

# **Produção de Biodiesel a partir de diversas matérias-primas: um estudo comparativo**

Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em  
Processos Químicos e Biológicos

**Autor**

**Nuno Miguel Roque de Freitas**

**Orientadores**

**Doutora Maria da Nazaré Coelho Marques Pinheiro**

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra

**Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro**

Instituto Superior de Engenharia de Coimbra



## **Agradecimentos**

Queria desta forma meramente simbólica agradecer aos meus orientadores, Doutora Maria da Nazaré Coelho Marques Pinheiro e Doutor Luís Miguel Moura Neves de Castro, quer pelo apoio e orientação como pela paciência, compreensão e vontade genuína de ajudar para que tenha sido possível concluir esta etapa da minha formação.

Aproveito para agradecer aos amigos que quando foi preciso estiveram dispostos a ajudar-me assim como a alguns familiares que quando mais necessitei estiveram sempre presentes, todos eles, servindo de suporte nesta longa etapa.

A todos um muito obrigado!



## Resumo

O biodiesel, definido como um conjunto de ésteres monoalquílicos provenientes de gorduras vegetais ou animais, é um substituto do diesel mineral, ambientalmente mais desejável e sustentável. Surge na temática dos biocombustíveis como um dos mais representativos e sendo o mercado europeu um grande consumidor de diesel mineral, assume na Europa um papel de grande interesse.

Produzido pela reação de transesterificação com um álcool monohídrico, geralmente o metanol, o biodiesel apresenta várias vantagens em relação ao diesel mineral, de entre elas, maior lubrificidade, baixa toxicidade, ponto de inflamação mais elevado, reduzido teor de enxofre, reduzidas emissões atmosféricas e, ainda, biodegradável e renovável.

A par destas vantagens apresenta algumas desvantagens, como o facto de se oxidar e degradar, se mal armazenado ou armazenado por longos períodos, de apresentar custos de produção mais elevados e um poder energético por unidade de volume mais reduzido, de originar emissões de  $\text{NO}_x$  mais significativas e, ainda, do facto da sua utilização a baixas temperaturas estar bastante limitada.

As propriedades finais do biodiesel dependem do tipo de matéria-prima utilizada na sua produção, e dentro destas assumem especial importância no que toca à sua utilização, a viscosidade e os pontos de névoa e entupimento, pois serão estas propriedades que condicionam a gama de temperaturas de utilização deste combustível alternativo.

As propriedades referidas estão associadas ao grau de saturação das moléculas dos ácidos gordos que irão dar origem aos ésteres.

Na atividade experimental desenvolvida no âmbito deste trabalho, foram produzidas amostras de biodiesel a partir de óleo vegetal usado (OVU), óleos de girassol, soja e milho e, ainda, de gordura de porco. As amostras foram produzidas por transesterificação alcalina com metanol, utilizando hidróxido de sódio como catalisador. Foram medidas as viscosidades das amostras puras e diluídas com diesel mineral em várias concentrações e numa gama de temperaturas em que podem ocorrer limitações de operação.

Foram, ainda, determinados os pontos de névoa e de entupimento de todas as amostras supracitadas.

O biodiesel produzido a partir de óleo de girassol apresenta a menor viscosidade em toda a gama de temperaturas em estudo, dos  $0^\circ\text{C}$  aos  $25^\circ\text{C}$ , e mais baixos pontos de névoa e de entupimento. De entre as matérias-primas de origem vegetal o milho tem as piores propriedades a frio e mais elevada viscosidade. O biodiesel de soja apresenta propriedades intermédias, entre o biodiesel de milho e o de girassol. De entre todas as matérias-primas estudadas, a gordura animal apresenta as piores propriedades a frio e a maior viscosidade, estando por isso limitada a condições de operação com temperaturas elevadas.

Palavras-chave: Biodiesel, ponto de entupimento, ponto de névoa, viscosidade.

## **Abstract**

Biodiesel, defined as the mono-alkyl esters of vegetable oils or animal fats, is an environmentally attractive alternative to conventional petroleum diesel fuel (petrodiesel). Produced by transesterification with a monohydric alcohol, usually methanol, biodiesel has many important technical advantages over petrodiesel, such as inherent lubricity, low toxicity, derivation from a renewable feedstock, superior flash point and biodegradability, negligible sulphur content, and lower exhaust emissions. Important disadvantages of biodiesel include high feedstock cost, inferior storage and oxidative stability, lower volumetric energy content, inferior low-temperature operability and, in some cases, higher NO<sub>x</sub> exhaust emissions. The cold-flow properties of biodiesel samples are dictated by the type of used raw material and its degree of unsaturation.

The aim of this work was the study of the influence of raw materials on biodiesel physical properties. Samples of biodiesel were produced with waste cooking oil, soybean oil, sunflower oil, corn oil and animal fat (pig fat). The samples were obtained by transesterification reaction with methanol using sodium hydroxide as catalyst and standard reaction conditions.

The viscosity as function of temperature, the pour and cloud points, were determined for each one of the samples either in pure state or in dilutions with petrodiesel, in a range of temperatures that might limit the use in cold weather. Biodiesel produced from sunflower oil has a lower viscosity throughout the studied temperature range and the worst cold flow properties. Among the raw materials of vegetable origin, corn has the worst cold properties and higher viscosity. Soybean biodiesel has intermediate properties between the biodiesel corn and sunflower. Of all the raw materials, animal fat has the worst cold flow properties and increased viscosity and is, therefore, limited to operating conditions at warm climates.

**Keywords: Biodiesel, Pour point, Cloud point, Viscosity.**

# Índice

1. INTRODUÇÃO .....	1
1.1. Biodiesel .....	1
1.2. Transesterificação .....	4
1.3. Vantagens <i>versus</i> desvantagens da utilização do biodiesel .....	6
1.3.1. Principais vantagens associadas à utilização do biodiesel .....	8
1.3.2. Propriedades/estudos sobre biodiesel. ....	9
1.4. Situação global do mercado de óleos.....	10
1.5. Tipos de óleos e sua composição .....	11
1.6. Parâmetros físico-químicos reguladores da qualidade do biodiesel .....	13
2. OBJECTIVOS.....	15
3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	17
3.1. Produção das amostras de biodiesel.....	17
3.2. Determinação do ponto de névoa.....	18
3.3. Determinação do ponto de entupimento .....	18
3.4. Medições das viscosidades. ....	19
4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS .....	21
4.1. Viscosidade cinemática.....	22
4.2. Correlação entre a viscosidade cinemática e a temperatura.....	29
5. CONCLUSÃO .....	35
6. BIBLIOGRAFIA.....	37
7. ANEXOS.....	40
7.1. Tempos de escoamento das diferentes amostras.....	40
7.2. Ajustes à equação 1 para as diferentes amostras em toda a gama de temperaturas em estudo.....	43

## Índice de Figuras

Figura 1.1 – Formação dos triglicerídeos a partir da reação entre ácidos gordos e glicerol.....	5
Figura 1.2 - Reação de transesterificação. ....	5
Figura 4.1 - Viscosidade cinemática de amostras de biodiesel produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura.....	24
Figura 4.2 - Viscosidade de amostras de B10 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura.....	26
Figura 4.3 - Viscosidade de amostras de B20 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura.....	27
Figura 4.4 - Viscosidade de amostras de B50 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura. ....	28
Figura 4.5 - Viscosidade de amostras de B80 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura. ....	28
Figura 4.6 - Viscosidade das amostras de biodiesel de OVU quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.....	29
Figura 4.7 - Viscosidade das amostras de biodiesel de girassol quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.....	30
Figura 4.8 - Viscosidade das amostras de biodiesel de soja quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.....	30
Figura 4.9 - Viscosidade das amostras de biodiesel de milho quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.....	31
Figura 4.10 - Viscosidade das amostras de biodiesel de gordura animal quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações. ....	32
Figura 7.1 – Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de soja. ....	43
Figura 7.2 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de soja. ....	43
Figura 7.3 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de soja. ....	44
Figura 7.4 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de soja. ....	44
Figura 7.5 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de soja. ....	45
Figura 7.6 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de girassol. ....	45
Figura 7.7 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de girassol. ....	46
Figura 7.8 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de girassol. ....	46

Figura 7.9 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de girassol.....	47
Figura 7.10 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de girassol.....	47
Figura 7.11 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de milho.....	48
Figura 7.12 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de milho.....	48
Figura 7.13 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de milho.....	49
Figura 7.14 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de milho.....	49
Figura 7.15 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de milho.....	50
Figura 7.16 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de gordura animal.....	50
Figura 7.17 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de gordura animal.....	51
Figura 7.18 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de gordura animal.....	51
Figura 7.19 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de gordura animal.....	52
Figura 7.20 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de gordura animal.....	52
Figura 7.21 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de OVU.....	53
Figura 7.22 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de OVU.....	53
Figura 7.23 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de OVU.....	54
Figura 7.24 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de OVU.....	54
Figura 7.25 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de OVU.....	55
Figura 7.26 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra de diesel mineral.....	55

## Índice de Tabelas

Tabela 1.1 - Índices de cetano dos ácidos gordos de ésteres metílicos puros (Refaat, 2009)....	8
Tabela 1.2 - Principais produtores de alguns tipos de oleaginosas (O'Brien, et al., 2000). ....	10
Tabela 1.3 – Composição em ácidos gordos de algumas oleaginosas e número de ligações duplas nas cadeias carbonadas (Ramos e Fernández. 2009). ....	11
Tabela 1.4 - Viscosidade cinemática (mm <sup>2</sup> /s) dos ésteres metílicos mais comuns, saturados e insaturados, a diferentes temperaturas (Refaat, 2009). ....	12
Tabela 1.5 – Normas reguladoras da qualidade do biodiesel Lôbo <i>et al.</i> , 2009).....	13
Tabela 4.1 – Pontos de névoa (PN) e entupimento (PE), obtidos para as diferentes amostras preparadas para todas as diluições e todos os tipos de biodiesel. ....	21
Tabela 4.2 - Valores das constantes da equação 1 obtidos para todas as amostras envolvidas no estudo assim como o coeficiente de ajuste.....	33
Tabela 7.1 – Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B100 a diferentes temperaturas. ....	40
Tabela 7.2 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B80 a diferentes temperaturas. ....	41
Tabela 7.3 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B50 a diferentes temperaturas. ....	41
Tabela 7.4 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B20 a diferentes temperaturas. ....	42
Tabela 7.5 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B20 a diferentes temperaturas. ....	42

## **Simbologia e Abreviaturas**

PP- Pour Point, (ponto de entupimento)

CP- Cloud Point, (ponto de névoa)

PN- Ponto de névoa

PE- Ponto de entupimento

B10- Solução de biodiesel a 10% em volume com diesel mineral

B20- Solução de biodiesel a 20% em volume com diesel mineral

B50- Solução de biodiesel a 50% em volume com diesel mineral

B80- Solução de biodiesel a 80% em volume com diesel mineral

B100- Biodiesel puro

FKM- Elastómeros fluorcarbonados ASTM D1418

FPM- Elastómeros fluorcarbonados de acordo com as normas DIN/ISO 1629



# 1. INTRODUÇÃO

No presente capítulo será abordada com algum detalhe e contextualizada a temática do biodiesel, desde o seu surgimento enquanto fonte de energia renovável capaz de substituir o diesel mineral, às suas vantagens e limitações de utilização. As suas principais propriedades físico-químicas serão mencionadas, assim como a respetiva constituição, que se revela variável e dependente do tipo de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel.

## 1.1. Biodiesel

A procura mundial por energia registou um aumento sem precedentes no séc. XVIII, após a revolução industrial. Esse aumento continuou até aos dias de hoje e espera-se que continue, à medida que a população continua a aumentar. O aumento do consumo de energia não é, todavia, diretamente proporcional ao aumento populacional uma vez que, mesmo se a população se mantivesse estável, a procura de melhores condições de vida, a concentração populacional nas grandes cidades e muitos outros fatores, só por si, levariam a um aumento crescente do consumo de energia “per capita”.

Além do aumento do consumo energético já referido, tem ocorrido um pouco por todo o mundo uma crescente procura de novas formas de energia, energia essa renovável e mais limpa que os combustíveis fósseis.

Há muito que é do conhecimento público que os combustíveis fósseis são recursos limitados dos quais teremos de nos tornar independentes a relativamente curto prazo. Contudo, só nas últimas décadas se intensificou como nunca antes registado a procura por novas fontes de energia, fruto da crescente consciencialização das sociedades, no que toca à necessidade de pôr termo à dependência do petróleo e seus derivados, e do ainda muito utilizado carvão. Esta atitude ficou a dever-se não só a motivos económicos, por se tratarem de recursos limitados, mas também por se procurar limitar os efeitos que a queima continuada de grandes quantidades destes combustíveis mostra provocar no ambiente, principalmente no que respeita ao problema do aquecimento global. É neste contexto que surge necessidade de produzir biocombustíveis, como o bioetanol e o biodiesel, entre outros, como forma de substituir os combustíveis fósseis tradicionais.

Com o aparecimento, no séc. XIX, dos primeiros motores de combustão interna, que funcionavam com recurso à queima de gasolina ou gás, gerou-se todo um novo leque de oportunidades para a indústria, no geral, e de forma muito especial na indústria dos transportes, até aqui praticamente inexistente, para além das linhas férreas e marítimas, totalmente dependentes do motor a vapor. O consumo de combustíveis fósseis passou a deixar de estar centrado no consumo de carvão e de petróleo, e os seus derivados por refinação encontraram novas aplicações. No entanto, durante muito tempo, alguns dos refinados do petróleo tinham pouca, ou até nenhuma aplicação, e eram mesmo considerados resíduos da produção. Um destes exemplos foi o gasóleo que era o subproduto mais abundante obtido na primeira etapa de refinação.

A 23 de fevereiro de 1897, Rudolf Diesel registava a patente do que viria a ser o primeiro motor capaz de aproveitar eficazmente a energia proveniente do, até então,

desprezado gasóleo, tendo este motor funcionado pela primeira vez alguns anos antes de ser patenteado, mais precisamente a 10 de agosto de 1893, em Augsburg na Alemanha. O motor que Rudolf Diesel criara foi elaborado com vista a aproveitar a energia proveniente da reação que decorre da injeção de um óleo num sistema com oxigénio a pressão e temperatura elevadas. No motor de pistões, então criado, o ar atmosférico era rapidamente comprimido por um pistão ascendente e, no ponto de máxima pressão, era injetado o óleo, desencadeando uma explosão que faria mover o pistão. Era portanto um motor de autoignição, ao contrário dos já criados motores de ignição por faísca em que, tal como o próprio nome indica, era uma faísca a desencadear a ignição do combustível. Uma vez que os óleos se mostram incapazes de servir de combustíveis nestes motores, utiliza-se neste caso gasolina ou gás. Curiosamente, quando foi criado, o motor de Rudolf foi pensado para fazer uso de um derivado petrolífero, mas sem nenhuma alteração na sua conceção, funcionou pela primeira vez com óleo de amendoim. Rudolf viu, assim, neste seu invento, uma forma de aproveitar, além de óleo mineral (gasóleo), também um recurso renovável e de relativa abundância para os requisitos da época. Não obstante, pouco depois do desenvolvimento do motor, o gasóleo (a que hoje chamamos diesel mineral em sua homenagem) passou a ser utilizado em quase exclusividade, devido ao seu baixo custo e facilidade de obtenção, ditando o fim dos óleos vegetais e gorduras animais, como combustíveis. Ainda durante a segunda guerra mundial, vários países envolvidos no conflito relataram a utilização de óleos vegetais como combustíveis, mas terminada a guerra o tema caiu de novo em relativo esquecimento.

Durante décadas a temática dos biocombustíveis ficou assim adormecida. No entanto, o visionário Rudolf, em 1912, durante um discurso afirmou que *"a utilização de óleos vegetais como combustíveis de motores pode parecer insignificante hoje, mas tais óleos podem tornar-se produtos, no decorrer do tempo, tão importantes como o petróleo e o alcatrão de ulha atualmente"*.

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em mistura de qualquer proporção com o diesel mineral, tendo a designação da mistura a letra B, seguida da percentagem de biodiesel incorporado. Por exemplo, B5 é diesel com 5 % de biodiesel incorporado e, no limite, o B100 refere-se ao biodiesel puro. Os veículos modernos com bombas injetoras de alta pressão podem ser problemáticos ao utilizar biodiesel em grandes proporções, mas facilmente aceitam misturas de B5 a B20, o que já é significativo. Alguns motores mais robustos e de veículos pesados podem facilmente utilizar percentagens maiores, sem necessidade de efetuar adaptações no motor. Alguns veículos mais antigos (nomeadamente anteriores a 1992), embora apresentem facilidade em injetar biodiesel, por trabalharem a pressões mais reduzidas e, conseqüentemente, terem bombas injetoras menos sensíveis a variações de viscosidade, apresentam outros inconvenientes. Por exemplo, utilizam no sistema de alimentação do combustível componentes que se degradam em contacto com o biodiesel, como a borracha natural e seus derivados. Ao longo do tempo, estes materiais têm vindo a ser substituídos por materiais mais duradouros e resistentes à agressividade química dos biocombustíveis, de entre os quais os elástomeros fluorcarbonados, (identificados pela abreviatura FKM ou FPM, de acordo com a norma DIN/ISO 1629). Um dos substitutos da borracha natural mais utilizado, o Viton, permite que os sistemas de alimentação de combustível fiquem aptos a funcionar com biodiesel sem criar graves problemas de degradação dos materiais.

Além de ser utilizado como combustível automóvel, ou em motores de grandes dimensões, como de barcos ou comboios, o biodiesel pode também ser utilizado com sucesso em caldeiras de aquecimento doméstico e comercial misturado no chamado “gasóleo de aquecimento”, que é tributado de forma diferente do combustível rodoviário. Para esse fim, mantém-se, por regra, o limite de 20% como comumente aceite para a incorporação de biodiesel no diesel mineral sem riscos e sem requerer modificações (Renita, et al., 2013). No caso dos queimadores não conterem materiais passíveis de sofrerem corrosão/degradação em contacto com o biodiesel, estes podem queimar biodiesel sem problema em qualquer proporção, ou mesmo B100 (Demirbas, 2009). Há que considerar apenas que, tal como nos automóveis, o biodiesel irá provocar a dissolução e arrastamento dos resíduos deixados pelo diesel mineral podendo implicar entupimentos e os problemas já referidos anteriormente. A localização geográfica de cada país e o clima que o caracteriza leva a que, tenham de ser exploradas diferentes fontes de matéria prima para o fabrico do biodiesel. Cabe a cada interessado analisar qual a planta oleaginosa que melhor se adapta às condições climáticas existentes, e que melhor se integra no sistema, ou ainda, avaliar se existe algum resíduo, como gordura animal ou óleo vegetal usado disponível, em quantidades significativas para ser viável valorizá-lo como biocombustível. Há ainda a ter em conta que o biodiesel produzido a partir de diferentes fontes, apresenta propriedades ligeiramente diferentes, entre as quais se destacam a viscosidade, e os pontos de névoa e entupimento. O ponto de névoa é, por definição, a temperatura a que se começa a ver a formação de cristais quando o combustível é gradualmente arrefecido. O ponto de entupimento dá-se quando a quantidade de cristais em solução é tal, que “gelifica” o combustível e é, então, a menor temperatura a que o combustível consegue fluir através dos filtros. É, por isso, importante conhecer as temperaturas de utilização para concluir se um dado tipo de biodiesel será compatível, ou não, com os requisitos necessários para o bom funcionamento do motor (Knothe, Gerhard; Steidley, Kevin R., 2005).

As matérias primas para o fabrico de biodiesel, são tipicamente, os óleos de colza, soja, girassol e palma. Sebo bovino, gordura de porco, de ovino e de aves e óleo vegetal usado são também fontes alternativas de matéria prima. Há, no entanto, que ter em conta muitas outras fontes que podem ser exploradas, nomeadamente, amêndoas, andiroba (*Carapa guianensis*), babaçu (*Orbignia sp.*), cevada, linho bastardo (*Camelina sativa*), coco, cumaru (*Dipteryx odorata*), *Cynara cardunculus*, óleos de peixe, amêndoim, *Jatropha curcas*, karanja (*Pongamia glabra*), loureiro, *Lesquerella fendleri*, *Madhuca indica*, microalgas (*Chlorella vulgaris*), aveia, pequi (*Caryocar sp.*), papoila dormideira (*Papaver somniferum*), arroz, sementes da borracha, sésamo, sorgo, sementes de tabaco, e trigo entre outras (Ahmia, et al., 2014).

Fontes de matéria prima diferentes são usadas em diferentes regiões, ou países, de acordo com a sua disponibilidade ou viabilidade de implantação. A soja é cultivada em larga escala e com sucesso nos EUA, a colza em vários países da Europa, enquanto culturas de coqueiros e palma, têm grande implementação na Malásia e Indonésia. Na Índia e sudeste asiático são a *Jatropha curcas*, a *Pongamina pinnata* e *M. pinnata* as fontes mais representativas. As algas podem crescer praticamente em qualquer sítio com suficiente exposição solar sendo algumas cultivadas em água salgada. As algas contêm na sua

composição proteínas, hidratos de carbono, lípidos e ácidos nucleicos em várias proporções, variando de espécie para espécie. Em algumas espécies cerca de 40% da sua massa é constituída por ácidos gordos. A característica mais importante das algas, no que toca ao seu interesse como matéria-prima do biodiesel, é o rendimento elevado que se consegue com estas culturas na obtenção de óleos. De acordo com alguns estudos, o rendimento por hectare consegue ser até 200 vezes superior ao rendimento das culturas de oleaginosas vegetais mais rentáveis (Marchetti, 2011).

## **1.2. Transesterificação**

Embora o óleo vegetal possa ser utilizado diretamente em alguns motores, a sua elevada viscosidade impede que seja utilizado eficazmente em muitos outros. A sua transformação em biodiesel por reação de transesterificação vem resolver este problema, na medida em que o biodiesel apresenta uma viscosidade mais baixa e comparável com o diesel mineral numa gama considerável de temperaturas.

A descoberta da reação química que permite a transformação dos óleos naturais em biodiesel, deve-se a E. Duffy e J. Patrick, quando em 1853, pela primeira vez, desenvolveram e estudaram a reação de transesterificação.

A transesterificação pode dar-se por via catalítica, ou não, utilizando álcoois monohídricos alifáticos, contendo de 1 a 8 átomos de carbono (Meher, et al., 2006). De entre os álcoois utilizados, estão o metanol, o propanol, o butanol, o etanol e o álcool amílico. Os mais utilizados são o metanol e o etanol e destes, claramente, o primeiro é utilizado mais intensivamente. Embora o etanol seja preferível, por ser um álcool passível de ser produzido naturalmente através de fontes renováveis e ser menos prejudicial ao ambiente, o metanol é o mais usado, não só devido ao seu baixo custo, mas principalmente devido às suas propriedades físicas e químicas, pois é um composto polar de cadeia mais curta (Moser, 2009). Os ácidos carboxílicos podem ser convertidos em ésteres metílicos pela acção de um agente transesterificante dos já referidos. Os parâmetros que influenciam a formação dos ésteres metílicos são, a temperatura e a pressão a que ocorre a reação, a proporção entre triglicérides e álcool usada, assim como o conteúdo de água e de ácidos gordos nas matérias primas (Basha, et al., (2009)).

A transesterificação pode ser ou não catalisada, e, no caso de ser catalisada pode ter como agente catalizador, um agente alcalino sendo designada de catálise alcalina, um agente ácido sendo designada de catálise ácida, e, pode ainda ser catalisada por enzimas, dando origem à designação de catálise enzimática.

Os triglicérides, ou triacilglicéris como são muitas vezes designados, das matérias primas, são ésteres formados a partir de ácidos carboxílicos de cadeia longa (ácidos gordos) combinados com glicerol (Figura 1.1).

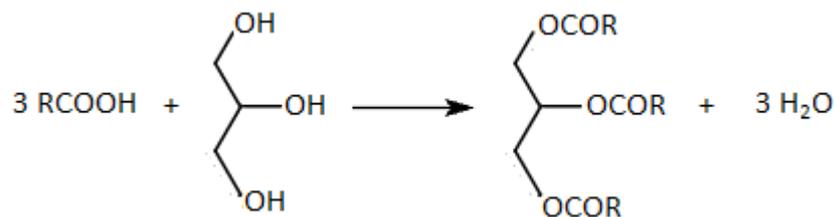


Figura 1.1 – Formação dos triglicerídeos a partir da reação entre ácidos gordos e glicerol.

A transesterificação consiste, então, num número de reações consecutivas e reversíveis, em que os triglicerídeos são sucessivamente convertidos em diglicerídeos, monoglicerídeos e, finalmente, em glicerol e ésteres. A transesterificação por catálise alcalina é formulada em três passos, sendo que a formação dos ésteres alquílicos a partir dos monoglicerídeos é considerada como sendo o passo que determina a extensão da reação, pois os monoglicerídeos são o componente reacional intermédio mais estável.

Na transesterificação por catálise alcalina com metanol, o catalizador (KOH ou NaOH) é dissolvido em metanol com agitação vigorosa. O óleo é transferido para o reator e seguidamente a mistura catalizador/álcool é bombeada para o reator onde já se encontra o óleo à temperatura de reação. Após a reação, resultam duas fases imiscíveis de massas volúmicas diferentes, que deixadas em repouso se separam. A fase superior, de massa volúmica inferior, é constituída essencialmente pelo éster, e a outra fase, a inferior é formada pelo glicerol.

A transesterificação por catálise alcalina é mais rápida do que por catálise ácida. A primeira etapa da reação resulta da reação do catalizador com o álcool produzindo um alcóxido e o catalizador protonado. O ataque nucleófilo do alcóxido aos grupos carboxílicos dos triglicerídeos gera uma substância intermédia, com configuração tetraédrica, da qual o éster alquílico e o correspondente anião do diglicerídeo são formados. Posteriormente, os diglicerídeos e os monoglicerídeos são convertidos de forma idêntica numa mistura de ésteres alquílicos e glicerol (Figura 1.2) (Meher, et al., 2006).

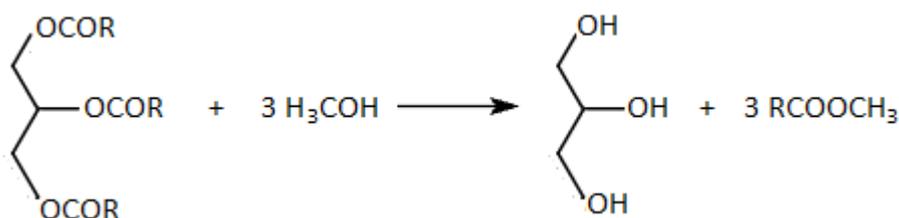


Figura 1.2 - Reação de transesterificação.

Os ésteres resultantes da transesterificação constituem o biodiesel, sendo o glicerol um subproduto, que tem, contudo, elevada aplicação nas indústrias farmacêutica, de cosméticos e de explosivos.

### **1.3. Vantagens versus desvantagens da utilização do biodiesel**

A produção do biodiesel pode encerrar diversas desvantagens, das quais se destacam as seguintes:

A grande procura de diesel mineral seria muito difícil, ou mesmo impossível, de ser substituída na sua totalidade, pelo biodiesel.

A busca de terrenos de cultivo para a produção extra de diversas culturas que podem ser utilizadas como matéria prima resulta, inevitavelmente, no agravamento do problema da deflorestação e ocupação de terrenos, o que leva num curto prazo, à perda de biodiversidade e à ameaça direta de algumas espécies fazendo aumentar ainda mais a “pegada ecológica” no planeta.

Se se considerar todo o ciclo de vida do biocombustível, e não apenas o impacto do biodiesel já produzido e a sua queima, as emissões de carbono já não poderão ser consideradas neutras, conforme é frequentemente enunciado nas vantagens da utilização deste biocombustível. Efetivamente, ao ser considerada a energia gasta no cultivo de matérias primas, desde a irrigação, a produção de adubos, a maquinaria envolvida, e o seu transporte e produção e, ainda, a energia consumida na produção industrial do biodiesel e no seu armazenamento, as emissões de CO<sub>2</sub> decorrentes da queima deste biocombustível já não são integralmente compensadas pela remoção do CO<sub>2</sub> pela planta de oleaginosa que serviu de matéria prima, levando a que o balanço de carbono envolvido no processo global não seja de todo neutro.

A produção intensiva das matérias primas leva ao esgotamento dos solos e a resolução deste problema acabará por passar pela utilização de adubos que acarretam elevado impacto ambiental, se empregados de forma descuidada, como seja o problema de eutrofização de cursos de água a que estão associados diversos problemas ambientais.

Outra desvantagem decorre do facto de , o aumento da procura de diversos cereais que podem ser utilizados na produção de biodiesel levar inevitavelmente ao aumento do seu preço, o que pode agravar situações de fome um pouco por todo o mundo e, em especial, em países em vias de desenvolvimento.

O biodiesel pode mostrar-se incompatível com diversos materiais utilizados na construção do sistema de alimentação de combustível do motor em alguns veículos, levando a problemas que podem impedir a sua utilização em muitos motores. Ao corroer a borracha natural e outros componentes já referidos o biodiesel pode provocar fugas de combustível, levar à entrada de ar no sistema de alimentação e comprometer o funcionamento do motor.

A glicerina, subproduto da produção do biodiesel tem diversas aplicações, como já referido. No entanto, se ficar disponível em quantidades maiores do que as necessárias, poderá vir a revelar-se um resíduo problemático, uma vez que a sua queima para aproveitamento energético revela vários inconvenientes, na medida em que a sua combustão resulta, entre outros, acroleína, que é um aldeído nocivo e até cancerígeno (Mota, et al., 2009).

O uso de biodiesel em grandes concentrações, devido às suas propriedades solventes, leva ao arrastamento de resíduos acumulados nos depósitos de combustível, que por sua vez podem originar o entupimento dos filtros e sistemas de alimentação. Assim, em veículos com algum tempo de funcionamento com diesel mineral pode ser necessário lavar os depósitos ou proceder à substituição prematura dos filtros (Rakesh, et al., 2014).

As propriedades higroscópicas deste biocombustível levam a que o armazenamento descuidado possa fazer com que quantidades significativas de água fiquem absorvidas.

Durante a transesterificação catalítica alcalina, a água formada, na presença do catalisador básico, é responsável pela hidrólise de algum dos ésteres produzidos, com a formação de sabões. Esta reação secundária de saponificação, donde resulta a formação de sabão dificulta seriamente a separação do biodiesel do glicerol, pois verifica-se a formação de uma emulsão. Nos métodos de transesterificação por via catalítica a presença de água revela-se, então, prejudicial e afeta o rendimento da reação. Por outro lado, a presença de água releva-se também prejudicial por reduzir o calor de combustão e daí resulta uma maior produção de fumo ao operar o motor, uma menor potência e, ainda, maior dificuldade no arranque. A existência de água no biodiesel promove também a corrosão de vários componentes do sistema de alimentação de combustível, como as bombas injetoras, injetores, tubagens etc. Para uma temperatura próxima dos 0°C a água começa a formar cristais de gelo, que servem de pontos de nucleação e acelera ainda mais a “gelificação” do combustível. A água permite, ainda, a proliferação de microrganismos que podem contribuir para a rápida degradação do combustível e podem, também, formar colónias e levar a entupimentos (Vauhkonen, et al., 2009).

A utilização do biodiesel em elevadas concentrações em climas frios revela-se complicada, pois este combustível apresenta elevadas viscosidades a temperaturas baixas e o ponto de névoa e o de entupimento ocorrem a temperaturas mais altas do que quando se utiliza o diesel mineral (Heck, et al., 2009).

Em termos funcionais, as maiores desvantagens são, então, a sua elevada viscosidade, menor potencial energético, ponto de névoa mais elevado, maior teor de emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) e perda de potência dos motores, isto tudo comparativamente ao diesel mineral. As perdas de potência são da ordem de 5%, relativamente ao diesel mineral, e nota-se, também, alguma perda de binário. O consumo de combustível aumenta também com a utilização de biodiesel. Os ésteres monoalquílicos que constituem o biodiesel contêm aproximadamente 10% de oxigénio, em massa, na sua constituição. O oxigénio aumenta a eficiência da combustão, mas a menor representatividade de carbono nas cadeias dos ésteres, em relação ao diesel mineral, leva ao aumento do consumo observado de combustível (Sharma, et al., 2008; Renita, et al., 2013)

O poder calorífico do biodiesel é cerca de 9% inferior ao do diesel mineral, rondando os 37,27 MJ/L, valor este dependente, entre outros fatores, do tipo de matéria prima utilizado no seu fabrico.

Dois outros parâmetros muito importantes para o funcionamento a frio dos combustíveis são os pontos de névoa e de entupimento. No diesel mineral ambos os fenómenos dão-se a

temperaturas mais baixas do que no biodiesel, independentemente da fonte de matéria prima, constituindo, por isso, uma limitação na utilização do biodiesel (Ramos e Fernández, 2009; Mesquita, et al., 2012).

### 1.3.1. Principais vantagens associadas à utilização do biodiesel

O biodiesel, comparativamente ao diesel mineral, tem melhores propriedades lubrificantes, e índice de cetano significativamente mais elevado. Este índice muito importante, é indicativo da eficácia da reação que decorre em motores de combustão, serve para classificar um combustível e está relacionado com o tempo que decorre entre a injeção do combustível e o início da combustão. A “qualidade” da combustão é tanto maior quanto mais rápido é o seu início após a ignição e quanto mais uniforme e completa for. Isto significa na prática que, quanto maior for o índice de cetano de um combustível melhor rendimento e desempenho se espera de um motor. Índices de cetano reduzidos levam ao funcionamento irregular do motor, produção de ruído anormal, queima incompleta e acumulação de resíduos, entre outros problemas. Estas considerações levam a que, em sistemas não suscetíveis de sofrerem corrosão pelo biodiesel, o seu uso pode até contribuir para o aumento da longevidade do motor e dos seus componentes, aos quais proporciona melhor lubrificação. O índice de cetano é baseado em dois componentes, o cetano (ou hexadecano), ao qual corresponde um índice de cetano de 100, e o heptametilnonano, com índice de cetano de 15. Além de, como já referido, o biodiesel ter maiores valores deste índice comparativamente ao diesel mineral, quanto mais longas as cadeias de ácidos gordos e quanto mais saturadas as moléculas maior será o índice de cetano. Na europa, as normas reguladoras da qualidade do combustível (EN590), obrigam a um mínimo de 46 para o índice de cetano do diesel mineral. Já o biodiesel fabricado a partir de óleos vegetais tem índices de cetano que vão de 46 a 52, e o biodiesel com origem em gorduras animais regista valores de 56 a 60 (Basha , et al., (2009)). O índice de cetano é, então, maior no biodiesel produzido a partir de gordura animal do que de óleos vegetais, e o seu valor final, resulta dos contributos individuais dos vários ésteres que compoem o biodiesel. A tabela 1.1 apresenta os valores de índices de cetano de alguns ácidos gordos comuns (Refaat, 2009).

Tabela 1.1 - Índices de cetano dos ácidos gordos de ésteres metílicos puros (Refaat, 2009).

Ácido gordo	Índice de cetano
Ácido láurico	61.1
Ácido mirístico	69.9
Ácido palmítico	74.4
Ácido esteárico	76.3
Ácido oleico	57.2
Ácido linoleico	36.8
Ácido linolénico	21.6

O biodiesel, apresentando um teor de enxofre nulo ou praticamente nulo, na sua composição, é uma boa alternativa ao diesel mineral de baixo teor de enxofre, para contribuir

para a melhoria da lubricidade. O maior conteúdo de oxigênio na composição do biodiesel melhora o processo de combustão e diminui o seu potencial de oxidação. O teor em oxigênio estrutural de um combustível aumenta a sua eficiência durante a combustão devido ao aumento da presença de oxigênio disponível durante a combustão. Por isso, a eficiência da combustão do biodiesel é maior do que a do diesel mineral e a eficiência da combustão dos álcoois (em motores de ignição por faísca), como o etanol e o metanol, é maior do que a da gasolina.

### **1.3.2. Propriedades/estudos sobre biodiesel.**

O biodiesel apresenta variações de cor entre o “amarelo torrado” e o quase transparente, passando pelo “amarelo palha”, dependendo da matéria prima. Tal como os óleos, no geral, é imiscível com a água, possui um elevado ponto de ebulição e uma baixa pressão de vapor. Enquanto o diesel mineral inflama a cerca de 64°C, o biodiesel inflama a temperaturas superiores, da ordem dos 130°C, tornando-o mais seguro para transportar e utilizar. A sua massa volúmica é inferior à da água, tal como o diesel mineral e óleos, apresentando valores da ordem de 0,88 g/cm<sup>3</sup>.

Muitos estudos têm sido conduzidos ao longo do tempo quanto ao funcionamento dos motores utilizando biodiesel como combustível, no sentido de avaliar e clarificar as diferenças relativamente à utilização do diesel mineral. As diferenças na combustão de ambos os combustíveis, tais como, a temperatura de ignição, o atraso da ignição e a capacidade de atomização, foram descritas pelos autores seguintes nos seus trabalhos. Zhang e Van Gerpen, (1996) avaliaram a utilização de misturas de biodiesel de soja e diesel mineral num motor diesel modificado, turbo-alimentado de quatro cilindros e injeção direta. Estes autores concluíram que a adição de biodiesel resultava num atraso menor na ignição, e em características de combustão semelhantes ao diesel mineral puro. Em outro trabalho conduzido por (Ali, et al., 1995) foram estudadas as características de operação de um motor diesel de 6 cilindros e injeção direta de 306 kW de potência, utilizando misturas de diesel mineral com biodiesel de origem animal como combustível. O valor máximo de libertação de calor durante a combustão para as misturas revelou-se mais baixo do que para o diesel mineral, o que se traduz num menor rendimento. As características de combustão de biodiesel produzido a partir de óleos vegetais usados (OVU), foram estudadas por Yussuf e co-autores (Yussuf, et al., 2002).

Em suma, os estudos sobre a combustão do biodiesel revelam que este possui poder calorífico inferior relativamente ao diesel mineral, o que se traduz num rendimento inferior. A combustão do biodiesel é mais completa, e resulta em menos emissões poluentes excetuando os óxidos de azoto, que tendem a registar valores de emissões mais elevados se comparados com o diesel mineral.

No que concerne à compatibilidade de materiais, as borrachas naturais são fortemente degradadas quando em contacto com o biodiesel e quanto aos elastómeros, estes são degradados em diferentes graus de intensidade, podendo alguns serem considerados compatíveis. O polietileno de alta densidade (HDPE) mostra-se compatível com o biodiesel, enquanto que o cloreto de polivinila ou policloreto de vinil, PVC, é lentamente degradado. Em geral, os poliestirenos são degradados pelo biodiesel.

Quanto à sua compatibilidade com metais, o biodiesel mostra ser incompatível a longo prazo com o cobre e as ligas de cobre como o bronze, e com o zinco, estanho, chumbo e, ainda, o ferro fundido. Como metais compatíveis destacam-se os aços inoxidáveis e o alumínio.

#### 1.4. Situação global do mercado de óleos

A utilização dos óleos vegetais e gorduras animais tem sofrido grandes evoluções e conhecido novas aplicações nas últimas décadas, fruto dos grandes desenvolvimentos científicos e tecnológicos que têm decorrido ao longo desse período. A necessidade de saber mais acerca dos óleos, nomeadamente acerca da sua estrutura e propriedades físicas surge da sua crescente valorização e interesse, não só como combustível, mas também, na medicina e indústria dos cosméticos.

A produção de determinado tipo de óleo está dependente de diversos fatores, alguns dos quais incontornáveis. A região, o clima, as características do solo e muitos outros fatores fazem com que alguns países estejam limitados quanto às espécies a explorar e a cultivar. Baseado no tipo de sementes, O'Brien e os seus colaboradores (2000) apresentaram uma compilação da informação acerca das principais plantas oleaginosas cultivadas nos vários países, indicando ainda, a percentagem mássica dos óleos presentes nas suas sementes. Um resumo da informação apresentada nesse trabalho encontra-se na Tabela 1.2.

Tabela 1.2 - Principais produtores de alguns tipos de oleaginosas (O'Brien, et al., 2000).

<b>Tipo de semente</b>	<b>Teor de óleo (w/w %)</b>	<b>Países Produtores.</b>
<b>Colza</b>	40-45	Canadá, China, Índia, França, Áustria, Reino Unido, Alemanha, Polónia, Dinamarca e República Checa.
<b>Milho</b>	3,1-5,7	EUA, México, Rússia, Bélgica, França, Itália, Alemanha, Espanha, Reino Unido.
<b>Algodão</b>	18-20	China, Rússia, EUA, Índia, Paquistão, Brasil, Egito, Turquia.
<b>Amendoim</b>	45-50	China, Índia, Nigéria, EUA, Senegal, África do Sul, Argentina
<b>Soja</b>	18-20	EUA, Brasil, Argentina, China, Índia, Paraguai, Bolívia.
<b>Girassol</b>	35-45	Rússia, Argentina, Áustria, França, Itália, Alemanha, Espanha, Reino Unido.
<b>Coco</b>	65-68	Filipinas, Indonésia, Índia, México, Sri Lanka, Tailândia, Malásia, Vietname, Moçambique, Nova Guiné, Costa do Marfim.
<b>Azeitona</b>	15-35	Espanha, Itália, Grécia, Tunísia, Turquia, Marrocos, Portugal, Síria, Argélia, Jugoslávia, Egito, Israel, Líbia, Jordânia, Líbano, Argentina, Chile, México, Peru, USA, Austrália.
<b>Palma</b>	45-50	Malásia, Indonésia, China, Filipinas, Paquistão, México, Bangladesh, Colômbia, Nigéria, Costa do Marfim.

## 1.5. Tipos de óleos e sua composição

Diferentes tipos de óleos vegetais têm diferentes estruturas moleculares, diferentes composições e por conseguinte, propriedades físicas e termodinâmicas distintas. As maiores diferenças decorrem do comprimento das cadeias moleculares e da localização e quantidade de ligações duplas e triplas.

Os ácidos gordos são moléculas constituídas por cadeias hidrocarbonadas com comprimentos e graus de insaturação variados (Marchetti, 2011). A designação de um ácido gordo advém do nome do hidrocarboneto correspondente sendo o final do nome substituído por óico. Por exemplo, o ácido gordo saturado com C18 é designado por ácido gordo octadecanóico, pois o hidrocarboneto que lhe corresponde é o octadecano. A notação 18:0 denota um ácido gordo com 18 carbonos e sem ligações duplas, por sua vez, um ácido gordo com o mesmo número de carbonos e duas ligações duplas recebe a designação de 18:2 (Ramos e Fernández, 2009).

O óleo de girassol é, de todos os óleos envolvidos no presente estudo, o que apresenta, valores mais elevados de ácidos gordos insaturados, aproximadamente 86%. Este valor elevado de ácidos gordos insaturados, implica que seja, então, o óleo de girassol a ter a menor percentagem de ácidos gordos saturados na sua composição.

A gordura de porco utilizada como matéria prima na produção de biodiesel de origem animal, é de todas as matérias primas utilizadas no presente estudo, a gordura mais saturada, com valores de percentagem de ácidos gordos saturados na sua composição de aproximadamente de 40%.

Os ésteres metílicos mais comuns nas gorduras de origem vegetal e animal são: o decanoato de metilo (C10:0), o laurato de metilo (C12:0), miristoleato de metilo (C14:1), o palmitato de metilo (C16:1), o oleato de metilo (C18:1), o linoleato de metilo (C18:2), o linolenato de metilo (C18:3) e o ricinoleato de metilo (C18:1,12-OH) (Refaat, 2009). Nas matérias primas utilizadas neste estudo, os ácidos gordos insaturados mais representativos são, os ácidos linoleico e oleico, e, o mais representativo dos saturados, é o palmítico (Fonseca & Gutierrez, 1974). Ramos e Fernández. (2009) , apresentaram um estudo comparativo entre vários tipos de óleos vegetais e os tipos de ácidos gordos envolvidos e o seu efeito nas propriedades do biodiesel. A composição em ácidos gordos dos diversos óleos usados como matéria prima no seu estudo encontram-se na Tabela 1.3.

Tabela 1.3 – Composição em ácidos gordos de algumas oleaginosas e número de ligações duplas nas cadeias carbonadas (Ramos e Fernández. 2009).

Tipo de óleo	Composição em ácidos gordos em % (m/m)								
	C16:1	C18:0	C20:0	C22:0	C24:0	C18:1	C22:1	C18:2	C18:3
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00

<b>Amendoim</b>	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
<b>Colza</b>	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,4	0,00	22,30	8,23
<b>Soja</b>	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
<b>Girassol</b>	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

Rafaat (2009) desenvolveu um estudo com vista a avaliar o efeito da estrutura química do biodiesel nas suas propriedades físicas. A Tabela 1.4 apresenta os valores da viscosidade cinemática obtidas durante o seu estudo para os ésteres metílicos mais comuns; o decanoato de metilo (C10:0), o laurato de metilo (C12:0), o miristoleato de metilo (C14:1), o palmitato de metilo (C16:1), o oleato de metilo (C18:1), o linoleato de metilo (C18:2) e o linolenato de metilo (C18:3). Os ésteres obtidos de ácidos gordos com cadeias curtas evidenciam viscosidades mais baixas do que os ésteres de cadeias mais longas.

Os ésteres saturados têm pouca influência na viscosidade cinemática dada a baixa concentração em que se encontram presentes na maioria dos óleos vegetais. No entanto, a sua representatividade aumenta significativamente nas gorduras de origem animal, revelando no biodiesel produzido a partir de gordura animal, uma influência significativa na viscosidade cinemática. Estes dados evidenciados na tabela 1.3, podem ser úteis para prever a viscosidade de amostras de biodiesel, em que é conhecida a representatividade dos ésteres metílicos dos diferentes ácidos gordos individualmente já que, como referido, o grau de saturação dos esterres influencia a viscosidade e as propriedades a frio dos ésteres. (Allena, et al., 1999).

**Tabela 1.4 - Viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s) dos ésteres metílicos mais comuns, saturados e insaturados, a diferentes temperaturas (Refaat, 2009).**

Temperatura	ésteres metílicos dos ácidos gordos						
	C10:0	C12:0	C14:1	C16:1	C18:1	C18:2	C18:3
40°C	1.71	2.41	2.73	3.67	4.51	3.65	3.09
35°C	1.87	2.69	3.04	3.96	5.08	4.08	3.32
30°C	2.05	2.95	3.37	4.42	5.72	4.53	3.88
25°C	2.23	3.29	3.71	4.94	6.44	5.03	4.07
20°C	2.45	3.63	4.13	5.56	7.33	5.61	4.57
15°C	2.71	4.07	4.73	6.38	8.51	6.43	5.14
10°C	3.10	4.79	5.35	7.33	9.91	7.30	5.53
5°C	3.49	5.45	6.13	8.55	10.6	8.47	6.59
0°C	4.04	-	7.01	10.15	14.03	9.84	7.33
-5°C	4.68	-	8.37	12.19	17.22	11.80	8.81
-10°C	5.40	-	9.92	14.77	21.33	14.10	10.19

## 1.6. Parâmetros físico-químicos reguladores da qualidade do biodiesel

Tal como o diesel mineral, o biodiesel está sujeito a normas reguladoras de qualidade para poder ser comercializado. As normas regulam os valores, ou gamas de valores, para as diferentes propriedades do biocombustível, como se pode verificar na ela 1.5 (Lôbo , et al., 2009).

Tabela 1.5 – Normas reguladoras da qualidade do biodiesel (Lôbo *et al.*, 2009).

Propriedade	Unidades	Limite	Normas
Quantidade de ésteres	% (mol/mol)	96,5	EN 14103
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade cinemática a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5	EN ISO 3104 ISO 3105
Ponto de inflamação	°C	> 120	EN ISO 3679
Conteúdo de enxofre	mg/kg	< 10	EN ISO 20846 EN ISO 20884
Resíduo de carbono	% (mol/mol)	< 0,3	EN ISO 10370
Índice de cetano		> 51	EN ISO 5165
Cinzas sulfatadas	% (mol/mol)	< 0,02	ISO 3987
Teor de água	mg/kg	< 500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	< 24	EN 12662
Teste de corrosão de cobre (3horas a 50°C)	Grau de corrosão	1	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação (110°C)	Minuto	> 6	EN 14112
Acidez	mg KOH/g	< 0,5	EN 14104
Iodo	g I <sub>2</sub> /100g	< 120	EN 14111
Ácido linoleico	% (mol/mol)	< 12	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados	% (mol/mol)	< 1	EN 14103
Metanol	% (mol/mol)	< 0,2	EN 14110
Monoacilglicerois	% (mol/mol)	< 0,8	EN 14105
Diacilglicerois	% (mol/mol)	< 0,2	EN 14105
Triacilglicerois	% (mol/mol)	< 0,2	EN 14105
Glicerol livre	% (mol/mol)	< 0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (mol/mol)	< 0,25	EN 14105
Metais do Grupo 1	mg/kg	< 5	EN 14108 EN 14109
Metais do Grupo 2	mg/kg	< 5	EN 14538
Fósforo	mg/kg	< 10	EN 14107

Alguns parâmetros regulados pelas normas são de especial importância. A representatividade dos ésteres mede a extensão da reação que deu origem ao biodiesel, e se esta não levar a conversões elevadas, os óleos vegetais remanescentes mesmo em pequenas proporções fazem aumentar significativamente os valores das viscosidades e do glicerol. Os óleos vegetais mesmo em pequenas proporções, por não sofrerem queima completa podem levar a depósitos de carvão nos motores e reduzir a sua eficiência. O teor de água é também de enorme importância pois, quando presente no sistema de alimentação de combustível acelera a corrosão dos metais, e afeta também a combustão levando a um funcionamento irregular do motor.

## 2. OBJECTIVOS

Neste capítulo serão apresentados os objetivos principais e a motivação deste trabalho. Diferentes tipos de matéria-prima utilizada na produção do biodiesel dá origem a um produto final com propriedades significativamente distintas, sendo o objetivo principal deste trabalho o estudo dessa influência.

O objetivo deste trabalho, essencialmente de natureza experimental, é o estudo da influência de algumas matérias-primas utilizadas na produção do biodiesel nas suas propriedades físicas principais. A dimensão e o grau de saturação das cadeias das moléculas dos triglicerídeos da matéria-prima utilizada dá origem a amostras de biodiesel com propriedades físicas bastante diferentes. Estas diferenças podem condicionar a utilização do biodiesel como combustível alternativo ao diesel mineral.

A viscosidade é a propriedade que mais limita a utilização do biodiesel, principalmente em países com climas mais frios, onde a temperatura ambiente pode atingir valores muito reduzidos. Ora, como a viscosidade dos combustíveis aumenta com a diminuição da temperatura, ambientes frios podem dificultar ou mesmo impossibilitar, a injeção do biodiesel no cilindro, impedindo a sua utilização. É, então, importante quantificar a variação da viscosidade do biodiesel com a diminuição da temperatura, para diferentes tipos de amostras de biodiesel, produzido, quer a partir de diversas matérias-primas, quer misturado em diferentes percentagens com diesel mineral, para assim conhecer as limitações da sua utilização como combustível.

Deste modo, este trabalho visa a determinação da viscosidade de diferentes amostras de biodiesel, produzido a partir de óleos de soja, milho, girassol, óleo vegetal usado e gordura animal. Além da viscosidade do biodiesel puro obtido, serão ainda determinadas as viscosidades de todos estes tipos de biodiesel, em combinação com diesel mineral em várias proporções. As medições de viscosidade serão realizadas a diversas temperaturas entre os 0 °C e os 25 °C.

Para todas as amostras preparadas serão, também, determinados os pontos de névoa e de entupimento, que são dois parâmetros muito úteis para caracterizar a operacionalidade das amostras a frio e avaliar o seu potencial de utilização em países com climas frios.



### **3. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL**

Neste capítulo será descrito em detalhe o procedimento experimental utilizado no presente trabalho, desde a produção dos diferentes tipos de biodiesel, até ao estudo das suas propriedades físicas principais.

#### **3.1. Produção das amostras de biodiesel**

Tal como foi já referido, na atividade experimental desenvolvida no âmbito do presente estudo foi produzido biodiesel a partir de diversas matérias-primas, designadamente, óleo de milho, óleo de girassol, óleo de soja, óleo vegetal usado e, ainda, gordura de porco.

O material utilizado nos procedimentos experimentais foi: óleo de milho; óleo de girassol; óleo de soja sendo todos estes da marca Fula; óleo vegetal usado indiferenciado; gordura de porco; hidróxido de sódio P.A; metanol; balança de precisão; banho termoestabilizado da marca Analis, modelo P121; viscosímetro de capilar da Schotte Gerate; balões de decantação; unidade de refrigeração da Marca Techne modelo Deep Cooler Ru-200; provetas graduadas.

O biodiesel foi obtido no laboratório promovendo uma reação de transesterificação dos ésteres da matéria-prima, catalisada pelo metóxido de sódio. O procedimento usado com os óleos vegetais é descrito em seguida.

Preparou-se o metóxido de sódio adicionando ao metanol hidróxido de sódio, até se obter a dissolução completa. Por se tratar de uma reação altamente exotérmica, não foi necessário proceder ao ligeiro aquecimento da solução para se dar a dissolução. A quantidade de metanol utilizado na preparação do catalisador correspondeu a 25% do volume de óleo a usar, com uma quantidade de hidróxido de sódio de 9 gramas por litro de óleo utilizado, de acordo com procedimentos experimentais de vários autores (Maa & Hanna, 1999). De notar que o metanol utilizado estava em cerca de 100% em excesso relativamente ao estequiometricamente necessário, pois tratando-se de uma reação reversível, desta forma é favorecida a reação no sentido direto. A tratar-se de uma operação industrial, as quantidades de reagente e catalisador teriam de ser otimizadas para se minimizar os consumos, mas, por se tratar de uma atividade experimental, tal fator não foi tido em conta. Depois de preparado o metóxido de sódio, o mesmo foi adicionado ao óleo vegetal, que se encontrava já a 54°C, a temperatura da reação, e procedeu-se à agitação vigorosa da mistura reacional, durante duas horas.

Concluída a fase de reação, a mistura foi deixada em repouso de um dia para outro para separação das duas fases formadas: a fase mais pesada, o glicerol, e a fase mais leve, o éster. As duas fases foram, então, separadas por decantação.

O biodiesel acabado de produzir desta forma tem dissolvida uma quantidade significativa de hidróxido de sódio, que lhe confere um pH muito elevado, potenciando as suas propriedades corrosivas e a sua incompatibilidade com alguns materiais. É, deste modo, necessário proceder a várias lavagens consecutivas do biodiesel. Para melhorar a eficiência das etapas de lavagem, o biodiesel foi previamente aquecido, e só então se procedeu à

lavagem, utilizando um “chuveiro” para dispersar a água sob a forma de pequenas gotículas, com vista a aumentar a área de contacto. As gotículas de água por serem mais densas do que o biodiesel desciam ao longo deste, absorvendo o hidróxido de sódio em solução, uma vez que a água tem com este uma maior afinidade. Desta operação de lavagem obtinham-se duas fases, o biodiesel, como fase superior, e a água, com tonalidade leitosa devido à presença do hidróxido de sódio, como fase inferior. As duas fases eram, então, facilmente separadas por decantação. Este processo foi repetido até que o pH da água de lavagem atingisse aproximadamente o pH original.

Terminada a lavagem, seguiu-se a não menos importante etapa de secagem. O biodiesel, que é naturalmente higroscópico, absorve facilmente água durante as etapas de lavagem e muda, inclusive, de tonalidade. É, portanto, importante remover esta água, para que o biodiesel possa ser utilizado como combustível, já que a presença de água traria diversos problemas, desde promover a corrosão, até à perda significativa do rendimento dos motores, tal como já foi referido. Para se proceder à secagem o biodiesel, este foi aquecido até uma temperatura de cerca de 105°C, enquanto decorria uma vigorosa agitação, para facilitar a evaporação da água.

Terminada esta etapa, o biodiesel foi considerado pronto para ser utilizado como combustível e para ser usado na preparação das amostras que permitiriam dar seguimento às atividades experimentais, com vista à caracterização de algumas das suas propriedades físicas mais importantes: a viscosidade, o ponto de névoa e o ponto de entupimento.

Para o biodiesel preparado a partir de gordura de porco, todos os processos mencionados anteriormente foram executados da mesma forma, tendo como única diferença o facto de a gordura de porco, por se encontrar sólida, ter sido liquidificada previamente a temperaturas elevadas, para remover resíduos de pele e água.

### **3.2. Determinação do ponto de névoa**

Para determinar o ponto de névoa das amostras, de acordo com (Shrestha, et al., 2008), estas foram sujeitas a arrefecimento gradual e quando se tornavam visíveis os primeiros cristais era registada a temperatura. Para este efeito, cada amostra foi colocada dentro de um Erlenmeyer que permaneceu imerso numa tina com água e anticongelante. A água foi arrefecida usando uma serpentina de refrigeração, enquanto se promovia a sua agitação para uniformizar a temperatura do banho. O Erlenmeyer contendo a amostra e um termómetro, era também ligeiramente agitado, para evitar o arrefecimento preferencial, na zona mais próxima do vidro. Quando fossem visíveis os primeiros cristais, a temperatura indicada no termómetro era anotada como ponto de névoa.

### **3.3. Determinação do ponto de entupimento**

Para medir o ponto de entupimento foi utilizado o método ASTM D97 “ Standard Test Method for Pour Point of Petroleum Products ), (Shrestha, et al., 2008). De acordo com este método, as amostras são sujeitas a arrefecimento idêntico ao utilizado para a determinação do ponto de névoa. Quando a amostra começa a solidificar é retirada por um curto período de tempo do banho termoestabilizado e testada, no sentido de se observar se, quando colocado o Erlenmeyer na horizontal, ocorre ou não movimento. Quando a amostra não apresentar

movimento, ao ser testada dessa forma, são adicionados 3 °C à temperatura indicada no termómetro e será essa a temperatura registada como o ponto de entupimento.

#### **3.4. Medições das viscosidades.**

A determinação das viscosidades foi realizada medindo os tempos de escoamento das diferentes amostras, num viscosímetro capilar imerso num banho termoestatizado, a diferentes temperaturas. Antes de efetuar as medições era assegurado o equilíbrio térmico mantendo as amostras no banho aproximadamente 10 minutos depois de estabilizada a temperatura do banho. Para cada amostra e temperatura, foram efetuadas 3 medições, tendo-se utilizado o tempo médio de escoamento na determinação do valor da viscosidade cinemática, calculado a partir do produto do valor do tempo médio de escoamento pela constante do viscosímetro.



## 4. RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo serão apresentados em detalhe, e posteriormente discutidos, todos os resultados experimentais obtidos na determinação da viscosidade na gama de temperaturas de 0 a 25 °C, e das temperaturas dos pontos de névoa e entupimento, para todos os tipos de biodiesel produzidos, bem como para as diluições em diesel mineral preparadas.

A partir dos diferentes tipos de biodiesel produzidos (soja, milho, girassol, OVU, gordura animal), foram efetuadas diluições em diesel mineral, para cada um dos tipos de biodiesel, nas concentrações (v/v) de 10%, 20%, 50% e 80% de biodiesel (B10, B20, B50 e B80, respetivamente).

### Pontos de névoa e entupimento

A tabela seguinte mostra, para as diferentes amostras e respetivas diluições em diesel mineral, os pontos de névoa e entupimento obtidos.

**Tabela 4.1 – Pontos de névoa (PN) e entupimento (PE), obtidos para as diferentes amostras preparadas para todas as diluições e todos os tipos de biodiesel.**

Diluições	Milho		Soja		Girassol		Óleo usado		Animal	
	PN (°C)	PE (°C)	PN (°C)	PE (°C)	PN (°C)	PE (°C)	PN (°C)	PE (°C)	PN (°C)	PE (°C)
<b>B10</b>	0	-8	0	-10	-2	-11	-1	-9	2	-7
<b>B20</b>	1	-6	0	-8	-1	-9	0	-7	4	-5
<b>B50</b>	1	-8	-2	-9	0	-10	0	-9	3	0
<b>B80</b>	3	-4	2	-4	1	-6	2	-4	8	3
<b>B100</b>	5	-1	3	-2	1	-4	3	-2	10	6

Analisando os resultados apresentados na tabela anterior, pode verificar-se que independentemente do tipo de matéria-prima utilizada, os pontos de névoa e de entupimento aumentam à medida que a concentração de biodiesel aumenta.

A amostra de biodiesel que apresenta valores mais elevados para os pontos de névoa e de entupimento é o biodiesel de gordura animal, o que faz com que este seja o menos indicado para ser utilizado em climas frios. Esta observação é válida também para todas as misturas preparadas com o biodiesel obtido a partir desta matéria-prima, desde a mais diluída (B10) à mais concentrada (B80). Quando adicionado em pequenas percentagens e diluído com o diesel mineral, pode ainda encontrar aplicação em climas moderadamente frios. Já quando se encontra em elevadas concentrações no combustível, a sua utilização estaria muito limitada. Se usado puro, com apenas 6°C atinge o ponto de entupimento, sendo que este valor de temperatura é facilmente encontrado em todos os países da Europa e da Ásia, e também nos E.U.A, durante uma parte significativa do ano. É de referir que o biodiesel pode comprometer o funcionamento das bombas injetoras e, conseqüentemente, dos motores mesmo para valores

de temperatura acima do ponto de entupimento, uma vez que, bem antes desse ponto ser atingido, apresentará já viscosidades elevadas.

O biodiesel de milho surge em segundo lugar, relativamente aos valores mais elevados de pontos de névoa e de entupimento. Assim permitiria, em relação ao biodiesel obtido de gordura animal, uma aplicação numa gama mais alargada de temperaturas, mas em elevadas concentrações encontraria ainda limitações num grande número de países, ao atingir o ponto de entupimento com apenas  $-1^{\circ}\text{C}$ , quando utilizado puro. Nas concentrações de comercialização mais frequentemente encontradas, B10 e B20, é, no entanto, capaz de operar em temperaturas negativas, atingindo o ponto do entupimento aos  $-8$  e  $-6^{\circ}\text{C}$  para B10 e B20, respetivamente.

O biodiesel produzido a partir de óleos vegetais indiferenciados terá sempre características completamente imprevisíveis, por ser tratar muitas vezes de um conjunto de óleos vegetais de origem desconhecida e até de gorduras animais misturadas no produto final, a que chamamos óleos vegetais usados (OVU). Neste caso, o biodiesel de OVU apresenta propriedades semelhantes às amostras de biodiesel de soja, revelando propriedades a frio apenas ligeiramente piores que este último. Ambos apresentam melhores PN e PE do que as amostras de biodiesel produzidas a partir de óleo de milho e de gordura de origem animal.

De todos os tipos de biodiesel testados, foi o obtido a partir de óleo de girassol que revelou possuir as melhores propriedades, pois pode funcionar a temperaturas mais reduzidas do que qualquer um dos outros e, mesmo quando utilizado puro, indicia capacidade de funcionar em climas mais frios. Diversos estudos têm sido conduzidos com o objetivo de determinar os valores de PN e PE, e em especial este último. No seu trabalho, os autores Ramos e Fernández, (Ramos & Fernández, 2009) determinaram o ponto de entupimento de biodiesel produzido a partir de diferentes matérias primas, obtendo os valores de  $-5^{\circ}\text{C}$  para o biodiesel de soja,  $-3^{\circ}\text{C}$  para o biodiesel de girassol,  $-12^{\circ}\text{C}$  para o milho. Outros autores obtiveram valores ligeiramente diferentes,  $-3^{\circ}\text{C}$  de acordo com (Mahajan, et al., 2011). Em outro trabalho, (Nwadike, et al., 2013) determinaram os pontos de névoa de vários tipos de biodiesel, obtendo os valores de  $2^{\circ}\text{C}$  para o biodiesel de soja, de  $20^{\circ}\text{C}$  para o biodiesel de gordura animal e  $1^{\circ}\text{C}$  para o biodiesel de girassol. Os valores de ambas as propriedades variam ligeiramente de estudo para estudo pois mesmo de uma mesma matéria prima podem resultar óleos com composições ligeiramente diferentes e dependendo da extensão da reação de transesterificação, biodiesel com propriedades diferentes. Os valores determinados com este estudo estão então de acordo com a bibliografia tendo em conta as ligeiras variações encontradas de estudo para estudo.

#### **4.1. Viscosidade cinemática**

A viscosidade, é então, a propriedade física mais importante do biodiesel, uma vez que afeta significativamente a capacidade de utilização do mesmo como combustível. Elevadas viscosidades do combustível a baixas temperaturas afetam o desempenho do equipamento de injeção do combustível, pois a fluidez é reduzida e leva a uma fraca atomização do combustível, associada a uma menor eficácia da operabilidade dos injetores. Quanto mais baixa for a viscosidade do biodiesel, mais fácil será para o sistema deslocá-lo deste o

reservatório e também melhorará de forma muito significativa a atomização do mesmo aquando da injeção.

É fundamentalmente devido à elevada viscosidade dos óleos vegetais que estes dificilmente podem ser utilizados diretamente como combustíveis nos motores diesel. É, então, necessário recorrer à produção de biodiesel para aproveitar este recurso, pois se a viscosidade dos óleos vegetais, fosse suficientemente baixa, como o é a altas temperaturas, estes poderiam ser utilizados diretamente nos motores diesel como substituto do diesel mineral. Os ésteres obtidos da transesterificação têm cerca de um terço do peso molecular dos triglicerídeos existentes nas matérias primas e a correspondente viscosidade reduz-se para aproximadamente um oitavo (Vauhkonen, et al., 2009). As viscosidades (cinemáticas) médias para os óleos vegetais encontram-se numa gama entre os 27,2 e os 53,6 mm<sup>2</sup>/s, enquanto que, para o biodiesel, os valores baixam para uma gama de valores entre os 3,6 a 4,6 mm<sup>2</sup>/s, o que fica mais próximo do valor médio para o diesel mineral, que é de 2,7 mm<sup>2</sup>/s, com todos estes valores medidos a uma temperatura de 311K (Lôbo , et al., 2009).

A viscosidade dos óleos vegetais, e, conseqüentemente, dos ésteres que os originam, aumenta com o aumento do comprimento das cadeias carbonadas. O tipo de álcool utilizado na transesterificação tem também alguma influência, sendo a viscosidade dos ésteres etílicos ligeiramente superior aos ésteres metílicos (Refaat, 2009; Knothe, Gerhard; Steidley, Kevin R., 2005). À medida que os comprimentos das ligações, entre os ácidos gordos e o álcool que constituem os ésteres aumentam, aumentam também as interações intermoleculares aleatórias e conseqüentemente a viscosidade. Este efeito é ainda mais notório a baixas temperaturas quando os movimentos das moléculas são ainda mais restritos (Ramos e Fernández, 2009). Por outro lado, a viscosidade aumenta com o aumento do grau de saturação das moléculas, e, fatores como o número e localização das ligações duplas revelam significativa influência na viscosidade dos ésteres (Refaat, 2009).

De todas as matérias-primas de origem vegetal envolvidas neste estudo, o milho é a que apresenta maior teor de ácidos gordos saturados. O valor total de ácidos gordos saturados de acordo com Fonseca e Gutierrez (1974) é de aproximadamente 18,36%, sendo destes, 14,03% de ácido palmítico (16:0), 3,33% de ácido esteárico (18:0) e 1% de ácido eicosanóico (20:0). Os restantes 81,64% de ácidos gordos insaturados são constituídos por 44,4% de ácido oleico (18:2) e 35,08% de ácido linoleico (18:1), 1,96% ácido linolénico (18:3) e 0,2% de ácido palmitoleico (16:1). Com esta composição, é de esperar do biodiesel produzido a partir de óleo de milho, as piores propriedades a frio, e maior viscosidade em toda a gama de temperaturas, em relação às restantes amostras de biodiesel de origem vegetal.

O girassol tem a composição mais baixa em ácidos gordos saturados, de apenas 13,9 %, sendo destes, 8,36% de ácido palmítico (16:0), 5,03% de ácido esteárico (18:0), 0,43% de ácido eicosanóico (20:0) e 0,08% de ácido mirístico (14:0). Os restantes 86,1% de ácidos gordos insaturados são constituídos por, 56,30% de ácido oleico (18:2), 27,65% de ácido linoleico (18:1), 2,06% de ácido linolénico (18:3), 0,05% de ácido palmitoleico (16:1), e 0,04% de ácido miristoléico (14:1). Com estes valores baixos em ácidos gordos saturados, são de esperar do girassol as melhores propriedades a frio e a menor viscosidade.

O óleo de soja regista valores de saturação ligeiramente superiores ao óleo de girassol, com 15,85% de ácidos gordos saturados, constituídos por 11,35% de ácido palmítico (16:0), 4,15% de ácido esteárico (18:0), 0,2% de ácido mirístico (14:0) e 0,15% de ácido eicosanóico (20:0). São de esperar, então, para o biodiesel produzido a partir de óleo de soja, propriedades intermédias, entre o biodiesel de girassol, e o biodiesel de óleo de milho.

A gordura animal, independentemente da sua origem, será sempre mais rica em ácidos gordos saturados do que as gorduras de origem vegetal utilizadas no estudo. Neste caso, a gordura utilizada foi gordura de porco, que apresenta valores de ácidos gordos saturados de 39,2%, sendo estes constituídos por, 22,4% de ácido palmítico (16:0), 15,27% de ácido esteárico (18:0), 1,59% de ácido mirístico (14:0), 0,19% de ácido dodecanóico (C12:0) e 0,16% de ácido decanóico (C10:0). Os restantes 60,18% de ácidos gordos insaturados são constituídos por, 40,4% de ácido linoleico (18:1), 12,43% de ácido oleico (18:2), 4,2% de ácido palmitoleico (16:1), 2,23% de ácido linolénico (18:3), 0,15% de ácido miristoléico (14:1). Com este grau de saturação tão elevado será de esperar do biodiesel de gordura animal, as piores propriedades a frio, e a mais elevada viscosidade, de entre todos os tipos de biodiesel envolvidos no estudo.

As figuras seguintes apresentam os resultados das medições da viscosidade cinemática para a gama de temperaturas em estudo (0 a 25 °C) e para os diferentes tipos de biodiesel, assim como as diferentes diluições. Apresentam, ainda, para comparação as medições da viscosidade do diesel mineral para a mesma gama de temperaturas. Para todos os valores apresentados nos gráficos são apresentadas barras de erros, que quantificam o desvio padrão nas medições efetuadas em triplicado. Devido ao facto de os desvios padrão das medições apresentarem valores baixos, entre 0 e 0,1 mm<sup>2</sup>/s, as barras de erro não se destacam dos símbolos usados para representar os valores médios da viscosidade cinemática.

Na figura seguinte apresentam-se as medições da viscosidade cinemática para as amostras de biodiesel puro, produzido a partir das diferentes matérias-primas, assim como, para o diesel mineral para comparação.

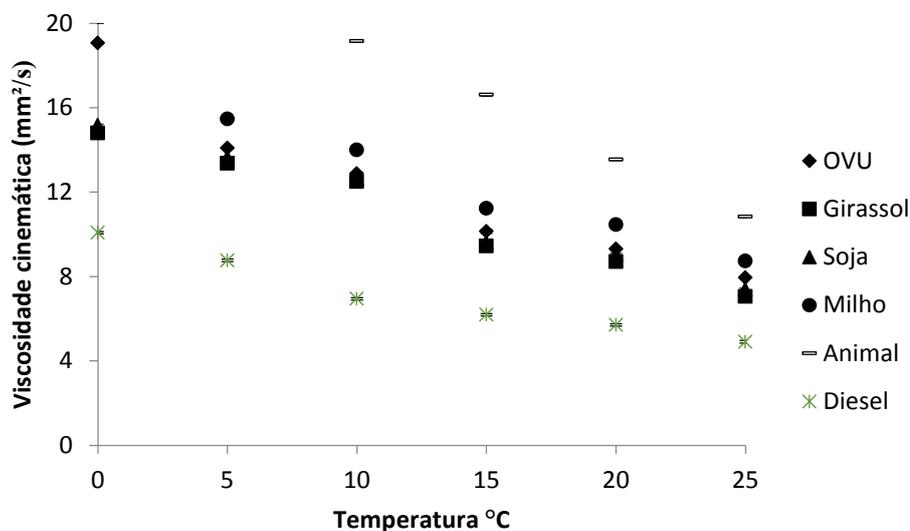


Figura 4.1 - Viscosidade cinemática de amostras de biodiesel produzido a partir de OVU (◆), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura.

Como se pode observar pela análise da Figura 4.1, a viscosidade cinemática de todas as amostras aumenta com a diminuição da temperatura, e, de entre todas as amostras de biodiesel, o produzido a partir de gordura animal é o que apresenta valores de viscosidade mais elevados para toda a gama de temperaturas em estudo. O seu elevado ponto de entupimento impossibilitou a medição da viscosidade para os valores mais baixos de temperatura, 5 e 0 °C. Para mostrar como a viscosidade deste tipo de biodiesel é, de facto, elevada, é de notar que o valor medido a 20°C se compara à viscosidade do biodiesel de girassol à temperatura de apenas 5°C. Esta diferença de temperatura é muito significativa e permite constatar, por comparação, a disparidade que existe na potencial utilização de biodiesel destas duas fontes, sendo de todo impossível a reutilização da gordura animal como matéria-prima na produção de combustível para usar diretamente em motores diesel em climas frios ou moderadamente frios.

O biodiesel de milho apresenta valores de viscosidade inferiores aos do biodiesel de origem animal e superiores aos do biodiesel de OVU, para toda a gama de temperaturas em que foram analisados. O elevado ponto de entupimento do biodiesel obtido a partir do óleo de milho impossibilitou a determinação da sua viscosidade a 0°C, o que aliás já tinha acontecido para o biodiesel de origem animal para as temperaturas de 5 e 0 °C. Com valores de viscosidade cinemática inferiores, segue-se o biodiesel de OVU, que permitiu medições em toda a gama de temperaturas em estudo. No entanto, para a temperatura de 0°C, verifica-se um aumento muito significativo do valor da viscosidade por estas condições se aproximarem das determinadas para o ponto de entupimento (-2 °C).

As amostras de biodiesel de girassol e soja apresentaram valores de viscosidade cinemática muito semelhantes em toda a gama de temperaturas, observando-se apenas uma ligeira tendência para o biodiesel de girassol ser menos viscoso. Foi possível a medição da viscosidade em toda a gama de temperaturas estudada com estes dois tipos de biodiesel, pois estes foram também os que, em geral, apresentaram pontos de névoa e de entupimento mais baixos.

O valor de viscosidade cinemática medido mais baixo foi obtido à temperatura de 25°C com o biodiesel de girassol, sendo o seu valor de 7 mm<sup>2</sup>/s. O valor mais elevado que foi registado foi de 19,2 mm<sup>2</sup>/s e correspondeu ao biodiesel de gordura animal à temperatura de 10°C. Estes resultados estão de acordo com o que era previsto, de entre as matérias-primas de origem vegetal, o milho sendo o mais saturado deu origem às amostras de biodiesel de origem vegetal mais viscosas, o biodiesel de girassol mostra a mais baixa viscosidade e o biodiesel de soja propriedades intermédias entre as amostras de biodiesel de origem vegetal. A gordura de porco deu origem às amostras com mais elevada viscosidade, o que era de esperar devido ao seu elevado grau de saturação. Todas as amostras de biodiesel revelam mais elevados valores de viscosidade do que o diesel mineral em toda a gama de temperaturas.

O gráfico da Figura 4.2 mostra que o biodiesel, mesmo com uma proporção em volume de apenas 10% na mistura, é responsável por diferenças notórias entre os valores da viscosidade cinemática medidos para as diferentes amostras B10 preparadas. Esta observação reforça o efeito que a matéria-prima usada na produção do biodiesel assume nas suas propriedades físicas e, em particular, na sua viscosidade cinemática.

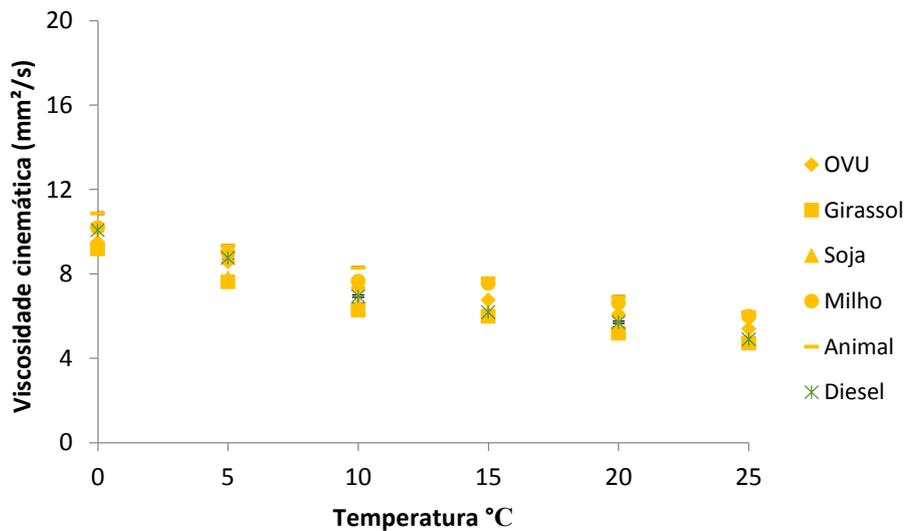


Figura 4.2 - Viscosidade de amostras de B10 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⊗) em função da temperatura.

As amostras com biodiesel de origem animal mantêm os valores mais elevados de viscosidade, para toda a gama de temperaturas, seguidas pelas amostras obtidas com o biodiesel de milho, com viscosidade ligeiramente inferiores. O biodiesel de OVU apresenta valores de viscosidade cinemática intermédios entre os obtidos para as amostras B10 de biodiesel de milho e de soja. As amostras de B10 de soja e girassol apresentam valores praticamente iguais de viscosidade, para toda a gama de temperaturas, apenas com uma ligeira tendência para as viscosidades obtidas com o biodiesel de soja serem superiores às do biodiesel de girassol. Todas as amostras com 10% (v/v) em biodiesel, têm valores de viscosidade cinemática ligeiramente superiores ao diesel mineral, sendo a diferença pouco significativa devido à pequena %(v/v) de biodiesel.

De notar que, para a temperatura de 25°C, os valores de viscosidade cinemática se situam, aproximadamente, entre os 4,5 e os 6,5 mm<sup>2</sup>/s para as amostras de B10, enquanto que, para o B100, os valores obtidos estão entre os 7 e os 11mm<sup>2</sup>/s, mas esta diferença é reduzida comparativamente à observada a temperaturas mais baixas. Para o valor mais baixo de temperatura em que, no caso do B100, se conseguiram realizar medições para todas as amostras, ou seja 10°C, as viscosidades cinemáticas destas amostras situam-se entre os 12,5 e os 20 mm<sup>2</sup>/s, enquanto as amostras de B10, para a mesma temperatura, apresentaram valores de 6 a 8,5 mm<sup>2</sup>/s. O valor mais baixo de todos corresponde à amostra B10 do biodiesel de girassol, à temperatura de 25°C, e é de 4,9 mm<sup>2</sup>/s, e o mais elevado (ver Figura 4.2) foi obtido para a amostra B10 do biodiesel de gordura animal, à temperatura de 0°C, sendo de 10,9 mm<sup>2</sup>/s.

O comportamento da viscosidade cinemática para as amostras B20, preparadas com 20% (em volume) de biodiesel obtido com as diversas matérias-primas, mantém a mesma tendência apresentada no gráfico da Figura 4.2 para as amostras B10, tal como se pode observar na Figura 4.3.

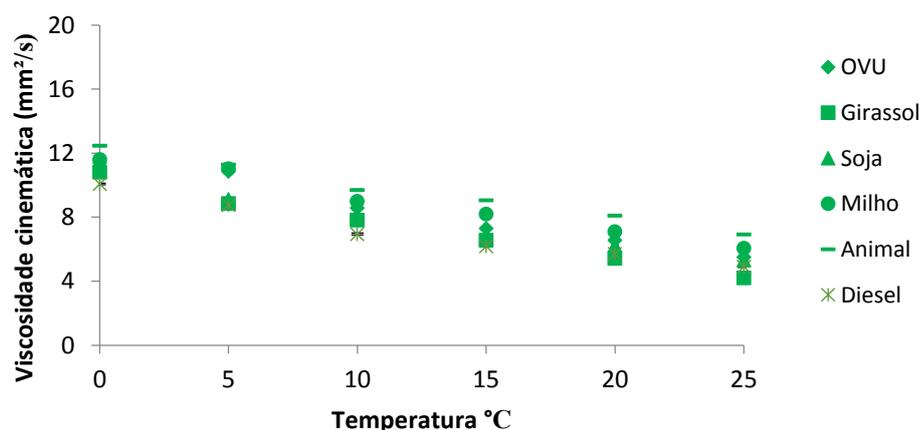


Figura 4.3 - Viscosidade de amostras de B20 produzido a partir de OVU (◆), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (⌘) em função da temperatura.

As amostras preparadas a partir do biodiesel de gordura animal continuam a apresentar os valores mais elevados e as obtidas com o biodiesel de girassol os valores mais baixos. Para as amostras restantes, preparadas com os outros tipos de biodiesel, resultam valores intermédios de viscosidades cinemáticas, mantendo as mesmas posições relativas que no caso das misturas B10 (Figura 4.2). Os valores de viscosidade cinemática mais baixos para esta série de amostras B20 (Figura 4.3), são obtidos com a mistura com biodiesel de girassol, à sua temperatura mais elevada de 25°C, sendo o seu valor de 4,2 mm<sup>2</sup>/s. Os valores mais elevados foram os obtidos com a mistura do biodiesel de gordura animal à temperatura mais baixa de 0°C, cujo valor médio de viscosidade foi de 12,5 mm<sup>2</sup>/s.

O gráfico da Figura 4.4 difere dos gráficos da Figura 4.2 e da Figura 4.3 correspondentes às misturas B10 e B20, respetivamente, apenas por se verificar que os valores das viscosidades cinemáticas, na sua globalidade, são superiores, pois os diferentes tipos de biodiesel mantêm as suas posições relativas, para todas as temperaturas. É de notar apenas, que com esta concentração de 50% (em volume) de biodiesel de origem animal usada na preparação das misturas já não foi possível determinar a viscosidade para a temperatura mais baixa de 0 °C, pois este atingiu o ponto de entupimento. O valor de viscosidade mais baixo foi obtido com a mistura preparada com biodiesel de girassol à temperatura de 25°C, sendo de 5,8 mm<sup>2</sup>/s. O valor mais elevado, 15 mm<sup>2</sup>/s, foi obtido com a mistura preparada com o biodiesel de milho à temperatura de 0°C. Com uma percentagem volumétrica de 50%, o biodiesel faz a viscosidade da mistura aumentar de forma significativa e fazer com que esta se destaque cada vez mais da viscosidade do diesel mineral.

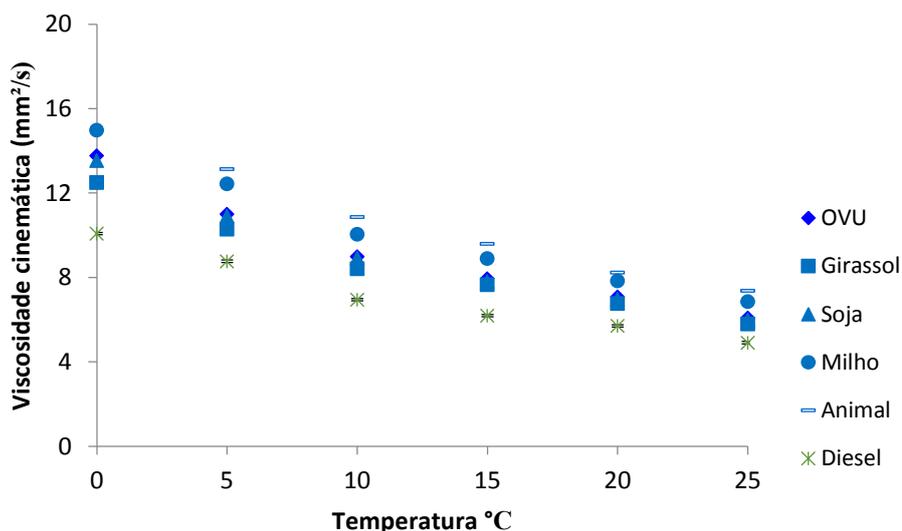


Figura 4.4 - Viscosidade de amostras de B50 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (✱) em função da temperatura.

A revela maior afastamento dos valores para os diferentes tipos de biodiesel, a uma mesma temperatura, à semelhança do que acontecia com o B100. As amostras B80 obtidas com o biodiesel de gordura animal apresentam valores significativamente superiores de viscosidade cinemática e, por isso, não foi possível a sua determinação à temperatura de 0°C. Os valores máximos das viscosidades obtidas com as amostras preparadas sobem significativamente para as temperaturas mais baixas comparativamente com o observado para misturas B10 e B20. O valor de viscosidade cinemática mais baixo para toda a série de amostras B80 foi obtido com a amostra preparada com o biodiesel de girassol, à temperatura de 25°C, sendo de 5,9 mm²/s, e o mais elevado de entre todos os registado correspondeu à amostra com o biodiesel de origem animal para a temperatura de 5°C, sendo de 19,4 mm²/s.

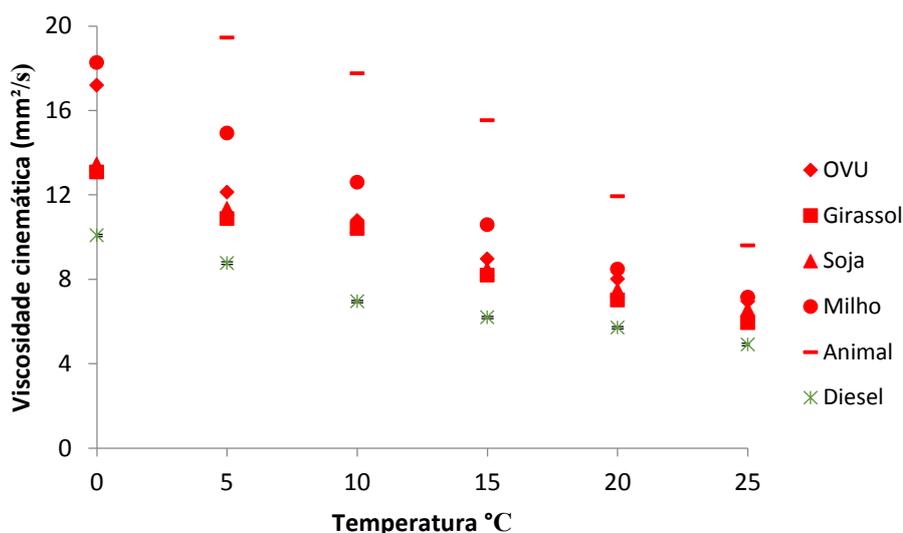


Figura 4.5 - Viscosidade de amostras de B80 produzido a partir de OVU (♦), girassol (■), soja (▲), milho (●), gordura animal (-) e diesel mineral (✱) em função da temperatura.

## 4.2. Correlação entre a viscosidade cinemática e a temperatura

Para constatar facilmente, a influência que a percentagem de biodiesel em diluição com o diesel mineral tem, na viscosidade cinemática, surge a necessidade de apresentar a sua evolução ao longo da gama de temperaturas em estudo para cada tipo de biodiesel separadamente.

O gráfico da Figura 4.6 mostra os valores de viscosidade das amostras de biodiesel de OVU, nas várias concentrações, quando incorporado com diesel mineral e puro, para toda a gama de temperaturas medidas, dos 0 aos 25°C. A diminuição da viscosidade com o aumento da temperatura ocorre para todas as amostras dos 5 aos 25°C. No entanto, verifica-se que, para as concentrações mais elevadas de B80 e B100 dos 5 para os 0°C, o aumento de viscosidade é abrupto, pois ambas as amostras começam a formar cristais e a aproximar-se do PE, para este valor de temperatura. O valor de viscosidade mais baixo medido foi de 5,4 mm<sup>2</sup>/s, aos 25°C, para o B10, e o mais elevado foi de 19,1mm<sup>2</sup>/s, aos 0°C, para o B100.

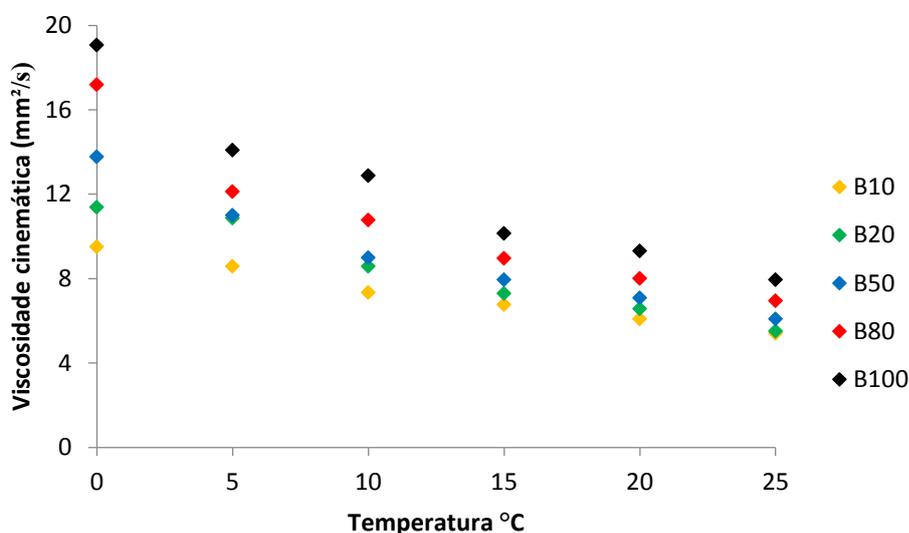


Figura 4.6 - Viscosidade das amostras de biodiesel de OVU quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.

A Figura 4.7 mostra os valores de viscosidade das amostras de biodiesel de girassol nas várias concentrações quando incorporado com diesel mineral e puro, para toda a gama de temperaturas medidas, dos 0 aos 25°C. O girassol foi a matéria-prima que revelou melhores propriedades a frio e mais baixos valores de viscosidade, para toda a gama de temperaturas em estudo. O valor registado mais baixo foi de 4,7 mm<sup>2</sup>/s aos 25°C para o B10, enquanto que o mais elevado para este tipo de biodiesel foi para o B100 aos 0°C, sendo de 14,8 mm<sup>2</sup>/s. O valor mínimo referido aos 25°C foi o mínimo absoluto registado no estudo.

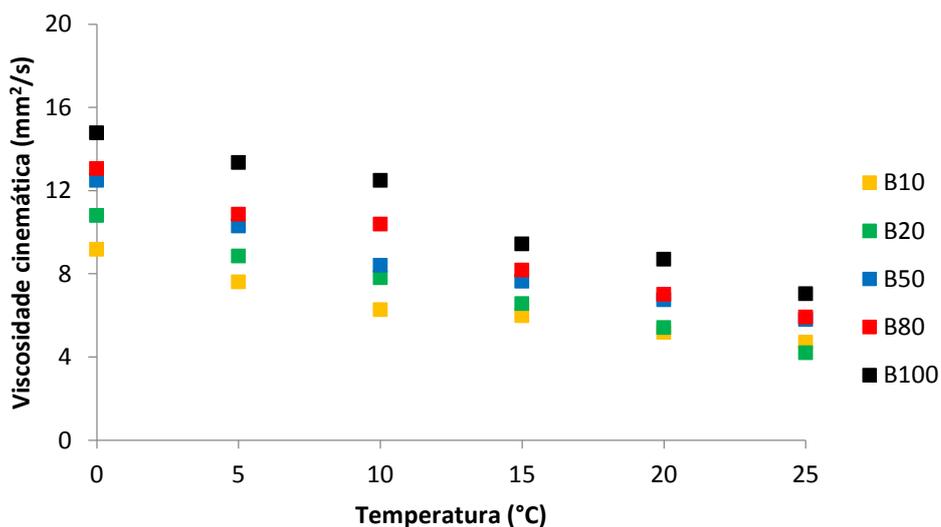


Figura 4.7 - Viscosidade das amostras de biodiesel de girassol quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.

A Figura 4.8 mostra os valores de viscosidade das amostras de biodiesel de soja nas várias concentrações, quando incorporado com diesel mineral e puro, para toda a gama de temperaturas medidas, dos 0 aos 25°C. O biodiesel de soja revelou valores de viscosidade apenas ligeiramente superiores aos registados para o biodiesel de girassol, para toda a gama de temperaturas. O valor mais baixo registado foi para o B10, aos 25°C, e foi de 4,9 mm<sup>2</sup>/s e o valor mais elevado foi registado aos 0°C, para o B100, e foi de 15,2 mm<sup>2</sup>/s.

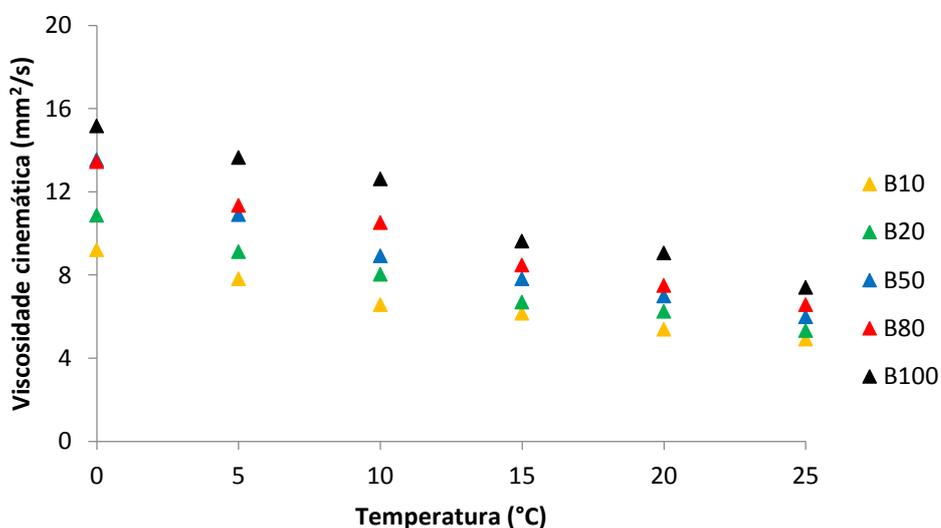


Figura 4.8 - Viscosidade das amostras de biodiesel de soja quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.

A Figura 4.9 mostra os valores de viscosidade das amostras de biodiesel de milho nas várias concentrações, quando incorporado com diesel mineral e puro, para toda a gama de temperaturas medidas, dos 0 aos 25°C. O milho, de entre as amostras de biodiesel de origem vegetal, foi a que apresentou piores prestações a frio e, por conseguinte, valores mais elevados de viscosidade. No caso das amostras de B80 e B100, dos 5 para os 0°C, o aumento de viscosidade deu-se abruptamente, pois teve início a formação de cristais à medida que as

amostras se aproximavam do PE. O valor mais baixo registado, 6 mm<sup>2</sup>/s, foi aos 25°C, enquanto o mais elevado foi registado aos 0°C, e foi de 20 mm<sup>2</sup>/s.

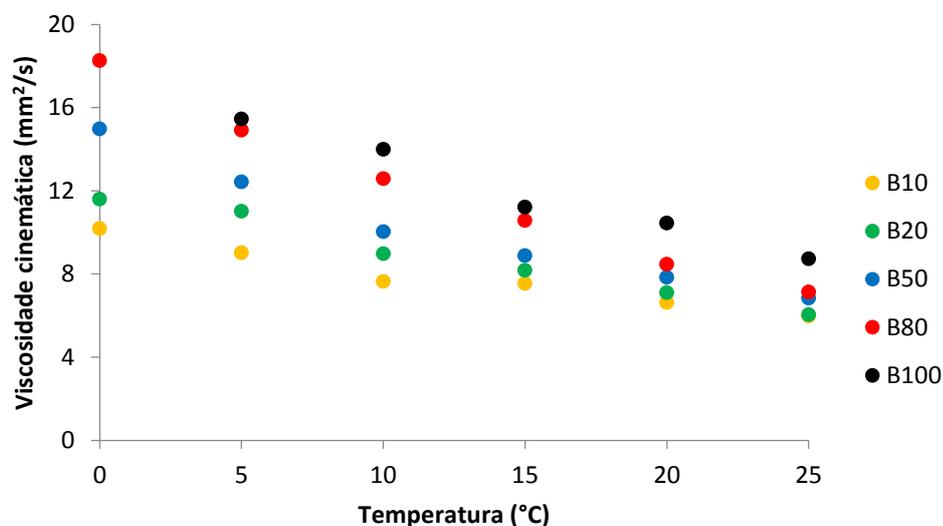


Figura 4.9 - Viscosidade das amostras de biodiesel de milho quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.

A Figura 4.10 mostra os valores de viscosidade das amostras de biodiesel de gordura animal nas várias concentrações, quando incorporado com diesel mineral e puro, para toda a gama de temperaturas medidas, dos 0 aos 25°C. O biodiesel de gordura animal foi de todos o que apresentou valores de viscosidade cinemática mais elevadas, para toda a gama de temperaturas em estudo. O elevado ponto de entupimento das amostras mais concentradas tornou impossível a obtenção dos valores de viscosidade para os 5 e 0°C no caso do B100 e, no caso das amostras de B80 e B50, não foi possível efetuar medições à temperatura de 0 °C. Esta incapacidade de medir as viscosidades a estas temperaturas mostram claramente os limites de utilização a frio deste tipo de biodiesel, como combustível. Ao contrário de todas as outras amostras que encontraram gamas de utilização mais alargadas, este tipo de biodiesel apenas pode ser utilizado em toda a gama de temperaturas em estudo, quando em concentrações baixas de 10 e 20% (% V/V). O valor de viscosidade cinemática mais baixo para este tipo de biodiesel foi de 6,2 mm<sup>2</sup>/s a uma temperatura de 25°C para o B10 e o mais elevado que foi possível medir, registou-se aos 5°C para o B80, e foi de 19,4 mm<sup>2</sup>/s.

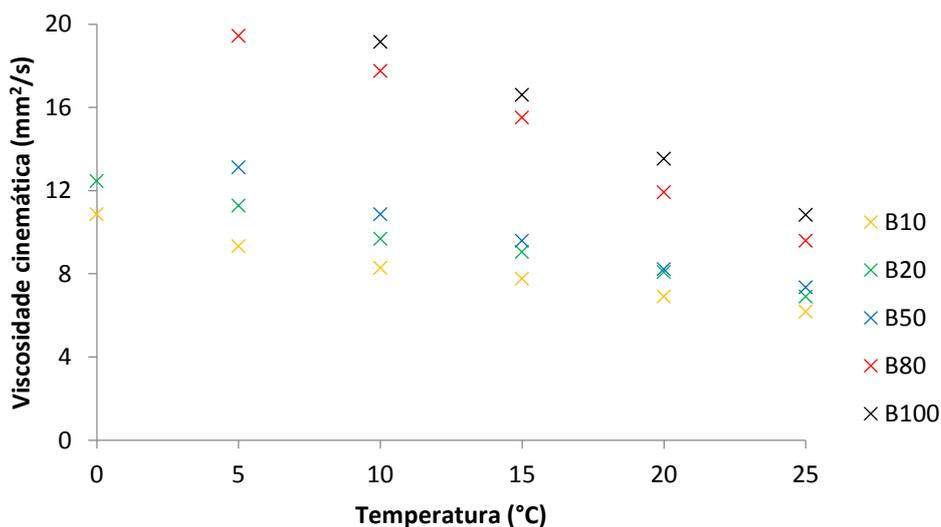


Figura 4.10 - Viscosidade das amostras de biodiesel de gordura animal quer em estado puro (B100) quer incorporado em diesel mineral em várias concentrações.

Diversos autores nos seus trabalhos, têm apresentado diferentes equações com o objetivo, de traduzir matematicamente a evolução da viscosidade do biodiesel a diferentes temperaturas, quer puro, quer em diluições com o diesel mineral. Estas equações têm como objetivo correlacionar os valores medidos experimentalmente, permitindo estimar viscosidades a outras temperaturas não medidas experimentalmente (Freitas, et al., 2010; Tat, Mustafa E.; Gerpen, Jon H Van;, 1999; Tesfa , et al., 2010; Tat, Mustafa E.; Gerpen, Jon H Van;, 1999; Kibbey , et al., 2014; Krisnangkura, et al., 2010).

A equação 1 foi utilizada por Tat e Gerpen (1999) para correlacionar a viscosidade cinemática de biodiesel e das suas misturas com diesel mineral medidas a diferentes temperaturas, sendo também referida em trabalhos de outros autores (Krisnangkura, et al., 2010; Refaat, 2009). Os autores conseguiram um ajuste muito bom dos dados à referida equação com valores de  $R^2$  próximos de 1. Na referida equação, A, B e C são constantes para o fluido,  $T$  é a temperatura absoluta e  $\eta$  é a viscosidade cinemática expressa em  $\text{mm}^2/\text{s}$ . Esta equação pode ser considerada como sendo um polinómio de segunda ordem, em que  $\ln \eta$  é definido em função de  $1/T$ , e os valores das constantes podem, então, ser determinados fazendo um ajuste polinomial de 2º grau aos resultados experimentais (ver anexos 7.2). As constantes encontradas desta forma são apresentadas na Tabela 4.2 para os diferentes tipos de biodiesel em estudo, assim como para as suas diluições com diesel mineral, e para a gama de temperaturas em estudo. Pelo coeficiente de correlação obtido para as várias amostras, também indicado na Tabela 4.2 é possível verificar que em algumas situações, os resultados obtidos não se ajustam adequadamente à equação, com valores de  $R^2$  mais baixos, sendo o mais baixo de 0,977 para o B100 de soja. Tal facto pode acontecer por nem sempre ter sido possível conseguir estabilizar integralmente a temperatura aquando das medições experimentais. No entanto, o ajuste, em geral, pode ser considerado razoável e a equação poderia ser utilizada com sucesso para efetuar estimativas das viscosidades a outras temperaturas em que não foram efetuadas medições.

$$\ln \eta = A + B/T + C/T^2 \quad (1)$$

Tabela 4.2 - Valores das constantes da equação 1 obtidos para todas as amostras envolvidas no estudo assim como o coeficiente de ajuste.

<b>Amostras</b>	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>	<b>R<sup>2</sup></b>
<b>B10 de soja</b>	18,447	-11624	1944900	0,994
<b>B20 de soja</b>	4,130	-3630,9	842100	0,994
<b>B50 de soja</b>	23,765	-19066	2516800	0,997
<b>B80 de soja</b>	-14,828	7243,5	-697870	0,991
<b>B100 de soja</b>	-39,258	2,1257	-2693100	0,977
<b>B10 de girassol</b>	25,568	-15798	2553200	0,989
<b>B20 de girassol</b>	-49,145	26052	-3292600	0,996
<b>B50 de girassol</b>	15,797	-10379	1824900	0,994
<b>B80 de girassol</b>	-37,022	19674	-2440200	0,987
<b>B100 de girassol</b>	-50,937	27825	-3617800	0,978
<b>B10 de milho</b>	5,179	-3612,3	753820	0,978
<b>B20 de milho</b>	-30,935	16572	-2053700	0,988
<b>B50 de milho</b>	20,174	-12883	2196700	0,997
<b>B80 de milho</b>	-22,348	10943	-1124800	0,999
<b>B100 de milho</b>	15,195	-9950,8	1787400	0,986
<b>B10 de OVU</b>	-3,736	1277,4	78745	0,995
<b>B20 de OVU</b>	-23,375	11925	-1348900	0,982
<b>B50 de OVU</b>	23,765	-15066	2516800	0,997
<b>B80 de OVU</b>	-14,828	7243,5	-697870	0,991
<b>B100 de OVU</b>	26,662	-16696	2770100	0,985
<b>B10 de gordura animal</b>	2,386	-2079,3	547740	0,993
<b>B20 de gordura animal</b>	-17,885	9475,9	-1085200	0,993
<b>B50 de gordura animal</b>	15,951	-10416	1842000	0,998
<b>B80 de gordura animal</b>	-109,840	61654	-8441400	0,995
<b>B100 de gordura animal</b>	-87,948	49294	-6690200	1,000
<b>Diesel mineral</b>	17,500	-11366	1952700	0,989



## 5. CONCLUSÃO

A realização deste trabalho experimental permitiu constatar, que, a viscosidade cinemática, assim como as muito importantes propriedades de ponto de névoa e de entupimento do biodiesel estão inteiramente dependentes do tipo de matéria-prima utilizada no fabrico do biodiesel. De entre as matérias-primas utilizadas no estudo, o óleo de girassol revelou-se a melhor opção para utilizar em climas frios, com o ponto de névoa a ser atingido para a temperatura de 1°C, o que demonstra que este biocombustível poderia ser utilizado até atingir essa temperatura sem apresentar problemas de operação e, em motores com bombas injetoras robustas podia mesmo operar abaixo desse valor uma vez que apenas aos -4°C atinge o ponto de entupimento. A viscosidade deste tipo de biodiesel aos 25°C é de apenas 7mm<sup>2</sup>/s e aumenta até atingir o valor de 14,8mm<sup>2</sup>/s aos 0°C sendo estes valores os mais baixos para as temperaturas referidas de todas as matérias-primas em estudo.

O óleo de soja deu origem a amostras de biodiesel com propriedades semelhantes ao de óleo de girassol. O biodiesel de soja atinge o ponto de névoa aos 3°C e o ponto de entupimento ocorre aos -2°C. Estas temperaturas e os valores determinados de viscosidade cinemática de 7,4mm<sup>2</sup>/s e de 15,2mm<sup>2</sup>/s a 25 e 0°C, respetivamente, permitem constatar que este biocombustível apresenta gamas de temperatura de operação semelhantes ao obtido a partir de óleo de girassol. De entre as matérias-primas de origem vegetal em estudo é o milho que dá origem ao biodiesel com as piores propriedades a frio e mais elevados valores de viscosidade, sendo portanto desaconselhável a exploração desta matéria-prima vegetal em climas frios ou moderadamente frios: o ponto de névoa regista-se aos 5°C e o ponto de entupimento atinge-se com -1°C, valores bastante limitativos pois muitos países registam temperaturas desta ordem em pelo menos parte do ano. A viscosidade deste tipo de biodiesel varia de 8,7mm<sup>2</sup>/s a 15,5mm<sup>2</sup>/s aos 5°C, uma vez que à temperatura de 0°C não foi possível efetuar medições por se estar perto do ponto de entupimento. A gordura de porco sendo a matéria-prima com mais elevado grau de saturação deu origem ao biodiesel com valores de viscosidade cinemática mais elevados e as piores propriedades a frio. O biodiesel de gordura animal atinge o ponto de névoa aos 10°C e aos 6°C deixa de escoar e atinge o ponto de entupimento. Com estes valores para as propriedades a frio esta fonte de matéria-prima só poderia ser explorada em situações muito específicas de climas com temperaturas elevadas e/ou com pequena representatividade da mesma em diluição com diesel mineral. A viscosidade cinemática variou entre os 10,8mm<sup>2</sup>/s aos 25°C e os 19,2mm<sup>2</sup>/s aos 10°C sendo esta a temperatura mais baixa a que foi possível efetuar medições de viscosidade. O biodiesel produzido a partir de óleos vegetais usados não diferenciados apresentou propriedades a frio e valores de viscosidade cinemática intermédios entre o biodiesel de soja e o biodiesel de milho, mas como apresenta composição variável dependente da constituição química dos óleos alimentares que lhe dão origem, as conclusões que se podem tirar neste estudo acerca das limitações de operação deste tipo de matéria-prima, podem não ser transponíveis para biodiesel produzido a partir de OVU com composição distinta. A tentativa de ajuste, dos valores experimentais das viscosidades cinemáticas obtidos neste trabalho, à equação 1, não correu na perfeição uma vez que, os valores do coeficiente de ajuste, ficaram abaixo do valor

obtido por Tat e Gerpen no seu trabalho. Tal facto poderia ser corrigido se fosse possível melhorar o controlo da temperatura do banho onde eram efetuadas as medições de viscosidades. Contudo, os valores obtidos ajustam-se à equação 1 de forma bastante razoável, podendo concluir-se que se trata de uma boa forma de modelar matematicamente a variação da viscosidade cinemática com a variação da temperatura, tornando possível prever os valores desta propriedade sem efetuar medições em toda a gama de temperaturas em estudo.

## 6. BIBLIOGRAFIA

- Ahmia, A. C., Danane, F., Bessah, R. & Bou, I., 2014. Raw material for biodiesel production. Valorization of used edible oil. *Revue des Energies Renouvelables*, Volume 17, p. 335 – 343.
- Ali , Y., Hanna, M. A. & Borg, J. E., 1995. In-Cylinder pressure characteristics of a CI engine using blend of diesel and methyl esters of beef tallow.
- Allena, C. A., Wattsa, K. C., Ackmanb, R. G. & P, M., 1999. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester. *Fuel*, p. 1319–1326.
- Basha , S. A., Gopal, K. R. & Jebaraj, S., (2009). A review on biodiesel production, combustion, emissions and performance. p. 1628–1634.
- Demirbas, A., 2009. Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, pp. 14-34.
- Fonseca, H. & Gutierrez, L. E., 1974. Composição em ácidos gordos de óleos vegetais e gorduras animais.
- Freitas, S. . V. D. et al., 2010. Evaluation of Predictive Models for the Viscosity of Biodiesel. *Energy Fuels*, p. 352–358.
- Giwaa, S., Layenia, A. & Ogunb, C., 2012. Synthesis and Characterization of Biodiesel from Industrial Starch Production Byproduct. *Energy and Environmental Engineering Journal*, Volume Volume 1.
- Heck, D. A., Thaeler, J., Howell, S. & Hayes, J. A., 2009. Quantification of the Cold Flow Properties of Biodiesels Blended with ULSD.
- Jahirula, M. I., Senadeeraa, W., Brooksb, P. & Bro, R. J., 2013. An Artificial Neural Network (ANN) Model for Predicting Biodiesel Kinetic Viscosity as a Function of Temperature and Chemical Compositions.. pp. 1561-1567.
- Kerschbaum, S. & Rinke, G., 2004. Measurement of the temperature dependent viscosity of biodiesel fuels. *Fuel*, Volume 83, p. 287–291.
- Kibbey , T. C., Chen, L., Linh , D. D. & Sabatini, D. A., 2014. Predicting the temperature-dependent viscosity of vegetable oil/diesel reverse microemulsion fuels. *Fuel*, p. 432–437.
- Knothe, Gerhard; Steidley, Kevin R., 2005. Kinematic viscosity of biodiesel fuel components and related compounds. Influence of compound structure and comparison to petrodiesel fuel components.. *Fuel*, Volume 84, p. 1059–1065.
- Krisnangkura, K. et al., 2010. An empirical approach for predicting kinematic viscosities of biodiesel blends. *Fuel*, p. 2775–2780.
- Lôbo , I. P., Ferreira, S. L. C. & Cruz, R. S., 2009. Biodiesel: parâmetros de qualidade e métodos analíticos. *Quim. Nova, Vol.*, Volume 32, pp. 1596-1608.
- Maa, F. & Hanna, M. A., 1999. Biodiesel production: a review. *Bioresource Technology* , Volume 70, p. 1 a 15.
- Mahajan , A., Ahluwalia, A. S. & Mahaj, P., 2011. Properties of Biodiesel Produced From Various Oilseeds. pp. 26-29.
- Marchetti, J. M., 2011. A Comparison Between Raw Material and Technologies for a Sustainable Biodiesel Production Industry.

- Meher, L. C., Sagar, D. V. & Naik, S. N., 2006. Technical aspects of biodiesel production by transesterification—a review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, p. 248–268.
- Mesquita, F. M. R. et al., 2012. Viscosities and viscosity deviations of binary mixtures of biodiesel + petrodiesel (or n-hexadecane) at different temperatures. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, Volume Vol. 29, pp. 653 - 664.
- Moser, B. R., 2009. Biodiesel production, properties, and feedstocks. *In Vitro Cell.Dev.Biol.*, p. 229–266.
- Mota, C. J. A., da Silva, C. X. A. & Gonçalves, V. L. C., 2009. Glycerochemistry: new products and processes from glycerin of biodiesel production. *Quím. Nova*, Volume 32.
- Nwadike, I. et al., 2013. Cold flow properties and kinematic viscosity of biodiesel. *Universal Journal of Chemistry*, Volume 1, pp. 135-141.
- O'Brien, R., We, F. & PJ, W., 2000. Introduction to Fats and Oil Technology. *AOCS Press*.
- Rakesh, V. V., Anilkumar, B. C. & Aikkara, R., 2014. Investigation of Various Properties of Biodiesel Prepared from Waste Cooking Coconut and Palm Oil and Comparison with the Petroleum Diesel. *International Journal of Emerging Engineering Research and Technology*, Volume 2, pp. 36-42.
- Ramos, M. J. & Fernández, C. M., 2009. Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, p. 261–268.
- Refaat, A. A., 2009. Correlation between the chemical structure of biodiesel and its physical properties. pp. 677-694.
- Renita, A. A., Bhargav., S. & Kumar, P., 2013. Evaluation of Fuel Properties of Various Biodiesel Generation Feed Stocks. *International Journal of Applied Engineering Research*, Volume 8, pp. 1865-1870.
- Sharma, y. C., Singh, B. & Upadhyay, S., 2008. Advancements in development and characterization of biodiesel: a review. *Fuel*, Volume 87, pp. 2355-2373.
- Shrestha, D. S., Van Gerpen & Thompson, J., 2008. *Effectiveness of cold flow additives on various biodiesels, diesel, and their blends*. s.l.:s.n.
- Tat, Mustafa E.; Gerpen, Jon H Van;, 1999. The Kinematic Viscosity of Biodiesel and Its Blends with Diesel Fuel. p. 1511–1513.
- Tesfa, et al., 2010. Prediction Models for Density and Viscosity of Biodiesel and their Effects on Fuel Supply System in CI Engines. *Renewable Energy*, pp. 2752-2760.
- Vauhkonen, V., Niemi, S., Hiltunen, E. & Sal, H. J., 2009. *The first generation biodiesel: the effects of raw material on physical properties, oxidation stability and emissions*, Finlandia: IEEE.
- Yussuf, C., S, B. & A, A., 2002. A comparison of combustion characteristics of waste cooling oil with diesel as fuel in a direct injection diesel engine.. *Journal of Automobile Engineering*, pp. 216-237.
- Zhang, Y., 1996. Combustion Analysis of Esters of Soybean Oil in a Diesel Engine.. *SAE international*..



## 7. ANEXOS

### 7.1. Tempos de escoamento das diferentes amostras

Tabela 7.1 – Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B100 a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	OVU	Média	Soja	Média	Girassol	Média	Milho	Média	Animal	Média
0	199	199,3	158	158,7	155	154,7	210	209,7	-	-
	199		159		154		210			
	200		159		155		209			
5	148	148,3	143	142,7	140	139,7	162	161,7	-	-
	147		142		139		162			
	150		143		140		161			
10	135	134,7	132	132,0	130	130,7	146	146,3	200	200,3
	135		132		131		146		201	
	134		132		131		147		200	
15	107	106,0	101	100,7	99	98,7	118	137,3	173	173,7
	106		101		99		117		174	
	105		100		98		177		174	
20	97	97,3	95	94,7	91	91,0	110	109,3	142	141,7
	98		95		91		109		142	
	97		94		91		109		141	
25	83	83,0	78	77,3	74	73,7	91	91,3	113	113,3
	83		77		73		92		114	
	83		77		74		91		113	

**Tabela 7.2 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B80 a diferentes temperaturas.**

Temperatura (°C)	OVU	Média	Soja	Média	Girassol	Média	Milho	Média	Animal	Média
0	180	179,7	141	140,7	137	136,7	191	191,0	-	-
	180		141		137		191			
	179		140		136		191			
5	127	126,7	119	118,7	114	113,7	156	156,0	204	203,3
	126		119		114		156		203	
	127		118		113		156		203	
10	113	112,7	110	110,0	109	108,7	132	131,7	186	185,7
	113		110		109		132		186	
	112		110		108		131		185	
15	94	93,7	89	88,7	86	85,7	111	110,7	162	162,3
	94		89		86		111		163	
	93		88		85		110		162	
20	84	83,7	79	78,3	73	73,3	89	88,7	125	124,7
	84		78		74		89		125	
	83		78		73		88		124	
25	73	72,7	69	68,7	62	62,0	75	74,7	101	100,3
	73		69		62		75		100	
	72		68		62		74		100	

**Tabela 7.3 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B50 a diferentes temperaturas.**

Temperatura (°C)	OVU	Média	Soja	Média	Girassol	Média	Milho	Média	Animal	Média
0	144	144,0	142	141,7	131	130,7	157	156,7	-	-
	144		142		131		157			
	144		141		130		156			
5	115	115,0	114	114,0	108	107,7	130	130,0	138	137,3
	115		114		108		130		137	
	115		114		107		130		137	
10	94	94,0	94	93,3	88	88,0	105	105,0	114	113,7
	94		93		88		105		114	
	94		93		88		105		113	
15	83	83,0	82	81,7	80	80,0	93	93,0	101	100,3
	83		82		80		93		100	
	83		81		80		93		100	
20	74	74,0	73	73,0	71	70,7	82	82,0	86	86,0
	74		73		71		82		86	
	74		73		70		82		86	
25	64	63,7	63	62,7	61	60,7	72	71,7	77	77,0
	64		63		61		72		77	
	63		62		60		71		77	

**Tabela 7.4 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B20 a diferentes temperaturas.**

Temperatura (°C)	OVU	Média	Soja	Média	Girassol	Média	Milho	Média	Animal	Média
0	119	119	114	113,7	113	113,0	121	121,3	131	130,3
	119		114		113		122		130	
	119		113		113		121		130	
5	114	113,7	108	107,7	93	92,7	116	115,3	118	118,0
	114		107		93		115		118	
	113		108		92		115		118	
10	90	89,7	84	84	82	81,7	94	94,0	102	101,3
	90		84		82		94		101	
	89		84		81		94		101	
15	77	76,3	70	70	69	68,7	86	85,7	95	94,7
	76		71		69		86		95	
	76		69		68		85		94	
20	69	68,7	65	65,3	57	56,7	74	74,3	85	84,7
	69		65		57		75		84	
	68		66		56		74		85	
25	58	57,7	56	55,7	44	44	64	63,3	73	72,3
	58		56		44		63		72	
	57		55		44		63		72	

**Tabela 7.5 - Tempos de escoamento em segundos para as amostras de B20 a diferentes temperaturas.**

Temperatura (°C)	OVU	Média	Soja	Média	Girassol	Média	Milho	Média	Animal	Média
0	100	99,3	97	96,3	95	96	106	106,7	114	113,7
	99		96		96		107		114	
	99		96		97		107		113	
5	89	89,7	82	81,7	80	79,66667	94	94,3	98	97,7
	90		82		80		95		97	
	90		81		79		94		98	
10	77	76,7	68	68,7	66	65,7	80	80,0	87	86,7
	77		69		66		80		87	
	76		69		65		80		86	
15	71	70,7	65	64,3	63	62,7	79	79,0	81	81,3
	71		64		63		79		81	
	70		64		62		79		82	
20	64	63,7	57	56,3	54	54,3	70	69,3	73	72,3
	64		56		55		69		72	
	63		56		54		69		72	
25	57	56,5	52	51,3	50	49,3	63	62,7	65	64,7
	56		51		49		63		65	
			51		49		62		64	

## 7.2. Ajustes à equação 1 para as diferentes amostras em toda a gama de temperaturas em estudo

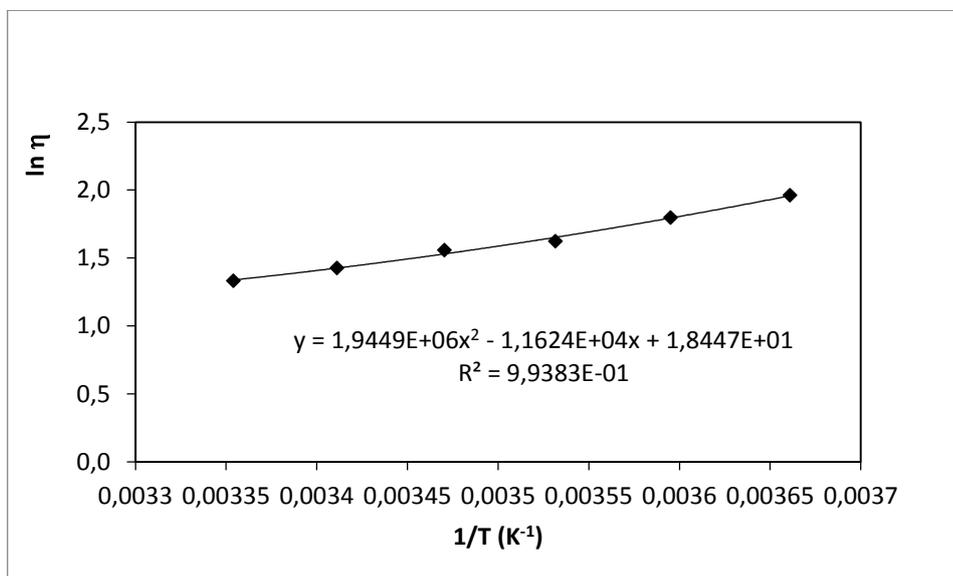


Figura 7.1 – Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de soja.

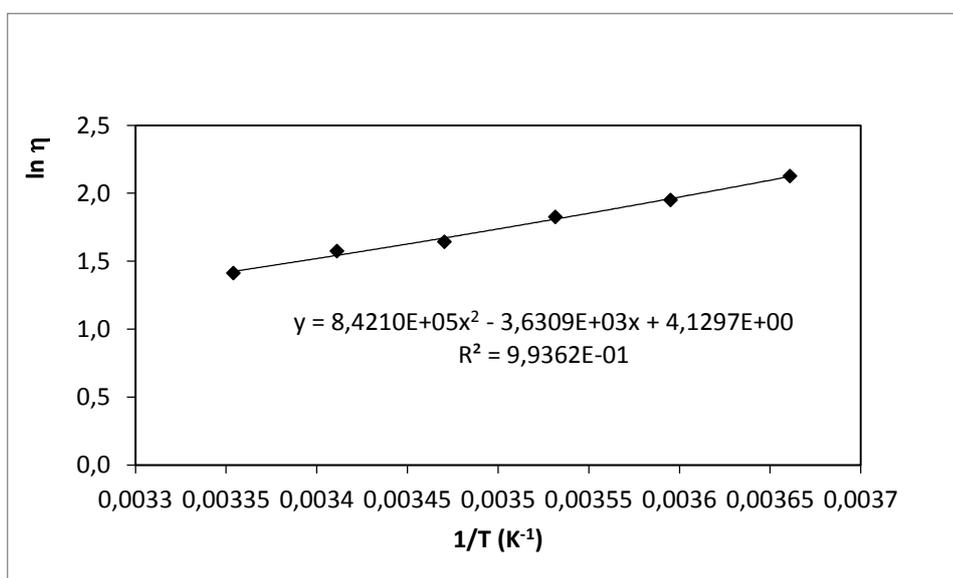


Figura 7.2 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de soja.

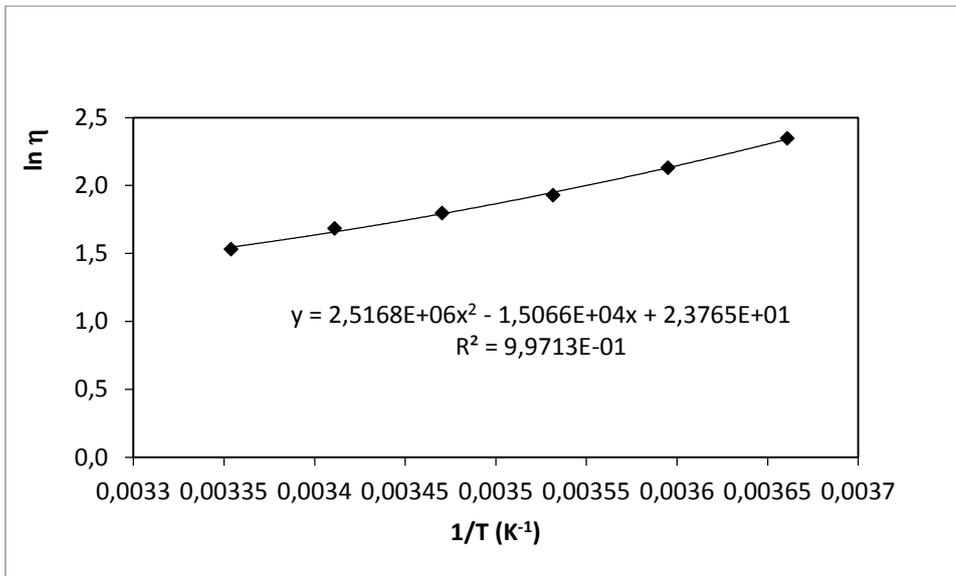


Figura 7.3 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de soja.

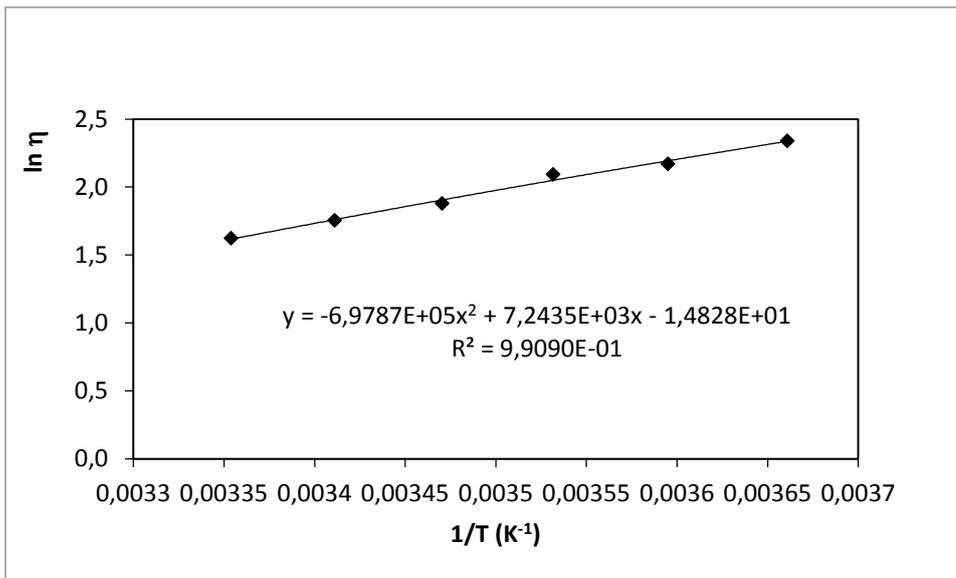


Figura 7.4 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de soja.

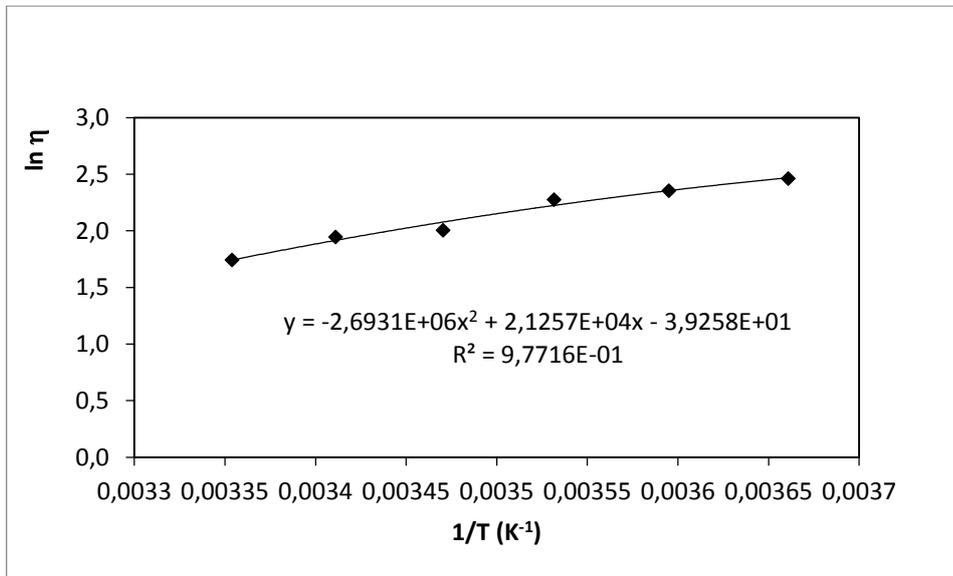


Figura 7.5 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de soja.

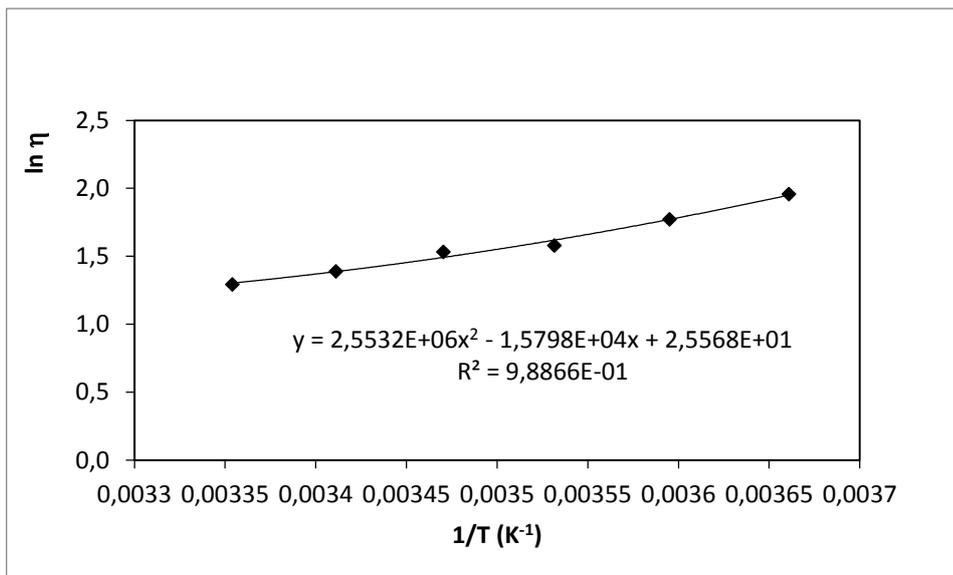


Figura 7.6 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de girassol.

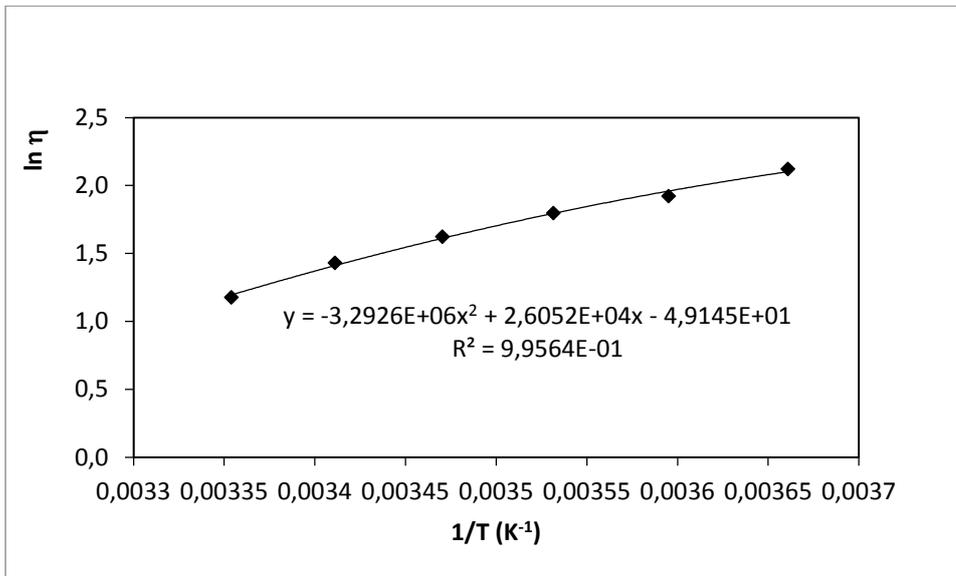


Figura 7.7 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de girassol.

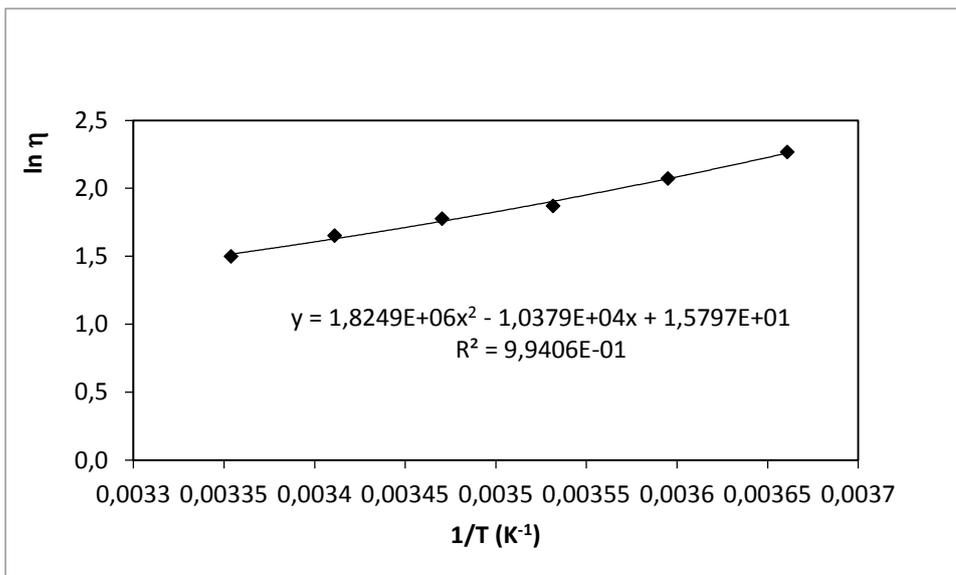


Figura 7.8 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de girassol.

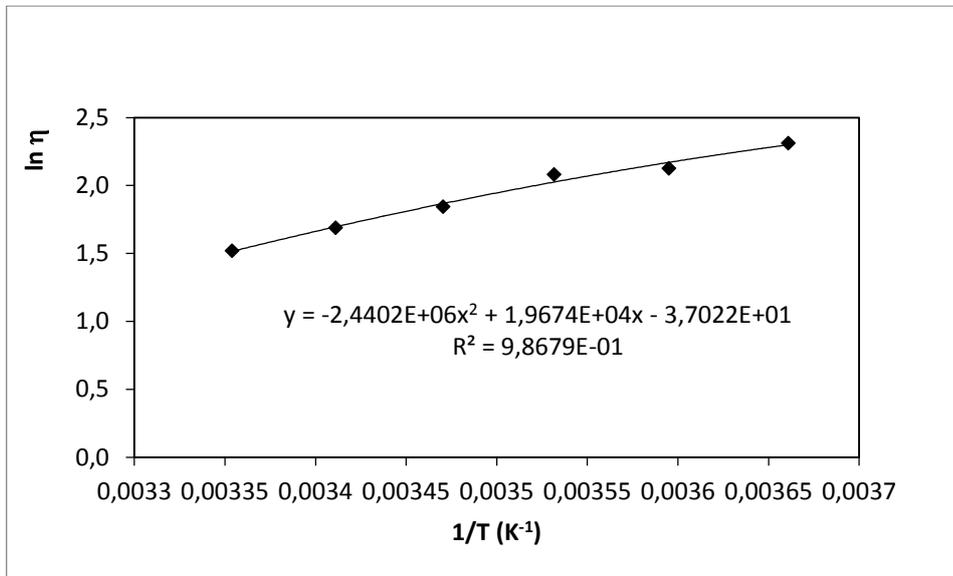


Figura 7.9 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de girassol.

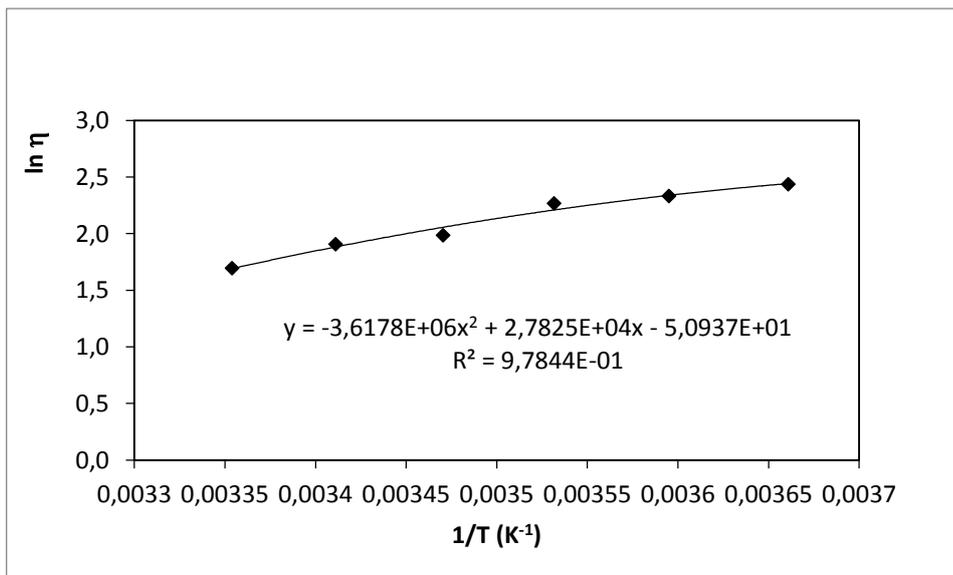


Figura 7.10 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de girassol.

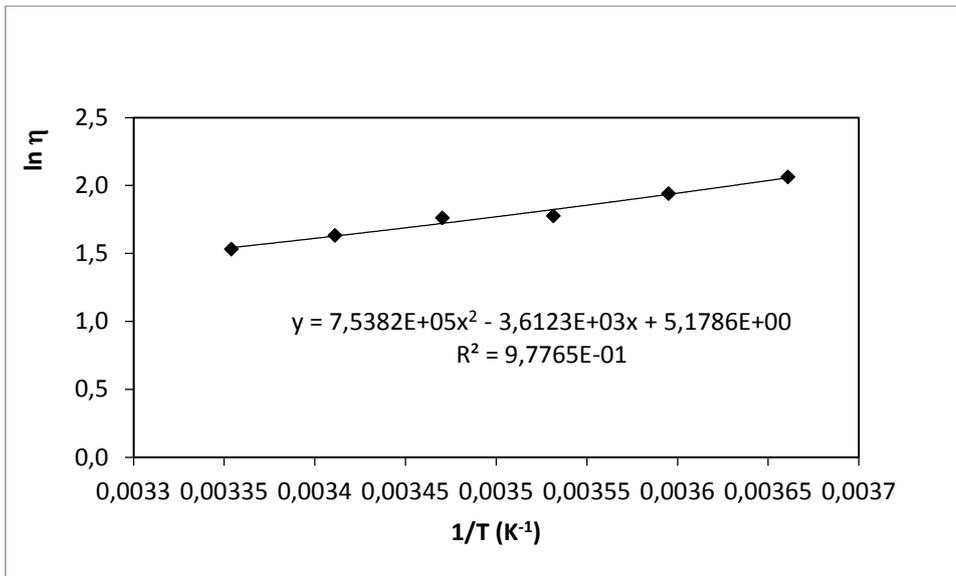


Figura 7.11 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de milho.

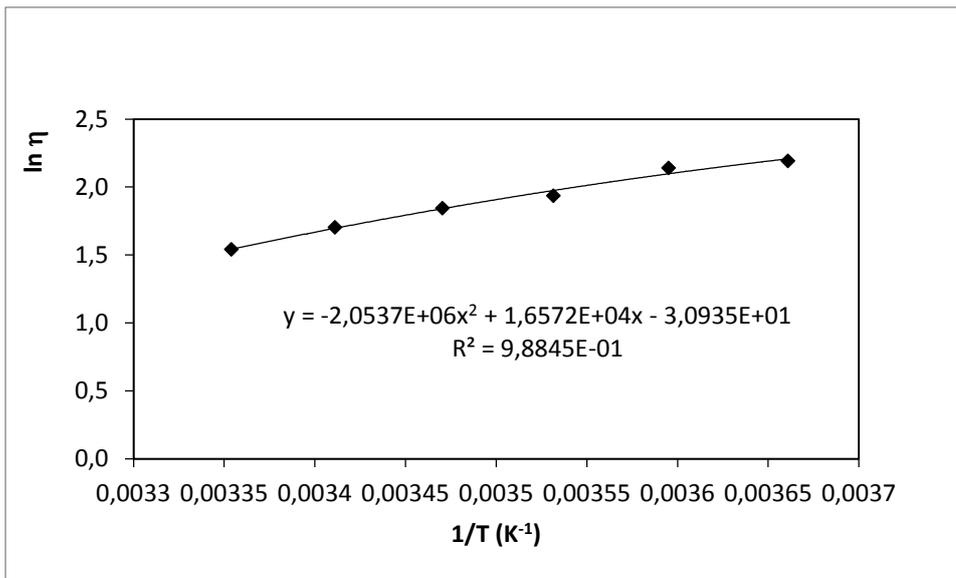


Figura 7.12 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de milho.

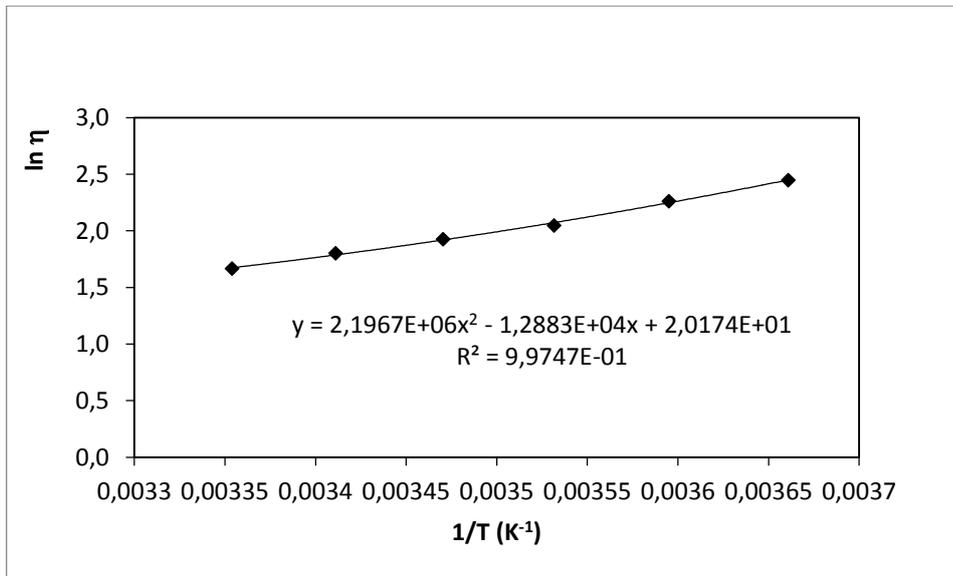


Figura 7.13 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de milho.

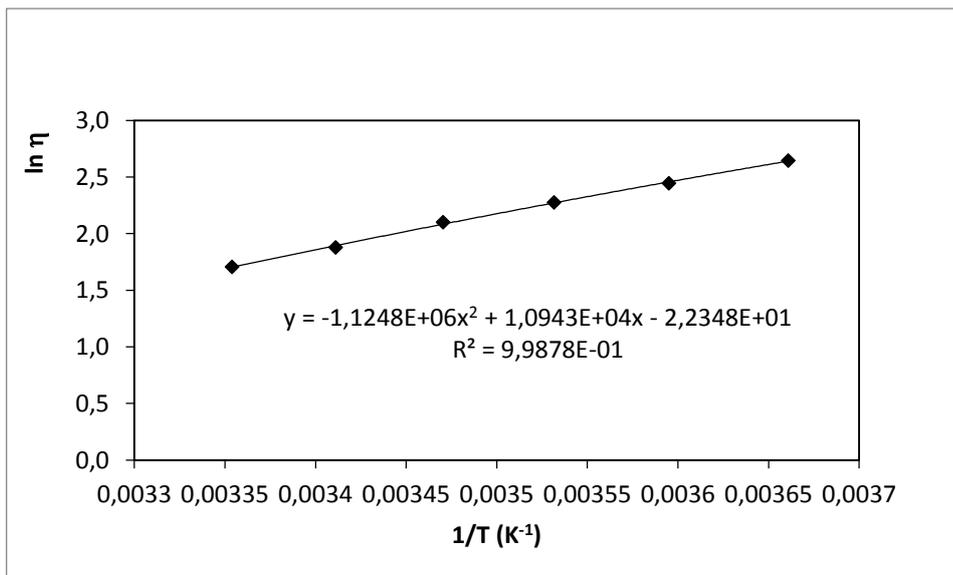


Figura 7.14 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de milho.

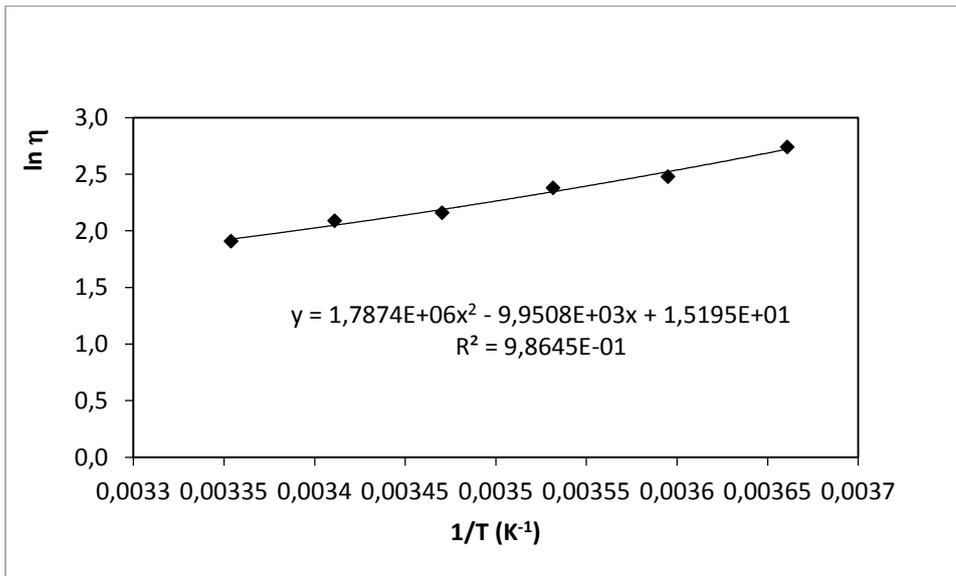


Figura 7.15 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de milho.

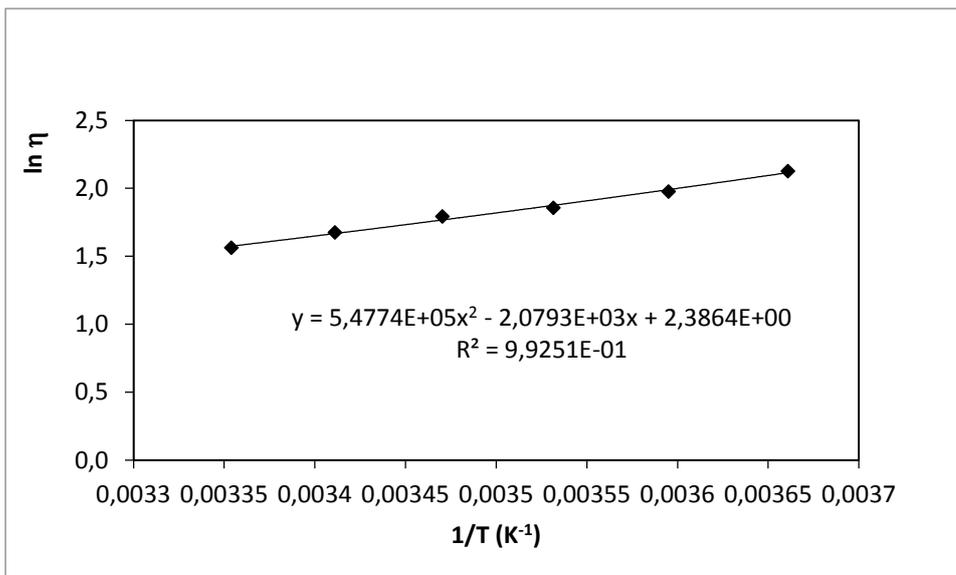


Figura 7.16 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de gordura animal.

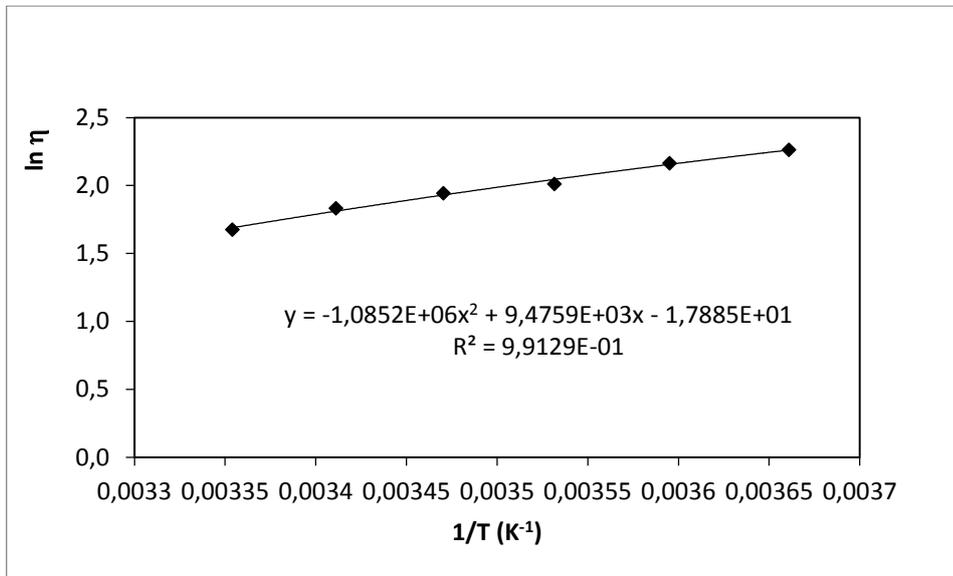


Figura 7.17 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de gordura animal.

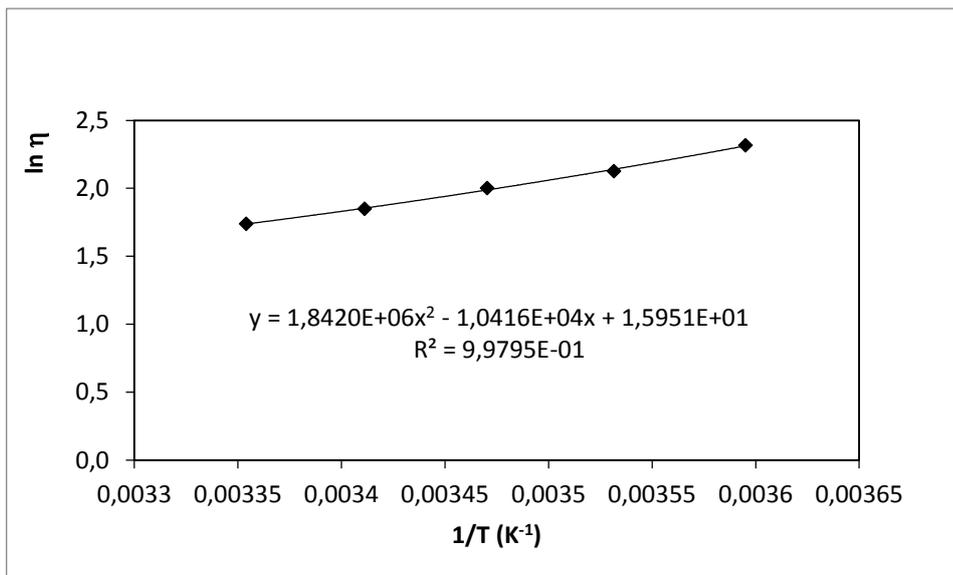


Figura 7.18 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de gordura animal.

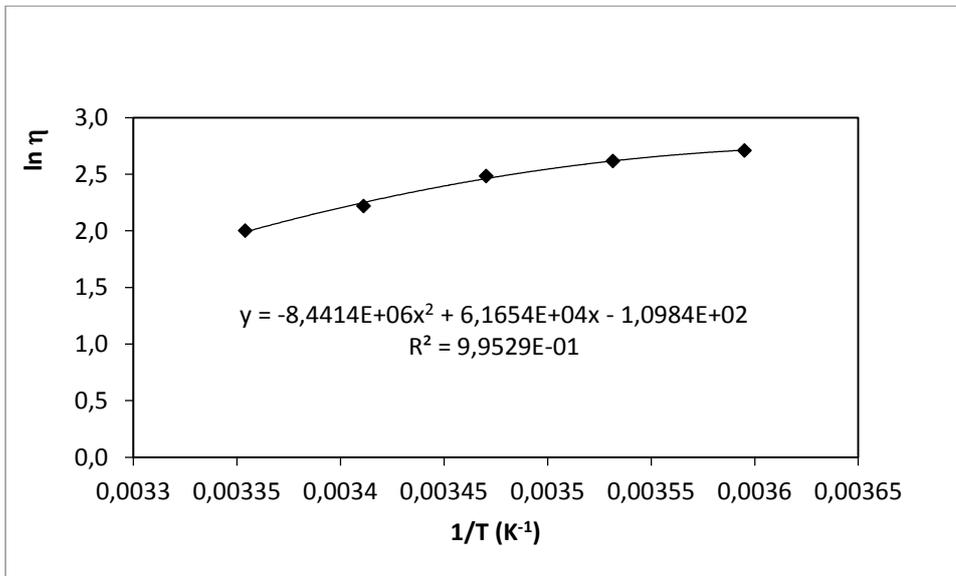


Figura 7.19 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de gordura animal.

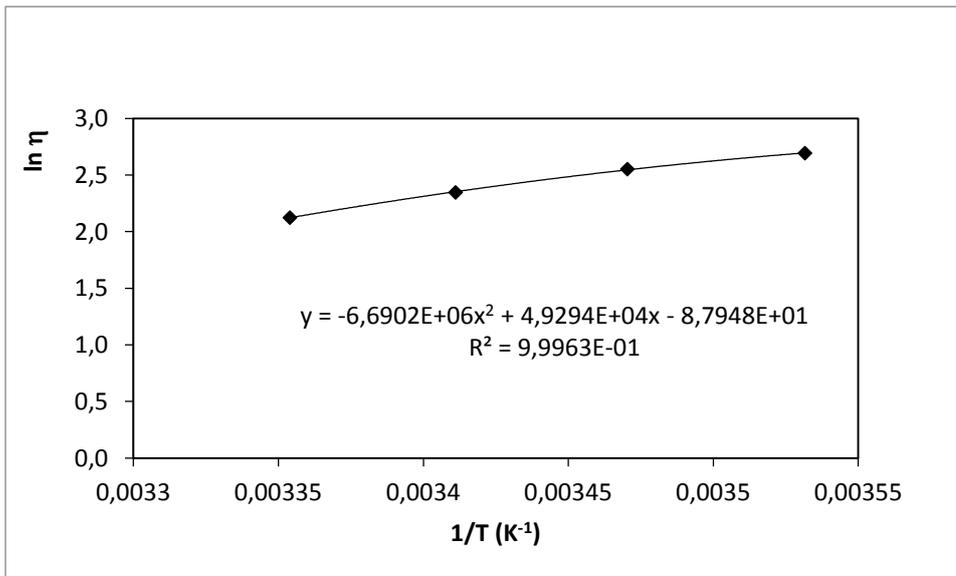


Figura 7.20 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de gordura animal.

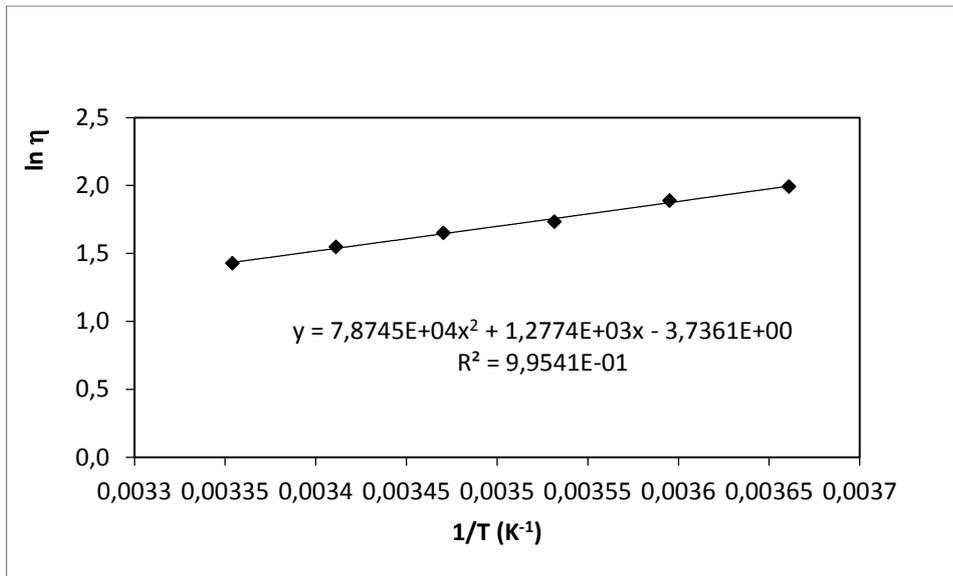


Figura 7.21 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 10% de biodiesel de OVU.

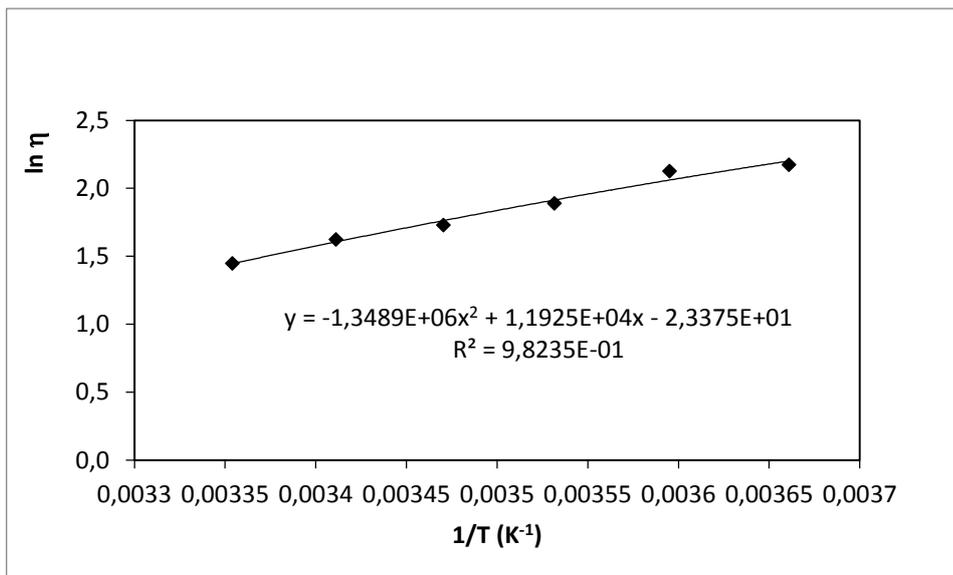


Figura 7.22 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 20% de biodiesel de OVU.

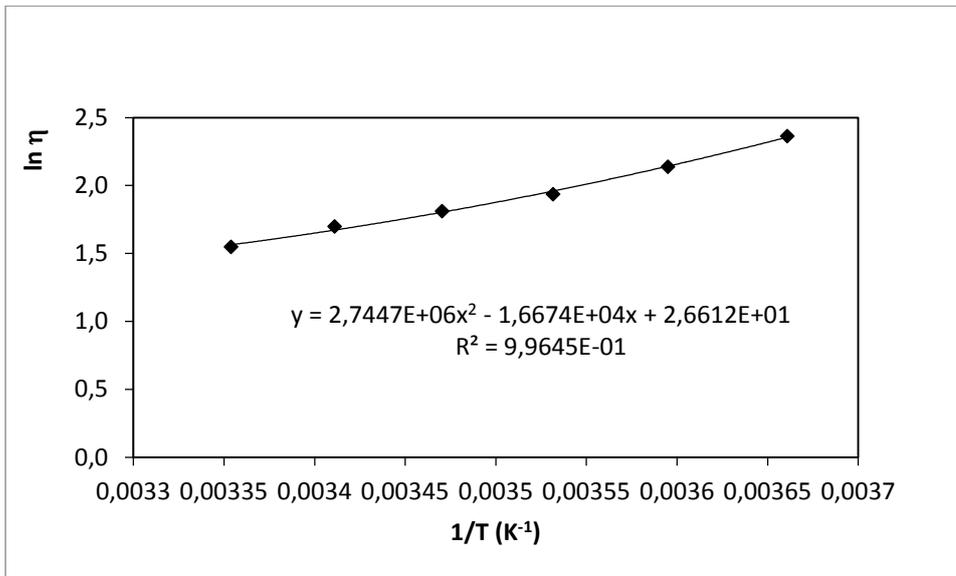


Figura 7.23 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 50% de biodiesel de OVU.

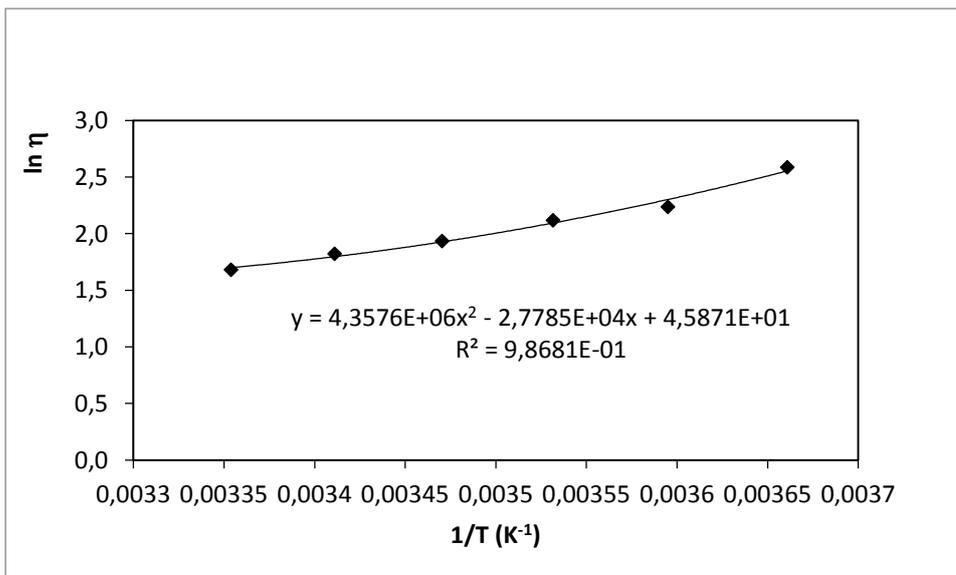


Figura 7.24 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 80% de biodiesel de OVU.

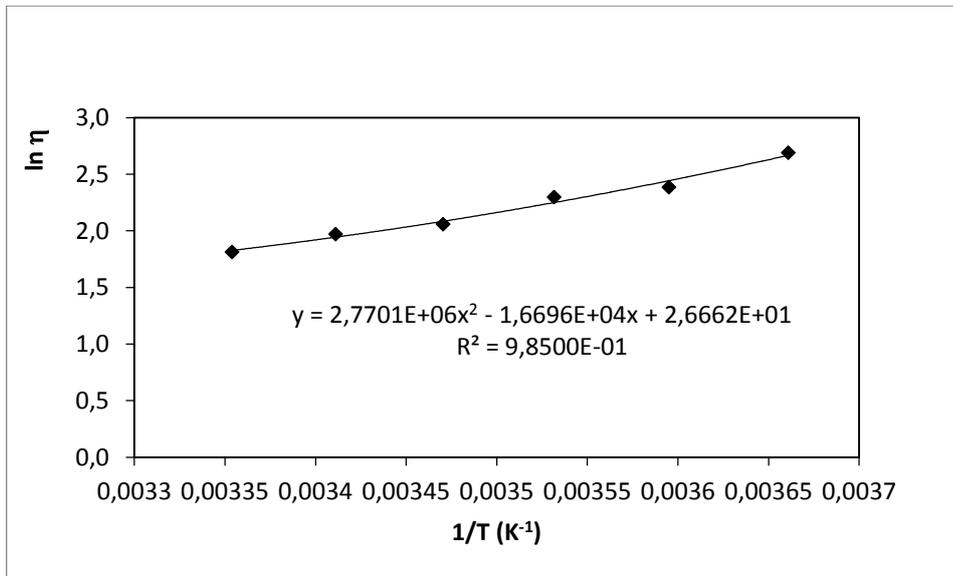


Figura 7.25 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra a 100% de biodiesel de OVU.

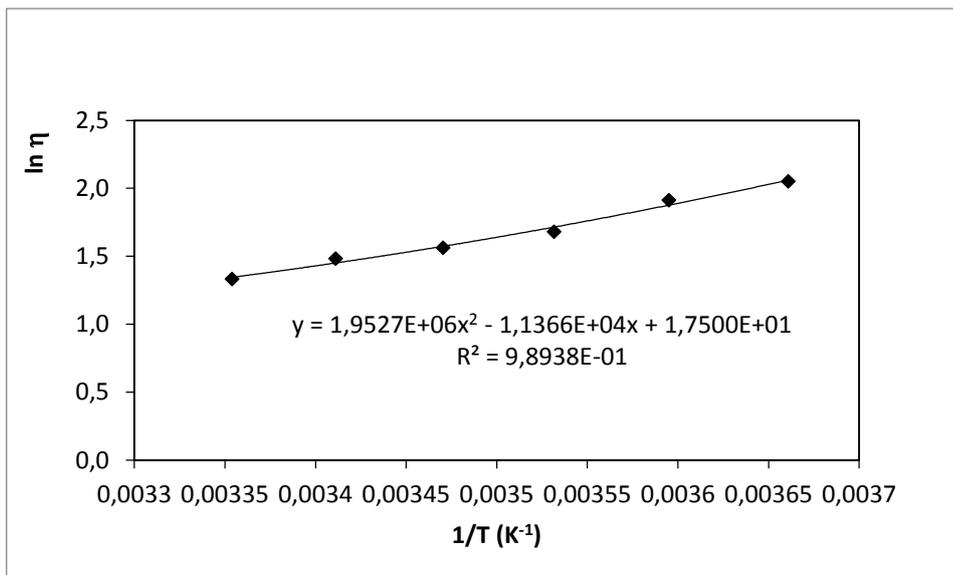


Figura 7.26 - Equação de ajuste dos valores experimentais para determinar as constantes da já referida equação 1 para a amostra de diesel mineral.