas para atingir elevados graus de rendimento da reacção, só conseguindo os valores desejados para tempos de reacção superiores a 1 hora, mesmo

utilizando várias fontes de CaO e formas de preparação do catalisador [Bernardo et al., 2011; Dias et al., 2016; Cardoso et al., 2020].

Alguns autores relatam uma curva cinética em forma de S ou sigmóides, em que na primeira fase, a imiscibilidade inicial do metanol com o óleo leva a uma reacção lenta, e com a conversão do óleo em FAME, aumenta-se a miscibilidade e a transesterificação torna-se mais rápida e mais controlada [Dias et al., 2016].



**Figura 46** - Espectros FTIR das amostras obtidas no estudo cinético.

A figura 46 mostra os espectros de infravermelho (FTIR – ATR) respeitantes às amostras de biodiesel obtidas no final de cada tempo de reacção, onde se observam as bandas características do espectro do biodiesel, confirmando o verificado nas tabelas 7 e 8.

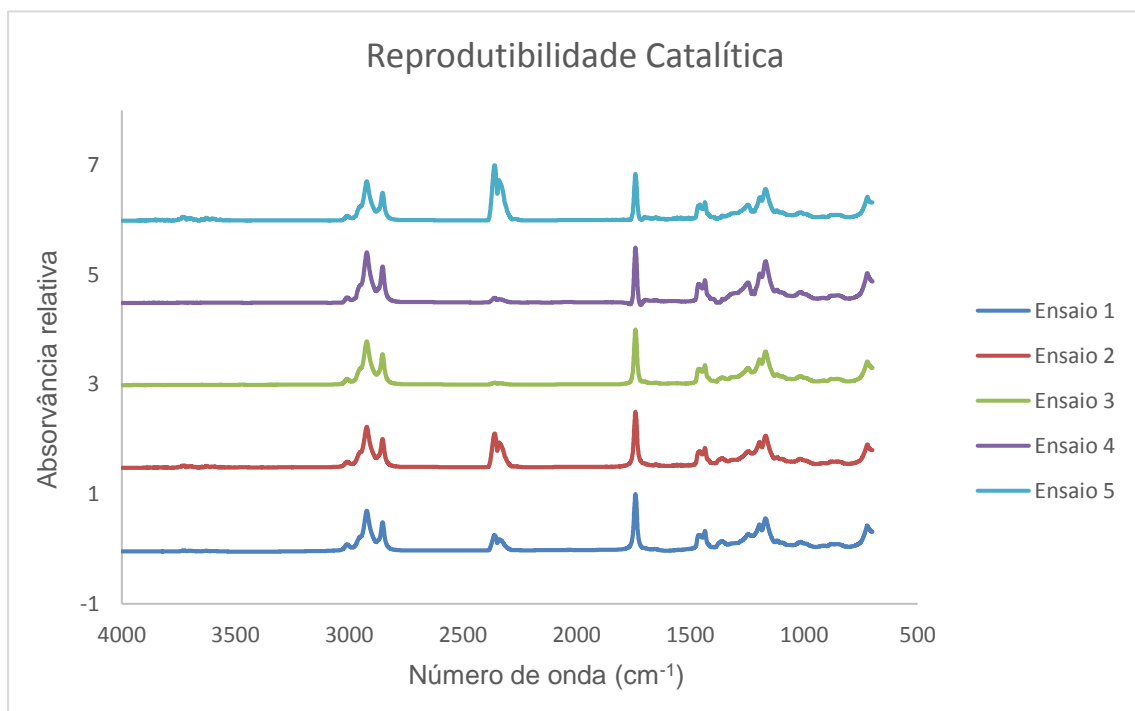
#### 4.5. Reprodutibilidade Catalítica

Depois de determinadas as condições reaccionais mais adequadas à síntese de biodiesel, realizaram-se 5 ensaios com reacção de transesterificação de 1h30, sob as mesmas condições (razão molar metanol/óleo 12:1, m catalisador/m óleo: 5%, 60°C), de forma a garantir resultados precisos. Para estes ensaios foi utilizado o óleo de salmão.

Os resultados dos testes de reprodutibilidade estão apresentados na tabela 9.

**Tabela 9** - Resultados experimentais dos ensaios de reprodutibilidade catalítica, realizados com óleo de salmão.

Número de Ensaios	Índice de Refracção	% FAME
1º Ensaio	1,45663	> 99,5
2º Ensaio	1,45663	> 99,5
3º Ensaio	1,45663	> 99,5
4º Ensaio	1,45665	> 99,5
5º Ensaio	1,45667	> 99,5


**Figura 47** - Espectros FTIR referentes aos ensaios de reprodutibilidade catalítica.

Como observado nos resultados anteriores (tabela 9 e figura 47), a % de FAME continua a ser elevada nos 5 ensaios realizados, o que comprova a precisão deste método.

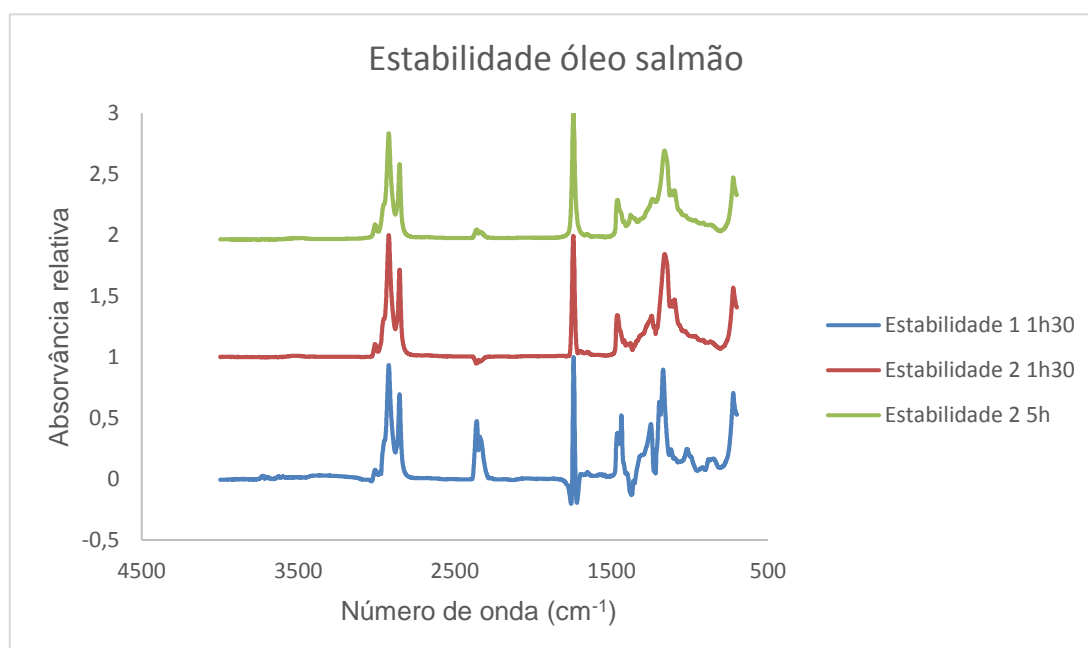
#### 4.6. Estabilidade Catalítica

Uma vez que uma das características dos catalisadores heterogéneos é a possibilidade de reutilização, a estabilidade de um catalisador, e conseqüente reprodutibilidade ao longo de várias reacções é muito importante, apesar de a sua actividade catalítica poder ser reabilitada.

Como tal, realizou-se uma primeira reacção de 1h30 com as condições óptimas estudadas e reaproveitou-se o catalisador numa nova reacção, para avaliação da sua estabilidade. Uma vez que ao fim de 1h30 não se obteve conversão repetiram-se os segundos ensaios para uma transesterificação de 5h (tabela 10 e figura 48).

**Tabela 10** - Resultados experimentais do estudo de estabilidade catalítica, realizados com óleo de salmão.

Ensaio	Tempo de Reacção	Índice de Refracção	% FAME
1º Ensaio	1h30	1,45661	> 99,5
2º Ensaio	1h30	1,47732	0
1º Ensaio	1h30	1,45661	> 99,5
2º Ensaio	5h	1,47732	0

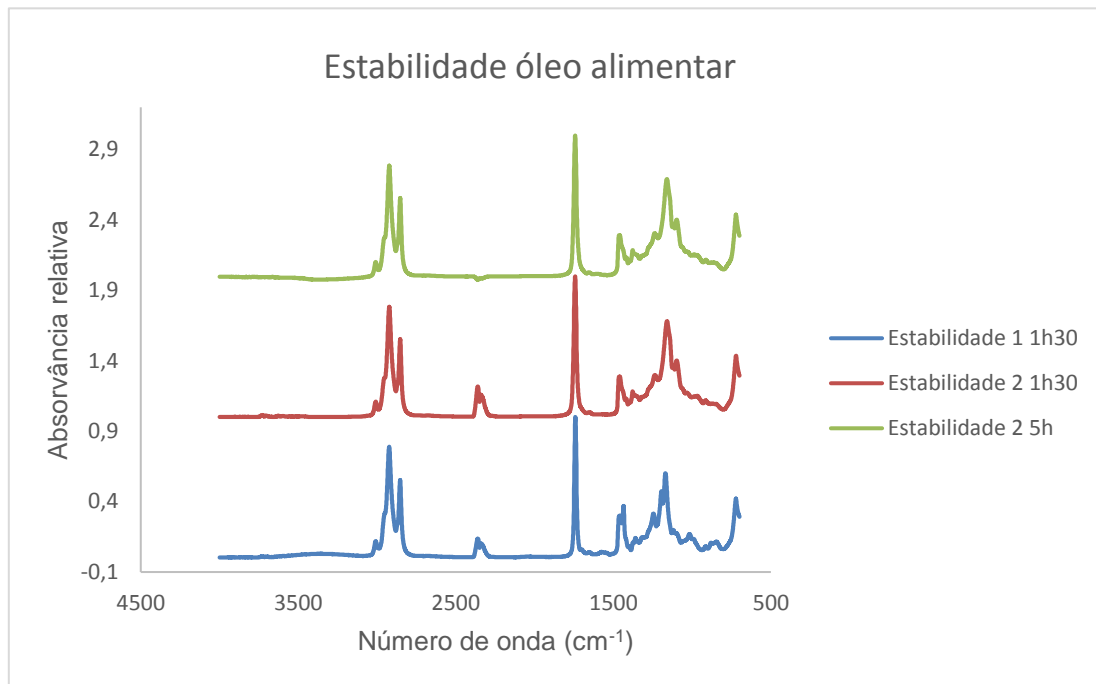


**Figura 48** - Espectros FTIR para os ensaios de estabilidade catalítica realizados com óleo de salmão.

Como forma de avaliar se o óleo utilizado teria alguma influência na reacção repetiram-se os ensaios utilizando o óleo alimentar usado (tabela 11 e figura 49).

**Tabela 11** - Resultados experimentais do estudo de estabilidade catalítica, realizados com óleo alimentar usado.

Ensaio	Tempo de Reacção	Índice de Refracção	% FAME
1º Ensaio	1h30	1,45661	> 99,5
2º Ensaio	1h30	1,47732	0
1º Ensaio	1h30	1,45661	> 99,5
2º Ensaio	5h	1,47732	0



**Figura 49** - Espectros FTIR para os ensaios de estabilidade catalítica realizados com óleo alimentar usado.

Em relação à estabilidade catalítica, na transesterificação de óleo em FAME, pode-se verificar que no segundo ensaio, quer ao fim de 1h30, quer ao fim de 5 horas, o rendimento é zero (tabelas 10 e 11). Tal acontece quer com óleo de salmão, quer com óleo alimentar usado. Concluindo que o catalisador só é activo numa reacção, não podendo ser reutilizado. Esse facto pode estar relacionado por um rápido decréscimo na basicidade da superfície do catalisador, reduzindo a sua actividade catalítica, porque o CaO adsorve CO<sub>2</sub> e água, quando exposto ao ar [Gebremariam et al., 2019]. Na figura 50 verifica-se o aspecto do catalisador, depois de seco na estufa a 90°C por 48h, após os ensaios de estabilidade catalítica com os óleos alimentar usado e de salmão (1º ensaio e 2º ensaio, 5h).



**Figura 50** – Aspecto do catalisador após os ensaios de estabilidade catalítica. **a)** 1º ensaio, óleo de salmão; **b)** 2º ensaio de 5h, óleo de salmão; **c)** 1º ensaio, óleo alimentar usado e **d)** 2º ensaio de 5h, óleo alimentar usado.

## 4.7. Determinação das propriedades físicas do Biodiesel

### 4.7.1. Determinação do Índice de Acidez

Para a determinação do teor em ácidos gordos livres das amostras de biodiesel utilizou-se o mesmo procedimento utilizado para o óleo, referido anteriormente. Utilizando a mesma fórmula (4) obtiveram-se os resultados representados na tabela 12.

Tabela 12 - Valores de índice de acidez das amostras obtidas.

Amostras	Índice de Acidez (mg KOH/g óleo)
Biodiesel cinética 7h	0,19
Biodiesel cinética 1h30	0,20
Biodiesel (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)	0,19
Biodiesel (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)	0,19
Biodiesel salmão (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)	0,19
Biodiesel salmão (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica)	0,20
Óleo Alimentar usado	0,18
Óleo de Salmão	0,11

Todas as amostras analisadas tiveram valores de índice de acidez menor que 0,2 mg KOH/g óleo. A norma NP EN 14214 diz que este parâmetro deve ter como limite máximo 0,5 mg KOH/g óleo, pelo que as amostras se encontravam dentro do limite estabelecido para o biodiesel poder ser utilizado como combustível (tabela 1).

### 4.7.2. Determinação da Massa Volúmica

A massa volúmica das amostras foi calculada através da fórmula:

$$\rho = \frac{(m' - m_0) \times \rho_{H_2O}}{m - m_0}$$

Em que,

$m'$  - massa do picnómetro com a amostra

$m_0$  – massa do picnómetro vazio

$m$  – massa do picnómetro com água

Os resultados obtidos para as diferentes amostras encontram-se na tabela 13.

Tabela 13 – Massas volúmicas das amostras obtidas, a 15°C e 40°C.

<b>Amostras</b>	<b>Massa Volúmica a 15°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>	<b>Massa Volúmica a 40°C (kg/m<sup>3</sup>)</b>
<b>Biodiesel cinética 7h</b>	897	879
<b>Biodiesel cinética 1h30</b>	889	870
<b>Biodiesel (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	888	870
<b>Biodiesel (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	889	871
<b>Biodiesel salmão (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	887	868
<b>Biodiesel salmão (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica)</b>	886	867
<b>Óleo Alimentar usado</b>	926	908
<b>Óleo de Salmão</b>	924	906

Em relação à massa volúmica, a norma NP EN 14214 diz que o limite mínimo é de 860 kg/m<sup>3</sup> e o limite máximo é 900 kg/m<sup>3</sup>. Todas as amostras de biodiesel, nos vários ensaios e nos vários tempos de reacção, se encontravam dentro deste limite, certificando a qualidade do biodiesel em relação a este parâmetro.

### 4.7.3. Viscosidade Cinemática

Para o cálculo da viscosidade cinemática foi utilizada a expressão seguinte:

$$\frac{\eta}{\eta_0} = \frac{t}{t_0} \times \frac{\rho}{\rho_0}$$

Onde  $\eta$  é a viscosidade da solução,  $\eta_0$  a viscosidade da substância padrão (óleo alimentar usado ou óleo de salmão),  $t$  e  $t_0$  os tempos de escoamento da amostra e da substância padrão e  $\rho$  e  $\rho_0$  as respectivas massas volúmicas.

Os resultados obtidos para o cálculo da viscosidade estão representados na tabela 14.

Tabela 14 - Viscosidade Cinemática das amostras de biodiesel obtidas.

Amostras	Viscosidade Cinemática (mm <sup>2</sup> /s), 40°C
<b>Biodiesel cinética 7h</b>	5,77 <sup>a</sup>
<b>Biodiesel cinética 1h30</b>	4,47 <sup>a</sup>
<b>Biodiesel (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	5,17 <sup>a</sup>
<b>Biodiesel (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	4,83 <sup>a</sup>
<b>Biodiesel salmão (1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	4,43 <sup>b</sup>
<b>Biodiesel salmão (repetição 1º ensaio estabilidade catalítica) (1h30)</b>	4,84 <sup>b</sup>

a)  $\eta_0$  óleo alimentar usado = 44,7 mm<sup>2</sup>/s [Leung et al., 2010]

b)  $\eta_0$  óleo salmão = 33,61 mm<sup>2</sup>/s [Serrano et al., 2015]

A viscosidade é também um parâmetro muito relevante para o potencial do biodiesel como combustível. A referida norma NP EN 14214 aceita valores de viscosidade entre 3,5 e 5 mm<sup>2</sup>/s. Em relação a este parâmetro, é possível constatar que a amostra de biodiesel ao fim de 7 horas (5,77 mm<sup>2</sup>/s) e o biodiesel no primeiro ensaio de estabilidade catalítica (5,17 mm<sup>2</sup>/s) se encontravam acima do valor estipulado.

Apesar da transesterificação ser um dos métodos de produção de biodiesel mais adoptados para diminuir a viscosidade dos óleos de base [Bernardo et al. 2011], é sabido que o biodiesel sintetizado a partir de óleos alimentares usados tem maior viscosidade [Diya'uddeen et al., 2012].

De facto, podemos verificar que o biodiesel produzido a partir de óleo de salmão nunca excede os 5 mm<sup>2</sup>/s, tendo por isso viscosidade dentro dos limites exigidos, enquanto os valores cuja viscosidade ultrapassa o limite máximo foram produzidos a partir dos óleos alimentares usados (tabela 14).

Já os óleos têm uma elevada viscosidade, sendo esta uma das razões que desaconselha o seu uso como combustível [Bernardo, 2011].

## 4.8 Discussão geral

A síntese de biodiesel foi, portanto, o núcleo fundamental deste trabalho. O biodiesel, definido como ésteres de ácidos gordos de cadeia longa produzidos a partir de biomassa renovável (óleos vegetais ou animais), é um biocombustível sustentável. O biodiesel pode ser produzido a partir de vários óleos vegetais (usados ou não), como óleo de soja, girassol, palma, algodão, azeite e óleos animais, como a tilápia do Nilo e o salmão, este último também estudado no decorrer deste trabalho, juntamente com óleos alimentares usados [Leung et al., 2010; Diya'uddeen et al., 2012].

Na realização deste trabalho, a produção de biodiesel ocorreu via transesterificação, um dos métodos mais amplamente utilizados, e que requer a reação química entre um álcool de cadeia curta, que neste trabalho foi utilizado o metanol, e uma gordura, óleo alimentar usado e óleo de salmão, na proporção metanol:óleo de 12:1. Esta reacção origina como sub-produto o glicerol bruto que poderá ter valor de mercado como matéria-prima para produção de outros produtos químicos ou rações para animais, contribuindo para a viabilidade do biodiesel [Yang et al., 2012].

Esta reacção ocorre na presença de um catalisador. Utilizou-se, neste trabalho, um catalisador heterogéneo alcalino de base sólida, baseado em resíduos de azulejo, assente na importante premissa de valorização dos resíduos, e que é um importante factor de inovação associada a esta tese.

A vantagem deste tipo de catalisador, sendo um catalisador de base sólida, é que é possível proceder à separação do produto líquido final e posterior reutilização do catalisador de forma simples, sendo desta forma ecologicamente mais sustentável, o que não aconteceria se fosse utilizado um catalisador homogéneo.

O catalisador foi baseado em óxido de cálcio (CaO). O CaO, pelas suas propriedades referidas anteriormente (secção 2.1.4 deste trabalho), é dos tipos de catalisadores recentemente utilizados, especialmente porque pode ser sintetizado a partir de matérias-

primas baratas, como calcário, sílica, argila e resíduos de conchas/carapaças de animais aquáticos. Outros grupos utilizaram como catalisadores de base sólida cimento (após calcinação a 650°C) ou calcário para converter óleo de soja ou colza, respectivamente, em biodiesel, tendo obtido com sucesso conversões de 97-98% FAME, após reações de 3 horas a 60-65°C [Dias et al., 2011; Wang et al.2012].

Estes resultados são similares aos obtidos no presente trabalho, em que se conseguiu valores de conversão de FAME de > 99,5%, e permitem realçar a pertinência e a viabilidade técnica de se utilizar resíduos e desperdícios da actividade humana como catalisadores de base sólido para a transesterificação, em particular resíduos de azulejo e cimento.

Alguns autores referem que o óxido de cálcio é o único alcalino-terroso que apresenta actividade catalítica mesmo sem ser calcinado [Bernardo, 2011]. No nosso trabalho, devido ao reduzido teor de CaO no azulejo, demonstrámos que, de facto, o azulejo não mostrou actividade catalítica, tendo-se optado pela sua utilização como suporte catalítico, procedendo então a um método de co-precipitação para obtenção do CaO, cujo precipitado foi depois calcinado a altas temperaturas (850°C). O resultado obtido, com teores de FAME mais elevados que os 96,5% exigidos na norma NP EN 14214, assemelha-se ao valor referido nos estudos anteriores, conferindo validade ao nosso método.

Outros factores relevantes no rendimento da conversão do óleo em FAME, além da preparação do catalisador e da quantidade relativa de metanol utilizado, são o tempo e a temperatura da reacção. Neste trabalho, vimos que o tempo de reacção que maximizava o rendimento era a partir de 30 minutos. A temperatura de reacção utilizada foi de 60°C, sendo que uma revisão do grupo de Leung (2010) afirma que temperatura óptima é de 50-60°C [Leung et al., 2010].

Importa referir que conforme mencionado na tabela 4, uma das desvantagens deste tipo de catalisador é que requer um teor reduzido de ácidos gordos livres no óleo usado. Os óleos estudados nesta tese, o óleo alimentar usado, mas principalmente o óleo de salmão têm níveis elevados de ácidos gordos livres, o que pode comprometer de alguma forma a eficácia do processo de transesterificação, necessitando previamente de um pré-tratamento. No entanto, posteriormente, o processo de transesterificação consegue produzir biodiesel com bastante eficácia.

Por último, acerca da produção de biodiesel a partir de óleo de salmão, um dos convenientes é um melhor desempenho a baixas temperaturas, quando comparado com óleos derivados de outras fontes [Serrano et al., 2015].

Tendo em conta os resultados obtidos, no geral, a produção de biodiesel a partir de resíduos de óleo alimentar e óleo de salmão, utilizando resíduos de azulejo como catalisadores heterogéneos alcalinos de base sólida, parece ter viabilidade técnica para produzir um biocombustível de qualidade. Todavia, mais estudos serão necessários para aferir de forma mais rigorosa esta viabilidade.

### 4.8.1. Limitações

No geral, este trabalho de mestrado conseguiu bons resultados, obtendo através da devida preparação do catalisador (co-precipitação e impregnação, seguido de calcinação a 850°C), seguida de uma reacção catalítica de mais de 30 minutos a 60°C, valores de conversão em FAME maiores que 99,5%, portanto um biodiesel puro.

Contudo, o estudo teve algumas limitações, que serão de seguida apontadas.

Para caracterização do catalisador, em especial a sua superfície, utilizámos a técnica de Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier com reflexão total atenuada (FTIR – ATR), que se justifica pelo carácter superficial do processo catalítico. Contudo, reconhecendo este como um processo superficial é importante conhecer o melhor possível a área específica (externa e interna) dos sólidos utilizados como catalisadores. A granulometria do catalisador influencia a sua área superficial, sendo importante analisar esta variável, recolhendo áreas e diâmetro dos poros dos referidos catalisadores. Além disso, algumas reacções são sensíveis à morfologia dos cristais que constituem alguns dos catalisadores, pelo que as micrografias obtidas por microscopia electrónica de varrimento (SEM) são também importantes nesta caracterização, além de permitirem obter a estrutura tridimensional da superfície do catalisador. Assim é que a própria textura do catalisador pode influenciar a actividade catalítica [Bernado, 2011; Cardoso et al., 2016].

A utilização de catalisadores heterogéneos pode levar à maior formação de sabão e consequente redução da sua eficácia, que pode comprometer a desejada elevada conversão em ésteres metílicos. De facto, no decorrer das nossas experiências, foi necessário repetir o passo de centrifugação, seguido de lavagem com ácido cítrico e água e secagem, para obter um óleo o mais puro possível para a transesterificação.

Também se sabe que o CaO é rapidamente hidratado e carbonatado em contacto com ar, “envenenando” o centro catalítico, pelo que um tratamento térmico, para prevenir a perda da sua actividade catalítica, deve ser efectuado [Bernardo, 2011].

Por último, de forma a perceber a viabilidade do biodiesel sintetizado no âmbito desta tese, além do controlo de qualidade efectuado pela observação dos espectros produzidos por espectroscopia de infravermelhos, foram determinados alguns dos parâmetros que constam na NP EN 14214, que impõe uma série de limites mínimos e máximos que asseguram os padrões de qualidade para a utilização do biodiesel como combustível no transporte. Com efeito, verificámos que o teor em ésteres metílicos (% FAME) do biodiesel estava acima de 96,5%, e, portanto, respeitava esse parâmetro. Outros parâmetros importantes para a qualidade do biodiesel, como a viscosidade, o índice de acidez e a massa volúmica foram também determinados, cumprindo esses parâmetros com os limites legais estabelecidos, com excepção da viscosidade cinemática de duas amostras de biodiesel proveniente de óleo alimentar usado, cujo valor de viscosidade era superior a 5 mm<sup>2</sup>/s. Não obstante, para avaliar de forma mais rigorosa a qualidade do biodiesel, poderiam ter sido quantificados outros parâmetros, tais como os teores de glicerol (total e livre), metanol e água, os níveis de metais de outros iões, o nível de contaminação total e a estabilidade à oxidação, todos parâmetros constantes na norma EN 14214.

## Capítulo 5: Conclusões e Perspectivas Futuras

### 5.1. Conclusões

A produção de biodiesel é extraordinariamente relevante para cumprir as metas de redução da emissão de gases poluentes que constam nos acordos internacionais. Para tal, é importante garantir a viabilidade da sua produção.

Esta forma de produção de biodiesel, utilizando catalisadores heterogéneos de óxido de cálcio proveniente de resíduos de azulejo, desenvolvida neste trabalho, apesar de ainda carecer de mais desenvolvimento e aperfeiçoamento, permite-me afirmar que tem potencial para ser uma alternativa viável a vários níveis. Por um lado, a nível ambiental, estando associada a menores emissões de gases de efeito de estufa, e por permitir a valorização dos resíduos, nomeadamente o óleo alimentar (resíduo alimentar com enormes custos ambientais associados ao seu tratamento) e os resíduos de azulejo (resíduos industriais e de obras, com tratamento difícil). Por outro lado, permite reduzir os encargos financeiros associados à compra de óleo para produção de biodiesel, uma vez que este custo é, ainda, um factor limitante na sua utilização mais ampla ao nível industrial e dos transportes.

Adicionalmente, parece ter também viabilidade técnica, uma vez que o biodiesel sintetizado com as condições mais favoráveis estudados no âmbito desta tese (co-precipitação e impregnação, com calcinação a 850°C do catalisador), garantiu um produto com um elevado grau de pureza (> 99,5% FAME), cumprindo ainda vários dos parâmetros que constam na norma NP EN 14214.

Assim, este trabalho revela a importância de se investir em investigação e desenvolvimento de novas alternativas energéticas, onde se destaca o biodiesel, englobando ainda, na sua génese, uma componente forte de valorização de resíduos.

Os resultados preliminares aqui obtidos são um estímulo para um estudo e desenvolvimento mais aprofundados do biodiesel através do método aqui analisado.

## 5.2. Perspectivas Futuras

Ao terminar este trabalho de investigação ficaram ainda novas vertentes por explorar que merecem ser trabalhadas num futuro próximo. Como tal, apresentam-se em seguida algumas perspectivas futuras:

- ✓ Investigar a utilização de novos materiais catalíticos, como argamassas de cimento, na perspectiva de valorização de resíduos;
- ✓ Explorar novas formas de utilização do azulejo como catalisador de modo a melhorar a sua actividade e estabilidade catalíticas;
- ✓ Aprofundar o estudo do óleo de salmão como matéria-prima na reacção para comparação com o óleo alimentar.

## Capítulo 6: Referências Bibliográficas

Ahmad, A.L., Yasin, N.H.M., Derek, C.J.C., Lim, J.K. (2011), *Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: a review*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15, 584–593.

Balakrishnan, K. Olutoye, M.A., Hameegd, B.H. (2013), Synthesis of methyl esters from waste cooking oil using construction waste material as solid base catalyst, *Bioresource Technology*, 128, 788-790.

Barabás, I., Todorut, A. (2011), Biodiesel Quality, Standards and Properties, *Biodiesel-Quality, Emissions and By-Products*, In Tech.

Bernardo, J. (2010), *Catalisadores heterogéneos básicos para a produção de biodiesel*, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Instituto Superior de Engenharia de Lisboa, Lisboa.

Bozbas, K. (2005), Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12, 542-552.

BP (2018), BP Statiscal Review of World Energy, 67<sup>a</sup> edição.

BP (2019), BP Statiscal Review of World Energy, 68<sup>a</sup> edição.

Bunaciu, A., Udriștioiu, E., Aboul-Enein, H. (2015), X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications, *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 45, 289–299.

Callister, W., Rethwisch, D. (2007), *Materials science and engineering: an introduction*, 7<sup>a</sup> edição, John Wiley & Sons Inc.

Chauhan, S., Shukla, A. (2011), Environmental Impacts of Production of Biodiesel and Its Use in Transportation Sector, *Environmental Impact of Biofuels*, In Tech.

Cardoso, C., Cavalcanti, A., Silva, R., Junior, S., Sousa, F., Pasa, V., Arias, S., Pacheco, J. (2019), Residue-Based CaO Heterogeneous Catalysts from Crab and Mollusk Shells for FAME Production Via Transesterification, *J. Braz. Chem. Soc.*, 1 – 12.

Demirbas, A. (2007), Importance of biodiesel as transportation fuel, *Energy Policy*, 35, 4661 – 4670.

Demirbas, A. (2009), Political, economic and environmental impacts of biofuels: A review, *Applied Energy*, 86, 108-117.

DGEG (2019), Renováveis, *Direção-Geral de Energia e Geologia*.

Directiva (UE) 2015/1513 do Parlamento Europeu e do Conselho de 9 de setembro de 2015, *Jornal Oficial da União Europeia*, L 239/1.

Directiva (UE) 2018/2001 do Parlamento Europeu e do Conselho de 11 de dezembro de 2018, *Jornal Oficial da União Europeia*, L 328/82.

Diya'uddeen, B., Aziz, A., Daud, W., Chakrabarti, M. (2012), Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review, *Process Safety and Environmental Protection*, 90, 164 – 179.

Dondi, M., Ercolani, G., Melandri, C., Mingazzini, C., Marsigli, M. (1999), The chemical composition of porcelain stoneware tiles and its influence on microstructural and mechanical properties, *InterCeram*, 48, 75 – 83.

Engineering Atoms at the Royal Society Summer Science Exhibition (2015), *The Scanning Electron Microscope (SEM)*, Universidade de Cambridge.

Firoz, S. (2017), A review: Advantages and Disadvantages of Biodiesel, *International Research Journal of Engineering and Technology*, vol. 4, 11, 530-535.

Figueiredo, J., Ribeiro, F. (2007), *Catálise Heterogénea*, 2ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian.

Fonseca, J., Teleken, J., Almeida, V., Silva, C. (2019), Biodiesel from waste frying oils: Methods of production and purification, *Energy Conversion and Management*, 184, 205–218.

ForLab (2017), Pressure ATR accessory for FTIR spectrometers – User’s guide-

Gebremariam, S. N., Marchetti, J.M. (2019), Modeling and Analysis: The effect of economic variables on a bio-refinery for biodiesel production using calcium oxide catalyst, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 1-14.

Jafari, M. (2017), *Application of Vibrational Spectroscopy in Organic Electronics*, Tese de Doutoramento, Universidade Linköping, Suécia.

Kesić, Ž., Lukić, I., Zdujić, M., Mojović, L., & Skala, D. (2016), Calcium oxide based catalysts for biodiesel production: a review, *Chemical Industry and Chemical Engineering Quarterly*, 22, 391-408.

Knothe, G., Gerpen, J., Krahl, J., *The Biodiesel Handbook*, AOCS Press, 2005.

Leung, D., Wu, X., Leung, M. (2010), A review on biodiesel production using catalyzed transesterification, *Applied Energy*, 87, 1083-1095.

Martins, A., Puna, J. (2014), Quantificação do teor de biodiesel em misturas com óleos alimentares, por viscosimetria, *Técnica de produção de biodiesel*, ISEL.

Munesue, Y., Masui, T., & Fushima, T. (2015), The effects of reducing food losses and food waste on global food insecurity, natural resources, and greenhouse gas emissions, *Environmental Economics and Policy Studies*, 17, 43-77.

Norma Portuguesa NP EN 14214:2014 Produtos petrolíferos líquidos. Ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para utilização em motores diesel e para aquecimento. Especificações e métodos de ensaio, IPQ.

Oliveira, F., Santana, D., Costa, S., Oliveira, L., Liduino, V., Servulo, E. (2017), Generation, characterization and reuse of solid wastes from a biodiesel production plant, *Waste Management*, 61, 87 – 95.

Puna, J., Dias, A., Gomes, J., Bordado, J., Correia, J. (2016), Biodiesel production over lime. Catalytic contributions of bulk phases and surface Ca species forming during reactions, *Renewable Energy*, 99, 622-630.

Puna, J., Gomes, J., Bordado, J., Correia, M., Dias, A. (2014), Biodiesel production over lithium modified lime catalysts: Activity and deactivation, *Applied Catalysis A*, 470, 451-457.

Puna J., Gomes, J., Correia, M., Dias, A., Bordado, J. (2010), Advances on the development of novel heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides in biodiesel, *Fuel*, 89, 3602-3606.

Ranga, S. (2017), Comparative Analysis of Homogeneous and Heterogeneous Catalysis, *International Journal of Engineering Technology Science and Research*, 4, 1456 – 1500.

Sánchez, M., Marchetti, J. M., El Boulifi, N., Aracil, J., & Martínez, M. (2015), Kinetics of Jojoba oil methanolysis using a waste from fish industry as catalyst, *Chemical engineering journal*, 262, 640-647.

Serrano, M., Marchetti, J., Martínez, M., Aracil, J. (2015), Biodiesel production from waste salmon oil: kinetic modeling, properties of methyl esters, and

economic feasibility of a low capacity plant, *Biofuels, Bioproducts & Biorefining*, 1 – 11.

Sheehan, J., Camobreco, V., Duffield, J., Graboski, M., Shapouri, H. (1998), An Overview of Biodiesel and Petroleum Diesel Life Cycles, *NREL*.

Sivaramakrishnan, K., Ravikumar, P. (2012), Determination of cetane number of biodiesel and it's influence on physical properties, *ARPJ Journal of Engineering and Applied Sciences*, 7, 205-211.

Wang, J. Chen, K., Wen, B., Liao, Y. (2012), Transesterification of soybean oil to biodiesel using cement as a solid base catalyst, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 43, 215-219.

Yang, F., Hanna, M., Sun, R. (2012), Value-added uses for crude glycerol – a byproduct of biodiesel production, *Biotechnology for Biofuels*, 5, 1 – 10.

#### **Sites Consultados:**

Agência Europeia do Ambiente (EEA) - Greenhouse gas emissions from transport in Europe (2019), consultado em 18 de agosto de 2020: <https://www.eea.europa.eu/data-and-maps/indicators/transport-emissions-of-greenhouse-gases/transport-emissions-of-greenhouse-gases-12>

Organização das Nações Unidas - Transforming our World: The 2030 Agenda for Sustainable Development, 2015, consultado a 10 de agosto de 2020: <https://sustainabledevelopment.un.org/post2015/transformingourworld/publication>

Our World In Data - Emissions by sector, Global Change Data Lab, Ritchie, H. & Roser. M, 2020, consultado a 17 de Agosto de 2020: <https://ourworldindata.org/emissions-by-sector>

Portal Energia – Portal Energia: Energias Renováveis, 2016, consultado a 16 de agosto de 2019: <https://www.portal-energia.com>.

## Capítulo 7: Anexos

### Anexo 1 – Tabela utilizada para a análise dos espectros de FTIR

Tabela 15 – Valores de absorção no Espectro de Infravermelho para compostos orgânicos.

Tipo de Vibração	Frequência em $\text{cm}^{-1}$ (Intensidade)
<b>Alcanos</b>	
C-H estiramento $sp^3$	3.000
Dobramento $\text{CH}_2$	1.475
Dobramento $\text{CH}_3$	1.375
Dobramento $\text{CH}_2$ Banda de cadeia longa	~ 720
<b>Alcenos</b>	
=C-H Estiramento $sp^2$	>3.000
=C-H Dobramento fora do plano	1000 - 650
C=C Estiramento	1.660 - 1.600
<b>Alcinos</b>	
$\equiv\text{C-H}$	~3.300
$\text{C}\equiv\text{C}$ (conjugação move para frequências mais baixas)	2.150
<b>Anéis aromáticos</b>	
=C-H Estiramento C-H $sp^2$	>3.000
=C-H dobramento fora do plano	900-690
C=C estiramento de anel, aos pares	1.600
	1.475
<b>ALCOÓIS E FENOIS</b>	
O-H livre (banda arredondada)	3.650 - 3.600
O-H em ligações de hidrogénio	3.400 - 3.300
C-O-H Dobramento	1.440 – 1.220
C-O estiramento	1.260 – 1.000
<b>Éteres</b>	
C-O (necessária a ausência de C=O e O-H para garantir que o C-O não é um éster ou um álcool)	1.300 – 1.000
<b>Aldeídos</b>	
C=O	1740-1725
C=O com conjugação	1.700- 1.680 (C=O)
	1640 (C=C)
Conjugação com fenila	1.700 – 1.660 (C=O)
	1.640 (C=C)
C-H de aldeído (-CHO) par de bandas	2680-2800
	2760-2700
<b>Cetonas</b>	
C=O	1720-1708
Conjugação de C=O com C=C $\alpha,\beta$	1700-1675 (C=O)
	1644-1617 (C=C)
Conjugação de C=O com fenil	1700-1680
	1600-1450
Conjugação de C=O com dois anéis	1670-1600
Cetonas ciclicas anel < frequência maior	
Dobramento C-C=O	1300-1100

**Tabela 16** - Continuação da tabela anterior: Valores de absorção no Espectro de Infravermelho para compostos orgânicos.

Tipo de Vibração	Frequência em $\text{cm}^{-1}$ (Intensidade)
<b>Ácidos Carboxílicos</b>	
Estiramento O-H, muito largo (fortemente ligado por ligação de H)	3400-2400
Estiramento C=O, largo, conjugação move para frequência mais baixa	1730-1700
Estiramento C-O	1320-1210
<b>Ésteres</b>	
C=O	1750 - 1735
Conjugação de C=O com C=C $\alpha,\beta$	1740-1715 (C=O) 1640-1625 (C=C)
Conjugação de C=O com fenila	1740-1715 (C=O) 1600-1450 (C=C)
Lactonas (ésteres cíclicos) C=O aumenta quando diminui o tamanho do anel	
Estiramento C-O duas bandas, uma mais forte e mais larga que a outra	1300-1000
<b>Amidas</b>	
Estiramento C=O	1680-1630
Estiramento N-H de amidas primárias (-NH <sub>2</sub> ) duas bandas	3350-3180
Amidas secundárias (-NH) uma banda	3300
<b>Cloretos de Ácidos</b>	
Estiramento C=O	1810-1775
Conjugação diminui a frequência	1780-1760
Estiramento C-Cl	730-550
<b>Anidridos</b>	
Estiramento C=O	1830-1800
Segundo estiramento C=O	1775-1740
Estiramento C-O	1300-900
<b>Aminas</b>	
Estiramento N-H (Aminas terciárias não possuem)	3500-3300
Dobramento N-H	1640-1560 (1 <sup>a</sup> ) 1500 (2 <sup>a</sup> )
N-H dobramento fora do plano (às vezes)	800
Estiramento C-N	1350-1000
<b>Nitrilas</b>	
Estiramento C≡N	2250
<b>Fluoretos, Cloretos, Brometos e Iodetos</b>	
Estiramento C-F	1400-1000
Polifluoroalcanos	1350-1100
Fluoretos de arila	1250-1100
Estiramento C-Cl	785-540
Dobramento CH <sub>2</sub> -Cl	1300-1230
C-Br	650-510
Brometos de arila	1075-1030
Dobramento CH <sub>2</sub> -Br	1250-1190
C-I	600-485
Dobramento CH <sub>2</sub> -I	1200-1150