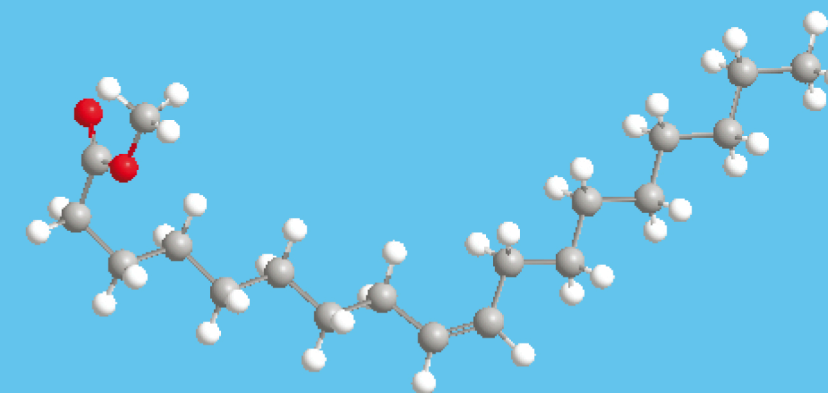


Juvêncio de Castro Ruas



**EXTRACÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DAS
SEMENTES DA PLANTA CHAMPALO
ESTUDOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA
PARA PREPARAÇÃO DE BIODIESEL**

MESTRADO EM QUÍMICA

DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

FCTUC

2011



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Juvêncio de Castro Ruas

**EXTRACÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DO ÓLEO DAS
SEMENTES DA PLANTA CHAMPALO
ESTUDOS DE TRANSESTERIFICAÇÃO CATALÍTICA
PARA PREPARAÇÃO DE BIODIESEL**

**Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, área de
especialização em Processos Químicos Industriais**

Orientadores:

Prof. Doutora Mariette M. Pereira

Doutor Artur R. Abreu



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

Novembro de 2011

*“A Ciência forte é o país forte
O meu ouro é a ciência
O meu diamante é a minha profissão
O meu sucesso é o vosso sucesso
Paciência é minha sugestão e esforçar é a minha conclusão
A minha vida, o meu futuro e o meu país são meus motivadores”*

Juvêncio de Castro Ruas

AGRADECIMENTOS

À Professora Doutora Mariette M. Pereira, coordenadora do curso de Mestrado em Processos Industriais (2009), minha orientadora de estágio e da Tese de mestrado, pela oportunidade de desenvolver este trabalho, pela orientação, apoio científico, compreensão nos momentos mais difíceis e pelos ensinamentos e amizade durante a realização deste trabalho.

Ao Doutor Artur Abreu, ao Doutor Mário Calvete, ao Dr. Rui Carrilho, ao Dr. Carlos Monteiro, à Dra. Vanessa Simões, à Dra. Ana Almeida, à Dra. Sara Pinto, pela orientação, acompanhamento e disponibilidade prestados.

À Dra. Ana Lapinha pelo apoio nos estudos de caracterização físico-química do óleo das sementes de *Champalo* e do biodiesel.

Às Prof. Doutora Marta Piñero Gomez e Teresa Roseiro pelo apoio nos estudos de micro-ondas e de análise.

Ao Professor Doutor Vítor Lobo, à Professora Doutora Teresa Pinho e Melo, à Professora Doutora Maria Elisa Serra, à Professora Doutora Maria Cármen Alpoim e à Professora Doutora Maria José Moreno por acreditarem na minha capacidade, pela ajuda fornecida nas suas aulas e na tese, pelo apoio científico e sugestões durante o processo de aprendizagem e formação.

À Professora Doutora Maria João Silvestre Moreno, coordenadora do curso Mestrado em Química, pela atenção prestada.

À Dra. Mónica, secretária da coordenação do Mestrado, pela atenção e administração durante o período da minha formação.

À Doutora Maria Lídia Cardoso, Provedora da CPLP na FCTUC, pela atenção, atendimento de qualquer assunto e pelo máximo apoio a todos os problemas com que me deparei enquanto estudante timorense em Portugal.

À Doutora Mónica Pimentel, directora executiva da Fundação das Universidades Portuguesas, pelo apoio, colaboração e cooperação com a Universidade Nacional de Timor Leste, que possibilitaram a realização do curso de mestrado na Universidade de Coimbra.

À Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra e à Faculdade de Ciências da Educação da Universidade Nacional de Timor Leste, pela oportunidade da realização do Mestrado em Química, especialização em Processos Químicos Industriais.

Ao Governo Português e Governo Timor Leste, pelos apoiam financeiro.

A todos os colegas de mestrado e companheiros do laboratório de Catálise e Química Fina do Departamento de Química da Universidade de Coimbra, César, Mirtha, Nuno, Gonçalo e Ângela, pela boa amizade e excelente cooperação durante o processo de aprendizagem.

Índice

Resumo	iii
Abstract	iv
Capítulo 1: Introdução	1
1. Introdução	2
1.1 Biodiesel – Panorama mundial	2
1.2 Recursos Naturais em Timor Leste	6
1.3 Processo de Produção de Biodiesel	8
1.3.1 Tipos de catalisadores	9
Transesterificação Homogénea por Catálise Básica	11
Transesterificação Homogénea por Catálise Ácida	12
Saponificação seguida de Esterificação	13
Transesterificação com Catalisadores Heterogéneos Obtidos de Fontes Naturais Renováveis	14
Transesterificação Catalisada por Enzimas	15
Transesterificação por irradiação com Micro-ondas	15
Referências	17
Capítulo 2: Resultados e Discussão - Síntese de Biodiesel a partir do Óleo extraído das sementes da Planta <i>Champalo</i>	20
2.1 Introdução	21
2.2 Extracção do óleo das sementes da Planta <i>Champalo</i>	22
2.2.1 Caracterização do óleo das sementes da Planta <i>Champalo</i>	23
2.3 Preparação de biodiesel com utilização de catalisador básico	25
2.4 Optimização das condições de reacção de Transesterificação com NaOH e irradiação com Micro-ondas	27
2.5 Preparação de Catalisadores Heterogéneos	29
2.6 Avaliação dos Catalisadores Ácidos Heterogéneos na Transesterificação do Óleo das sementes da planta <i>Champalo</i>	31
2.7 Avaliação catalítica de alguns catalisadores ácidos heterogéneos na transesterificação do Óleo das Sementes da Planta <i>Champalo</i> com utilização de irradiação por micro-ondas	33

2.8. Caracterização das Propriedades do Biodiesel	34
2.8.1 Determinação do índice de acidez do biodiesel com cada um dos catalisadores	34
2.8.2 Determinação do índice de Iodo do biodiesel com cada um dos catalisadores	36
2.9 Conclusões e Perspectivas futuras	39
Referências	41
Capítulo 3: Experimental	43
3. Experimental	44
3.1 Procedimentos gerais	44
3.2 Equipamentos e materiais	44
3.3 Preparação de catalisadores	45
3.3.1 Procedimento geral para preparação de catalisadores heterogêneos	45
3.3.2 Preparação do catalisador heterogêneo obtido da casca de ovo	46
3.4 Procedimento geral para extracção do Óleo das Sementes da Planta Champalo (<i>Calophyllum inophyllum</i> , Lin)	47
3.4.1 Lavagem do Óleo	48
3.4.2 Caracterização e Análise Físico-Química do Óleo de Champalo (<i>Calophyllum inophyllum</i> , Lin)	48
3.5 Avaliação dos Catalisadores na Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo de Champalo a nível Laboratorial	51
3.5.1 Avaliação da reactividade com o catalisador homogêneo básico NaOH	51
3.5.2 Avaliação da reactividade do Catalisador Heterogêneo obtido por calcinação da casca do Arroz	52
3.5.3 Avaliação da reactividade com o Catalisador Heterogêneo obtido por calcinação de Casca de Ovo	53
3.5.4 Caracterização e Análise Físico-Química do Biodiesel obtido por transesterificação do óleo extraído das sementes da planta Champalo	53
3.5.4.1 Caracterização estrutural	53
3.5.4.2 Determinação do índice de acidez do biodiesel com cada um dos catalisadores	54
3.5.4.3 Determinação do índice de iodo do biodiesel com cada um dos catalisadores	55
Referências	60

RESUMO

Neste trabalho, focamos o estudo na extração de óleo das sementes da planta Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.), uma planta que cresce espontaneamente nos solos de Timor Leste, produzindo flor em todas as épocas. Após a extração do óleo, através de métodos convencionais de extração com solventes, o óleo obtido foi quimicamente caracterizado e submetido a análises físico-químicas. A planta Champalo revelou-se promissora enquanto fonte de óleos naturais para potencial aplicação na produção de biodiesel (aproximadamente 80% de óleo extraído), apesar de o óleo conter um elevado teor de ácidos e, por isso, requerer uma neutralização prévia antes de se proceder à transesterificação. Posteriormente, realizaram-se estudos acerca da preparação de biodiesel, recorrendo a processos químicos ambientalmente sustentáveis. Neste sentido, além da metodologia convencional para reacções de transesterificação em catálise básica (NaOH) com aquecimento, foram estudados catalisadores alternativos mais “verdes”, resultantes da reutilização de desperdícios orgânicos, como cascas de arroz e de ovos calcinadas. Os estudos revelaram que temperaturas de calcinação superiores a 550°C causaram a inactivação dos catalisadores. Foram ainda efectuados processos de transesterificação, recorrendo à irradiação com micro-ondas para minimizar recursos energéticos. Os melhores resultados para a síntese de biodiesel, através da transesterificação do óleo de Champalo, foram obtidos com o catalisador resultante da calcinação de cascas de ovos a 550°C, após 30 minutos de irradiação com microondas (100% conversão). Os produtos obtidos através de cada um dos processos catalíticos, foram estruturalmente caracterizados por GC-MS e espectroscopia de RMN ¹H, assim como foram testadas as suas propriedades físico-químicas, tais como, o índice de iodo (68% com catalisador básico NaOH, 73% com catalisador heterogéneo obtido de casca de arroz calcinada, 76% com catalisador heterogéneo obtido de casca de ovos calcinada) e o índice de acidez. Com o catalisador homogéneo NaOH, o valor do índice de acidez (≈ 0.551) está dentro dos limites estabelecidos pela norma EN 14104, enquanto com os catalisadores heterogéneos, os valores obtidos foram ligeiramente superiores (0.734-0.763).

Palavras-chave: extração de óleo; planta Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.); transesterificação; catalisadores básicos homogéneos; catalisadores heterogéneos (cinzas da casca de arroz e cinzas da casca de ovo); irradiação por micro-ondas; biodiesel.

ABSTRACT

In this work, we focus the study on the oil extraction from the seeds of the plant Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.), a plant that grows wild in the soil of East Timor, producing flowers in all seasons. After the oil extraction, through conventional extraction methods with solvents, the oil obtained was chemically characterized and subjected to physical and chemical analysis. The plant Champalo proved to be a promising source of natural oils for potential application in biodiesel production (approximately 80% of oil extracted), although the oil contains high acid content and, therefore, requires a neutralizing treatment before carry out the transesterification. Subsequently, studies were conducted on the preparation of biodiesel, using environmentally sustainable chemical processes. In this sense, besides the conventional methodology for the transesterification reactions with homogeneous NaOH basic catalysts with heating, other alternative "green" catalysts were studied, resulting from the reuse of organic wastes such as calcined rice husk and eggshells. The studies revealed that calcination temperatures above 550°C caused the inactivation of the catalysts. The transesterification process, using microwave irradiation to minimize energy resources was also carried out. The best results for the synthesis of biodiesel by transesterification of Champalo oil were obtained with the catalyst resulting from the calcination of eggshell at 550°C after 30 minutes with microwave irradiation (100% conversion). The products obtained from each catalytic processes, have been structurally characterized by GC-MS and ¹H NMR spectroscopy, their physical and chemical properties were tested, such as the iodine value (68% with basic NaOH catalyst, 73% with heterogeneous catalyst obtained from rice husk ash, 76% with heterogeneous catalyst obtained from eggshell), and the acidity level. With the homogeneous NaOH catalyst, the acidic level (≈ 0.551) is within the limits set by EN 14104, whereas with heterogeneous catalysts, the values were slightly higher (0734-0763).

Keywords: oil extraction; plant Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.); transesterification; homogeneous basic catalysts; heterogeneous catalysts (rice husk ash and egg shell ash); microwave assisted irradiation; biodiesel.

Capítulo 1

INTRODUÇÃO

1. INTRODUÇÃO

Os combustíveis fósseis, nomeadamente, provenientes de carvão e gás natural são, ainda hoje, a principal fonte de energia a nível mundial. Atendendo a que estas fontes são finitas, o seu uso intenso pode provocar um esgotamento a curto prazo. Para além deste problema salientam-se também os graves danos ambientais resultantes da sua combustão que, por emissão de gases, originam as *chuvas ácidas*, assim como o aumento da temperatura na Terra - *efeito de estufa*.

Por estas razões, o interesse pelo desenvolvimento de energias renováveis, tais como as energias hídrica, eólica, solar, geotérmica, biomassa e biocombustíveis tem vindo a crescer nos últimos anos. De entre estas, daremos mais destaque aos processos descritos na literatura para utilização de óleos vegetais como potenciais fontes renováveis para produção de biocombustíveis, por este ser o tema fulcral dos estudos descritos nesta dissertação.

1.1 Biodiesel – Panorama mundial

O biodiesel, definido como o éster metílico ou etílico de ácidos gordos é um combustível líquido que pode ser usado em substituição do diesel convencional, sendo obtido a partir da transesterificação de óleos naturais renováveis, tais como óleos ou gorduras vegetais ou animais.^{1,2,3}

A utilização de biodiesel como combustível remonta a 1893 quando em Augsburg, na Alemanha, Rudolf Diesel criou o primeiro modelo do motor a Diesel. O combustível era o óleo de amendoim, já nessa época obtido por processos de transesterificação. Após morte de Rudolf Diesel, o motor por ele desenvolvido foi *reinventado* pela indústria do petróleo, que criou um óleo sujo e grosso, mais barato do que outros combustíveis, denominado “óleo diesel” e, por questões essencialmente económicas, os óleos vegetais mantiveram-se esquecidos durante muitos anos. O óleo vegetal após transesterificado voltou a funcionar como combustível para abastecimento de veículos pesados na África do Sul, antes da segunda Guerra Mundial. Nessa época, cientistas norte-americanos (na década de 1940) deram também muita atenção ao processo porque a glicerina, subproduto da transesterificação, servia para fabricar bombas no período de guerra. No Brasil, a indústria pioneira no uso de biocombustíveis foi a Matarazzo, que nos anos 60 extraía óleo a partir de grãos de café e promovia a sua esterificação com o álcool proveniente da cana do açúcar.

Contudo, deve referir-se que foi apenas após a crise do petróleo, no final de 1973, que os países mais industrializados realmente perceberam a necessidade de procurar, com urgência, novas fontes de energia alternativas às provenientes da petroquímica e, se possível, renováveis. Para além das anteriormente referidas, uma das alternativas foi o retorno da ideia inicial de se utilizar óleo vegetal, ao invés de óleo diesel.¹

O desenvolvimento de plantas industriais para a produção de Biodiesel passou a ter um grande impacto mundial, especialmente na Europa, Estados Unidos e Brasil.

Em Portugal o biodiesel começou a ser mais desenvolvido, em escala piloto, a partir de 2003, sendo a primeira licença para a comercialização do biodiesel datada de 2005.^{4,5,6}

Na Figura 1.1 representa-se esquematicamente a evolução da produção do biodiesel na Europa.

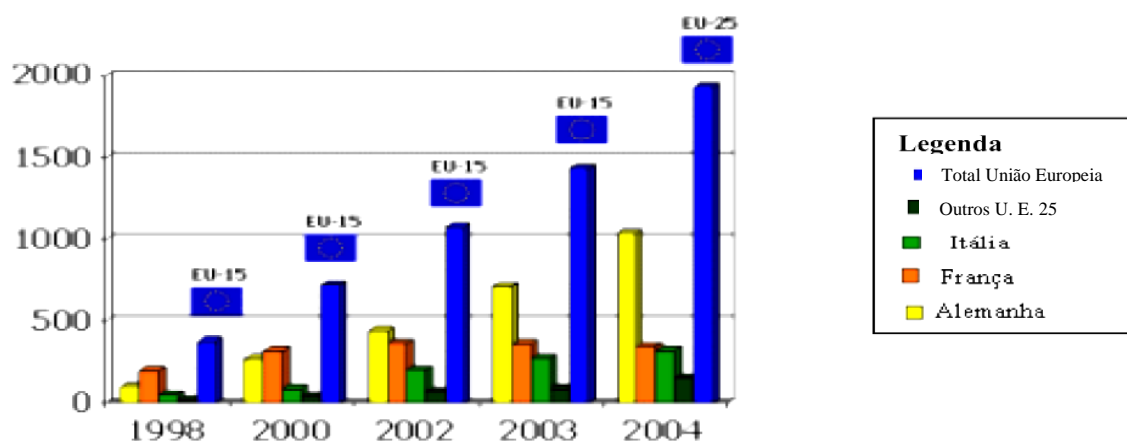


Figura 1.1 - Representação gráfica da evolução da produção do biodiesel na Europa até 2004⁷

As empresas portuguesas actualmente em funcionamento, ou pré-funcionamento, para produção de biodiesel são as seguintes:

- SPACE situada em Vila Nova de Famalicão,
- SOCIPOL sediada no Porto,
- SUNERGY sediada em Sintra,
- IBEROL sediada em Alhandra,
- NUTRIVESTE-TAGOL sediada em Almada,
- DIESELBASE sediada em Setúbal,
- BIOLOGICAL situada em Loures.

Para incentivar a produção de biodiesel, em 2006 o governo português declarou a isenção de imposto sobre combustíveis para unidades de produção que não ultrapassem as 3000 toneladas por ano, ficando as unidades de maior dimensão com uma taxa reduzida (**Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março de 2006 – Anexo 1**). É de salientar que a legislação actualmente em vigor em Portugal pressupõe a transposição da directiva 2003/30/CE que define metas indicativas para o consumo de 2% de biocombustíveis até final de 2005, 5.75% até final de 2010 e 20% no final de 2020. Nesta directiva de 2003/30/CE também se prevê a utilização preferencial de biocombustíveis ou combustíveis renováveis nos transportes públicos.^{5,6,8}

Na Figura 1.2 apresenta-se a evolução da capacidade produtiva de biodiesel em Portugal entre 2005 e 2010.⁹

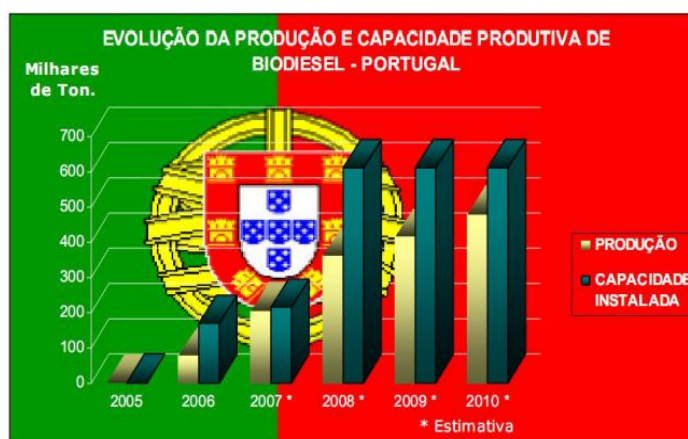


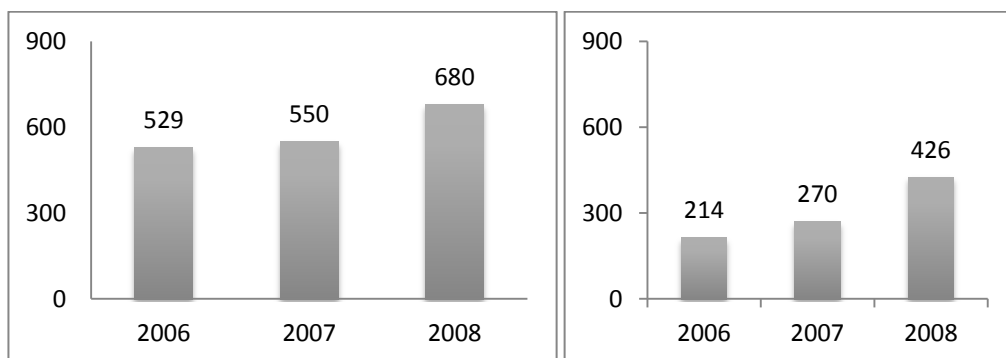
Figura 1.2 - Evolução da produção de biodiesel, em Portugal, até 2010.⁹

A necessidade da adopção das medidas resultantes do protocolo Kyoto, associadas à evolução do preço do petróleo, decorrente do enorme aumento do consumo por parte dos novos países emergentes, tais como a China e a Índia, alertaram de novo a comunidade internacional para a continuação da forte dependência das fontes fósseis de energia.

Na Figura 1.3 pode observar-se o aumento progressivo da produção de combustíveis fora da OPEP (Organização dos Países Exportadores de Petróleo) entre 2006 e 2008, em paralelo com o aumento na produção de biocombustíveis no Mundo, entre 2007 e 2008.

a)

Evolução na produção de combustíveis fora da OPEP-em mil barris/dia



b)

Produção de biocombustíveis-equivalente mil barris de petróleo/dia

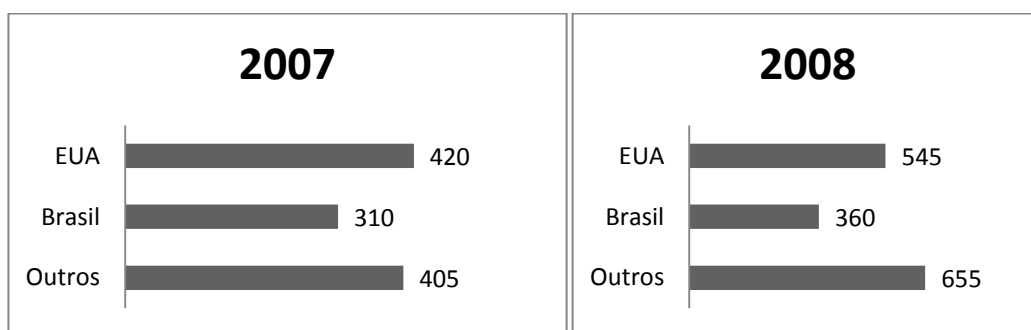


Figura 1.3 - a) Evolução da produção de combustíveis fora da OPEP; b) Produção de biocombustíveis em 2007 e 2008 ¹

Actualmente, os maiores produtores europeus de biodiesel são a Alemanha, a França e a Itália. Como referido anteriormente, em Portugal e restantes países Europeus começaram mais recentemente a ter uma produção significativa. Na Figura 1.4 pode observar-se a previsão de um aumento exponencial das capacidades de produção de biodiesel a nível mundial.

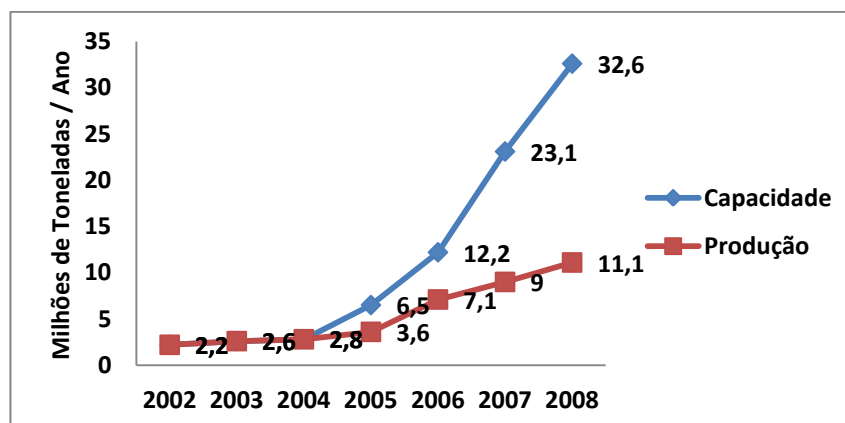


Figura 1.4 - Gráfico da capacidade de produção e real produção do biodiesel a nível mundial ¹

Contudo, apesar de estas perspectivas serem consideradas, por alguns, muito importantes, não só para o meio ambiente, como para o desenvolvimento da agricultura, há, porém, outros analistas que apresentam muitas reservas relativas ao seu crescimento desordenado, devido aos problemas resultantes do aumento de preço dos alimentos e também à continuação de emissão de gases para a atmosfera.¹⁰

No entanto, quando reciclado a partir de óleos usados e/ou quando retirado de plantas com crescimento espontâneo, como é o caso da planta *Champalo*, o uso de biodiesel continua a apresentar algumas vantagens, nomeadamente, a possibilidade de reduzir para cerca de 90% as emissões poluentes como o dióxido de carbono (gás responsável pelo efeito de estufa e pelas alterações climáticas à escala mundial), enxofre, hidrocarbonetos e partículas sólidas (fuligem).

1.2 Recursos Naturais em Timor Leste

Timor Leste, uma ex-colónia portuguesa, anexada pela Indonésia na década de 1970, tornou-se independente em 2002. Desde 2007, o país tem conseguido reduzir a pobreza com programas sociais e recursos à indústria petrolífera. O Governo de Timor Leste criou recentemente um plano agro-energético, baseada no cultivo de *Jatropha*, planta usada na produção de biodiesel, cuja utilização é contestada por alguns especialistas, por, tal como referido anteriormente, poder prejudicar o cultivo de alimentos. Inserido no projecto de dinamização de energias renováveis e alternativas em Timor Leste, o governo tem já em curso o plano agro-energético, para produção de energia a partir de produtos agrícolas, em que é dado destaque à produção de *Jatropha*. O governo de Timor Leste aposta nessa cultura, mas pretende incentivar o cultivo de outras plantas oleaginosas para além de *Jatropha*, na perspectiva de poder vir a ser usado o óleo extraído em fogões a biocombustível, para se proceder à substituição de fogões a petróleo ou a lenha, ou mesmo para alimentar geradores nas áreas rurais, em alternativa ao gasóleo, ou para abastecer tractores e outros veículos. De acordo com o plano divulgado, para o cultivo das plantas oleaginosas destinado ao sistema agro-energético, a comunidade beneficiária tem, também, de estabelecer uma cooperativa central, que é financiada pelo estado. Uma outra componente do projecto é a construção de destilarias, já iniciada com um projecto-piloto, com capacidade de produção de cerca de mil e quinhentos litros de óleo por dia.¹¹

Os recursos naturais de Timor Leste renováveis mais expressivos para a obtenção de biocombustível alternativo são: a *Jatropha curcas*, o Champalo (*Calophyllum inophyllum* Linn.), o *Recinus Communis* L. (*Euphorbiaceae*), a *Theytia Peruviana*, assim como os resíduos de casca do café, do farelo do arroz, as gorduras animais e o óleo alimentar usado.

Nesta dissertação, focamos o estudo nas sementes da planta Champalo (*Calophyllum inophyllum* Lin.), Figura 1.5. Trata-se de uma planta perene que cresce espontaneamente nos solos de Timor e de diversos países com climas tropicais da Ásia Oriental, Oceânia e algumas ilhas do Pacífico, produzindo flor em todas as épocas.

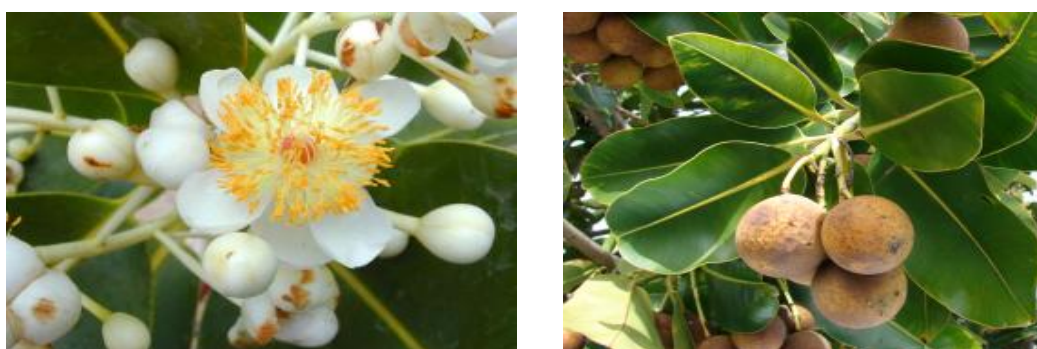


Figura 1.5 - Planta Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.)

A planta é considerada sagrada em algumas regiões, devido ao seu excelente crescimento em solo arenoso como “árvore de sombra” e a muitos outros usos. Além de ser uma popular planta ornamental, produz uma madeira dura e resistente que tem sido usada na construção naval e de edifícios. As suas sementes contêm um teor de cerca de 75% de um óleo espesso verde-escuro, com potenciais aplicações nas indústrias cosmética (sabão, cremes regeneradores de tecidos, champôs e abrillantadores de cabelo)^{12,13,14,15} e farmacêutica, por conter compostos bioativos.^{12,16,17,18,19,20} A partir de 100 kg desta planta, consegue-se um rendimento médio de óleo de 18 kg (4680 kg-óleo/hectare). Além das aplicações referidas, o óleo extraído pode constituir um potencial combustível alternativo. De facto, o éster metílico de ácidos gordos do óleo de sementes de *Calophyllum inophyllum* atende aos requisitos principais do biodiesel nos Estados Unidos (ASTM D 6751) e União Europeia (EN 14214).^{17,25}

1.3 Processo de Produção de Biodiesel

Tal como referido na secção anterior, de entre os vários métodos usados para produção de biodiesel, o processo de transesterificação é o mais amplamente aceite.^{1-3,21,22,23,24,25,26}

A transesterificação consiste na reacção entre um triglicerídeo (óleo natural) e um álcool (metanol ou etanol), na presença de um catalisador, resultando na produção do éster metílico ou etílico do respectivo ácido gordo (biodiesel) e glicerol (1,2,3-propanotriol). O glicerol e os sais dos ácidos gordos (designados por sabões), formados durante a reacção, podem ser separados por decantação ou centrifugação e purificados posteriormente. Estes ésteres de ácidos gordos para além da fabricação de biodiesel têm também aplicações nas indústrias farmacêutica, cosmética e alimentar.¹⁻⁴

No processo de produção do biodiesel devem salientar-se três etapas que se apresentam esquematizadas na Figura 1.6:

- i) Tratamento das matérias-primas
- ii) Reacção de transesterificação
- iii) Purificação do produto final

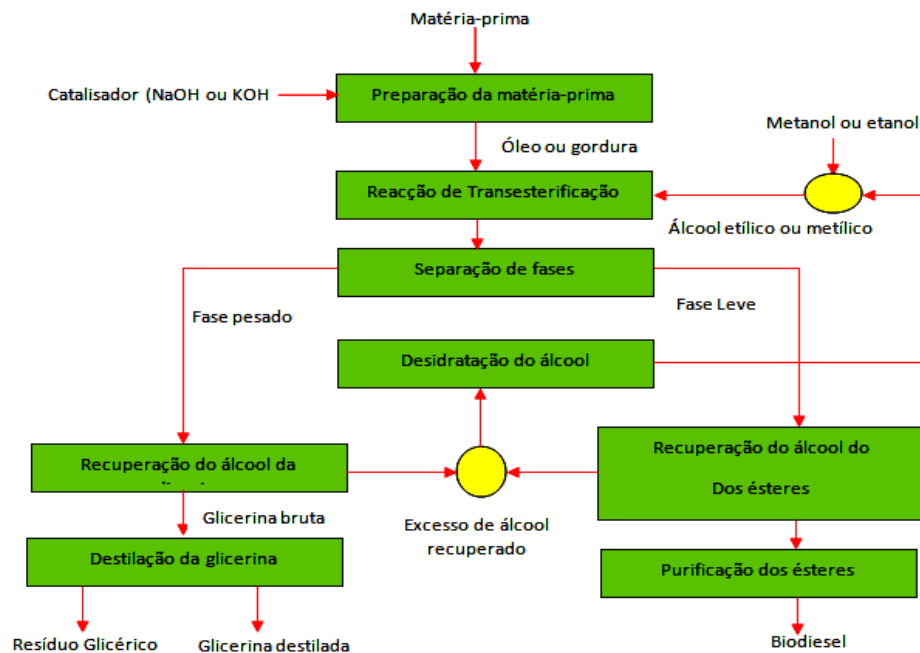


Figura 1.6 - Etapas do processo de produção de biodiesel.⁴

No início do processo, as matérias-primas utilizadas para o fabrico do biodiesel devem ser sujeitas a uma pré-filtração para remover as partículas sólidas e ainda proceder à avaliação do teor de água.^{1,3j} A presença de água no decorrer da reacção de transesterificação pode provocar reacções secundárias indesejáveis, nomeadamente hidrólise dos ésteres formados. Num segundo passo, vai ocorrer a reacção de transesterificação propriamente dita. Esta deve ocorrer num reactor de polipropileno ou de ácido inox. Para promover esta reacção é, em geral, adicionado à matéria-prima o metóxido de sódio (mistura do álcool - metanol, com o catalisador NaOH) a uma temperatura de 54°C seguindo-se um período de agitação. Após finalização da reacção de transesterificação, segue-se um período de sedimentação, em que ocorre a distinção de duas fases, a glicerina e o biodiesel, devido às diferentes densidades que estes possuem. A glicerina e o biodiesel são separados por decantação. Após esta separação procede-se a uma recuperação do álcool presente na glicerina e no biodiesel. Esta recuperação poderá ser feita por destilação.

A purificação do biodiesel é fundamental para remover possíveis contaminantes que poderiam causar problemas nos motores. Estes provêm na sua maioria de uma reacção de transesterificação incompleta. Entre outros processos de purificação, os ésteres normalmente são lavados para remover vestígios de catalisador, de ácido (sabão) e de glicerol livre. O biodiesel é então sujeito a uma etapa de secagem antes de ser enviado para armazenagem. Em alguns sistemas, procede-se ainda à destilação do biodiesel de modo a obter um produto de maior pureza.^{4,5,6}

1.3.1 Tipos de catalisadores

O termo “catálise” foi introduzido na química por Jacob Berzilius, em 1836, quando observou mudanças em substâncias ao serem colocadas em contacto com certas espécies denominadas de “fermentos”. Este conceito primitivo do fenómeno catalítico foi afinado e interpretado por Wilhem Ostwald, em 1895, que definiu o catalisador como *“uma substância que aumenta a velocidade com que uma reacção alcança o equilíbrio, sem se consumir nela”*. Existem dois tipos de catálise: homogénea - na qual o catalisador se dissolve no meio em que corre a reacção, e neste caso forma um reactivo intermediário, e heterogénea - em que se produz adsorção dos reagentes na superfície do catalisador. Na catálise homogénea, os reagentes e o catalisador encontram-se na mesma fase, geralmente líquida, e envolve, em geral, complexos de

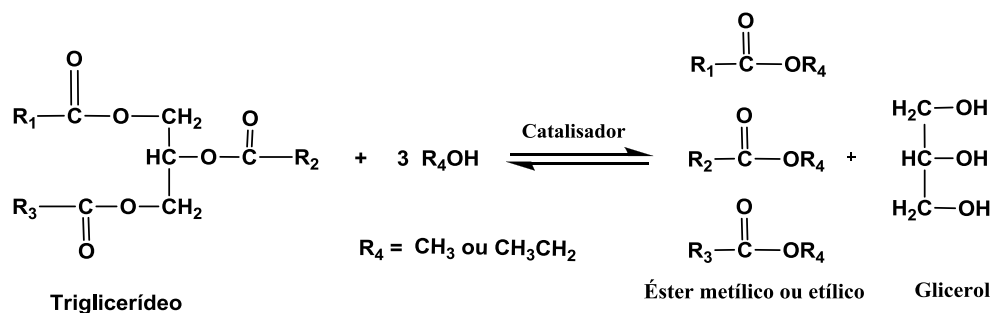
metais de transição. Os catalisadores homogéneos utilizados na reacção de produção do biodiesel^{26,27,28} podem ser básicos (NaOH, KOH, MeOK e NaMeO) ou ácidos (H₂SO₄, H₃PO₄, HCl e CaCO₃).^{3h,26} Na catálise heterogénea, o catalisador e os reagentes/produzidos encontram-se em fases diferentes, o que permite a fácil separação do catalisador após a reacção; a reacção dá-se em lugares activos da superfície do catalisador, ou seja, os reagentes são adsorvidos, formando ligações fracas com os átomos metálicos do catalisador. Os catalisadores heterogéneos^{29,30,31} utilizados na reacção de produção do biodiesel podem ser óxidos (de cálcio ou magnésio), sais (como carbonato de potássio) ou argilas (hidrotalcitas e aniónicas). Apesar de a catálise heterogénea apresentar algumas vantagens, tais como o reaproveitamento do catalisador (logo, um menor número de fases na purificação) e facilitar a separação e purificação da glicerina, o facto de a reacção ser muito lenta e requerer temperaturas muito elevadas, leva a indústria do biodiesel a adoptar, na sua grande maioria, a catálise homogénea para a sua produção.^{1-3,32,33,34,35,36,37,38}

Para além dos catalisadores homogéneos e heterogéneos, deve ainda referir-se a utilização de catalisadores enzimáticos para a produção de biodiesel, nomeadamente o uso da enzima *lipase*, entre outras.^{1,26}

De entre os vários catalisadores testados, os catalisadores básicos fornecem uma melhor taxa de conversão, cerca de 98% mais elevada do que aquela obtida com catalisadores ácidos.^{1,26} No entanto, mais recentemente, através de métodos de irradiação com microondas^{39,40} foi possível realizar esta reacção em apenas um minuto a 50°C obtendo-se quantitativamente os ésteres metílicos dos ácidos gordos presentes no óleo vegetal. Esta redução do tempo da reacção é muito significativa e poderá ser muito importante, no futuro, para promover uma transposição da metodologia desenvolvida em laboratório para a síntese industrial com menores gastos energéticos. Este tópico será, adiante, descrito mais pormenorizadamente.

Na reacção de transesterificação, são necessárias 3 moles de álcool (metanol ou etanol) para cada mole de triglicérido, para produzir 3 moles de ésteres metílicos de ácidos gordos e 1 mole de glicerol. Na Figura 1.7 apresenta-se a reacção global da formação de biodiesel, bem como as reacções sucessivas e reversíveis, envolvidas no seu processo de produção.

a)



b)

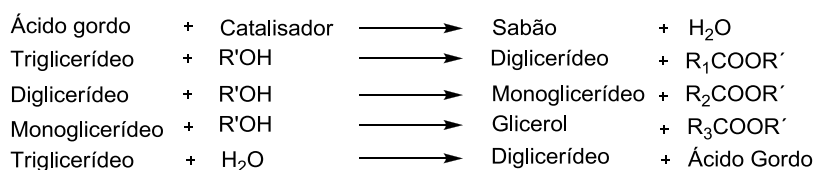
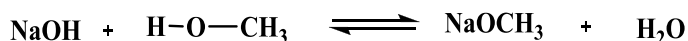


Figura 1.7 – a) Reacção geral da formação de biodiesel; b) Reacções sequenciais envolvidas no processo de produção de biodiesel

Transesterificação Homogénea por Catálise Básica

Como referido anteriormente, a transesterificação por catálise básica é o mecanismo mais utilizado para produção de biodiesel, pois apresenta, normalmente, taxas de conversão bastante elevadas (98%). A transesterificação por catálise básica ocorre em dois passos. Inicialmente, dá-se a formação de metóxido de sódio através da reacção de um álcool (metanol ou etanol) com uma base forte hidróxido de sódio (ou hidróxido de potássio). As condições reaccionais mais comuns são uma temperatura reaccional de 60°C e uma pressão de 1 atm durante cerca de 20 minutos, suficientes para alcançar um bom resultado. Uma boa formação de metóxido de sódio é fundamental, pois reduz significativamente a formação de sabão, resultante da reacção secundária de saponificação.



No segundo passo, ocorre a transesterificação propriamente dita, onde o metóxido de sódio reage com os triglicerídeos.

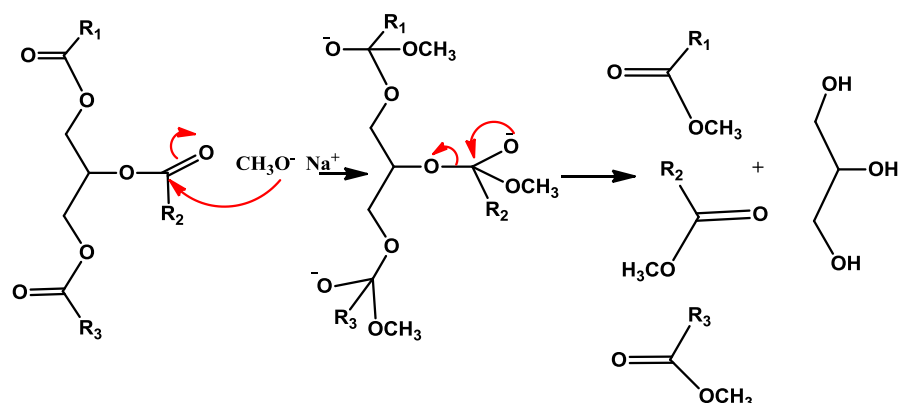


Figura 1.8 - Mecanismo esquemático da reacção de transesterificação por catálise básica

Os produtos da reacção são basicamente o biodiesel e a glicerina, que no final dão origem a duas fases distintas. A glicerina é mais densa e arrasta a maioria das impurezas existentes, tal como os sais inorgânicos, os sais de ácidos gordos (sabões) assim como o metanol que não reagiu. Na fase de biodiesel podem permanecer como contaminantes as moléculas de triglicerídeos não convertidas ou semiconvertidas, tais como os monoglicerídeos e diglicerídeos, bem como a água e algumas das impurezas anteriormente referidas mas em menor quantidade.

Transesterificação Homogénea por Catálise Ácida

Na transesterificação por catálise ácida, são adicionados em simultâneo, a fonte de triglicerídeos, o catalisador ácido e o álcool. As reacções decorrem, em geral, à pressão atmosférica e a uma temperatura de 60°C. A principal vantagem da transesterificação em meio ácido é evitar a formação de sabões e promover a transesterificação dos ácidos gordos livres presentes na fonte inicial de triglicerídeos. Este método apresenta como principal desvantagem uma menor velocidade de reacção.

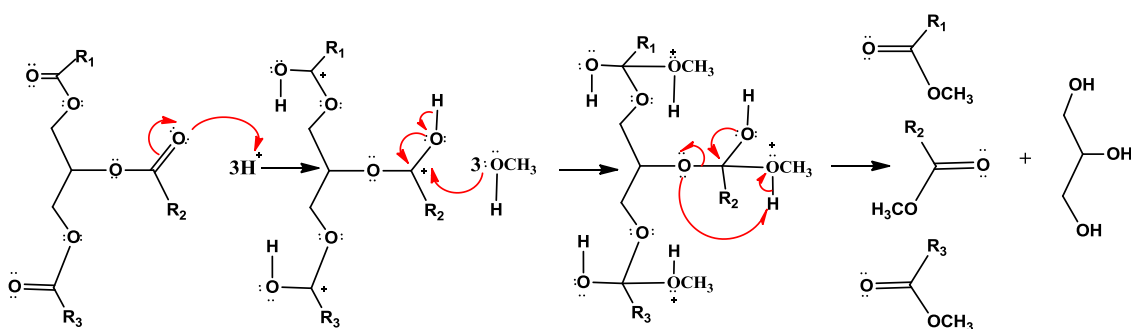


Figura 1.9 - Mecanismo esquemático da reacção de transesterificação por catálise ácida.

Saponificação seguida de Esterificação

A saponificação seguida de esterificação, como o nome indica, consiste inicialmente na transformação dos triglicerídeos em ácidos gordos livres, através do processo de saponificação, seguida de um processo de esterificação. O mecanismo de saponificação está apresentado na Figura 1.10.

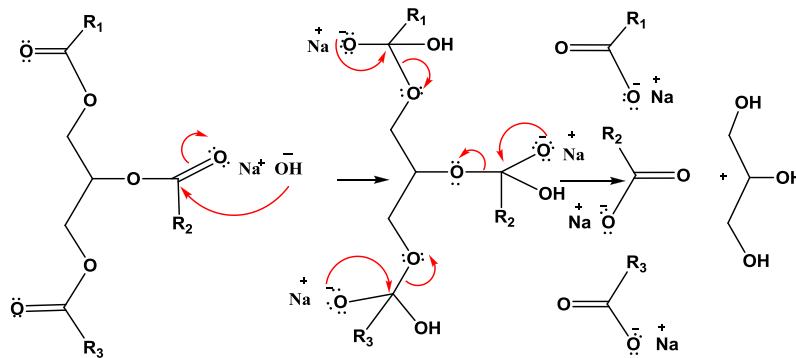


Figura 1.10 - Mecanismo esquemático para a reacção de saponificação

Após a formação do sabão é necessário transformá-lo no respectivo ácido conjugado, FFA – “free fatty acid” (ácido graxo livre) através de uma reacção ácido/base, sendo, de seguida, necessário efectuar uma esterificação dos FFA, de forma a transformá-los em biodiesel, como se apresenta na Figura 1.11

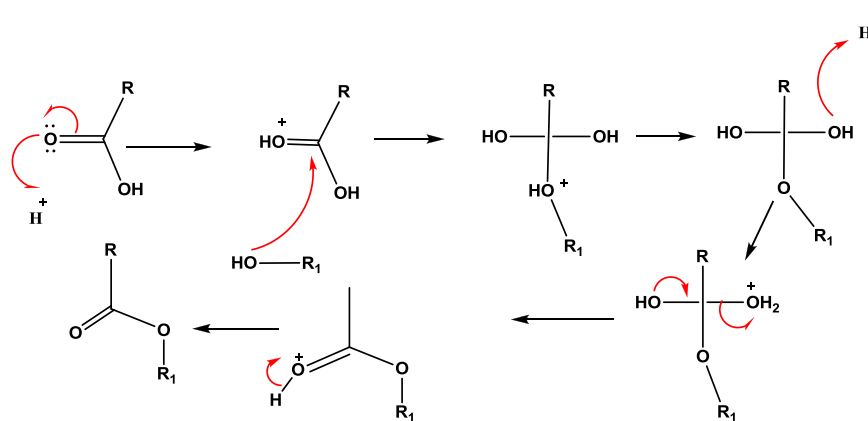


Figura 1.11 - Reacção de esterificação de ácidos gordos com álcoois catalisada por ácidos

A principal vantagem da utilização deste processo reaccional é a possibilidade de, não só, converter os triglicerídeos nos respectivos ésteres metílicos como, também, esterificar os ácidos gordos livres existentes. Por esta via, é possível preparar biodiesel a

partir de óleos que contenham um elevado teor de ácidos gordos livres. A principal desvantagem resulta do facto de o processo envolver uma basificação seguida de uma acidificação, o que resulta num elevado teor de sais no produto final. Além disso, este processo, para além de requerer um maior consumo de catalisadores, envolve ainda um maior número de operações de separação/purificação.

Transesterificação com Catalisadores Heterogéneos Obtidos de Fontes Naturais Renováveis

Na era da Química Verde, torna-se premente a utilização de catalisadores “amigos do ambiente” e economicamente sustentáveis. Por isso, um modo mais favorável e vantajoso para a obtenção de catalisadores de transesterificação é a utilização de resíduos agrícolas como matérias-primas. Um exemplo é a casca de arroz que, contendo uma elevada quantidade de compostos orgânicos e inorgânicos, pode ser submetida a processos de pirólise, com produção energética, originando cinzas que contêm cerca de 95% de sílica amorfa.⁴¹ Outro exemplo de possível reutilização de resíduos resulta da calcinação de cascas de ovos. Recentemente, Chakraborty *et al.* (2010)⁴² reportaram a utilização das cinzas das cascas dos ovos para transesterificação do óleo de soja refinado para produzir biodiesel com conversões de 96%. Quimicamente, os resíduos da casca de arroz são ricos em sais inorgânicos, tais como CaO, Fe₂O₃, SiO₂, Al₂O₃, MgO, Na₂O, K₂O, TiO₂, ZnO, MnO,⁴³ enquanto as cinzas das cascas de ovos são compostas por SiO₂, Al₂O₃, Fe₂O₃, Na₂O, CaO, MgO, TiO₂, BaO, K₂O,⁴² podendo funcionar como catalisadores, nomeadamente em reacções de síntese de biodiesel.^{44,45} Na Figura 1.12 exemplifica-se um processo de transesterificação com o catalisador heterogéneo de óxido de cálcio activado, obtido a partir

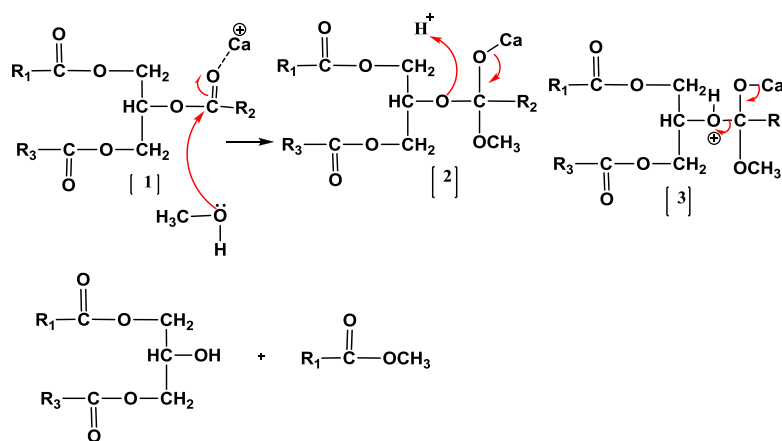


Figura 16 - Mecanismo de transesterificação com um catalisador heterogéneo¹

Transesterificação Catalisada por Enzimas

As enzimas são proteínas que actuam como catalisadores biológicos. Quimicamente, são polímeros formados por aminoácidos e que possuem as vantagens de operarem em condições suaves (temperatura e pressão). A catálise enzimática, que sintetiza especificamente ésteres alquílicos, permite a recuperação simples do glicerol, a transesterificação de glicérides com alto conteúdo de ácidos gordos, a transesterificação total dos ácidos gordos livres e o uso de condições amenas no processo, com rendimentos na ordem de 90%. Esta metodologia é considerada por muitos, como uma alternativa comercialmente muito mais rentável. A catálise enzimática faz com que não ocorram reacções colaterais de formação de subprodutos, o que diminui gastos com purificações posteriores. Algumas enzimas necessitam de cofactores: iões metálicos ou compostos orgânicos (coenzimas). Esses cofactores irão influenciar a actividade do catalisador biológico. As vantagens deste processo são: a ausência de excesso da solução alcalina, menor produção de outros contaminantes, maior selectividade e bons rendimentos. A principal desvantagem dos processos de transesterificação por catálise enzimática reside no alto custo das enzimas puras. O custo elevado dos processos de extracção e purificação das macromoléculas e sua instabilidade em solução representam também um obstáculo à recuperação do biocatalisador após a sua utilização.¹

Transesterificação por irradiação com Micro-ondas

A química orgânica assistida por microondas tem sido aplicada a todo tipo de reacções de síntese e derivatização de compostos orgânicos, mostrando as suas capacidades para incrementar os rendimentos das reacções, diminuir o tempo de reacção, aumentar a selectividade, diminuir ou anular por completo a utilização de solventes e mesmo permitir a utilização de meios reaccionais não convencionais, características intrínsecas a alguns dos requisitos pretendidos pela indústria de biodiesel.⁴⁶ Desde o trabalho pioneiro de Breccia *et al*,⁴⁷ em 1999, surgiram vários outros estudos que evidenciam as vantagens de utilização de energia de microondas como método alternativo mais rápido e simples para a obtenção de biodiesel.

Como referido anteriormente, nos processos com aquecimento convencional, também nos processos que envolvem radiação com microondas, a utilização de catalisadores homogéneos básicos (por ex.: NaOH ou KOH) ou ácidos (por ex.: H₂SO₄ ou HCl) é

mais comum do que a utilização de catalisadores heterogéneos sobretudo porque a reacção de transesterificação requer tempos de reacção mais curtos.⁴⁸ Devido ao elevado número de trabalhos publicados nesta área, destacam-se apenas os trabalhos mais recentes⁴⁹ e o estudo de Nezihe e colaboradores que obtém 93,7% e 92,2% de rendimento para 1,0% (m/m) de KOH e 1,0% (m/m) de NaOH respectivamente, a 313K durante 1 minuto.⁵⁰ No que diz respeito à utilização de catalisadores heterogéneos,⁵¹ salientam-se os trabalhos de dois grupos de investigação independentes⁵² que estudaram a produção de biodiesel a partir de óleo de soja ou óleos de consumo doméstico, usando SrO como catalisador heterogéneo. Os autores obtiveram conversões de 99% na reacção de transesterificação, em tempos de reacção muito curtos, menos de 60 segundos. Outros estudos que também demonstram a elevada eficácia da utilização de irradiação de microondas com catalisadores heterogéneos são os publicados por Zhang *et al.*⁵³ e Lin *et al.*⁵⁴ que utilizaram heteropoliácidos sólidos e metóxido de cálcio como catalisadores, respectivamente. Em 2011, Fang e colaboradores publicaram a transesterificação de óleo de soja, líquidos iónicos como solvente e com recurso à catálise enzimática assistida por microondas. Os autores referem que a eficiência enzimática da enzima Novozym 435 no líquido iónico e, sob irradiação de microondas, é 1.8 vezes superior à obtida quando o *t*-butanol é utilizado como solvente e 1.2 vezes maior que do que a obtida num processo de aquecimento convencional.⁵⁵

Referências

- [1] S.C. Silva, Breve Enciclopédia do Biodiesel, Vida economia Editorial S.A., 2009.
- [2] B. R. Moser, *In Vitro Cell. Dev. Biol. – Plant*, 45 (2009) 229-266.
- [3] (a) F. Saloua, C. Saber, Z. Hedi., *Bioresource Technology*, 101 (2010) 3091-3096; (b) M. J. Haas, N. Adawi, W. W. Berry, E. Feldman, S. Kasprzyk, B. Ratigan, K. Scott, E. B. Landsburg, *J. Agric. Food. Chem.*, 58 (2010) 7680-7684; (c) U. Rashid, F. Anwar, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 1306-1312; (d) F. Anwar, U. Rashid, M. Ashraf, M. Nadeem, *Applied Energy*, 87 (2010) 779-785; (e) A. Demirbas, *Energy Conversion and Management*, 51 (2010) 2595-2599; (f) R. A. Korus, D. S. Hoffman, N. Bam, C. L. Peterson, D. C. Drown, *Transesterification Process to Manufacture Ethyl Ester of Rape Oil*, Biodiesel Recipe from New Oil – Department of Chemical Engineering, University of Idaho; (g) L. Canoira, R. Alcántara, M. J. García-Martínez, J. Carrasco, *Biomass and Bioenergy*, 30 (2006) 76-81; (h) D. A. G. Aranda, R. T. P. Santos, N. C. O. Tapanes, A. L. D. Ramos, O. A. C. Antunes, *Catal. Lett.*, 122 (2008) 20-25; (i) H. Fukuda, A. Kondo, H. Noda, *J. Bioscience and Bioengineering*, 92 (2001) 405-416; (j) M. J. Montefrio, T. Xinwen, J. P. Obbard, *Applied Energy*, 87 (2010) 3155-3161; (k) P. Felizardo, M. J. N. Correia, I. Raposo, J. F. Mendes, R. Berkemeier, J. M. Bordado, *Waste Management*, 26 (2006) 487-494.
- [4] P. M. G. Felizardo, Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura, Relatório de estágio, Instituto Superior Técnico, Outubro 2003.
- [5] R. Gomes, Manual de biodiesel- Uma energia alternativa, uma solução energética, Litexa Editora, Lisboa-Porto, 2006.
- [6] M. F. N. Martins, S. C. F. Pereira, Métodos para determinação das propriedades do Biodiesel e das suas matérias-primas, Relatório no âmbito da disciplina de Projecto da Qualidade do Ambiente, Instituto Politécnico de Viseu, 2007.
- [7] F. C. C. Torres, Estudo da Utilização do Biodiesel para Geração de Energia Eléctrica no Brasil, Dissertação de Mestrado, PUC-Rio, Setembro de 2006, Rio de Janeiro.
- [8] J. Bernardo, Situação actual e perspectivas do desenvolvimento dos biocombustíveis em Portugal; IRR PORTUGAL - Conferência: Mercado de Biocombustíveis; 2007.
- [9] Disponível em http://www.google.pt/imgres?q=geoforum&um=1&hl=en&sa=N&rlz=1C1AVSW_enPT373PT373&tbnid=iE0H4ESpzk0ETM:&imgrefurl=http://registosgeograficos.blogspot.com/2008_06_01_archive.html&docid=5al7TGGjN, 20 de Agosto de 2011.
- [10] (a) D. Graham-Rowe, *Nature*, 474 (2011) S6-S8; (b) M. Robbins, *Nature*, 474 (2011), S22-S24.
- [11] Disponível em <http://timorlorosaenacaodiario.blogspot.com/2010/09/plano-agro-energetico-aposta-no-cultivo.html>, 23 de Abril de 2011.
- [12] C. Kilham, *HerbalGram.*, 63 (2004) 26-31.
- [13] Disponível em <http://www.monoi.com.au/tamanuoil.html>, 23 de Abril de 2011.
- [14] Disponível em <http://naturallycurly.com/curlreading/curl-products/sourcing-ingredients-from-afar>, 23 de Abril de 2011.

-
- [15] Disponível em <http://tamanufinest.co.cc/natural-styles-tamanu-oil-pack-of-2>, 23 de Abril de 2011.
- [16] A.C. Dweck, T. Meadows, *International Journal of Cosmetic Science*, 24 (2002) 1-8.
- [17] (a) S. Crane, G. Aurore, H. Joseph, Z. Mouloungui, P. Bourgeois, *Phytochemistry*, 66 (2005) 1825-1831; (b) H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, R. S. Norhasyima, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 3501-3515.
- [18] C. Spino, M. Dodier, S. Sotheeswaran, *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, 24 (1998) 3475-3478.
- [19] Disponível em <http://www.foreverlookingood.com/tamanu-oil-skin-care>, 23 de Abril de 2011.
- [20] Disponível em <http://www.bellesaidietes.com/theproducts.cfm?owner=736&subcat=1352&cat=2>, 23 de Abril de 2011.
- [21] G. Knothe, R. O. Dunn, M. O. Bagby, *Biodiesel: The Use of Vegetable oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels*, *Oil Chemical Research*, National Center for Agricultural utilization Research, Agricultural Service, U.S. Department of Agriculture, Peoria, IL 61604.
- [22] K. G. Georgogianni, M. G. Kontominas, P. J. Pomonis, D. Avlonitis, V. Gergis, *Energy & Fuels*, 22 (2008) 2110-2115.
- [23] A. Murugesan, C. Umarani, T. R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, N. Neduzchezchain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 825-834.
- [24] I. Kralova, J. Sjoblom, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 31 (2010) 409-425.
- [25] B. K. Venkanna, C. V. Reddy., *Bioresour Technol.*, 100 (2009) 5122-5125.
- [26] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *Biotechnology Advances*, 28 (2010) 500-518.
- [27] G. Vicente, M. Martínez, J. Aracil, *Bioresourse Technology*, 92 (2004) 297-305.
- [28] K. G. Georgogianni, M. G. Kontominas, E. Tegou, D. Avlonitis, V. Gergis, *Energy and fuels*, 21 (2007) 3023-3027.
- [29] L. Boey, G. P. Maniam, S. A. Hamid, *Chemical Engineering Journal*, 168 (2011) 15-22.
- [30] C. S. MacLeod, A. P. Harvey, A. F. Lee, K. Wilson, *Chemical Engineering Journal*, 135 (2008) 63-70.
- [31] S. Benjapornkulaphong, C. Ngamcharussrivichai, K. Bunyakiat, *Chemical Engineering Journal*, 145 (2009) 468-474.
- [32] A. C. Pinto, L. L. N. Guariero, M. J. C. Rezende, N. M. Ribeiro, E. A. Torres, W. A. Lopes, P. A. P. Pereira, J. B. Andrade, *J. Braz. Chem. Soc.*, 16 (2005) 1313-1330.
- [33] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, C. Muraleedharan, *Fuel*, 84 (2005) 335-340.
- [34] P. K. Sahoo, L. M. Das, M. K. G. Babu, S. N. Naik, *Fuel*, 86 (2007) 448-454.
- [35] F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.*, 70 (1999) 1-15.

-
- [36] M. M. Azam, A. Waris, N.M. Nahar. (2005), *Biomass & Bioenergy*, 29 (2005) 293-302.
- [37] U. Rashid, F. Anwar, G. Knothe, *Fuel Processing Technology*, 90 (2009) 1157-1163.
- [38] A. Karmakar, S. Karmakar, S. Mukherjee, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 7201-7210.
- [39] Disponível em <http://biodiesel.engr.uconn.edu/Leadbeater%20presentation%20for%20website.pdf>, 23 de Abril de 2011.
- [40] P. D. Patil, V. G. Gude, A. Mannarswamy, P. Cooke, S. Munson-McGee, N. Nirmalakhandan, P. Lammers, S. Deng, *Bioresource Technology*, 102 (2011) 1399-1405.
- [41] (a) M. C. Prá, A. Cunha Jr., P.G. Abreu, M. M. Higarashi, *Alkaline Transesterification of Animal Fat Wastes to Biodiesel Production*. Simpósio Internacional sobre Gerenciamento de Resíduos de Animais (Sigera). Geração de Energia a partir de Resíduos de Animais, Florianópolis, 2009. (b) M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves, I. D. Pulford, *Green Chem.*, 13 (2011) 16-24.
- [42] R. Chakraborty, S. Bepari, A. Banerjee, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 798-805.
- [43] F. Bondioli, F. Andreola, L. Barbieri, T. Manfredini, A. M. Ferrari, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 27 (2007) 3483-3488.
- [44] Y. C. Sharma, B. Singh, J. Korstad, *Fuel*, 90 (2011) 1309-1324.
- [45] M. L. Granados, M. D. Z. Poves, D. M. Alonso, R. Mariscal, F. C. Galisteo, R. Moreno-Tost, J. Santamaría, J. L. G. Fierro, *Appl. Catal. B: Environ.*, 73 (2007) 317-326.
- [46] C. O. Kappe, D. Dallinger, *Nature*, 5 (2006) 51-63.
- [47] A. Breccia, B. Esposito, G. B. Fratadocchi, A. Fini, *J. Microw. Pow. Electromag. Energ.* 34 (1999) 3-8.
- [48] A. P. Vyas, J. L. Verma, *Fuel*, 89 (2010) 1-9.
- [49] H. V. Kamath, I. Regupathi, M. B. Saidutta, *Fuel Process. Tech.*, 92 (2011) 100-105.
- [50] A. Nezihe, D. Aysegul, *Fuel*, 87 (2008) 1781-1788.
- [51] M. Di Serio, M. Ledda, M. Cozzolino, G. Minutillo, R. Tesser, E. Santacesaria, *Ind. Eng. Chem Res.*, 45 (2006) 3009.
- [52] (a) M. Koberg, R. Abu-Much, A. Gedanken, *Bioresource Tech.* 102 (2011) 1073; (b) X. Liu, H. He, Y. Wang, S. Zhu, *Cat. Commun.* 8 (2007) 1107-1111.
- [53] S. Zhang, Y.-G. Zu, Y.-J. Fu, M. Luo, D.-Y. Zhangm T. Efferth, *Bioresource Tech.*, 3 (2010) 931-936.
- [54] M.-C. Hsiao, C.-C. Lin, Y.-H. Chang, *Fuel*, 90 (2011) 1963-1967.
- [55] D. Yu, C. Wang, Y. Yin, A. Zhang, G. Cao, X. Fang, *Green Chem.*, 13 (2011) 1869-1875.

Capítulo 2

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Síntese de Biodiesel a partir do Óleo extraído das sementes da
Planta *Champalo*

2.1 Introdução

O objectivo fulcral do trabalho descrito nesta dissertação centra-se na pesquisa de processos de preparação de biodiesel de uma forma ambientalmente mais sustentável, partindo da semente de plantas que crescem espontaneamente em Timor Leste. Para cumprir este objectivo, para além do processo convencional de catálise básica, foram também estudados catalisadores alternativos ambientalmente mais sustentáveis, nomeadamente os que resultam da reutilização de materiais como desperdícios orgânicos, nomeadamente, casca de arroz e casca de ovo calcinados.

Para complementar a formação foram também efectuados testes de transesterificação, recorrendo à irradiação com micro-ondas para, com isso, tentar otimizar o processo com uma minimização dos recursos energéticos, **Figura 2.1**.

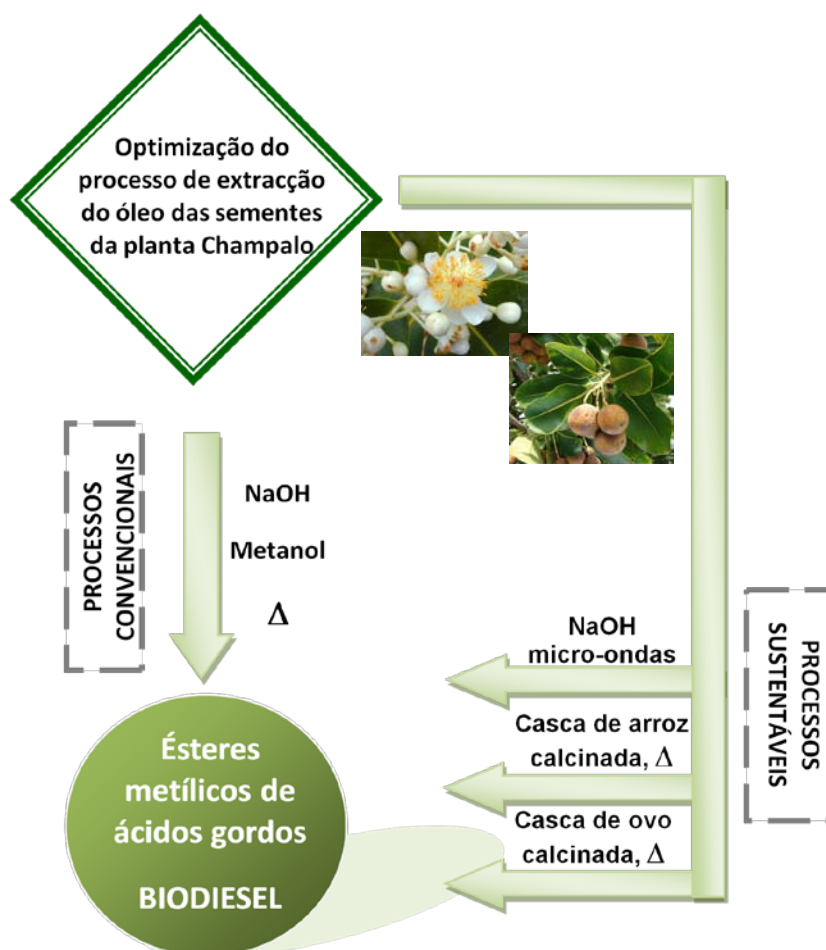


Figura 2.1 - Esquema conceptual do trabalho desenvolvido na dissertação.

2.2 Extracção do óleo das sementes da Planta Champalo

Neste trabalho extraiu-se o óleo de Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.) com origem em Timor Leste,¹ recorrendo à técnica de extracção com solventes e utilizando um Soxhlet.^{2,3,4}

O trabalho foi iniciado com a maceração das bagas com auxílio de um pilão. O produto macerado foi colocado num cartucho de papel e foi extraído com *n*-hexano ou éter de petróleo (40-60) como solventes, num *soxhlet*, durante 6 horas. Os resultados obtidos nas diversas experiências efectuadas apresentam-se na Tabela 2.1.

Tabela 2.1 - Quantidade de óleo extraído da Planta Campalo em função do solvente utilizado.

Extracção do Óleo das Sementes da Planta Champalo (<i>Calophyllum inophyllum</i>)						
Nº	Sementes [g]	Solvente [ml]	Tempo [h]	Temperatura [°C]	Rendimento [g]	Percentagem (m/m) [%]
1	117,1	<i>n</i> -hexano	6	65	94,0	80
2	127,5		6	65	96,5	76
3	128,5	éter petróleo	6	65	88,7	69
4	119,6		6	65	78,2	65

Da análise da Tabela 2.1 é possível concluir que a utilização de solventes apolares permite extrair o óleo com rendimentos elevados. Dos dois solventes testados o *n*-hexano conduziu a melhores resultados do que o éter de petróleo, uma vez que, nas duas repetições da extracção obtiveram-se sempre rendimentos, em massa, superiores (Tabela 2.1, entradas 1 e 2 vs 3 e 4). Estes resultados demonstram a elevada qualidade das sementes da planta de Champalo como fonte de óleo para a produção de biodiesel.

O rendimento de óleo obtido no processo extractivo com *n*-hexano, recorrendo à utilização de um soxhlet, é semelhante ao previamente descrito por Dweck *et al.*⁵ (80%), e superior aos valores previamente descritos por Venkanna *et al.*⁶ (75%), e Crane *et al.*⁷ (67%). Esta diferença de rendimentos no processo extractivo pode estar relacionado com o tamanho, qualidade e estado de maturação das sementes utilizadas.

O método da extração com solvente conduz a melhores resultados do que o recurso a processos mecânicos, tradicionalmente utilizados na indústria.⁸ No entanto, como as sementes da planta de Champalo são muito ricas em óleo a transposição deste processo extractivo para a escala industrial poderá permitir também a utilização de processos mecânicos com perda de apenas 5-10% de óleo.^{7,9}

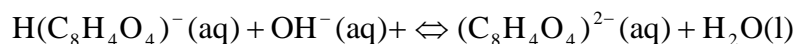
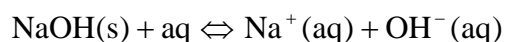
Como referido anteriormente, para além dos triglicerídeos os óleos naturais vêm sempre contaminados com algum ácido livre. Para a produção de biodiesel, *via* catálise básica, é muito importante que o óleo de partida tenha um índice de acidez baixo, para evitar que o catalisador básico seja consumido na neutralização dos ácidos gordos livres.¹⁰ Para evitar este problema, neste trabalho procedeu-se à neutralização do óleo extraído antes de submeter o óleo ao processo de transesterificação. Assim, numa experiência tipo, o óleo (50,3 g) foi dissolvido em éter de petróleo e foi lavado três vezes com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Reuniram-se as fases orgânicas e removeu-se a água com sulfato de sódio anidro, para evitar processos de saponificação aquando da esterificação.^{11,12,13,14,15} Após filtragem removeu-se o solvente no evaporador rotativo, obtendo-se 50,1g de óleo. A determinação do índice de acidez do óleo lavado e não lavado encontra-se na secção seguinte.

2.2.1 Caracterização do óleo das sementes da Planta Champalo

O controlo de qualidade dos óleos de origem naturais para aplicação em biodiesel é muito relevante e está recomendado o recurso a um vasto número de técnicas, tais como, o conteúdo de água, índice de acidez, viscosidade, índice de iodo entre outros.¹⁶ A determinação do índice de acidez do óleo reveste-se de elevada importância uma vez que um valor elevado de acidez dificulta a reacção de produção do biodiesel em processos catalisados por base.⁴

Por questões temporais, neste trabalho apenas foi determinado o índice de acidez. As determinações dos índices de acidez foram feitas em triplicado seguindo a norma europeia EN 14104.

A determinação do índice de acidez deve efectuar-se através de uma titulação ácido-base com uma solução aquosa de NaOH previamente aferida com um padrão primário de hidrogenoftalato de potássio:



Os resultados obtidos em cada um dos 3 ensaios efectuados para a aferição de NaOH encontram-se na Tabela 2.2, tendo-se obtido um valor médio para a concentração da solução de 0.1031M

Tabela 2.2 - Resultados de aferição do NaOH.

KH(C8H4O4) m / g	NaOH ~ 0,1 M Volume /cm³	[NaOH] M
0.3023	14.42	0.1027
0.3050	14.50	0.1030
0.3027	14.30	0.1036
Média	-	0.1031
Branco	0	-

Em seguida efectuou-se a titulação do óleo com a solução de NaOH previamente aferida e o valor do índice de acidez foi calculado usando a seguinte expressão:

$$\text{Valor ácido} = \frac{V \times C \times 5.611}{m}$$

Onde *V* corresponde ao volume de solução de NaOH utilizado, *C* a concentração da solução de NaOH em molaridade (M) e *m* a massa de óleo pesada.

Os resultados dos índices de acidez (3 ensaios) após titulação do óleo obtido directamente da extracção, sem qualquer tratamento adicional, apresentam-se na Tabela 2.3, entradas 1-3. Dos três ensaios o valor médio obtido foi de 3.170.

Tabela 2.3 - Valores de índice de acidez dos óleos extraídos da planta Champalo.

Entradas	Óleo não lavado massa / g	NaOH 0.1031 M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
1	3.0299	16.09	3.072
2	2.9991	16.70	3.221
3	3.3730	18.76	3.217
	Média	-	3.170
	Óleo lavado massa/ g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
4	3.0100	13.20	2.654
5	3.0432	13.10	2.490
6	3.0987	13.39	2.500
	Média	-	2.548

Efectuaram-se de igual modo, três ensaios para a determinação do índice de acidez para o óleo previamente lavado com uma solução saturada de bicarbonato de sódio (Tabela 2.3, entradas 4-6), tendo-se determinado um valor médio de 2.548.

Através da análise dos dados contidos na Tabela 2.3, é possível constatar que o óleo extraído directamente das sementes apresenta um índice de acidez médio de 3.170, e que este parâmetro foi reduzido apenas para 2.548 com óleo previamente lavado (uma vez) com uma solução saturada de bicarbonato de sódio. Salienta-se que este valor de índice de acidez é relativamente elevado^{17,18,19} e pode ser um aspecto negativo na eficiência da reacção de transesterificação.

2.3 Preparação de biodiesel com utilização de catalisador básico

Como referido anteriormente o processo de preparação de biodiesel a partir de triglicerídeos envolve uma reacção de transesterificação. A optimização dos parâmetros desta reacção é um factor determinante para a produção de biodiesel de elevada qualidade. Neste domínio é pois relevante seleccionar o catalisador apropriado, efectuar o controlo de qualidade das matérias-primas (óleos naturais) nomeadamente índice de acidez^{9,13,20,21,22,23,24,25,26} e quantidade de água.^{26,27,28,29,30}

Os estudos que conduziram à escrita desta dissertação iniciaram-se com ensaios preliminares de optimização da reacção de transesterificação do óleo extraído das

sementes da planta de Champalo (*Calophyllum inophyllum*, Lin.) sem qualquer tratamento prévio. Neste primeiro estudo, seleccionou-se o metanol como álcool e o NaOH como catalisador básico. Assim, numa experiência tipo, colocaram-se 5g de óleo na presença de um excesso de metanol (20 mL) e de NaOH (0.035g) como catalisador. Após 30 minutos de reacção à temperatura de refluxo do metanol, parou-se a agitação, deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente e procedeu-se a uma extracção líquido - líquido água/éter de petróleo. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e após filtração e evaporação do solvente orgânico, obteve-se um óleo. O espectro de ¹H RMN deste óleo revelou que praticamente não tinha ocorrido reacção de transesterificação. A experiência foi repetida com maiores quantidades de NaOH (0.045, 0.07g) e após igual tempo de reacção a quantidade de éster era desprezável. Atribuindo estes baixos rendimentos ao pequeno tempo de reacção utilizado, o processo foi repetido com todas as quantidades de NaOH, anteriormente referidas, mas com intervalos de tempo de 1, 2, 3 e 7 dias e, mesmo após estes longos tempos de reacção, não se observou formação do correspondente éster metílico pretendido (biodiesel). Decidimos por isso, determinar o índice de acidez do óleo extraído das sementes da planta Champalo e obtivemos o valor de 3.170, que confirma o elevado teor de ácidos presentes no óleo inicial que provocam a neutralização do catalisador adicionado.

Tendo por base estes resultados decidiu-se prosseguir o estudo com a utilização do óleo previamente neutralizado com bicarbonato de sódio, que, como apresentado na Tabela 2.3 apresenta um índice de acidez de 2.548, um pouco mais baixo do que o inicial. Numa experiência tipo, utilizou-se uma relação volumétrica de óleo:metanol de 5/20, temperatura de refluxo do metanol e 1,5% (m/m) de NaOH como catalisador. Na Tabela 2.4 apresentam-se os resultados obtidos em função da variação de diferentes parâmetros reaccionais. Após 24 horas de reacção, com isolamento de acordo com o descrito anteriormente, obteve-se uma conversão em éster de apenas 15% (Tabela 2.4, entrada 1). Com o aumento do tempo de reacção de 24h para 48h a conversão para éster praticamente não sofreu alteração (Tabela 2.4, entrada 2 - 16%). O subsequente aumento do tempo de reacção para 62 ou 76 horas conduziu à obtenção de 3,56g de biodiesel com uma conversão de 100% (Tabela 2.4, entradas 3 e 4).

Tabela 2.4 - Optimização da síntese de biodiesel com NaOH.

Aquecimento por processo convencional							
Nº	Óleo [mL]	MeOH [mL]	NaOH [mg]	Temperatura [°C]	Tempo [hora]	Rendimento [g]	Conversão* [%]
1	5	20	70	Refluxo	24	2	15
2	5	20	70	Refluxo	48	1,3	16
3	5	20	70	Refluxo	62	3,56	100
4	5	20	70	Refluxo	76	3,56	100
5	5	20	150	Refluxo	24	1,3	52
6	5	20	150	Refluxo	48	3,45	100
7	20	80	280	Refluxo	62	17,5	100

* Os valores de conversão foram calculados, com recurso a técnicas de RMN ¹H.

Tendo em conta os bons resultados obtidos com a utilização de uma relação óleo:metanol de 1:4, 3.3% (m/m) de NaOH durante 3 dias (Tabela 2.4, entrada 3), decidi avaliar-se a viabilidade do aumento da escala para estas condições de reacção. Assim, aumentou-se a escala da reacção em 4 vezes tendo sido possível a obtenção de 17.5g do éster metílico do óleo da planta Champalo, com conversão de 100%, após 62 horas, numa única experiência (Tabela 2.4, entrada 7).

Destes resultados podemos concluir que uma relação óleo:metanol de 1:4 e NaOH 3.3% (m/m) permite obter conversões completas de éster metílico em escala laboratorial multigramada, mas os longos períodos de reacção são um grande inconveniente para a transposição do processo para o nível industrial. Por este motivo decidiu-se prosseguir os estudos nas mesmas condições mas substituindo o aquecimento convencional por irradiação com microondas.

2.4 Optimização das condições de reacção de Transesterificação com NaOH e irradiação com Micro-ondas

No estudo de transesterificação, do óleo extraído das sementes da planta Champalo, por irradiação por microondas, utilizaram-se inicialmente as seguintes condições: relação volumétrica de óleo:metanol de 1:4 e catalisador NaOH (1,5%) (m:m) e com uma temperatura de trabalho de 80°C. Após irradiação durante 5 minutos isolaram-se 3,3g de óleo com uma conversão em ésteres de apenas 38%. (Tabela 2.5, entrada 1). O

aumento do tempo de reacção de 5 para 10 minutos ou 15 minutos permitiu aumentar a conversão para 73% ou 80, respectivamente (Tabela 2.5, entrada 2, 3).

No entanto, como considerámos que este valor ainda não era aceitável para fins práticos, decidimos aumentar a relação de catalisador para 3,3%, tal como efectuado no processo com aquecimento convencional. Nestas condições de reacção e após 10 minutos de irradiação foi possível obter 4,34g de biodiesel com 100% de conversão nos respectivos ésteres metílicos. (Tabela 2.5, entrada 4). O aumento da carga de catalisador para 6% permitiu alcançar a conversão completa com apenas 5 minutos de irradiação, obtendo-se 4,53g de biodiesel.

Tabela 2.5 - Optimização da reacção pelo processo de transesterificação do óleo da planta Champalo recorrendo à irradiação com microondas.

PROCESSO DE IRRADIAÇÃO DO MICRO ONDAS							
Nº	Óleo [mL]	MeOH [mL]	NaOH [mg]	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Rendimento [g]	Conversão [%]
1	5	20	70	80	5	3,3	38
2	5	20	70	80	10	3,43	73
3	5	20	70	80	15	4,32	80
4	2,5	20	150	80	10	4,34	100
5	5	20	200	80	5	4,53	100

Observa-se, tal como em muitos outros exemplos descritos na literatura, que a utilização de irradiação por micro ondas permite aumentar de forma substancial a velocidade da reacção, quando comparado com sistemas de aquecimento tradicionais. Da análise destes resultados é possível concluir que o catalisador NaOH nas proporções optimizadas neste trabalho e com recurso à irradiação com microondas abre boas perspectivas para a transposição do método para a escala industrial devido à diminuição dos tempos de reacção e concomitantemente conduzirem a uma maior economia energética. No entanto, salientamos como principal limitação deste método e, de muitos dos processos actualmente com aplicação na indústria, a libertação de muitos sais para o ambiente resultantes da utilização de NaOH. Por esse motivo os estudos conducentes à escrita desta dissertação prosseguiram no sentido da pesquisa de novos catalisadores heterogéneos provenientes de resíduos agro-industriais e urbanos.

2.5 Preparação de Catalisadores Heterogéneos

De acordo com o descrito no Capítulo 1 desta dissertação a utilização de catalisadores heterogéneos para promover a reacção de transesterificação constitui uma boa alternativa para promover esta transformação com diminuição dos impactos ambientais. Atendendo a que, em Timor Leste, o arroz é um produto agrícola que se produz em grande escala, seria interessante tentar reutilizar a casca do arroz para a transformar num catalisador de transesterificação do óleo natural extraído das sementes da planta Champalo que também cresce espontaneamente em Timor.

No decorrer destes estudos foram preparados 5 catalisadores por calcinação de casca de arroz. Os catalisadores **A** a **D** foram pré-preparados por refluxo de 40 g de casca de arroz numa solução de HCl (3N) durante 6 horas. O produto obtido foi filtrado e lavado com água. Secou-se a casca a 100°C durante 12 horas. Seguidamente procedeu-se à calcinação da casca do arroz, para cada catalisador, utilizando o programa de temperatura indicado na Figura 2.2.

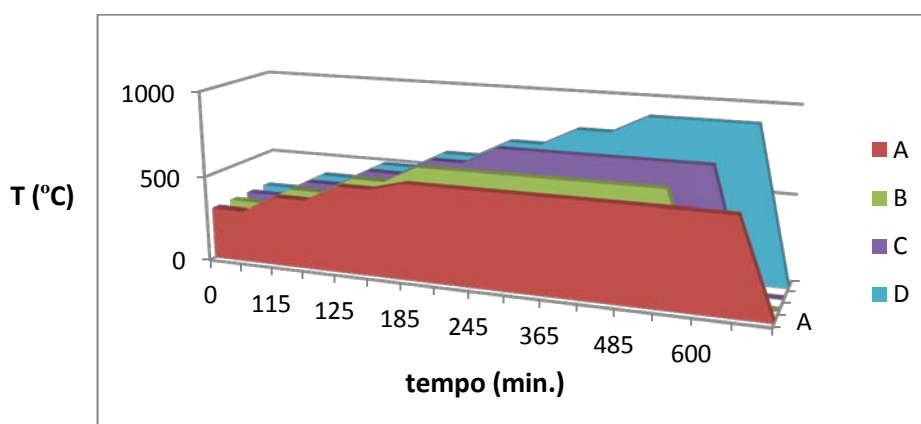


Figura 2.2 - Gráfico representativo do programa de temperatura usado na calcinação da casca do arroz para os catalisadores A-D.

O catalisador **A**, foi obtido através do aquecimento da casca de arroz, previamente tratada em meio ácido, utilizando um programa de temperaturas desde os 300°C até aos 550°C, com estágios de 60 minutos aos 300, 400, 500, permanecendo a 550°C, durante 6 horas. O produto obtido da calcinação apresentava-se sob a forma de um pó branco (10g, 25%). O catalisador **B**, foi obtido de forma análoga, no entanto a temperatura máxima atingida no processo de calcinação foi de 700°C tendo sido

submetido durante 60 minutos a cada uma das seguintes temperaturas: 300, 400, 500 e no final permaneceu a 600°C durante 6 horas. O produto obtido apresentava-se sob a forma de um pó branco, com uma massa de 9,9 gramas (24,7%). O catalisador **C** foi preparado de forma semelhante, no entanto foi submetido a um programa de temperatura com estágios de 100°C dos 300 até aos 600°C, com patamares de 60 minutos cada e no final permaneceu a 700°C durante 120 minutos. Também neste caso, após arrefecimento o produto obtido (9,85g) apresentava-se sob a forma de um pó branco. Finalmente, o catalisador **D** foi obtido por aquecimento controlado da casca de arroz desde os 300 até aos 600°C com permanência de 60 minutos nos 300, 400, 500 e 600°C e subsequentemente a 700, 800 e 900°C durante 120 minutos em cada patamar térmico. Após arrefecimento, o produto obtido apresentava-se igualmente sob a forma de um sólido branco que foi isolado com uma massa de 9,7g.

É possível constatar o efeito da temperatura na diminuição da massa do catalisador obtido, indicando que à medida que a temperatura de calcinação aumenta também a remoção de compostos orgânicos do material sólido aumenta.

Tabela 2.6 - Efeito da temperatura na massa de catalisador resultante da calcinação da casca de arroz, sem tratamento ácido.

Catalisador	Casca de arroz (g)	Calcinação		Aspecto	Massa(g)
		[°C]	[min]		
E	40	300	60	Carvão	11
		400	60	Carvão	
		550	60	Branco	

Com o intuito de testar o efeito do pré-tratamento ácido na eficiência dos catalisadores efectuou-se também a calcinação directa de 40g de casca de arroz, utilizando um programa de temperatura que varia de 300, 400 e 550°C com patamares de 60 minutos, Tabela 2.6.. O produto obtido apresentava-se sob a forma de um pó branco e o valor da massa (11,0g) é 10% superior ao seu análogo A, obtido após pré-tratamento ácido (Figura 2.2). Tendo em conta os dados da literatura,^{31,32} em que se faz referência ao elevado nível de sais inorgânicos presentes na casca de ovos, decidiu-se também preparar um catalisador heterogéneo ácido a partir da reutilização deste resíduo urbano e agro-industrial. Tendo por base este facto, efectuou-se a calcinação de 55g de casca de ovos, utilizando um programa de temperatura de 300, 400 e 550°C com estágios de 60 minutos. Após este processo de calcinação obtiveram-se 30g de produto sob a forma de um pó branco (34,5%) (Tabela 2.7).

Tabela 2.7 - Efeito da temperatura na massa de catalisador obtido da casca de ovo.

Catalisador	Casca de Ovo (g)	Pirólise		Aspecto	Massa(g)
		[°C]	[min]		
F	55	300	60	Carvão	30
		400	60	Carvão	
		550	60	Branco	

Na secção seguinte apresentam-se os resultados da avaliação catalítica destes catalisadores heterogéneos através de aquecimento convencional e microondas.

2.6 Avaliação dos Catalisadores Ácidos Heterogéneos na Transesterificação do Óleo das Sementes da Planta Champalo

Iniciou-se a avaliação da actividade catalítica na reacção de transesterificação dos óleos das sementes da planta Champalo com os catalisadores heterogéneos **A-D** provenientes da calcinação da casca de arroz e os resultados estão sumariados na Tabela 2.8. Na primeira experiência efectuada com o catalisador **A** (3%) e com uma relação de óleo:metanol (5/20) à temperatura de refluxo, durante 7 dias, obteve-se sempre uma conversão de aproximadamente 38% (Tabela 2.8, entrada 1) . Com o aumento da quantidade de catalisador **A** para 5%, (m:m) e nas mesmas condições de reacção obtiveram-se conversões mais elevadas ≈89% e no mesmo tempo de reacção (Tabela 2.8, entrada 2).

Tabela 2.8 - Avaliação da actividade catalítica dos catalisadores provenientes da calcinação da casca de arroz, com a utilização do catalisador **A- D**.

Nº	Óleo [mL]	MeOH [mL]	Cinzas da Cascas do Arroz [%]	Temperatura [°C]	Tempo [dia]	Rendimento [g]	Conversão [%]	Catalisador
1	5	20	3	Refluxo	7	3,40	38 (3vezes)	A
2	5	20	5	Refluxo	7	3,24	89	A
3	5	20	5	Refluxo	3	3,20	1	B
4	5	20	5	Refluxo	3	3,21	0,9	C
5	5	20	5	Refluxo	5	3,23	2,5	
6	5	20	5	Refluxo	7	3,43	5	D

Quando a reacção de transesterificação foi efectuada com os catalisadores **B** e **C**, preparados com o mesmo programa de temperaturas, mas diferindo no número de horas de calcinação, obtiveram-se sempre valores de conversões muito baixas, mesmo após 5 dias de reacção (Tabela 2.8, entradas 3-5).

A utilização do catalisador **D**, preparado com longos tempos de calcinação e temperaturas mais elevadas, também não conduziu a resultados promissores mesmo após 7 dias à temperatura de refluxo (Tabela 2.9, entrada 7; 5% conversão).

Estes resultados apontam no sentido de que a temperatura de calcinação é crítica para a eficiência dos catalisadores, uma vez que apenas o catalisador **A**, cuja temperatura de calcinação não ultrapassou os 550°C, conseguiu catalisar as reacções de transesterificação com velocidades aceitáveis. Salientamos que para racionalização destes resultados será fundamental efectuar estudos de caracterização dos sólidos obtidos, mas que estava fora do âmbito desta tese.

Com o intuito de avaliar o efeito do pré-tratamento ácido da casca de arroz antes de efectuar a calcinação, utilizou-se o catalisador **E** preparado nas mesmas condições do catalisador **A** mas sem sofrer pré-tratamento ácido e os resultados encontram-se na Tabela 2.9.

Tabela 2.9 - Avaliação dos catalisadores provenientes da calcinação da casca de arroz, com a utilização do catalisador **E** obtido sem prévio pré-tratamento ácido

Nº	Óleo [mL]	MeOH [mL]	Cinzas da Cascas do Arroz [%]	Temperatura [°C]	Tempo [dia]	Massa obtida [g]	Conversão [%]
1	5	20	5	Refluxo	3	3,4	80

Da análise dos resultados catalíticos com a utilização do catalisador **E**, proveniente da calcinação da casca de arroz, mas sem prévio tratamento ácido, obteve-se uma conversão de 80% com 3 dias de reacção à temperatura de refluxo (Tabela 2.9). Estes resultados são semelhantes aos obtidos com o catalisador **A**, cuja casca do arroz sofreu um pré-tratamento ácido. Atendendo a que por questões temporais a experiência foi efectuada apenas uma vez, recomenda-se a sua repetição no futuro.

2.7 Avaliação catalítica de alguns catalisadores ácidos heterogêneos na transesterificação do Óleo das Sementes da Planta Champalo com utilização de irradiação por micro-ondas

Para avaliar o efeito da irradiação com microondas na actividade e velocidade da reacção de transesterificação do óleo das sementes da planta Champalo seleccionaram-se os catalisadores heterogêneos **A**, **C** e **E** resultantes da calcinação da casca do arroz e ainda o catalisador **F**, resultante da calcinação de cascas de ovos, aplicando condições de reacção semelhantes às reacções heterogêneas optimizadas nos processos catalíticos com aquecimento convencional, apresentadas na secção anterior.

Os resultados do rendimento e da conversão para os catalisadores **A**, **C** e **E**, provenientes da casca do arroz encontram-se resumidos na Tabela 2.10. O estudo foi iniciado com a utilização do catalisador **A** (3%) e irradiação com microondas durante 10 minutos. Nesta experiência obteve-se uma conversão de apenas 18% (Tabela 2.10, entrada 1).

Tabela 2.10 - Estudo com a utilização de catalisadores heterogêneos e irradiação por micro-ondas.

Nº	Óleo [mL]	MeOH [mL]	Cinzas [%]	Temperatura [°C]	Tempo [min]	Rendimento [g]	Conversão [%]	Catalisador
1	5	20	3	80	10	3,4	18	A
2	5	20	3	80	15	3,35	0,4	C
3	5	20	5	80	15	3,24	31	
4	5	20	3	80	15	3,45	58	E
5	5	20	5	80	15	3,24	95	
6	5	20	5	80	30	3,24	100	
7	5	20	5	80	30	3,34	100	

Quando se efectuou a experiência com o catalisador **C** e, independentemente da quantidade utilizada (3 ou 5%) obtiveram-se sempre conversões muito baixas mesmo após 15 minutos de irradiação com microondas (Tabela 2.10, entradas 2 e 3). Estes resultados estão de acordo com os obtidos no aquecimento convencional onde a performance do catalisador **C** também não tinha sido promissora.

A utilização do catalisador **E** (3%) com um tempo de irradiação de 15 minutos permitiu alcançar uma conversão de 58% (Tabela 2.10, entrada 4). Tal como no caso anterior decidiu-se estudar o efeito da utilização de 5% de catalisador. Nesta experiência e com um tempo de irradiação de 15 minutos foi possível observar um aumento na conversão

para 95% (Tabela 2.10, entrada 5). Com estes resultados mais promissores aumentou-se ainda o tempo de reacção/irradiação para 30 minutos e obteve-se conversão completa (Tabela 2.10 entrada 6).

Atendendo a estes resultados promissores com catalisadores heterogéneos e sob irradiação com microondas, os estudos da reacção de transesterificação do óleo extraído da planta Champalo prosseguiram com a avaliação do catalisador **F**, preparado a partir de casca de ovos, com condições semelhantes às anteriormente descritas. Assim, a utilização do catalisador **F**, (5%) originou uma conversão de 100% em 30 minutos de irradiação com microondas (Tabela 2.10, entrada 7). A diferença de actividade do catalisador obtido a partir da casca de arroz e de casca de ovos pode ser explicado pela diferença na constituição inorgânica de ambos os produtos de origem biológica,³³ nomeadamente pela presença adicional de sais de bário nas cinzas da casca do ovo.

2.8. Caracterização das Propriedades do Biodiesel

2.8.1 Determinação do índice de acidez do biodiesel com cada um dos catalisadores

O valor ácido é um parâmetro que fornece indicação relativamente à quantidade de ácidos gordos livres e de ácidos provenientes de reacções de degradação do biodiesel, por exemplo a hidrólise e a oxidação dos triglicerídeos e dos monoésteres formados durante o processo de produção e de armazenamento.³⁴ O valor ácido é definido como a quantidade, em miligramas de KOH, necessária para neutralizar um grama de biodiesel. Se o biodiesel apresentar valor ácido elevado pode originar depósitos sólidos em algumas partes do motor, principalmente no injector de combustível, e também contribuir para a corrosão dos depósitos onde é armazenado.³⁵

A norma utilizada para determinar o valor ácido é a EN 14104, sendo o valor máximo admissível 0.5.

O procedimento experimental seguido para a determinação do valor ácido do biodiesel foi idêntico ao atrás descrito para o óleo, substituindo agora o óleo por biodiesel.

Tabela 2.11 - Determinação do índice de acidez do biodiesel com cada um dos catalisadores.

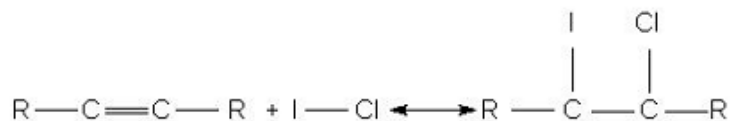
Biodiesel (catalisador NaOH) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.3125	5.25	0.572
5.7920	5.04	0.503
5.3900	5.39	0.578
Média	-	0.551
Biodiesel (catalisador cinza casca arroz) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.0890	6.60	0.750
5.0780	6.75	0.769
5.0208	6.67	0.769
Média	-	0.763
Biodiesel (catalisador cinza casca ovo) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.1420	6.54	0.736
5.0870	6.52	0.741
5.1760	6.50	0.726
Média	-	0.734

Da análise dos resultados apresentados na **Tabela 2.11** pode concluir-se que o valor médio do índice de acidez do Biodiesel depende do catalisador utilizado na reacção de transesterificação. Salienta-se que aquando da utilização do NaOH, como catalisador, o valor do índice de acidez está dentro dos limites estabelecidos pela norma EN 14104 mas, com os catalisadores heterogéneos os valores obtidos são ligeiramente superiores à norma.

2.8.2 Determinação do índice de Iodo do biodiesel com cada um dos catalisadores

O índice de iodo, também conhecido como número de iodo é um índice de qualidade relacionado com o grau de insaturação de um óleo ou gordura. A presença de elevadas quantidades de ligações duplas nos ésteres de ácidos insaturados, pode dar origem à formação de depósitos de carbono, o que pode ser observado para valores de índice de iodo superiores a 135 (g I₂/100 g), levando à produção de um biodiesel considerado inaceitável para fins carburantes.

Segundo a legislação Europeia, estabelecida pela norma EN 14111, o limite máximo admissível corresponde a 120 g iodo / 100 g amostra. O biodiesel a ser analisado é solubilizado num solvente apropriado, como tetracloreto de carbono, ciclohexano, ou uma mistura de ciclohexano / ácido acético glacial (1:1). Adiciona-se em seguida reagente de Wijs (solução de cloreto de iodo, [C]concentração de 0,1 M em ácido acético glacial) em excesso. A adição do reagente de Wijs à ligação dupla presente no biodiesel, ocorre através da seguinte reacção, onde R representa cadeias de hidrocarbonetos:

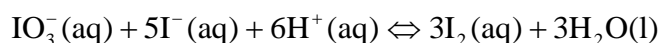


Esquema 2.1

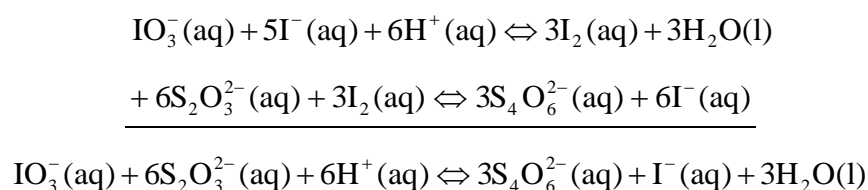
Após a adição do reagente de Wijs a solução é deixada durante 1 hora em ausência de luz. A determinação do índice de iodo é efectuada recorrendo a uma iodometria, um método indirecto de titulação, em que a espécie a ser titulada é o iodo (I₂) através de um titulante composto por um agente redutor, por exemplo, uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador para determinação do ponto final. A solução de tiosulfato de sódio deve ser preparada a partir do sal pentahidratado (Na₂S₂O₃•5H₂O) o qual não é considerado um padrão primário, pois devido à sua natureza higroscópica, apresenta uma incerteza quanto ao seu conteúdo de água.

A aferição da solução de tiosulfato de sódio é efectuada recorrendo a uma iodometria utilizando como padrão primário iodato potássio (KIO₃).

A titulação efectuada é de oxidação-redução e a reacção química que ocorre é:



A estequiometria da reação química do tiosulfato de sódio com o iodato de potássio pode ser obtida através das seguintes reacções:



Os resultados obtidos encontram-se na **Tabela 2.12**.

Tabela 2.12 - Aferição da solução de tiosulfato de sódio é efectuada recorrendo a uma iodometria.

KIO₃ Volume/cm³	Na₂S₂O₃ ~ 0,1M Volume /cm³
25	24.81
25	24.82
25	24.90
Média	24.84
[Na₂S₂O₃] M	0.09601 M

O cálculo do índice de iodo pode ser efectuado recorrendo à seguinte equação:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 12.69}{m}$$

, onde V_b corresponde ao volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação do branco, V_a ao volume de de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação do biodiesel, C é a concentração molar da solução de tiosulfato de sódio, m é a massa da amostra de biodiesel utilizada.

Os resultados obtidos encontram-se na tabela 2.13.

Tabela 2.13 - Determinação do índice de Iodo do biodeisel com cada um dos catalisadores.

Biodiesel (catalisador NaOH massa / g	Na₂S₂O₃ 0.09601M Volume / cm³	Índice de iodo
0.1670	39.30	70.77
0.1327	41.39	69.87
0.1670	40.45	62.38
Média	-	67.67
Biodiesel (catalisador cinza casca arroz) massa / g	Na₂S₂O₃ 0.09601M Volume / cm³	Índice de iodo
0.132	40.90	74.76
0.133	41.99	73.38
0.134	43.69	70.10
Média	-	72.75
Biodiesel (catalisador cinza casca ovo) massa / g	Na₂S₂O₃ 0.09601M Volume / cm³	Índice de iodo
0.1433	39.50	76.67
0.1450	39.39	73.26
0.1318	40.30	78.49
Média	-	76.14
Biodiesel (transesterificação de padrão de ácido oleico) massa / g	Na₂S₂O₃ 0.09601M Volume / cm³	Índice de iodo
0.1525	40.41	68.85
0.1412	40.80	74.82
Média	-	71.0

Da análise dos valores obtidos para o índice de iodo, independentemente do catalisador utilizado, pode concluir-se que todos se encontram substancialmente abaixo do valor máximo estabelecido na norma EN 14111.

2.9 Conclusões e perspectivas futuras

Do trabalho experimental desenvolvido, cujos resultados se apresentam nesta dissertação, podemos concluir que a planta Champalo, que cresce espontaneamente em Timor Leste, é muito promissora como fonte de óleos naturais para potencial aplicação na produção de biodiesel, visto que os resultados das extracções efectuadas revelaram a presença de uma grande percentagem de óleo. Salienta-se ainda o facto de esta planta não interferir com a problemática alimentar associada a muitos outros óleos naturais. Como aspecto negativo, registe-se o facto de o óleo conter um elevado teor de ácidos e que por isso se recomenda uma neutralização prévia antes de se efectuar a transesterificação.

Neste trabalho foram efectuados estudos comparativos entre os catalisadores básicos com aquecimento convencional e com irradiação com microondas e, por questões energéticas, pode claramente concluir-se que os estudos com microondas são muito mais promissores.

Centrando o nosso interesse no desenvolvimento de sistemas ambientalmente sustentáveis, estudou-se também a possibilidade de desenvolver novos catalisadores heterogéneos e resultantes da reutilização de resíduos, nomeadamente, produtos de calcinação de casca do arroz e de casca de ovos. Os estudos revelaram que temperaturas de calcinação superiores a 550°C conduziam a uma inactivação dos catalisadores.

Por fim, pode concluir-se que o melhor resultado foi obtido com o catalisador **F**, resultante da calcinação de cascas de ovos a 550°C e após 30 minutos de irradiação com microondas (100% conversão).

No entanto, se à escala laboratorial parece ter-se encontrado uma solução promissora para promover a preparação de biodiesel a partir de um óleo renovável extraído de uma planta espontânea e com um catalisador resultante de um resíduo urbano, a sua transposição para a escala industrial ainda requer muitos estudos, uma vez que a transposição de escala laboratorial para a preparação de quantidades industriais de biodiesel é um processo mais complicado do que um simples aumento do tempo de reacção e do tamanho do vaso reaccional.

As dificuldades inerentes a esta transposição estão relacionadas essencialmente com a dificuldade de penetração da radiação de microondas no sistema reaccional que é de apenas alguns centímetros. Os primeiros desenvolvimentos para ultrapassar esta dificuldade centram-se na adaptação da tecnologia de fluxo contínuo à tecnologia de

microondas. Encontram-se exemplos na literatura, de síntese assistida por microondas em fluxo contínuo em reacções homogéneas que mostram a capacidade desta nova tecnologia na síntese em grande escala.^{36,37,38} Um bom exemplo deste tipo de equipamentos é o sistema desenvolvido por Leadbetter de produção contínua com irradiação de microondas em que se conseguem produzir 6 litros/minuto com uma conversão de 99% consumindo apenas $\frac{1}{4}$ da energia requerida para realizar a reacção em condições de aquecimento convencional.³⁹ Contudo, deve salientar-se que é ainda um desafio a conjugação destas duas tecnologias em sistemas heterogéneos, especialmente sólido-líquido. Mas, sabendo que a catálise heterogénea é muito mais atractiva para aplicação à escala industrial e que uma das grandes vantagens encontradas na utilização da radiação de microondas é a possibilidade de utilizar reagentes sólidos, consideramos que o futuro desta área passará necessariamente pela junção destas duas tecnologias.

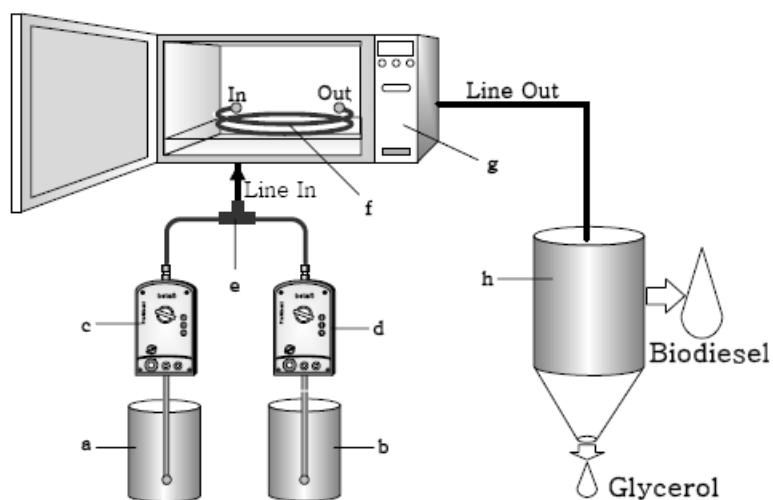


Figura 2.3 - Exemplo de microondas de fluxo contínuo desenvolvido por Lertsathapornsuk

Referências

- [1] Disponível em <http://www.scribd.com/doc/54117358/Calophyllum-kamani>, 12 de Outubro de 2011.
- [2] Disponível em <http://www.cyberlipid.org/extract/extr0010.htm> acesso de 12 de Outubro de 2011.
- [3] M. D. Luque Castro, F. Priego-Capote, *Journal of Chromatography A*, 1217 (2010) 2383–2389.
- [4] M. Viroto, V. Tomao, G. Colnagui, F. Visinoni, F. Chemat, *Journal of Chromatography A*, 1174 (2007) 138–144.
- [5] A. C. Dweck, T. Meadows, *International Journal of Cosmetic Science*, 24 (2002) 1–8.
- [6] B. K. Venkanna, C. V. Reddy., *Bioresour Technol.*, 100 (2009) 5122-5125.
- [7] S. Crane, G. Aurore, H. Joseph, Z. Mouloungui, P. Bourgeois, *Phytochemistry*, 66 (2005) 1825-1831.
- [8] (a) B. R. Moser, *In Vitro Cell. Dev. Biol. – Plant*, 45 (2009) 229-266; (b) F. Ma, M. A. Hanna, *Bioresour. Technol.*, 70 (1999) 1-15.
- [9] H. C. Ong, T. M. I. Mahlia, H. H. Masjuki, R. S. Norhasyima, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15 (2011) 3501-3515.
- [10] A. Banerjee, R. Chakraborty, *Resources, Conservation and Recycling*, 53 (2009) 490–497.
- [11] K. T. Tan, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *The Journal of Supercritical Fluids*, 53 (2010) 88–91.
- [12] S. Jain, M. P. Sharma, *Bioresource Technology*, 101 (2010) 7701-7706.
- [13] P. Nakpong, S. Wootthikanokkhan, *Renewable Energy*, 35 (2010) 1682-1687.
- [14] A. K. Endalew, Y. Kiros, R. Zanzi, *Biomass and Bioenergy*, 35 (2011) 3787-3809.
- [15] A. Murugesan, C. Umarani, T. R. Chinnusamy, M. Krishnan, R. Subramanian, N. Neduzchezhain, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 13 (2009) 825–834.
- [16] S. C. Silva, *Breve Enciclopédia do Biodiesel*, Vida economia Editorial S.A., 2009.
- [17] G. Antolin, F. V. Tinaut, Y. Briceño, V. Castaño, C. Pérez, A. I. Ramirez, *Bioresource Technology*, 83 (2002) 111-114.
- [18] S. H. Khan, B. M. Bhatti, R. Sardar, *Pakistan Vet. J.*, 21 (2001) 194-197.
- [19] E. Akbar, Z. Yaakob, S. K. Kamarudin, M. Ismail, J. Salimon, *European Journal of Scientific Research*, 29 (2009) 396-403.
- [20] G. Prateepchaikul, K. Somnuk, M. Allen, *Fuel Processing Technology*. 90 (2009) 784-789.
- [21] A. Hayyan, M. Z. Alam, M. E. S. Mirghani, N. A. Kabbashi, N. I. N. M. Hakimi, Y. M. Siran, S. Tahiruddin, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 920-924.
- [22] M. A. Khan, S. Yusup, M. M. Ahmad, *Biomass and Bioenergy*. 34 (2010) 1751-1756.

-
- [23] H. A. Farag, A. El-Maghraby, N. A. Taha, *Fuel Processing Technology*, 92 (2011) 507-510.
- [24] S. Liu, T. McDonald, Y. Wang, *Fuel*, 89 (2010) 2735–2740.
- [25] W.-Y. Lou, M.-H. Zong, Z.-Q. Duan, *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8752-8758.
- [26] M. K. Lam, K. T. Lee, A. R. Mohamed, *Biotechnology Advances*, 28 (2010) 500-518.
- [27] M. J. Montefrio, T. Xinwen, J. P. Obbard, *Applied Energy*, 87 (2010) 3155-3161.
- [28] M. Balat, H. Balat. *Applied Energy*. 87 (2010) 1815-1835.
- [29] M. Y. Koh, T. I. M. Ghazi, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 2240-2251.
- [30] D. Kusdiana, S. Saka, *Bioresource Technology*, 91 (2004) 289-295.
- [31] M. Balakrishnan, V. S. Batra, J. S. J. Hargreaves, I. D. Pulford, *Green Chem.*, 13 (2011) 16-24.
- [32] F. Bondioli, F. Andreola, L. Barbieri, T. Manfredini, A. M. Ferrari, *J. Eur. Ceramic Soc.*, 27 (2007) 3483-3488.
- [33] R. Chakraborty, S. Bepari, A. Banerjee, *Chemical Engineering Journal*, 165 (2010) 798-805.
- [34] S. Mahajan, S. K. Konar, D. G. B. Boocock, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 83 (2006) 567-570.
- [35] H. Wang, H. Tang, J. Wilson, S. O. Salley, , K. Y. S Ng, *J. Am. Oil Chem. Soc.*, 85 (2008) 1083-1086.
- [36] N. E. Leadbetter *et al.* , *Energy & Fuels*, 21 (2007) 1777-1781.
- [37] S. Zhang, Y.-G. Zu, Y.-J. Fu, M. Luo, D.-Y. Zhangm T. Efferth, *Bioresource Tech.*, 101 (2010) 931-936.
- [38] M.-C. Hsiao, C.-C. Lin, Y.-H. Chang, *Fuel*, 90 (2011) 1963-1967.
- [39] Y. Asakuma, Y. Ogawa, K. Maeda, K. Fukui, H. Kuramochi, *Biochem. Eng. J.*, 59 (2011) 20-24.

Capítulo 3

EXPERIMENTAL

3. Experimental

Neste capítulo serão descritas as principais metodologias, técnicas experimentais bem como as condições de reacção e respectiva caracterização dos reagentes e produtos utilizados no decorrer da realização do trabalho que conduziu à escrita desta dissertação.

3.1 Procedimentos gerais

O evoluir das reacções foi controlado por cromatografia em camada fina, com placas de TLC (*Merck*), com 0,20 mm de espessura, com indicador de fluorescência UV₂₅₄ e UV₃₆₆.

As análises em cromatografia gasosa foram efectuadas num cromatógrafo *HP – Agilent 6890* do Departamento de Química da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra, equipado com um detector de ionização em chama (FID) e uma coluna HP-5 da *Hewlett Packard* de 30 m de comprimento e 0.32 mm de diâmetro interno, o qual está ligado a um computador e a aquisição e tratamento dos dados foi efectuada através da utilização do programa *Agilent ChemStation e 35900E A/D converter*.

Os espectros de ressonância magnética nuclear (RMN) foram realizados num espectrómetro *BrukerAvance III 400* do Departamento de Química da Universidade de Coimbra. Os desvios químicos δ apresentados são expressos em partes por milhão (ppm) e as constantes de acoplamento (J) em Hertz (Hz). O padrão interno para o RMN ¹H e RMN ¹³C é o tetrametilsilano (TMS). Os dados obtidos encontram-se indicados pela ordem seguinte: Núcleo (aparelho, solvente): desvio δ , ppm ([multiplicidade do sinal (s – singuleto, d – duplete, t – tripleto, q – quarteto, dd – duplo duplete, m – multiplete), constante de acoplamento (J , em Hertz), intensidade relativa (nH, como número de protões), atribuição na estrutura.

3.2 Equipamentos e materiais

No processo de extracção do óleo, utilizou-se a manta de aquecimento, o condensador, o balão, o copo, *pedras-pomes*, *n*-hexano ou o éter de petróleo e o evaporador rotativo.

No processo de secagem do óleo, utilizou-se o copo, o balão, o evaporador rotativo e o sulfato de sódio anidro.

No processo de lavagem do óleo, utilizou-se o funil de separação, a ampola, o copo, a solução saturada de bicarbonato de sódio, o éter petróleo, sulfato de sódio anidro e o evaporador rotativo.

Na secagem do biodiesel, utilizou-se, o sulfato de sódio anidro, o balão, o copo, a espátula e o evaporador rotativo.

Na recuperação do metanol, utilizou-se o copo, o balão, sulfato de sódio anidro, o evaporador rotativo e o GC.

Na purificação da glicerina, utilizou-se o copo, o ácido (HCl, CH₃COOH, etc.), sulfato de sódio anidro, o evaporador e o GC.

No processo de preparação dos catalisadores heterogéneos (cascas de arroz ou as cascas dos ovos) utilizou-se a manta de aquecimento, o forno, a mufla, o balão, o condensador de refluxo, a placa de porcelana e a balança analítica.

3.3 Preparação de catalisadores

Os catalisadores heterogéneos utilizados na reacção de transesterificação foram as cinzas da casca do arroz^{1,2} e as cinzas das cascas do ovo³ e como catalisador homogénio utilizou-se o NaOH⁴ como catalisador básico.

3.3.1 Procedimento geral para preparação de catalisadores heterogéneos

Preparação otimizada do catalisador heterogéneo resultante da casca do arroz

a) Pré-tratamento ácido (A)

As cascas de arroz foram fornecidas por uma empresa portuguesa localizada na Figueira da Foz, distrito de Coimbra, Portugal, as quais foram cuidadosamente lavadas com água e secas, à temperatura de 100°C, durante 12 horas.



Figura 3.1 – Mufla utilizada no processo

Seguidamente, as cascas (40g) foram colocadas em refluxo, na presença de uma solução 3M de HCl durante 6h, sendo posteriormente filtradas e lavadas várias vezes com água destilada até neutralizar o filtrado. O sólido obtido foi de novo seco na estufa, a uma temperatura de 100°C durante 12 horas, sendo de seguida submetido ao processo de calcinação. O sólido obtido foi colocado na mufla (Figura 3.1) a uma temperatura inicial de 300 °C seguindo-se um aumento progressivo da temperatura (100 °C – 1 hora) até atingir os 450 °C, onde se observa a mudança de cor de castanho para preto. A temperatura é depois elevada até aos 550 °C, verificando-se a mudança da cor, preto para branco, mantendo-se o aquecimento durante 6h. Após arrefecimento, a peso constante, obtiveram-se 10,0g com um rendimento 25%. Este procedimento baseou-se no trabalho previamente descrito por *Macedo*⁵ descrito anteriormente.

Nota: Todos os estudos efectuados com diferentes temperaturas encontram-se descritos no capítulo 2.

b) Sem nenhum tratamento (E)

Foi seguido o procedimento descrito na secção anterior mas a casca do arroz não sofreu pré-tratamento. Partiu-se de 40g de casca de arroz e no final obtiveram-se 11,0 g, com um rendimento de 27,5%.

Nota: Todos os estudos efectuados com diferentes temperaturas encontram-se descritos no Capítulo 2.

3.3.2 Preparação do catalisador heterogéneo da casca do ovo (F)

As cascas dos ovos³ foram obtidas na Cantina do Pólo II da FCTUC da Universidade Coimbra. Estas foram submetidas ao processo de calcinação descrito na secção anterior, sem tratamento ácido, e partindo de 55 g obtiveram-se 30 gramas com um rendimento de 54,5%.

3.4 Procedimento geral para extracção do Óleo das Sementes da Planta Champalo (*Calophyllum inophyllum* Linn)

Inicialmente, maceraram-se com o auxílio de um pilão as sementes da planta do Champalo até a obtenção de um farelo. Em seguida colocaram-se 117,1 g do produto obtido no funil de filtro do Soxlet e adicionaram-se 250 mL de hexano ao balão que se ia acoplar ao Soxlet (Figura 3.2). Iniciou-se o processo de extracção a uma temperatura de 55-60°C, durante 6 horas.^{4,6,7,8,9}

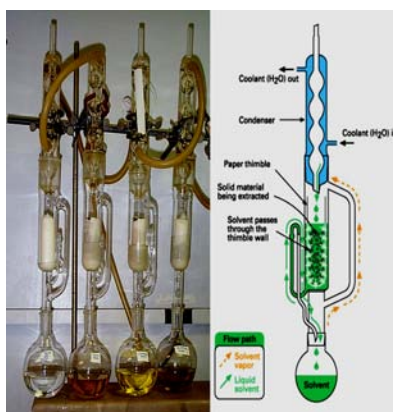


Figura 3.2 - Extracção com Soxlet

Após o termino da extracção, evaporou-se o solvente num evaporador rotativo e adicionou-se sulfato de sódio anidro ao óleo de forma a remover alguns vestígios de água no óleo, que poderiam provocar problemas na transesterificação e obtendo-se 94 g de óleo com um rendimento de 80%. O *n*-hexano recolhido no evaporador rotativo foi sempre reutilizado em processos de extracção subsequentes.

O rendimento em óleo das amostras dos frutos (polpa) nos seus três estádios de amadurecimento foram calculados pela diferença entre a massa inicial e massa final de óleo extraído, expresso em percentagem.

$$\% \text{ Óleo Contido na Amostra Inicial} = \frac{P.1 - P.2}{P.1 - P} \times 100$$

Em que:

P = Peso do cartucho de papel de filtro.

P.1 = Peso do cartucho de papel de filtro + amostra antes da extracção no Soxlet.

P.2 = Peso do cartucho de papel de filtro + amostra após a extracção, após evaporação do excesso de hexano a estufa ventilada por 24 horas a 60°C.¹⁰

3.4.1 Lavagem do Óleo

O óleo obtido da extração com Soxlet foi lavado com base (solução aquosa de Na_2CO_3) e extraído três vezes com éter etílico como solvente orgânico.



Figura 3.3 – Imagens de lavagem e extração

Neste processo partiu-se de 50,3 e após lavagem obtiveram-se 50,1g com um rendimento de 99,6%.

3.4.2 Caracterização e Análise Físico-Química do Óleo de Champalo (*Calophyllum inophyllum*)

a) Índice de Acidez

As determinações dos índices de acidez foram feitas em triplicado seguindo a norma europeia EN 14104.

Material

- 1 – Provetas de 100 cm³
- 1 – Erlenmeyers de 50 cm³
- 1 – Pipeta conta-gotas
- 1 – Bureta
- 1 – Pompete
- 1 – Balança

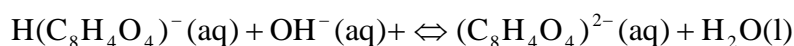
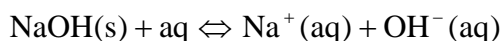
Reagentes

Composto	Fornecedor	Pureza
Hidróxido de sódio	José Manuel Gomes dos Santos	98.7 %
Etanol	Sigma-Aldrich	p.a.
Èter dietílico	BDH	p. a
fenolftaleína	Merck	p. a.

Procedimento experimental

- 1º. Preparação e aferição de uma solução ~0,1 M de NaOH em álcool etílico;
- 2º. Preparar uma solução ~ 15 M de NaOH (solução livre de carbonatos) (50 g NaOH em 50 cm³ de água destilada);
- 3º. Preparar uma solução ~ 0,1M de NaOH em etanol, por diluição da solução ~ 15 M de NaOH. (3,2 cm³ de solução ~ 15 M para um balão de diluição de 500 cm³);
- 4º. Aferição da solução de NaOH ~ 0,1 M com hidrogenoftalato de potássio, KH(C₈H₄O₄), previamente seco a 120 °C. Registrar o volume de solução de NaOH gasto;
- 5º. Fazer um branco.

A titulação efectuada é de ácido base e pode ser representada pelas equações:



Resultados:

Tabela 3.1- Resultados referentes á titulação.

KH(C ₈ H ₄ O ₄) massa / g	NaOH ~ 0,1 M Volume /cm ³	[NaOH] M
0,3023	14,42	0.1027
0,3050	14,50	0.1030
0,3027	14,30	0.1036
Média	-	0.1031
Branco	0	-

b) Determinação do valor ácido do óleo

- 1º. Colocar um erlenmeyer na balança e pesar cerca de 3 g de óleo;
- 2º. Com uma proveta adicionar cerca de 50 cm³ de solução etér dietílico/ etanol (2:1);
- 3º. Adicionar 4-5 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína;
- 4º. Titular com a solução ~0,1 M de NaOH até aparecer a coloração rosa, persistente durante 30 s. Registrar o volume de NaOH gasto na titulação;
- 5º. Repetir até obter três valores concordantes;
- 6º. Efectuar um branco

O cálculo do valor ácido pode ser efectuado usando a seguinte expressão:

$$\text{Valor ácido} = \frac{V \times C \times 5.611}{m}$$

, onde *V* corresponde ao volume de NaOH utilizado, *C* a concentração da solução de NaOH em molaridade e *m* a massa de óleo pesada.

Resultados:

Tabela 3.2- Resultados de determinação do índice de acidez do óleo

Óleo não lavado massa / g	NaOH 0.1031 M Volume /cm ³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
3.0299	16.09	3.072
2.9991	16.70	3.221
3.3730	18.76	3.217
Média	-	3.17
Óleo lavado massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm ³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
3.0100	13.20	2.654
3.0432	13.10	2.490
3.0987	13.39	2.500
Média	-	2.548

c) Ressonância Magnética Nuclear Protónica

¹H RMN (CDCl₃) δ (ppm): 5.32-5.18 (m, 7H H_a + 2H , H_y); 4,25-4.05 (m, 4H, H_x); 2,26-2,22 (m, 6H H_b); 2,00-1,93 (m, 8H, H_c); 1,55-1,53 (m, 6H, H_d); 1,24-1,18 (m, 60H, H-alquílicos);0,82-0,77 (m, 9H, H_j).

3.5 Avaliação dos Catalisadores na Produção de Biodiesel por Transesterificação do Óleo Champalo (*Calophyllum inophyllum*) a nível Laboratorial

3.5.1 Avaliação da reactividade com o catalisador homogéneo básico NaOH

a) Aquecimento Convencional

Num balão colocou-se 20mL de metanol e 5 mL (4,6g) de óleo, previamente lavado com base, e 150 mg de NaOH e manteve-se em refluxo durante 48 horas. Após arrefecimento a solução foi transferida para uma ampola de decantação e foi-lhe adicionado éter de petróleo e água. Foi recolhida a fase orgânica e procedimento repetiu-se 3 vezes. Reuniram-se as fase orgânicas, foi seco com sulfato de sódio anidro e após evaporação do solvente no evaporador rotativo obtiveram-se 3,45 g do éster metílico correspondente com uma conversão em ésteres de 100%.

b) Irradiação com Micro-ondas

Num tubo de micro-ondas colocaram-se 20mL de metanol, 5 mL (4,58g) de óleo e 200 mg de NaOH e manteve-se a uma temperatura constatnte de 80°C durante 5 minutos. Após este tempo, deixou-se arrefecer e procedeu-se a um isolamento igual ao anteriormente descrito. Obtiveram-se 4,53 g do éster metílico correspondente com uma conversão de 100%.

3.5.2 Avaliação da reactividade do catalisador heterogéneo obtido por calcinação da casca do Arroz

a) Aquecimento Convencional com Catalisador E (sem tratamento ácido)

Num balão colocaram-se 20mL de metanol, 5 mL (4,6g) de óleo e 229 mg (5% em ralação ao óleo) de cinzas do catalisador *E*. A mistura manteve-se em refluxo durante 5 dias. Após este período efectuou-se uma lavagem com água/éter de petróleo de acordo com o procedimento anteriormente descrito e o catalisador passa como suspensão para a água. A fase orgânica foi seca com sulfato de sódio anidro e o solvente foi evaporado no evaporador rotativo tendo-se obtido 3,45 g do éster metílico com um rendimento de 76,7%.

b) Aquecimento Convencional com Catalisador A (com tratamento ácido)

Num balão colocou-se 20mL de metanol, 5 mL (4,6g) de óleo e 229 mg (5% em ralação ao óleo) de cinzas de A. A mistura manteve-se em refluxo durante 5 dias. Após este período efectua-se uma lavagem com água/éter de petróleo de acordo com o procedimento anteriormente descrito e o catalisador passa como suspensão para a água. A fase orgânica é seca com sulfato de sódio anidro e o solvente é evaporado no evaporador rotativo tendo-se obtido 3,23 g do éster metílico (Biodiesel) com um rendimento de 76,7%.

c) Irradiação com Micro-ondas com o catalisador E

Num tubo de micro-ondas colocou-se 20mL de metanol, 5 mL (4,58g) de óleo e 229 mg de cinzas da casca do arroz (E) e permaneceu a uma temperatura de 80°C durante 30 minutos. Após este tempo, deixou-se arrefecer e procedeu-se a um isolamento igual ao anteriormente descrito. O produto da reacção foi obtido por evaporação do metanol seguido de extracção com éter de petróleo e água. Seguidamente, adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase com éter de petróleo e evaporou-se, obtendo-se o biodiesel. Obtiveram-se 3,45 g do éster metílico correspondente com um rendimento de 75,2% com conversão completa.

d) Irradiação com Micro-ondas com o catalisador A

Num tubo de micro-ondas colocou-se 20mL de metanol, 5 mL (4,58g) de óleo e 229 mg de cinzas da casca do arroz (A) e permaneceu a uma temperatura de 80°C durante 15 minutos. Após este tempo deixou-se arrefecer e procedeu-se a um isolamento igual ao anteriormente descrito. O produto da reacção foi obtido por evaporação do metanol seguido de extracção com éter de petróleo e água. Seguidamente, adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase com éter de petróleo e evaporou-se, obtendo-se o biodiesel. Obtiveram-se 3,23 g do éster metílico correspondente com um rendimento de 70,5% com conversão alta.

3.5.3 Avaliação da reactividade com o Catalisador Heterogéneo obtido por calcinação de Casca de Ovo (F)

a) Irradiação com Micro-ondas

Num tubo de micro-ondas colocou-se 20mL de metanol, 5 mL (4,58 g) de óleo e 229 mg de cinzas da casca do ovo e permaneceu a uma temperatura de 80°C durante 30 minutos. Após este tempo deixou-se arrefecer e procedeu-se a um isolamento igual ao anteriormente descrito. Obtiveram-se 4,34 g do éster metílico correspondente com um rendimento de 94,8% e conversão completa. O produto da reacção foi obtido por evaporação do metanol seguido de extracção com éter de petróleo e água. Seguidamente, adicionou-se sulfato de sódio anidro à fase com éter de petróleo e evaporou-se, obtendo-se o biodiesel.

3.5.4 Caracterização e Análise Físico-Química do Biodiesel obtido por transesterificação do óleo extraído das sementes da planta Champalo

3.5.4.1 Caracterização estrutural

O biodiesel obtido com cada um dos sistemas catalíticos anteriormente descritos foi caracterizado por GC-MS e ¹H RMN.

- GC-MS do produto de esterificação por aquecimento convencional

Método: temperatura inicial de 70 °C, rampa de 30 °C por minuto até até aos 280°C durante 4 minutos; impacto electrónico, energia de ionização de 70 eV; temperatura do injector: 220 °C, fluxo de hélio na coluna 1 mL/minuto. Aparelho HP7820A/5975 equipado com coluna HP1-MS

t= 10,35 [(m/z); M+H] = 295,1) identificado como C₁₉H₃₅O₂; t= 10,94 [(m/z); M⁺] = 296,3) identificado como C₁₉H₃₆O₂; t= 11,01 [(m/z); M+H⁺] = 325,0) identificado como C₂₁H₄₁O₂.

- RMN ¹H (400 MHz, CDCl₃), δ, ppm: 5.29-5.38 (m, 2H, Ha), 3.66 (s, 3H, OCH₃), 2.30 (t, J = 12Hz, 2H, CH_{2b}), 2.03 (m, 4H, CH_{2c}), 1.62 (m, 2H, CH_{2d}), 1.29 (m, 20 H_y), δ 0.83-0.89 (m, 3H, CH_{3j}).

3.5.4.2 Determinação do índice de acidez do biodiesel com cada um dos catalisadores

O valor ácido é um parâmetro que fornece indicação relativamente à quantidade de ácidos gordos livres e de ácidos provenientes de reações de degradação do biodiesel, por exemplo a hidrólise e a oxidação dos triglicéridos e dos monoésteres formados durante o processo de produção e de armazenamento¹¹. O valor ácido é definido como a quantidade, em miligramas de KOH, necessária para neutralizar um grama de biodiesel. Se o biodiesel apresentar valor ácido elevado pode originar depósitos sólidos em algumas partes do motor, principalmente no injetor de combustível, e também contribuir para a corrosão dos depósitos onde é armazenado.¹²

A norma utilizada para determinar o valor ácido é a EN 14104, sendo o valor máximo admissível 0.5.

O procedimento experimental seguido para a determinação do valor ácido do biodiesel foi idêntico ao atrás descrito para o óleo, substituindo agora o óleo por biodiesel.

Resultados:

Tabela 3.3- Resultados da determinação do índice de acidez do biodiesel

Biodiesel (catalizador NaOH) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.3125	5.25	0.572
5.7920	5.04	0.503
5.3900	5.39	0.578
Média	-	0.551
Biodiesel (catalizador cinza casca arroz) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.0890	6.60	0.750
5.0780	6.75	0.769
5.0208	6.67	0.769
Média	-	0.763
Biodiesel (catalizador cinza casca ovo) massa / g	NaOH 0.1031M Volume /cm³	Índice de acidez mg KOH/g óleo
5.1420	6.54	0.736
5.0870	6.52	0.741
5.1760	6.50	0.726
Média	-	0.734

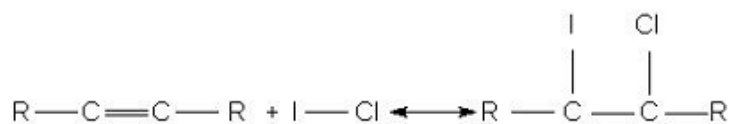
3.5.4.3 Determinação do índice de iodo do biodiesel com cada um dos catalisadores

O índice de iodo, também conhecido como número de iodo é um índice de qualidade relacionado com o grau de insaturação de um óleo ou gordura. A presença de elevadas quantidades de ligações duplas nos ésteres de ácidos insaturados, pode dar origem à formação de depósitos de carbono, o que pode ser observado para valores de índice de iodo superiores a 135 (g I₂/100 g), levando à produção de um biodiesel considerado inaceitável para fins carburantes.

Segundo a legislação Europeia, estabelecida pela norma EN 14111, o limite máximo admissível corresponde a 120 g iodo / 100 g amostra.

O biodiesel a ser analisado é solubilizado num solvente apropriado, como tetracloreto de carbono, ciclo-hexano, ou uma mistura de ciclo-hexano / ácido acético glacial (1:1).

Adiciona-se em seguida reagente de Wijs (solução de cloreto de iodo, ICl , concentração de 0,1 M em ácido acético glacial) em excesso. A adição do reagente de Wijs à ligação dupla presente no biodiesel, ocorre através da seguinte reação, onde R representa cadeias de hidrocarbonetos:



Esquema 3.1

Após a adição do reagente de Wijs a solução é deixada durante 1 hora em ausência de luz.

A determinação do índice de iodo é efectuada recorrendo a uma iodometria, um método indirecto de titulação, em que a espécie a ser titulada é o iodo (I_2) através de um titulante composto por um agente redutor, por exemplo, uma solução padronizada de tiosulfato de sódio, utilizando solução de amido como indicador para determinação do ponto final.

A solução de tiosulfato de sódio deve ser preparada a partir do sal penta-hidratado ($Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$) o qual não é considerado um padrão primário, pois devido à sua natureza higroscópica, apresenta uma incerteza quanto ao seu conteúdo de água.

A aferição da solução de tiosulfato de sódio é efectuada recorrendo a uma iodometria utilizando como padrão primário iodato potássio (KIO_3).

Material

- 1 – Provetas de 20 cm^3
- 1 – Erlenmeyer de 200 cm^3
- 1 – Pipeta conta-gotas
- 1 – Bureta
- 1 – Pompete
- 1 – Balança

Reagentes

Composto	Fornecedor	Pureza
Tiosulfato de sódio	Riedel –de Haen	99.5%
Iodato de potássio	Panreac	99.95 %
Iodeto de potássio	Panreac	99.95 %
Amido	BDH	p. a.
Ciclo-hexano	Laboratory reagent	p. a.
Ácido acético glacial	Merck	p. a.
Reagente de wijs	Aldrich	0.1 M

Procedimento experimental

a) Padronização do tiosulfato de sódio, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$

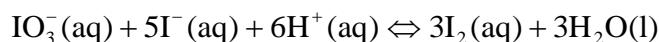
1°. Pesar 1.7027 g de iodato de potássio seco dissolver em água e transferir para um balão volumétrico de 500 cm³. A concentração de iodato de potássio é 7.956×10^{-3} M;

2°. Pesar 24.9796 g de tiosulfato de sódio, dissolver em água destilada e transferir para um balão volumétrico de 1 dm³;

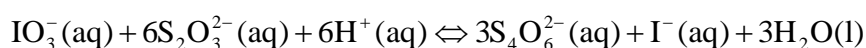
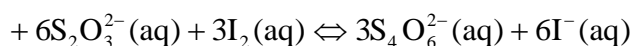
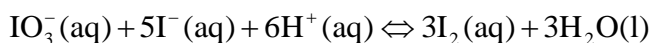
3°. Transferir com uma pipeta volumétrica 25 cm³ da solução de KIO₃ para um balão de erlenmeyer, adicionar 1 g de KI, 3 cm³ de ácido sulfúrico 1 M e titular com a solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ até obtenção da cor amarelo pálido. Adicionar 2 cm³ da solução de cozimento de amido e continuar a titular até que a cor mude do azul para incolor. Registrar o volume de solução de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ gasto;

4°. Repetir a titulação até obter três valores concordantes.

A titulação efectuada é de oxidação-redução e as reacções químicas que ocorrem são:



A estequiometria da reacção química do tiosulfato de sódio com o iodato de potássio pode ser obtida através das seguintes reacções:



Resultados:

Tabela 3.4- Resultados referentes á titulação

KIO₃ Volume/cm³	Na₂S₂O₃ ~ 0,1M Volume /cm³
25	24.81
25	24.82
25	24.90
Média	24.84
[Na ₂ S ₂ O ₃] M	0.09601 M

b) Determinação do índice de iodo

- 1º. Pesar cerca de 0.15 g de biodiesel para um balão de erlenmeyer;
- 2º. Adicionar 20 cm³ de solvente (ciclo-hexano / ácido acético glacial 1:1);
- 3º Adicionar 25 cm³ de reagente de wijs;
- 4º. Tapar o erlenmeyer e guardar durante 1 h em local escuro;
- 5º. Adicionar 20 cm³ de iodeto de potássio 100 g/L;
- 6º. Adicionar 50 cm³ de água destilada;
- 7º. Titular com tiosulfato de sódio ~0.1 M até a solução ficar amarelo claro;
- 8º. Adicionar algumas gotas de solução de cozimento de amido até a solução ficar com cor azul-acizentado;

9°. Continuar a titular com a solução de tiosulfato de sódio até a solução ficar incolor;

10°. Repetir este procedimento até obter três volumes de tiosulfato de sódio concordantes para cada amostra de biodiesel;

11°. Fazer três brancos.

O cálculo do índice de iodo pode ser efetuado recorrendo à seguinte equação:

$$\text{Índice de iodo} = \frac{(V_b - V_a) \times C \times 12.69}{m}$$

, onde V_b corresponde ao volume de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação do branco, V_a ao volume de de solução de tiosulfato de sódio utilizado na titulação do biodiesel, C é a concentração molar da solução de tiosulfato de sódio, m é a massa da amostra de biodiesel utilizada.

Resultados:

Tabela 3.5- Resultados referentes ao índice de iodo do biodiesel

Biodiesel (catalizador NaOH massa / g	Na ₂ S ₂ O ₃ 0.09601M Volume / cm ³	Índice de iodo
0.1670	39.30	70.77
0.1327	41.39	69.87
0.1670	40.45	62.38
Média	-	67.67
Biodiesel (catalizador cinza casca arroz) massa / g	Na ₂ S ₂ O ₃ 0.09601M Volume / cm ³	Índice de iodo
0.132	40.90	74.76
0.133	41.99	73.38
0.134	43.69	70.10
Média	-	72.75
Biodiesel (catalizador cinza casca ovo) massa / g	Na ₂ S ₂ O ₃ 0.09601M Volume / cm ³	Índice de iodo
0.1433	39.50	76.67
0.1450	39.39	73.26
0.1318	40.30	78.49
Média	-	76.14
Biodiesel (transesterificação de padrão de ácido oleico) massa / g	Na ₂ S ₂ O ₃ 0.09601M Volume / cm ³	Índice de iodo
0.1525	40.41	68.85
0.1412	40.80	74.82
Média	-	71.0

Referências

- [1] F. Bondioli, F. Andreola, L. Barbieri, T. Manfredini, M. Ferrari, *J. Eur. Cer. Soc.*, (2007) 3483–3488.
- [2] S. Artkala, *Catalyst supported on MCM-41 Synthesized from rice husak silica:titanium oxide for photodegradation of organic pollutns and potassium oxide for transesterification of plam olein oil* - Suranaree University of Technology Academic. (2008).
- [3] R. Chakraborty, S. Bepari, A. Banerjee, *Cat. Chem. Eng. J.*, (2010) 798–805.
- [4] F. Saloua, C. Saber, Z. Hedi, *Bioresource Technology*, (2010) 3091-3096.
- [5] J. L.Macedo, *Preparação e caracterização de materiais com base zeolítica para aplicação em catálise* – UnB -Universidade de Brasil. Instituto de Química-Laboratório de catálise, (2007).
- [6] A. L.Drummond, *Compósitos poliméricos obtidos a partir do óleo de baru-síntese e caracterização* - Universidade de Brasil-UnB. Instituto de química. Laboratório de pesquisa em polímeros, (2008).
- [7] B. A. Nebel, M. Mittelblach, *Eu.J.Lipid Sci.Technol.*, (2006) 398-403.
- [8] U. Rashid, F. Anwar, G. Knothe, *Energy and Fuels*, (2009) 1157-1163.
- [9] F. Anwar, U. Rashid, M. Asraf, M. Nadeen, *Applied energy*, (2010) 779-785
- [10] S.Corgo e Silva, *Breve Enciclopedia do Biodiesel*, Ed. Vida Economia, (2009).
- [11] S.Mahajan, S. K. Konar, D. G. B. Boocock, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 83 (2006) 567.
- [12] H.Wang, H. Tang, J. Wilson, S. O. Salley, K. Y. S. Ng, *J. Am. Oil Chem. Soc.* 85 (2008) 1083.

ANEXO

Ministério da Economia e da Inovação
Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março

A promoção da produção e da utilização de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis no espaço comunitário é uma importante medida para, no âmbito do desenvolvimento sustentável da Comunidade Europeia, reduzir a dependência das importações de energia e influenciar o mercado dos combustíveis no sector dos transportes e, deste modo, a segurança do abastecimento energético a médio e longo prazos. Neste sentido, a [Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio](#), relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes, destina-se a dar cumprimento ao compromisso assumido pela União Europeia de, até 2020, proceder à substituição de 20% dos combustíveis convencionais, em particular dos derivados do petróleo, usados no sector dos transportes rodoviários, por combustíveis alternativos.

Este compromisso consubstancia um dos objectivos fixados no Livro Verde da Comissão para uma Estratégia Europeia de Segurança do Aproveitamento Energético, tendo em vista a melhoria da segurança do aprovisionamento e a redução das emissões dos gases de combustão de combustíveis fósseis.

Com efeito, em Portugal, a promoção da utilização de biocombustíveis nos transportes rodoviários insere-se no âmbito da estratégia da União Europeia de redução da emissão de gases com efeito estufa decorrente dos compromissos assumidos no Protocolo de Quioto, em especial para cumprimento do disposto no Programa Nacional para as Alterações Climáticas, aprovado na [Resolução do Conselho de Ministros n.º 119/2004, de 31 de Julho](#).

A promoção de culturas energéticas no respeito de práticas agrícolas e florestais sustentáveis está prevista na regulamentação que rege a política agrícola comum e pode criar novas oportunidades, tanto para o desenvolvimento rural sustentável como para a abertura de um novo mercado para produtos agrícolas inovadores nos actuais e nos futuros Estados membros.

O presente decreto-lei transpõe para a ordem jurídica nacional a [Directiva n.º 2003/30/CE](#) e cria mecanismos para promover a colocação no mercado de quotas mínimas de biocombustíveis, em substituição dos combustíveis fósseis, com o objectivo de contribuir para a segurança do abastecimento e para o cumprimento dos compromissos nacionais em matéria de alterações climáticas.

A directiva aponta como meta para colocação de biocombustíveis no mercado de cada Estado membro, calculada com base no teor energético, o valor de referência de 2% de toda a gasolina e de todo o gasóleo utilizados para efeitos de transporte, colocados no mercado até 31 de Dezembro de 2005, e o valor de referência de 5,75%, até 31 de Dezembro de 2010.

Este decreto-lei vem dar expressão a uma das medidas contempladas na Resolução do Conselho de Ministros n.º 169/2005, de 24 de Outubro, que aprova a Estratégia Nacional para a Energia, no que respeita à linha de orientação política sobre reforço das energias renováveis que visa a introdução de biocarburantes no nosso país, em particular no sector dos transportes.

A criação deste novo mercado para combustíveis produzidos a partir de culturas agrícolas com finalidade energética e de materiais orgânicos representa uma nova oportunidade, podendo resultar na criação de novos postos de trabalho e, consequentemente, na fixação de populações e na criação de riqueza em meios rurais.

Este mercado permite, ainda, perspetivar a criação de postos de trabalho na indústria transformadora, produtora de biocombustíveis.

No que diz respeito aos benefícios ambientais para a sociedade em geral, a utilização de biocombustíveis conduz a significativas reduções das emissões globais de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, que contribuem para o aumento antropogénico do efeito estufa.

Efectivamente, na sua combustão apenas são repostas na atmosfera as quantidades que foram recentemente fixadas por via fotossintética a partir da própria atmosfera.

Acresce que a utilização de óleos alimentares usados e gorduras animais para a produção de biocombustíveis apresenta-se como sendo uma alternativa ecológica à sua eliminação, alternativa que é relevante para os pequenos produtores dedicados, que utilizam resíduos biológicos como matéria-prima para a produção de biocombustíveis.

A aplicação do presente decreto-lei não prejudica a execução do disposto no [Decreto-Lei n.º 239/97, de 9 de Setembro](#), que, atendendo à protecção da saúde humana e do ambiente, define o regime da gestão de resíduos, nomeadamente a recolha, transporte, armazenagem, tratamento, valorização e eliminação.

A eficaz introdução dos biocombustíveis no mercado só é possível caso estes tenham uma disponibilidade generalizada e sejam competitivos, pelo que poderá ser acompanhada de medidas de promoção, incluindo isenções fiscais, ajuda financeira à indústria transformadora ou imposição de percentagens mínimas obrigatórias de incorporação.

Foram ouvidos os órgãos de governo próprio das Regiões Autónomas.

Assim:

Nos termos da alínea a) do n.º 1 do artigo 198.º da Constituição, o Governo decreta o seguinte:

Artigo 1.º
Objecto

1 - O presente decreto-lei visa a colocação no mercado de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis, em substituição dos combustíveis fósseis.

2 - O presente decreto-lei transpõe para a ordem jurídica nacional a [Directiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio](#), relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes.

Artigo 2.º
Âmbito de aplicação

O presente decreto-lei é aplicável aos produtores de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis, às entidades responsáveis pela sua introdução no consumo, aos retalhistas de combustíveis, bem como às entidades abrangidas pelos acordos contemplados no artigo 8.º

Artigo 3.º
Formas de disponibilização dos biocombustíveis

Para efeitos do presente decreto-lei, os biocombustíveis podem ser disponibilizados nas seguintes formas:

- Biocombustíveis puros ou em concentração elevada em derivados do petróleo, em conformidade com normas específicas de qualidade para os transportes;
- Biocombustíveis misturados com derivados do petróleo, em conformidade com as normas comunitárias EN 228 e EN 590 que estabelecem as especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis para transportes;
- Líquidos derivados de biocombustíveis, como o bio-ETBE especificado na alínea f) do n.º 2 do artigo 4.º

Artigo 4.º
Definições

1 - Para efeitos do presente decreto-lei, entende-se por:

- «Biocombustível» o combustível líquido ou gasoso para transportes, produzido a partir de biomassa;
- «Biomassa» a fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais), da silvicultura e das indústrias conexas, bem como a fracção biodegradável dos biocombustíveis no mercado só é possível caso estes tenham uma disponibilidade generalizada e sejam competitivos, pelo que poderá ser acompanhada de medidas de promoção, incluindo isenções fiscais, ajuda financeira à indústria transformadora ou imposição de percentagens mínimas obrigatórias de incorporação.
- «Outros combustíveis renováveis» os combustíveis renováveis que não sejam biocombustíveis, obtidos a partir de fontes de energia renováveis, tal como se encontram definidas na [Directiva n.º 2001/77/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 27 de Setembro](#), utilizados para efeitos de transporte;
- «Teor energético» o poder calorífico inferior de um combustível.

2 - São considerados biocombustíveis, nomeadamente, os produtos a seguir indicados:

- «Bioetanol», etanol produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;
- «Biodiesel», éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores diesel, para utilização como biocombustível;
- «Biogás», gás combustível produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos, que pode ser purificado até à qualidade do gás natural, para utilização como biocombustível, ou gás de madeira;
- «Biometano», metanol produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;
- «Bioéter dimetílico», éter dimetílico produzido a partir de biomassa para utilização como biocombustível;
- «Bio-ETBE (bioéter etil-ter-butílico)», ETBE produzido a partir do bioetanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-ETBE considerada como biocombustível de 47%;
- «Bio-MTBE (bioéter metil-ter-butílico)», combustível produzido com base no bioetanol, sendo a percentagem volumétrica de bio-MTBE considerada como biocombustível de 36%;
- «Biocombustíveis sintéticos», hidrocarbonetos sintéticos ou misturas de hidrocarbonetos sintéticos produzidos a partir de biomassa;
- «Bióhidrogénio», hidrogénio produzido a partir de biomassa e ou da fracção biodegradável de resíduos para utilização como biocombustível;
- «Óleo vegetal puro produzido a partir de plantas oleaginosas», óleo produzido por pressão, extração ou métodos comparáveis, a partir de plantas oleaginosas, em bruto ou refinado, mas quimicamente inalterado, quando a sua utilização for compatível com o tipo de motores e os respectivos requisitos relativos a emissões.

Artigo 5.º
Metas de introdução no consumo de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis

1 - As metas nacionais para a colocação de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis no mercado são definidas por despacho conjunto dos ministros responsáveis pelas áreas das finanças, do ambiente, da economia, da agricultura e dos transportes.

2 - Caso o controlo previsto no n.º 1 do artigo 12.º mostre que o ritmo de introdução de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis é incompatível com as metas nacionais referidas no número anterior, podem ser impostas quotas mínimas de incorporação obrigatória destes combustíveis nos carburantes de origem fóssil, a serem aprovadas por despacho conjunto dos ministros responsáveis pelas áreas das finanças, do ambiente, da economia, da agricultura e dos transportes.

3 - As metas fixadas nos termos do disposto no n.º 1 do presente artigo devem ser comunicadas à Comissão Europeia nos relatórios previstos na alínea c) do n.º 1 do artigo 12.º

Artigo 6.º
Introdução no consumo e controlo da origem dos biocombustíveis

1 - Os produtores e os importadores de biocombustíveis destinados a serem incorporados em produtos petrolíferos ficam obrigados a entregar todos os biocombustíveis, exclusivamente, a titulares de entrepostos fiscais de produtos petrolíferos ou energéticos, que procedem à introdução no mercado do produto obtido.

2 - A introdução no consumo de biocombustíveis no estado puro fica dispensada do disposto no número anterior.

3 - Os produtores e os importadores de biocombustíveis devem obter e manter em arquivo comprovativos da origem biológica e das características do seu produto emitidos por laboratórios nacionais acreditados ou por outras entidades reconhecidas pelo Sistema Português da Qualidade.

4 - Os comprovativos referidos no número anterior devem ser exibidos pelos produtores e importadores de biocombustíveis no acto de entrega do produto aos titulares de entrepostos fiscais referidos no n.º 1, bem como aos serviços identificados no artigo 11.º, sempre que lhes seja solicitado.

5 - Podem ser celebrados acordos bilaterais, entre Portugal e outros Estados, para o reconhecimento mútuo de comprovativos de origem, para os biocombustíveis no estado puro, emitidos por laboratórios acreditados nos respectivos Estados.

Artigo 7.º
Pequenos produtores dedicados

1 - Entende-se por pequeno produtor dedicado a empresa que, cumulativamente:

- Tenha uma produção máxima anual de 3000 t de biocombustível ou de outros combustíveis renováveis;
- Tenha a sua produção com origem no aproveitamento de matérias residuais ou com recurso a projectos de desenvolvimento tecnológico de produtos menos poluentes, utilizando processos inovadores, ou em fase de demonstração;
- Coloque toda a sua produção em frotas e consumidores cativos, identificados contratualmente.

2 - Os pequenos produtores dedicados encontram-se dispensados do cumprimento do disposto no n.º 1 do artigo anterior.

3 - Os pequenos produtores dedicados devem comunicar à Direcção-Geral de Geologia e Energia (DGGE) e à Direcção-Geral das Alfândegas e dos Impostos Especiais sobre o Consumo (DGAIEC), até ao final dos meses de Janeiro, Abril, Julho e Outubro, as quantidades de biocombustíveis e de outros combustíveis renováveis por si produzidas no trimestre anterior, bem como a identificação dos consumidores e das respectivas quantidades que lhes tenham sido entregues.

4 - O reconhecimento como pequeno produtor dedicado está sujeito a despacho conjunto do director-geral de Geologia e Energia e do director-geral das Alfândegas e dos Impostos Especiais sobre o Consumo.

Artigo 8.º
Acordos para utilização de biodiesel em frotas de transportes públicos

- 1 - Podem ser celebrados acordos para utilização de biodiesel em frotas de transportes públicos de passageiros e de mercadorias nos quais o Estado é representado pelo director-geral de Geologia e Energia, pelo director-geral das Alfândegas e dos Impostos Especiais sobre o Consumo, pelo director-geral dos Transportes Terrestres e Fluviais e pelo director-geral de Viação.
- 2 - Os acordos referidos no número anterior devem contemplar uma percentagem de incorporação de biodiesel nos carburantes fósseis superior a 10%.
- 3 - Os acordos podem ser celebrados por empresas de transportes ou agrupamentos de empresas de transportes, por associações ou por cooperativas nas quais as empresas participem, podendo contemplar a dispensa do cumprimento do disposto no n.º 1 do artigo 6.º

Artigo 9.º
Obrigações dos retalhistas de combustíveis

- 1 - Sempre que as percentagens de biocombustíveis, em mistura com derivados de petróleo, excedam o valor de 5% de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME), ou 5% de bioetanol, é obrigatória a respectiva inscrição nos equipamentos de abastecimento dos postos de venda de combustíveis.
- 2 - O modelo da inscrição referido no número anterior é definido por despacho do director-geral de Geologia e Energia.

Artigo 10.º
Utilização de carburantes com teor de biocombustível superior a 5%

- 1 - É da competência dos membros do Governo responsáveis pelas áreas do ambiente, da energia e dos transportes a definição dos mecanismos para o seguimento dos efeitos da utilização de biocombustíveis misturados com gasóleo em percentagens superiores a 5% em veículos não adaptados e, se necessário, a definição de medidas para garantir o cumprimento da legislação comunitária pertinente em matérias de normas de emissão.
- 2 - A definição das medidas previstas no número anterior deve ter em conta o balanço climático e ambiental global dos diversos tipos de biocombustíveis, de modo a favorecer os combustíveis globalmente mais favoráveis.
- 3 - Os mecanismos referidos no número anterior são estabelecidos por portaria conjunta.

Artigo 11.º
Obrigações dos distribuidores de combustíveis

As entidades que introduzam gasolina e gasóleo no consumo devem comunicar à DGGE e à DGAIEC, até ao final dos meses de Janeiro, Abril, Julho e Outubro, as quantidades de biocombustíveis incorporados nos carburantes por si comercializados no trimestre anterior.

Artigo 12.º
Competências das entidades de controlo e fiscalização

- 1 - O controlo da aplicação do presente decreto-lei compete à DGGE, cabendo-lhe, nomeadamente, o seguinte:
 - a) Recolher informação sobre o cumprimento do presente decreto-lei e relativa à evolução da utilização de biocombustíveis;
 - b) Elaborar relatórios anuais referentes à evolução da utilização de biocombustíveis;
 - c) Enviar à Comissão Europeia, até 30 de Junho de cada ano, os relatórios mencionados na alínea anterior;
 - d) Efectuar o tratamento dos dados recolhidos e publicá-los.
- 2 - Compete ainda à DGGE em função das conclusões do relatório previsto na alínea b) do número anterior propor os despachos previstos no artigo 5.º com vista à definição de metas e quotas mínimas de introdução no consumo.
- 3 - Sem prejuízo das competências próprias de outras entidades, a fiscalização do cumprimento do presente decreto-lei é da competência da Autoridade de Segurança Alimentar e Económica.

Artigo 13.º
Promoção da utilização dos biocombustíveis

A definição de incentivos para a promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis é objecto de legislação específica.

Artigo 14.º
Contra-ordenações

- 1 - Constitui contra-ordenação punível com coima de (euro) 500 a (euro) 3740, no caso de pessoas singulares, e de (euro) 2500 a (euro) 44891, no caso de pessoas colectivas:

- a) A violação das quotas mínimas previstas no n.º 2 do artigo 5.º;
- b) A violação do disposto nos n.os 1, 3 e 4 do artigo 6.º;
- c) A violação do disposto no n.º 4 do artigo 7.º e no artigo 11.º;
- d) A violação do disposto no n.º 1 do artigo 9.º;
- e) A violação do disposto no n.º 1 do artigo 10.º

2 - A negligência e a tentativa são puníveis.

3 - Em função da gravidade da infracção e da culpa do infractor, podem ser aplicadas as sanções acessórias previstas no n.º 1 do artigo 21.º do Decreto-Lei n.º 433/82, de 27 de Outubro, com a redacção que lhe foi dada pelos [Decretos-Leis n.os 244/95, de 14 de Setembro](#), e 109/2001, de 24 de Setembro.

Artigo 15.º
Instrução do processo e aplicação das coimas e das sanções acessórias

A instrução dos processos de contra-ordenação, instaurados no âmbito do presente decreto-lei, compete à Autoridade de Segurança Alimentar e Económica e a aplicação das correspondentes coimas e sanções acessórias compete à Comissão de Aplicação de Coimas em Matéria Económica e Publicidade, sem prejuízo das competências próprias de outras entidades.

Artigo 16.º
Produto das coimas

O montante das importâncias cobradas em resultado da aplicação das coimas previstas no artigo 14.º é afectado da seguinte forma

- a) 50% para o Estado;
- b) 30% para a entidade instrutora;
- c) 10% para a entidade que aplica a coima;
- d) 10% para a DGGE.

Artigo 17.º
Aplicação às Regiões Autónomas

- 1 - Sem prejuízo das especificidades decorrentes da estrutura própria da administração regional autónoma, o presente decreto-lei é aplicável às Regiões Autónomas.
- 2 - A execução do presente decreto-lei nas Regiões Autónomas pode ser objecto de disposições específicas que devem ser comunicadas à Comissão Europeia por via da DGGE.
- 3 - As importâncias cobradas pelas Regiões Autónomas em resultado da aplicação das coimas constituem receita própria.
- 4 - Os serviços e organismos das respectivas administrações regionais devem remeter à DGGE, sempre que esta o solicite, os elementos necessários ao cumprimento das obrigações de informação determinadas no âmbito da União Europeia.
- 5 - As funções de fiscalização previstas no presente decreto-lei são exercidas pelos órgãos próprios da administração pública regional

Artigo 18.º
Norma transitória

Sem prejuízo do disposto no n.º 2 do artigo 12.º do presente decreto-lei, a proposta de despacho prevista no n.º 1 do artigo 5.º deve ser apresentada pela DGGE no prazo de 30 dias a contar da data de entrada em vigor do presente decreto-lei.

Visto e aprovado em Conselho de Ministros de 19 de Janeiro de 2006. - José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa - António Luís Santos Costa - Diogo Pinto de Freitas do Amaral - Fernando Teixeira dos Santos - Alberto Bernardes Costa - Francisco Carlos da Graça Nunes Correia - Manuel António Gomes de Almeida de Pinho - Jaime de Jesus Lopes Silva - Mário Lino Soares Correia. Promulgado em 1 de Março de 2006. Publique-se. O Presidente da República, JORGE SAMPAIO. Referendado em 2 de Março de 2006. O Primeiro-Ministro, José Sócrates Carvalho Pinto de Sousa.