



Sérgio Ribeiro dos Louros

Controlo da produção e
caraterização do Biodiesel

Coimbra, 2014



UNIVERSIDADE DE COIMBRA



UNIVERSIDADE DE COIMBRA

FACULDADE DE CIÊNCIAS E TECNOLOGIA

MESTRADO INTEGRADO EM ENGENHARIA ELETROTÉCNICA E DE COMPUTADORES

CONTROLO DA PRODUÇÃO E CARATERIZAÇÃO DO BIODIESEL

SÉRGIO RIBEIRO DOS LOUROS

JÚRI:

PRESIDENTE: PROFESSORA DOUTORA ISABEL MARIA ALMEIDA FONSECA

PROFESSOR DOUTOR ABEL GOMES MARTINS FERREIRA

PROFESSOR DOUTOR MÁRIO JOÃO SIMÕES FERREIRA DOS SANTOS

COIMBRA, FEVEREIRO DE 2014

AGRADECIMENTOS

Depois de um percurso académico cheio de histórias boas e menos boas, memórias e novos conhecimentos, esta dissertação marca o final da minha etapa académica.

Agradeço ao Professor Doutor Jaime Baptista dos Santos, Professor Doutor Abel Gomes Martins Ferreira e ao Professor Doutor Mário João Simões Ferreira dos Santos pelo seu acompanhamento, disponibilidade e orientação.

Agradeço também a Engenheira Nieves Maria del Carmen Talavera Prieto por toda a ajuda prestada e simpatia.

Ao Sr. José Santos da Oficina do departamento de Engenharia Química e ao Sr. Amado por toda a ajuda facultada para a montagem de todos os sistemas.

Aos meus pais Jorge Carvalho dos Louros e Elsa Maria Alves Ribeiro que foram incansáveis no apoio para que atingisse o meu objetivo final.

À minha irmã Doutora Susana Ribeiro dos Louros por todos os conselhos na minha vida académica e também ajuda na minha fase final e todo o seu carinho mostrado. Ao Hugo Cunha por todo o apoio oferecido.

Aos elementos da minha família que nunca desistiram em me apoiar.

A todos os meus amigos, em especial ao Braga, André, Fertus, João, Tiago, Gonçalo, Gonçalito, João Góis, Hugo, Nuno, Paulico, Pinguim, Sílvia, Afonso, Wilson, que me acompanharam neste percurso académico nos momentos de alegria e de tristeza. À Joana pela orientação prestada na reta final.

Um agradecimento especial à Lannys Martins pelo crescimento proporcionado, histórias partilhadas e desenvolvimento pessoal.

Aos meus antigos Sensei's Henrique Carriço e Lionel Tavares.

Um agradecimento muito especial à toda a família do KRAV MAGA de Coimbra e Aveiro por todo o apoio, companheirismo, experiências novas e amizade que tornaram este caminho muito mais fácil. A todos os Kravistas sem exceção. Em especial ao Mestre Paulo Briosa, Pedro Monteiro, Ângela, Rafael, Júlio, Susana, Marcelo, Cátia, Tiago. KIDA.

Ainda a todos os Nadadores Salvadores com quem tive o prazer de trabalhar no verão.

RESUMO

A utilização excessiva de produtos de origem petrolífera é atualmente uma preocupação crescente, nomeadamente no que respeita ao aumento do efeito de estufa no planeta Terra. Assim, novas alternativas aos combustíveis fósseis estão agora sob investigação, intensificando-se a busca por diferentes fontes de energia, renováveis e não prejudiciais ao ambiente. O Biodiesel, definido geralmente como os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME, inglês de Fatty Acid Methyl Esters), é uma dessas fontes de energia renovável. Da reação de transesterificação resulta FAME e glicerol. A monitorização desta reação ao longo do tempo permite economizar energia e tempo, tornando o processo mais eficiente e vantajoso. As técnicas existentes atualmente, como a cromatografia gasosa, são dispendiosas e de demorada análise. A existência de estudos de produção de biodiesel assistida por ultrassons sugere a utilização deste tipo de método para a sua monitorização. Assim, o principal objetivo deste trabalho passa por monitorizar a produção de biodiesel com ultrassons.

Nas experiências realizadas foram utilizados reatores diferentes, diversos transdutores e metodologias distintas. Foram recolhidos sinais no osciloscópio, obtidos a partir do transdutor e depois transferidos para o computador para serem tratados. De seguida, foram realizados ensaios variando o tipo de agitação aplicada ao processo, às temperaturas 323,15K e 343,15K; verificou-se uma diferença na temperatura mais baixa, devido ao facto de a reação ser mais lenta a temperaturas inferiores, revelando que a agitação é uma característica de elevada relevância, especialmente a temperaturas inferiores. De seguida, foi substituído o transdutor, tendo o segundo um diâmetro ativo três vezes superior ao primeiro, possibilitando a análise de uma maior área do reator. As velocidades obtidas foram superiores, pois o glicerol inicialmente depositou-se junto às paredes do reator, área que o transdutor V102 permitiu analisar. Não foi possível obter sinais da interface biodiesel/glicerol, recorrendo-se então a métodos invasivos, utilizando um transdutor de imersão, permitindo assim analisar a evolução da camada de glicerol, de forma a identificar os instantes em que ocorria a reação e o momento em que era definida a interface biodiesel/glicerol. Foi ainda monitorizada a temperatura da reação, confirmando que se trata de um reação endotérmica.

Palavras-chave: Biodiesel, transesterificação, velocidade ultrassonora, monitorização, ésteres metílicos, depósito de glicerol.

ABSTRACT

Excessive use of Petroleum products is currently a growing concern, particularly concerning the increase of the greenhouse effect on Earth. New alternatives to fossil fuels are now under investigation, intensifying the search for different sources of energy, renewable and harmless to the environment. Biodiesel, generally defined as Fatty Acid Methyl Esters (FAME), is one of those renewable energy sources. From the transesterification process results FAME and glycerol. Monitoring this reaction during the process saves energy and time, making the procedure more efficient. The currently existing techniques, such as gas chromatography, are expensive and time consuming analysis. The existence of studies of biodiesel production assisted by ultrasound suggests the use of those sensors for monitoring. Thus, the main objective of this work is to monitor the production of biodiesel using ultrasound.

In these experiments different reactors, various transducers and different methodologies were used. Signals were collected on the oscilloscope, obtained from the transducer and then transferred to the computer to be processed. Then, tests were conducted by varying the type of stirring applied to the process, the temperature 343,15 K and 323,15 K; a difference was found at the lower temperature, due to the fact that the reaction is slower at lower temperatures, revealing that stirring is a very important feature, especially at lower temperatures. Then, the transducer was replaced. The V102, with an active diameter three times bigger, allowed the analysis of a larger area of the reactor. The velocities obtained were higher, once the glycerol initially deposited along the walls of the reactor could be analyzed using the V102, contrarily to what happened with the transducer A548. Since it was not possible to obtain the interface biodiesel/glycerol signals, invasive methods were then used, with an immersion transducer, allowing the analysis of glycerol layer evolution, in order to identify the instants in which the reaction occurred and when the interface biodiesel/glycerol was defined. The temperature of the reaction was also monitored, confirming that this is an endothermic reaction.

Keywords: Biodiesel, transesterification, speed of sound, monitoring, methyl esters, glycerol settling

ÍNDICE

Agradecimentos.....	III
Resumo.....	IV
Abstract.....	V
Índice.....	VI
Lista de Figuras.....	VIII
Lista de Tabelas.....	X
1 Introdução.....	1
1.1 Protocolo de Quioto.....	2
1.2 Objetivo Energético em Portugal.....	3
1.3 Normas – Controlo e Qualidade do biodiesel.....	3
2 Objetivos.....	4
3 Processo de Transesterificação.....	5
3.1 Produção de Biodiesel assistida por Ultrassons.....	7
3.2 Variáveis do processo de transesterificação.....	7
3.2.1 Efeito do tipo de álcool.....	7
3.2.2 Efeito da relação molar de metanol óleo.....	8
3.2.3 Efeito do tipo de catalisador.....	9
3.2.4 Efeito da temperatura e agitação.....	10
4 Controlo de Produção do Biodiesel.....	11
4.1 Composição e propriedades do Biodiesel.....	11
4.1.1 Número de Cetano (NC).....	12
4.1.2 Viscosidade Cinemática.....	13
4.1.3 Estabilidade oxidativa.....	13
4.1.4 <i>Cloud Point</i> – Ponto de Névoa.....	13
4.1.5 Ponto de Inflamação.....	14
4.1.6 Calor de Combustão.....	14

4.2	Controlo e monitorização da reação	14
4.3	Velocidade Ultrassonora.....	15
5	Materiais e Métodos.....	16
5.1	Materiais	16
5.2	Instrumentação.....	17
5.3	Preparação dos reagentes.....	19
5.4	Experiências realizadas.....	20
5.4.1	Monitorização da reação com metodologias não invasivas	21
5.4.2	Monitorização da reação com metodologias invasivas	25
5.5	Obtenção de Sinais e respetivo tratamento.....	27
6	Resultados / Discussão.....	30
6.1	Velocidades Ultrassonoras	30
6.2	Medição do depósito de Glicerol.....	36
7	Conclusão.....	44
8	Referências Bibliográficas	46

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Redução de emissões gasosas função da percentagem de Biodiesel [12].	2
Figura 2 – Processo de Transesterificação.	5
Figura 3 – Representação das três reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos.	5
Figura 4 – Resultado final da reação de transesterificação.	6
Figura 5 – Efeito da relação molar metanol/óleo na produção de Biodiesel [23].	9
Figura 6 – Efeito da temperatura na formação de biodiesel função do tempo de reação [21].	10
Figura 7 – Molécula típica de biodiesel.	11
Figura 8 – Composição de amostras de biodiesel de diversas origens e a sua composição em ácidos gordos [12].	11
Figura 9 – Osciloscópio Digital.	17
Figura 10 – Gerador de Sinais.	17
Figura 11 – Transdutor V102 – 1MHz.	18
Figura 12 – Transdutor A548 - 1.5MHz.	18
Figura 13 – Transdutor de Imersão A102.	18
Figura 14 – Banho térmico com controlador.	18
Figura 15 – Termómetro Digital.	18
Figura 16 – Manga de Aquecimento e controlador.	18
Figura 17 – Balança Digital.	19
Figura 18 – Montagem utilizada para obtenção de leituras com o transdutor A548.	21
Figura 19 – Reator A.	22
Figura 20 – Exemplo de sinal recolhido no osciloscópio utilizando o reator A e o transdutor A548.	23
Figura 21 – Reator B.	23
Figura 22 – Amostra de sinal obtido com transdutor A548. Condições: 343,15K, agitação passiva.	24
Figura 23 – Amostra de sinal obtido com transdutor V102. Condições: 343,15K, agitação passiva.	25
Figura 24 – Reator C.	26
Figura 25 – Montagem utilizada para obtenção de leituras com o transdutor A102.	27
Figura 26 – Sinal visualizado no osciloscópio.	27
Figura 27 – Representação de um sinal visualizado através do <i>software MatLab</i> .	28
Figura 28 – Sinal de interface Biodiesel/Glicerol e ainda a primeira réplica do fundo.	29

Figura 29 – Velocidade ultrassonora para reação a 323,15K. (a) – Agitação Ativa; (b) – Agitação Passiva. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.....	31
Figura 30 – Velocidade ultrassonora para reação a 343,15K. (a) – Agitação Ativa; (b) – Agitação Passiva. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.....	32
Figura 31 – Velocidade ultrassonora para reação a 323,15K. (a) – Transdutor A548; (b) – Transdutor V102. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.	34
Figura 32 – Velocidade ultrassonora para reação a 343,15K. (a) – Transdutor A548; (b) – Transdutor V102. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.	35
Figura 33 – Deposito de glicerol junto da parede do reator – Condições: Agitação passiva, temperatura 323,15K.....	36
Figura 34 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 323,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.....	37
Figura 35 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 333,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.....	37
Figura 36 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 343,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.....	38
Figura 37 – Registo da deslocação dos sinais da interface Biodiesel/Glicerol (esquerda) e registo fotográfico (direita) – Temperatura 343,15K.....	40
Figura 38 – Evolução da altura da camada de glicerol função do tempo de reação a 343,15K....	41
Figura 39 – Evolução da altura da camada de glicerol função do tempo de reação a 323,15K....	41
Figura 40 – Evolução da temperatura para reação a 323,15K.	42
Figura 41 – Evolução da temperatura para reação a 333,15K.	42
Figura 42 – Evolução da temperatura para reação a 343,15K.	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do Biodiesel	1
Tabela 2 – Metas para cumprimento do decreto-lei nº117/2010.....	3
Tabela 3 – Comparação das normas europeia e americana para biodiesel.	4
Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de Biodiesel [25].	8
Tabela 5 – Propriedades e desempenho do biodiesel de acordo com a sua composição.	12
Tabela 6 – Composição dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel [31].....	12
Tabela 7 – Propriedades de diferentes tipos de biodiesel. Comparação com diesel convencional [18].	14
Tabela 8 – Materiais utilizados para a produção de biodiesel.....	16
Tabela 9 – Quantidades calculadas para uso neste trabalho.....	20
Tabela 10 – Síntese das experiências realizadas.	21
Tabela 11 – Dados relativos aos ajustes efetuados nas figuras 29 e 30.	30
Tabela 12 – Dados relativos aos ajustes efetuados nas figuras 31 e 32.	33

1 INTRODUÇÃO

Cada vez mais, os combustíveis fósseis são vistos como uma fonte de energia a ser substituída. Isto acontece devido ao facto de as reservas deste tipo de energia serem limitadas, fazendo aumentar o preço dos combustíveis. Além da questão económica, a grande utilização de combustíveis fósseis gera um grande número de emissões de gases poluentes para a atmosfera que potenciam alterações climáticas, colocando em risco o ser humano [1]–[3]. Uma consequência destes factos é o aumento na procura de energias alternativas que não tenham origem em produtos petrolíferos [4,5]. A Tabela 1 apresenta algumas vantagens e desvantagens do Biodiesel.

Tabela 1 – Vantagens e desvantagens do Biodiesel

Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none">• Energia renovável	<ul style="list-style-type: none">• Custo de produção elevado, até ao momento
<ul style="list-style-type: none">• Armazenamento mais seguro comparativamente a outros combustíveis fósseis	<ul style="list-style-type: none">• Corrosão de elementos do motor (borrachas)
<ul style="list-style-type: none">• Diminuição das emissões de gases de efeito de estufa	<ul style="list-style-type: none">• Aparecimento de cristais a baixas temperaturas
<ul style="list-style-type: none">• Gases resultantes não contêm SO_x, principais responsáveis pelo fenómeno de chuvas ácidas	<ul style="list-style-type: none">• Danificação de pinturas dos veículos (dissolução)
<ul style="list-style-type: none">• Redução de emissão de hidrocarbonetos aromáticos (considerados cancerígenos)	<ul style="list-style-type: none">• Aumento das emissões de aldeídos e NO_x
<ul style="list-style-type: none">• Pode ser utilizado diretamente como combustível em motores de injeção direta sem que estes tenham de ser alterados	
<ul style="list-style-type: none">• Desempenho dos motores sem diferenças significativas	

O biodiesel é um combustível alternativo ao diesel convencional; trata-se de um tipo de energia renovável, biodegradável e que reduz significativamente a quantidade de emissões poluentes para a atmosfera [6,7]. A base do biodiesel são óleos vegetais, gordura animal ou até mesmo óleos de cozinha reciclados [8,9]. Na Figura 1 é ilustrada a redução significativa das emissões de gases para a atmosfera, resultante da utilização de biodiesel.

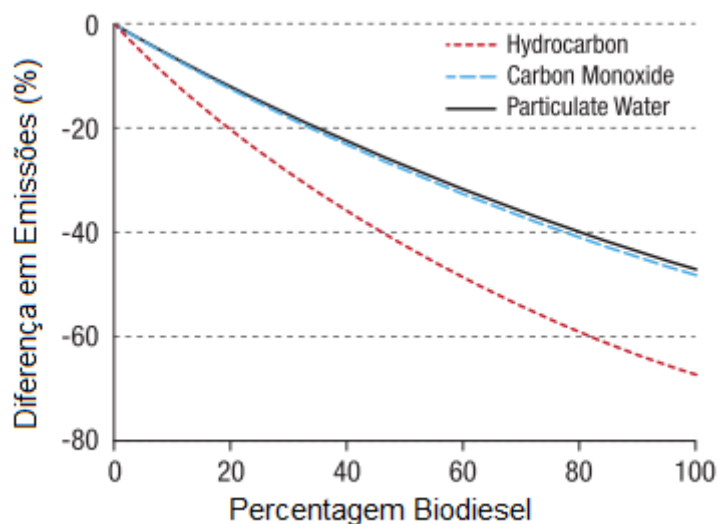


Figura 1 – Redução de emissões gasosas função da porcentagem de Biodiesel [12].

1.1 PROTOCOLO DE QUIOTO

A 11 de Dezembro de 1997 foi assinado o Protocolo de Quioto cujo objetivo era reduzir significativamente o aquecimento global. Este protocolo pretendia que países desenvolvidos industrialmente reduzissem a emissão de gases de efeito de estufa (GEE) em 5,2% em relação aos níveis registados em 1990.

O protocolo estabelece três mecanismos de flexibilidade que permitem a países adquirir direitos de emissão adicionais de forma a poderem atingir as suas metas estabelecidas. Um desses mecanismos é o Mecanismo de Desenvolvimento Limpo (MDL). Este método sugere que países em desenvolvimento podem implementar procedimentos que conduzam à redução ou captura de emissões de gases responsáveis pelo efeito de estufa, obtendo como resultado as Reduções Certificadas de Emissões (RCEs). Estes RCEs podem depois ser negociados no mercado. Países que não consigam ou não pretendam reduzir as suas emissões podem adquirir estes RCEs de forma a cumprirem as suas obrigações. Os projetos MDL inicialmente foram repartidos em três partes:

1. Fontes renováveis e alternativas de energia.
2. Eficiência/Conservação de energia.
3. Reflorestação de território (redução de CO_2 na atmosfera).

Entre as soluções apresentadas está a utilização de biomassa como fonte de energia, na qual se incluem os óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel e com elevado conteúdo energético [10].

1.2 OBJETIVO ENERGÉTICO EM PORTUGAL

Em Portugal, o decreto-lei nº 117/2010 define o objetivo de aumentar a utilização de energias renováveis para redução da dependência de combustíveis de origem fóssil. De forma a alcançar o objetivo de utilizar 10% de energias renováveis no setor dos transportes, até 2020, foram criados prazos para que os vendedores de combustíveis incluam uma percentagem de biocombustível nos seus produtos. Estas percentagens estão presentes na Tabela 2. Esta lei dita ainda que, até ao final de 2014, o volume de biodiesel utilizado no setor dos transportes terá de alcançar os 6,75% [11].

Tabela 2 – Metas para cumprimento do decreto-lei nº117/2010.

Período	Percentagem de energia total vendida que é produzida por biocombustíveis
2011 e 2012	5%
2013 e 2014	5,5%
2015 e 2016	7,5% (2,5% referente a biocombustíveis substitutos da gasolina)
2017 e 2018	9 % (2,5% referente a biocombustíveis substitutos da gasolina)
2019 e 2020	10 % (2,5% referente a biocombustíveis substitutos da gasolina)

1.3 NORMAS – CONTROLO E QUALIDADE DO BODIESEL

Em muitos países, o biodiesel é sempre misturado com diesel de origem petrolífera. Estas misturas são designadas pela abreviação BX, em que o X representa a percentagem de biodiesel contida na mistura. Um exemplo será o biodiesel B5 que possui 5% de biodiesel.

A produção de biodiesel é controlada por determinadas normas, nomeadamente a norma europeia EN 14214 e a americana ASTM (American Society of Testing and Materials) 6751. Caso o biodiesel seja misturado com diesel de origem petrolífera, esta mistura terá também de obedecer às especificações da norma ASTM D975, a norma utilizada para o diesel convencional [12]–[14]. A Tabela 3 faz a comparação das duas normas em determinadas propriedades [13]–[16].

Tabela 3 – Comparação das normas europeia e americana para biodiesel.

Propriedade	Unidade	EN 14214		ASTM D6751	
		Mínimo	Máximo	Mínimo	Máximo
Número de Cetano	-	51	-	47	-
Ponto de Inflamação	°C	120	-	130	-
Glicerol Livre	%(m/m)	-	0,020	-	0,020
Glicerol Total	%(m/m)	-	0,25	-	0,24
Viscosidade Cinemática (40°C)	mm ² /s	3,5	5	1,9	6,0
Resíduos de Carbono	%(m/m)	-	0,3		0,05

2 OBJETIVOS

- Monitorizar a produção de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) em tempo real através do cálculo da velocidade de propagação ultrassonora.
- Uso de diferentes metodologias para confirmação de resultados.
- Monitorização da evolução da interface Biodiesel/Glicerol.

3 PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

No processo de transesterificação a reação ocorre entre um triglicerídeo, um álcool e na presença de um catalisador. A cadeia de triglicerídeos é transformada em monoglicerídeos e ainda glicerol. A Figura 2 ilustra, de forma simplificada, o processo de transesterificação. Esta reação é faseada, sendo as fases da reação ilustradas na Figura 3. O álcool “ataca” a cadeia de carbono do triglicerídeo, resultando num diglicerídeo e um éster. Seguidamente o álcool “ataca” a cadeia de carbono do diglicerídeo obtendo-se um monoglicerídeo e um éster. Na última reação, a molécula de álcool “ataca” a cadeia de carbono do monoglicerídeo, resultando na produção de um éster e uma molécula de glicerol. O resultado global é, portanto, a produção de uma mistura de ésteres (biodiesel) e glicerol.

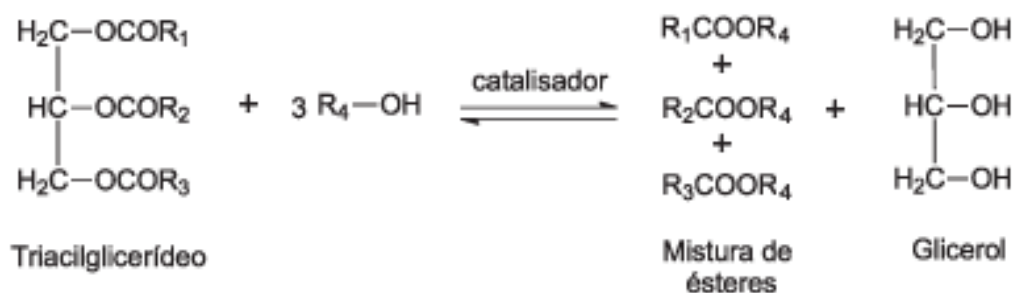


Figura 2 – Processo de Transesterificação.

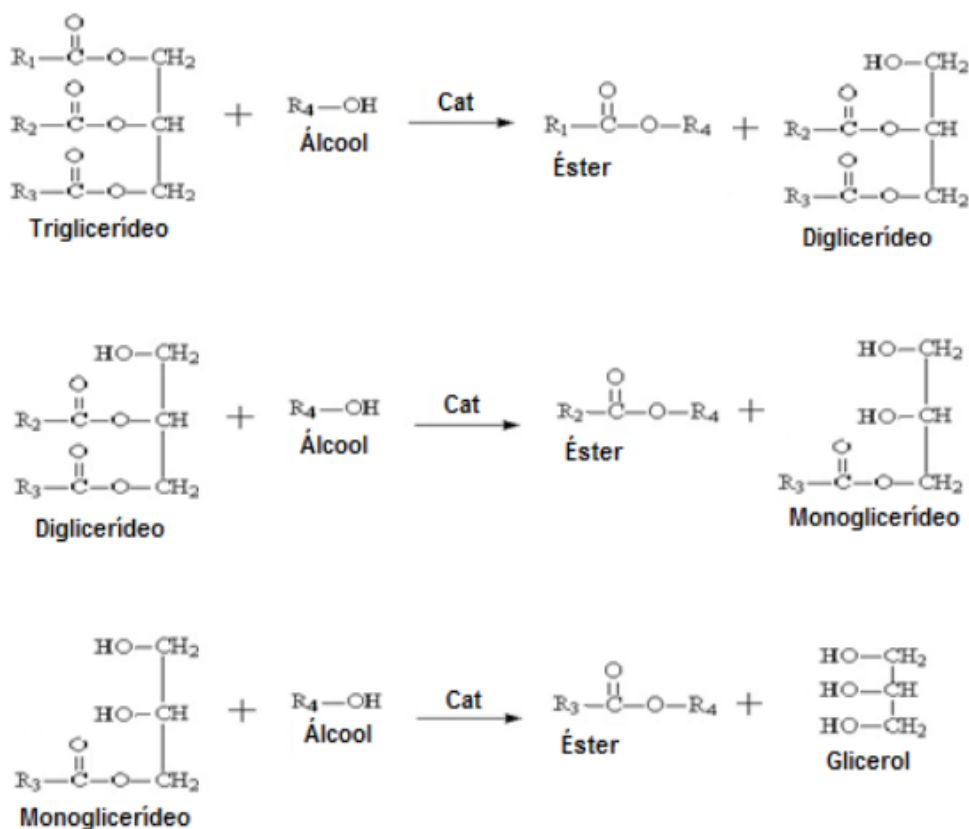


Figura 3 – Representação das três reações que ocorrem na transesterificação de triglicerídeos.

Teoricamente, esta reação requer três moles de álcool por cada mole de triglicerídeos, no entanto, na prática é utilizada uma relação molar mais elevada, de forma a obter uma maior produção de FAME no final. A reação demora cerca de uma hora para temperaturas entre 70°C e 200°C, até atingir um nível de conversão de cerca de 90-95% mol%, dependendo do tipo de reagentes utilizados, do tipo e a concentração do catalisador e ainda da percentagem em excesso de álcool [17]. Após a reação, o glicerol, devido a sua maior densidade, separa-se do FAME, como pode ser observado pela Figura 4. Esta separação pode também ser efetuada por centrifugação. Desta forma, é possível recuperar o glicerol produzido, que pode ser utilizado em aplicações industriais.



Figura 4 – Resultado final da reação de transesterificação.

O álcool utilizado é, normalmente, de cadeia curta, como o metanol e o etanol. O tipo de álcool utilizado é independente do rendimento da reação, no entanto, as *performances* são variáveis e é também necessário considerar o fator custo associado ao mesmo [12,19,20].

É também importante ter em atenção a pureza dos reagentes a utilizar, uma vez que esta tem uma grande influência quanto ao nível da conversão. Estudos realizados mostram que com a utilização de óleos vegetais brutos se obtém uma conversão em ésteres com uma variação de 67-86%, contrariamente à utilização de óleos refinados, onde se regista uma conversão de cerca de 93-97% [21].

3.1 PRODUÇÃO DE BIODIESEL ASSISTIDA POR ULTRASSONS

A reação de transesterificação pode ser acelerada através de vários processos, no entanto a utilização de ultrassons é a opção mais eficiente e com um custo muito baixo. Os ultrassons aumentam a velocidade de reação pois promovem uma melhor agitação dos materiais através do fenómeno de cavitação.

Cavitação é um fenómeno no qual são produzidas bolhas contendo principalmente vapor, que reduzem a pressão ambiente o suficiente até acontecer uma vaporização “explosiva” nas cavidades. Da geração, crescimento e colapso das cavidades resultam densidades de energia muito elevadas ($1 - 10^{18}$ kW/m³). Estes colapsos das cavitações promovem uma melhor mistura dos elementos que não se misturam como o álcool e o óleo [22,23].

Este processo, para além de reduzir o tempo de reação para menos de 30 minutos, também permite que seja reduzida a quantidade de catalisador necessário para a reação. Com este processo é ainda possível monitorizar a quantidade de Biodiesel produzida com os ultrassons [6,24].

3.2 VARIÁVEIS DO PROCESSO DE TRANSESTERIFICAÇÃO

3.2.1 Efeito do tipo de álcool

A escolha do álcool a utilizar deve ser feita tendo em conta o seu potencial efeito no tempo da reação e também olhando para as questões económicas e ambientais. O metanol e o etanol são os dois tipos de álcool com maior produção à escala mundial, utilizado na produção de biodiesel. A Tabela 4 refere as vantagens e desvantagens destes dois tipos de álcool.

Tabela 4 – Vantagens e desvantagens do uso de metanol e etanol na produção de Biodiesel [25].

Metanol - CH₃OH	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Quantidade necessária inferior, cerca de 45%, comparado com o etanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Tradicionalmente de origem fóssil
<ul style="list-style-type: none"> • Mais barato (cerca de metade do preço do etanol) 	<ul style="list-style-type: none"> • Necessário importar
<ul style="list-style-type: none"> • Muito reativo 	<ul style="list-style-type: none"> • Extremamente tóxico
<ul style="list-style-type: none"> • Tempo de reação é reduzido para metade comparado com o etanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Extremamente inflamável e quando inflamado dá origem a chamas invisíveis
<ul style="list-style-type: none"> • Dimensões dos equipamentos industriais são menores com o metanol 	
Etanol - C₂H₅OH	
Vantagens	Desvantagens
<ul style="list-style-type: none"> • Produzido a partir de biomassa 	<ul style="list-style-type: none"> • Grande afinidade com o glicerol, dificultando a separação no final
<ul style="list-style-type: none"> • Não é tóxico como o metanol 	<ul style="list-style-type: none"> • Equipamentos industriais chegam a ser quatro vezes superiores do que os utilizados com metanol
<ul style="list-style-type: none"> • Menos reativo 	

3.2.2 Efeito da relação molar de metanol óleo

A relação molar (metanol/óleo) é um dos aspetos mais importantes a ter em conta para obter uma boa conversão no final da reação de transesterificação. Na Figura 5 está representado o efeito da relação molar de metanol para óleo de sementes de algodão. Pode verificar-se que a percentagem de conversão aumenta significativamente da relação 3/1 para 6/1. No entanto, para uma relação 9/1, a percentagem de conversão já é inferior à de 6/1. Uma vez que a transesterificação é um processo de equilíbrio, uma relação molar inferior origina uma reação de transesterificação incompleta. No entanto, se a relação molar for demasiado elevada, o resultado obtido não será tão elevado como o pretendido, já que este excesso promove a formação de monoglicerídeos e diglicerídeos. O excesso de álcool poderá também dificultar a separação do glicerol e do FAME, dado que o álcool atuará como um emulsionante, aumentando a solubilidade do glicerol na fase de éster [23,26].

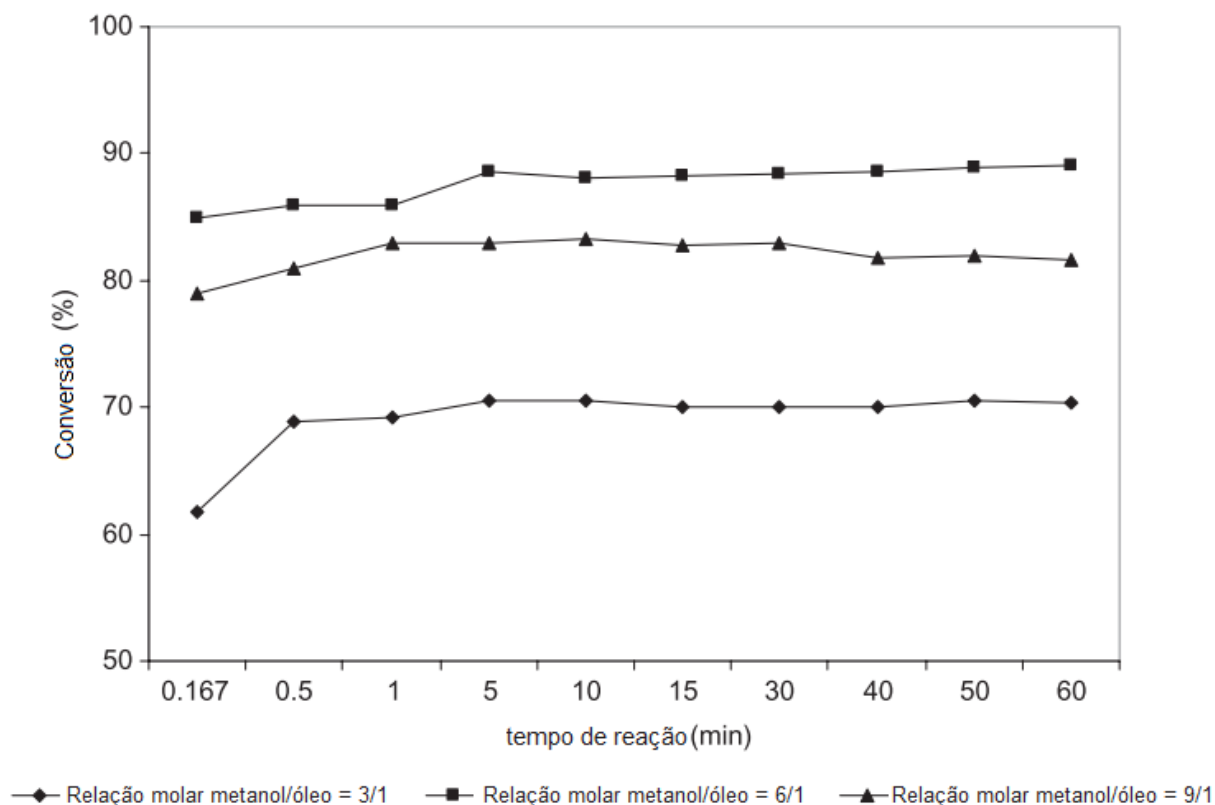


Figura 5 – Efeito da relação molar metanol/óleo na produção de Biodiesel [23].

3.2.3 Efeito do tipo de catalisador

Catalisadores como o metóxido de sódio ou de potássio, são muito ativos levando a rendimentos finais muito elevados, mesmo a baixa temperatura. No entanto, estes são tóxicos e não são monetariamente atrativos comparando com os seus respectivos hidróxidos [27].

A literatura fornece estudos sobre estes dois tipos de catalisadores durante o processo de transesterificação. Quando utilizado hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, a porção de ésteres metílicos (FAMES) no glicerol foi de 6,04 mol%, contra apenas 3 mol% aquando da utilização de hidróxido de potássio (KOH). Esta diferença poderá estar relacionada com o peso molecular inferior do NaOH quando comparado com KOH [27]. Estudos semelhantes mostram que as reações de transesterificação utilizando KOH como catalisador são mais rápidas em comparação com a utilização de NaOH [26,28].

3.2.4 Efeito da temperatura e agitação

O objetivo final para os produtores de biodiesel será obter o melhor rendimento possível com o menor custo. Neste sentido, é igualmente importante ter em conta o efeito da temperatura e da agitação. Temperaturas elevadas permitem rendimentos superiores, no entanto, é necessário avaliar o consumo de energia requerido pelo processo para que os custos associados não excedam os lucros, mesmo economizando tempo [21,29]. A Figura 6 ilustra o efeito da temperatura na reação, mantendo constante a quantidade de reagentes. É possível verificar que quanto mais baixa a temperatura, mais demorada será a reação até que seja possível atingir níveis de conversão entre os 90% e os 100%.

A agitação é outro aspeto a considerar, devido à importância da homogeneização da mistura de todos os reagentes. No entanto, a agitação do sistema também leva a alguns problemas, nomeadamente o facto de impedir que o glicerol se deposite, o que conduz a um aumento do tempo de separação dos meios [25,26]. Para a transesterificação é possível utilizar agitação mecânica, por micro-ondas, magnética e ainda por ultrassons.

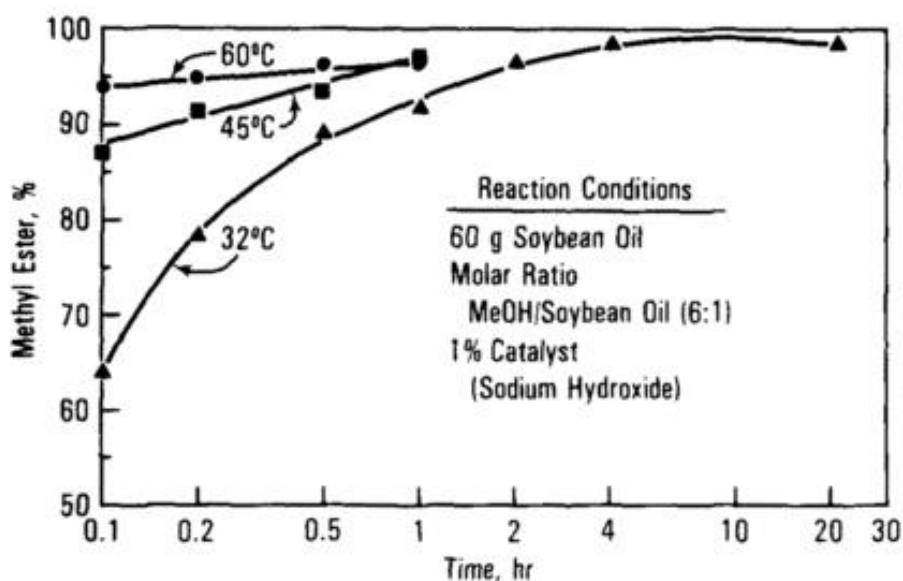


Figura 6 – Efeito da temperatura na formação de biodiesel função do tempo de reação [21].

4 CONTROLO DE PRODUÇÃO DO BIODIESEL

4.1 COMPOSIÇÃO E PROPRIEDADES DO BIODIESEL

A composição química do diesel convencional é comparável à composição química dos diferentes óleos e gorduras utilizados na produção de Biodiesel. As gorduras e os óleos contêm cerca de dez tipos comuns de ácidos gordos. Estes ácidos podem ser saturados ou insaturados, que por sua vez se dividem em mono insaturados e poli insaturados. O tipo de ácidos gordos depende do grau de saturação do número de ligações duplas [12]. Na Figura 7 é ilustrada uma molécula típica de biodiesel.

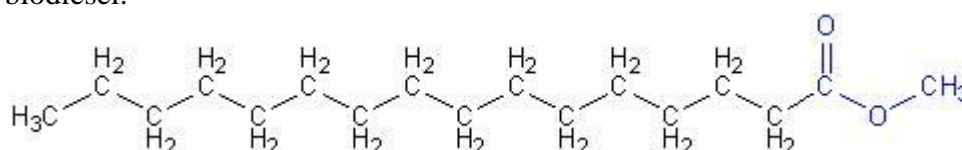


Figura 7 – Molécula típica de biodiesel.

Uma das propriedades mais importantes no biodiesel é o número de cetano que indica a qualidade do combustível. Esta propriedade é bastante influenciada pela composição de FAME [30]. A ASTM D6751 requer um número mínimo de cetano igual a 47. Já no diesel convencional de origem petrolífera este número é reduzido a 40.

Na Figura 8 é possível observar a composição de ésteres saturados, mono insaturados e poli insaturados de diversas amostras de biodiesel elaboradas a partir de óleos diferentes. A Tabela 5 apresenta algumas propriedades do biodiesel segundo a composição de ácidos gordos do mesmo [12].

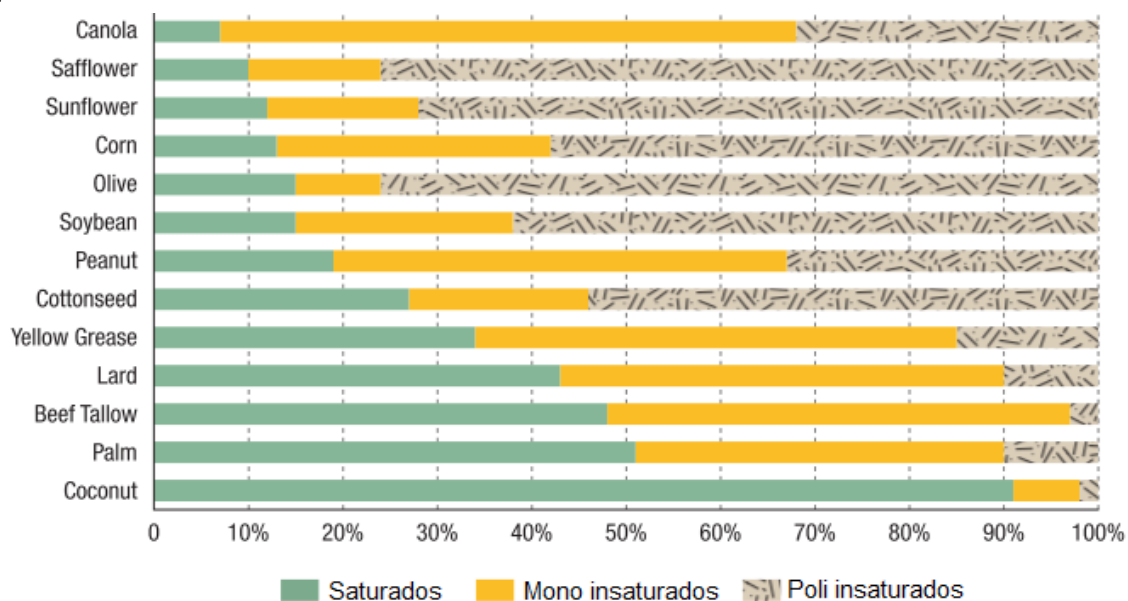


Figura 8 – Composição de amostras de biodiesel de diversas origens e a sua composição em ácidos gordos [12].

Tabela 5 – Propriedades e desempenho do biodiesel de acordo com a sua composição.

	Saturados	Mono insaturados	Poli insaturados
Número de Cetano	Alto	Médio	Baixo
Ponto de Névoa	Alto	Médio	Baixo

A nomenclatura ($C_{X,Y}$) é utilizada para descrever a estrutura dos ésteres. Esta nomenclatura apresenta informação acerca do número de átomos de carbono (X) e ainda o número de ligações duplas presentes na molécula (Y). Na Tabela 6 são apresentadas as propriedades químicas de vários óleos vegetais.

Tabela 6 – Composição dos óleos vegetais utilizados na produção de biodiesel [31].

Óleo Vegetal	Composição do ácido gordo, % por peso								
	$C_{16:0}$	$C_{18:0}$	$C_{20:0}$	$C_{22:0}$	$C_{24:0}$	$C_{18:1}$	$C_{22:1}$	$C_{18:2}$	$C_{18:3}$
Milho	11,67	1,85	0,24	0,00	0,00	25,16	0,00	60,60	0,48
Sementes de algodão	28,33	0,89	0,00	0,00	0,00	13,27	0,00	57,51	0,00
Amendoim	11,38	2,39	1,32	2,52	1,23	48,28	0,00	31,95	0,93
Colza	3,49	0,85	0,00	0,00	0,00	64,40	0,00	22,30	8,23
Soja	11,75	3,15	0,00	0,00	0,00	23,26	0,00	55,53	6,31
Girassol	6,08	3,26	0,00	0,00	0,00	16,93	0,00	73,73	0,00

4.1.1 Número de Cetano (NC)

O número de cetano no biodiesel está relacionado com o atraso da ignição do combustível. A diferença de tempo entre o início da injeção e o início da combustão é então denominado como atraso de ignição. Quanto menor for este atraso, melhor será a qualidade da ignição [25]. Este número pode ser calculado utilizando um motor especialmente modificado para esse efeito. Este método é o utilizado pela norma ASTM D613. No entanto, a norma ASTM D6890 constitui uma alternativa muito utilizada, que emprega um dispositivo específico para a realização de um teste de qualidade de ignição, IQT (Ignition Quality Tester). Este é pois um processo menos complexo

e muito mais produtivo e competitivo, contrariamente à utilização de ensaios com motores especificamente construídos para determinar o número de cetano [32].

4.1.2 Viscosidade Cinemática

A viscosidade cinemática é uma propriedade física que caracteriza a resistência oferecida pelo líquido ao seu escoamento, a uma determinada temperatura. Esta propriedade deve ser bem monitorizada, já que valores elevados de viscosidade cinemática podem levar a problemas operacionais, como depósitos no motor. Este é um dos motivos pelos quais os óleos vegetais não são usados diretamente em motores de combustão, dado que estes têm um nível de viscosidade elevada, em comparação com o biodiesel. Este último tem um índice de viscosidade cinemática muito semelhante ao diesel convencional. O valor da viscosidade cinemática aumenta com o aumento do tamanho da cadeia de carbonos e com o aumento do grau de saturação da mesma [32,33].

4.1.3 Estabilidade oxidativa

Outra característica muito importante a ter em conta no biodiesel é a sua estabilidade oxidativa. Comparando com o diesel convencional, o biodiesel está mais sujeito a oxidação, principalmente durante o tempo de armazenamento. A presença de ar ou metais, ou até mesmo temperaturas mais elevadas potenciam a oxidação do biodiesel. A auto-oxidação do biodiesel ocorre a diferentes ritmos, dependendo do número e posição das ligações duplas [34].

4.1.4 *Cloud Point* – Ponto de Névoa

Um dos problemas mais associados ao biodiesel é a sua tendência para a solidificação. Esta propriedade é avaliada através do ponto de névoa do biodiesel, ou seja, a temperatura à qual se começam a criar cristais dos componentes saturados do combustível [35]. Devido a esta propriedade, os pontos de névoa do biodiesel não devem ser superiores à temperatura ambiente, caso contrário poderão surgir dificuldades na combustão, podendo ocorrer uma perda de potência devido a obstruções criadas por esses cristais.

Esta propriedade coloca um ponto de interrogação no biodiesel como combustível alternativo, especialmente em países com temperaturas normalmente baixas. De forma a contornar este problema, seria necessário baixar a temperatura de início de cristalização. Isto pode ser alcançado através da mistura de biodiesel ao diesel de origem petrolífera, da adição de redutores

de cristalização e de misturas de ésteres gordos de álcoois ramificados com ésteres metílicos [25,34].

4.1.5 Ponto de Inflamação

O ponto de inflamação é a temperatura à qual o biodiesel entra em ignição quando exposto a uma chama ou faísca. Este é um indicativo dos cuidados que devem ser tomados com o transporte e armazenamento do produto. O facto de o ponto de inflamação do biodiesel ser superior ao do diesel convencional torna mais seguro o seu transporte, armazenamento e manipulação [12,36].

4.1.6 Calor de Combustão

Esta propriedade pode ser definida como a energia térmica que é libertada durante a combustão e caracteriza a energia existente no biodiesel. Este valor aumenta com o aumento do tamanho da cadeia de carbonos e também com o aumento da saturação [15,18,33]. A Tabela 7 apresenta uma comparação de diversos tipos de biodiesel de diferentes origens com um diesel convencional.

Tabela 7 – Propriedades de diferentes tipos de biodiesel. Comparação com diesel convencional [18].

Origem do Biodiesel / Diesel	Viscosidade Cinemática [mm ² /s]	NC	Calor de Combustão [MJ/kg]	Cloud Point [°C]	Ponto de Inflamação [°C]
Amendoim	4,9	54	33,6	5	176
Soja	4,5	45	33,5	1	178
Girassol	4,6	49	33,5	1	183
Diesel	3,06	50	43,8	-	76
B20 ^a	3,2	51	43,2	-	128

^a – Combustível com 20% de biodiesel.

4.2 CONTROLO E MONITORIZAÇÃO DA REACÇÃO

Com o aumento da procura de combustíveis alternativos, como é o caso do biodiesel, têm vindo a ser desenvolvidos novos métodos para controlo e monitorização do processo de transesterificação. Os métodos mais comuns, como a Cromatografia Gasosa (CG), Cromatografia

Líquida de alta Eficiência (HPLC) e Ressonância Magnética Nuclear (RMN), são já bem estabelecidos e fornecem um grande número de informações da amostra obtida. No entanto, estes não só exigem uma amostra do produto a analisar, o que consome tempo, como também são sistemas de custo elevado [17,37]. Assim, teve início da investigação de outras técnicas mais atrativas que passam por métodos não destrutivos, como a utilização de infravermelhos ou ultrassons.

Já foram realizados estudos relativamente ao método de espectroscopia por infravermelho, também denominado por “Fourier-Transformed mid-Infrared” (FTIR). Esta técnica permite verificar, através de absorções em determinados comprimentos de onda, a presença ou ausência de elementos da estrutura das moléculas a analisar. Em 2000, Knothe realizou um estudo de monitorização da reação de transesterificação por infravermelho e comparou os resultados com o método de RMN. Este estudo permitiu concluir que os métodos poderiam ser correlacionados através de uma equação, e que o método por infravermelhos seria o mais atrativo tendo em conta custo associado, tempo exigido e simplicidade [38].

Estes métodos utilizam a radiação eletromagnética, que varia entre 14300 cm^{-1} e 20 cm^{-1} (número de onda $\frac{1}{\lambda}$, sendo λ o comprimento de onda). Quando ocorre um movimento molecular, como vibração, rotação ou combinação, ocorre uma mudança no momento dipolar da molécula que absorve radiação infravermelha na região do espectro [37,39,40].

Os métodos de monitorização por ultrassons são agora alvo da atenção dos investigadores. Estas técnicas têm a vantagem de poderem ser usadas para monitorização da reação e ao mesmo tempo para cooperar na agitação dos materiais através da utilização das ondas ultrassónicas. Em 2010, foi desenvolvido um método denominado “Attenuated Total Reflection” (ATR), na qual os resultados obtidos foram bem correlacionados com os resultados obtidos por CG [17].

4.3 VELOCIDADE ULTRASSONORA




Já foi mostrado que a velocidade ultrassonora em líquidos fornece informações muito importantes sobre as propriedades das substâncias químicas e de misturas. Inicialmente, as medidas determinadas para velocidades ultrassonoras em líquidos eram obtidas através de métodos invasivos, em que o transdutor estaria em contacto direto com as amostras [41,42]. Neste trabalho foram utilizadas técnicas não invasivas e invasivas, de acordo com os resultados obtidos, tendo em conta o aparecimento de problemas com interfaces, como descrito na secção 5.4.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho os três materiais escolhidos e utilizados para a produção de biodiesel foram o óleo de sementes de algodão, o metanol (álcool) e metóxido de sódio (catalisador). A Tabela 8 apresenta especificações acerca dos materiais utilizados.

Tabela 8 – Materiais utilizados para a produção de biodiesel.

Material	Cas No	Pureza (wt%)	Estrutura/Propriedades
 Óleo de sementes de algodão	17711	Composição ácido gordo: MeC14:0 and lower: ca 1.5%; MeC16:0 ca 25%; MeC18:0 ca 3%; MeC18:1, 16 to 24 %; MeC18:2, 50 to 55%; MeC18:3 and higher < 1.5%.	AV ≤ 0.5 mg KOH·g ⁻¹ SV = 185 -198 mg KOH·g ⁻¹ ; IV =95 to 115 g I/100g, UM<1.5%; n=1.4720 to 1.4730 (20°C, 589 nm)
 Metóxido de Sódio	124-41-4	>97%	Na ⁺ OCH ₃ ⁻
 Metanol	67-56-1	99.8%	CH ₃ OH

AV=Índice de acidez; SV= Índice de Saponificação; IV=Índice de iodo; UM= Matérias não saponificáveis; n= Índice de refração.

Materiais disponibilizados pelo Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e dos Produtos da Floresta (CIEPQPF).

5.2 INSTRUMENTAÇÃO

De forma a efetuar medições da velocidade ultrassonora de forma rigorosa e fiável, é necessário recorrer a aparelhos eletrónicos avançados, com um baixo valor de erro associado à medição. A instrumentação utilizada na obtenção de sinais e cálculo da velocidade ultrassonora e visualização da camada de glicerol é constituída por:

- i. Osciloscópio digital Tektronix (modelo TDS 2012B 100MHz, 1GB/s) (Figura 9) utilizado para a captura dos sinais para posterior análise.
- ii. Gerador de sinais da Panametrics (modelo 5072PR) com uma largura de banda de 1KHz – 35MHz (Figura 10).
- iii. Transdutores para emissão/receção. Foram utilizados três transdutores, dois deles de contato, *Olympus V102, 1MHz* (Figura 11), *Olympus A548, 1.5MHz* (Figura 12) e um transdutor de imersão, *Imasonic 3683-A102, 1MHz* (Figura 13).
- iv. Banho térmico com controlador *JP SELECTA Digiterm 100* (Figura 14).
- v. Manga de aquecimento *IFS-RD31* (Figura 15).
- vi. Termómetro digital (precisão 0.025°C) *Ertco-Eutechnics – Modelo 4400* (Figura 16).

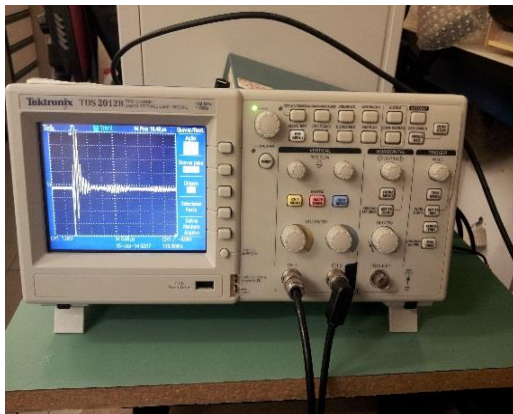


Figura 9 – Osciloscópio Digital.



Figura 10 – Gerador de Sinais.



Figura 11 – Transdutor V102 – 1MHz.

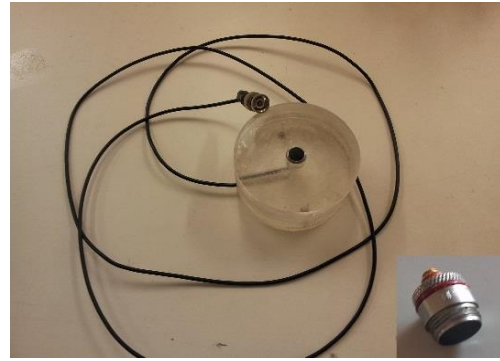


Figura 12 – Transdutor A548 - 1.5MHz.



Figura 13 – Transdutor de Imersão A102.



Figura 14 – Banho térmico com controlador.



Figura 16 – Manga de Aquecimento e controlador.



Figura 15 – Termómetro Digital.

5.3 PREPARAÇÃO DOS REAGENTES

Para a realização deste trabalho, foram considerados aspetos essenciais já mencionados na secção 3.2. Assim, nestas reações foi utilizado um excesso de 4,5 moles de álcool por cada mole de óleo e ainda 0,5% de catalisador¹.

Os materiais necessários para a reação foram pesados com auxílio de uma balança KERN&Schn GmbH tipo ABS 220_4 (Figura 17), com uma precisão de 0,1mg.

Inicialmente foi medida a quantidade de óleo. Para tal, colocou-se um *erlenmeyer* no prato da balança e após a sua estabilização, esta foi colocada a 0g. Assim, apenas foi medida a quantidade de material pretendida. Com o auxílio de uma pipeta de 10ml, o valor pretendido foi então medido. Procede-se de igual forma para os restantes materiais usando um outro copo; no entanto, dado que o catalisador é sólido, foi utilizada uma espátula. Assim que o valor pretendido foi atingido, e de forma a usar o mesmo copo para medir o álcool, torna-se necessário carregar novamente no botão “TARA”. Devido à possível evaporação do álcool, é necessário preparar previamente um pedaço de *parafilm* de forma a isolar a superfície do copo. Após a medição do álcool, foi necessário agitar o copo de forma a dissolver totalmente o catalisador no álcool. As quantidades de materiais utilizadas em todas as experiências estão presentes na Tabela 9.



Figura 17 – Balança Digital.

¹ Dados gentilmente cedidos por Engenheira Nieves Maria del Carmen Talavera Prieto.

Tabela 9 – Quantidades calculadas para uso neste trabalho.

Reagente	Quantidade [g]
Óleo de sementes de algodão (Éster)	27,3
Metóxido de sódio (Catalisador)	0,1365
Metanol (Álcool)	7,6186

5.4 EXPERIÊNCIAS REALIZADAS

Foram realizadas diferentes experiências envolvendo a transesterificação do óleo de sementes de algodão a várias temperaturas, com o objetivo de estudar as variações acústicas em função do tempo de reação. Nestas experiências foram utilizadas diferentes metodologias envolvendo diversos tipos de reatores e sensores de ultrassons. Estas metodologias são explicadas na secção 5.4.1 e 5.4.2. Seguidamente são descritas, com detalhe, as experiências efetuadas, referindo-se o objetivo a atingir em cada uma delas. Na Tabela 10 é feita uma síntese de todas as experiências realizadas.

Número da experiência	Temperatura [K]	Transdutor utilizado	Quantidade de Reagentes			Tipo de ^a Agitação
			Óleo [g]	Catalisador [g]	Álcool [g]	
Medição da velocidade ultrassonora						
#1	323,15 (50°C)	Olympus A548	27,3	0,1377	7,739	Ativa
#2	323,15 (50°C)	Olympus A548	27,3	0,1368	7,775	Passiva
#3	343,15 (70°C)	Olympus A548	27,4	0,1375	7,765	Ativa
#4	343,15 (70°C)	Olympus A548	27,3	0,1379	7,775	Passiva
#5	323,15 (50°C)	Olympus V102	27,3	0,1377	7,777	Passiva
#6	343,15 (70°C)	Olympus V102	27,4	0,1358	7,745	Passiva

Medição da camada de glicerol						
#7	323,15 (50°C)	Imasonic A102	27,3	0,1370	7,651	Passiva
#8	333,15 (60°C)	Imasonic A102	27,3	0,1368	7,665	Passiva
#9	343,15 (70°C)	Imasonic A102	27,3	0,1376	7,672	Passiva

Tabela 10 – Síntese das experiências realizadas.

^a – Agitação Ativa – paragem do agitador apenas para obtenção de sinais; Agitação Passiva – Agitador ativo apenas durante um minuto no início da reação.

5.4.1 Monitorização da reação com metodologias não invasivas

Procurou-se determinar a velocidade do som ao longo da reação de transesterificação do óleo de sementes de algodão utilizando a montagem esquematizada na Figura 18. Foram testados vários reatores devido a limitações e problemas associados com os tipos de sensores utilizados.

Inicialmente foi utilizado um reator (A) de parede dupla ilustrado na Figura 19, que possibilitava a circulação de água quente do banho térmico para aquecimento dos materiais no seu interior.

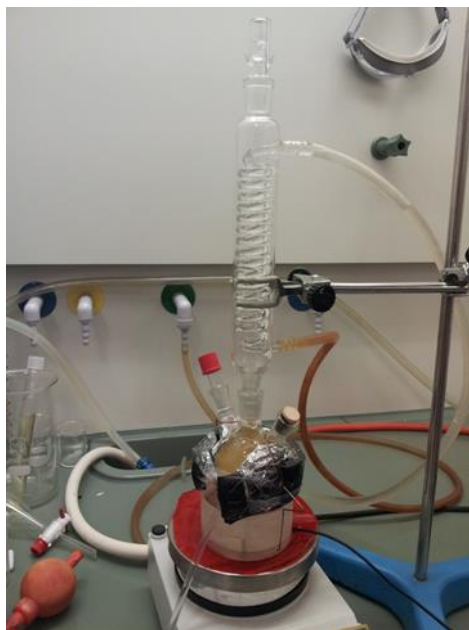


Figura 18 – Montagem utilizada para obtenção de leituras com o transdutor A548.

O reator foi inicialmente carregado com óleo e a sua temperatura foi monitorizada com o auxílio do termómetro digital. Assim que a temperatura pretendida foi atingida e estabilizada, o termómetro foi retirado, dada a sua interferência nas medições. Ao mesmo tempo, foi colocado o agitador magnético e ligada a placa magnética. Em seguida, foi vertida a mistura de metanol com metóxido de sódio para o reator e um condensador de refluxo foi inserido, de forma a evitar perdas no sistema (evaporação de metanol). O reator foi assente numa base de acrílico, a qual foi acoplada à superfície do transdutor A548, utilizando um gel de acoplamento. A base foi projetada de forma a conter o fio que ligava o transdutor ao gerador de sinais que, por sua vez, se encontrava ligado ao osciloscópio, como demonstrado na Figura 18.



Figura 19 – Reator A.

Na experiência fazendo uso do reator A, foi utilizado um tipo de agitação (Agitação Ativa), consistindo em desligar a placa de agitação magnética e deslocar o agitador magnético para junto da face lateral do reator com auxílio de uma vareta magnética. Após alguns segundos, necessários para a estabilização da superfície do líquido, foram obtidos os sinais pretendidos. Na Figura 20 está representado um exemplo de um sinal recolhido com esta montagem, onde não é possível identificar os sinais pretendidos (ecos de superfície). Concluiu-se que o reator A não era o ideal por dois motivos: As bases das paredes interior e exterior não eram perfeitamente planas, o que originava uma dispersão dos sinais. Associado a esta dispersão de sinais, está também o facto de existir uma área entre as duas paredes onde, associado ao problema anterior, ocorrem reflexões múltiplas, sendo estas captadas pelo sensor e representadas no exemplo da Figura 20.

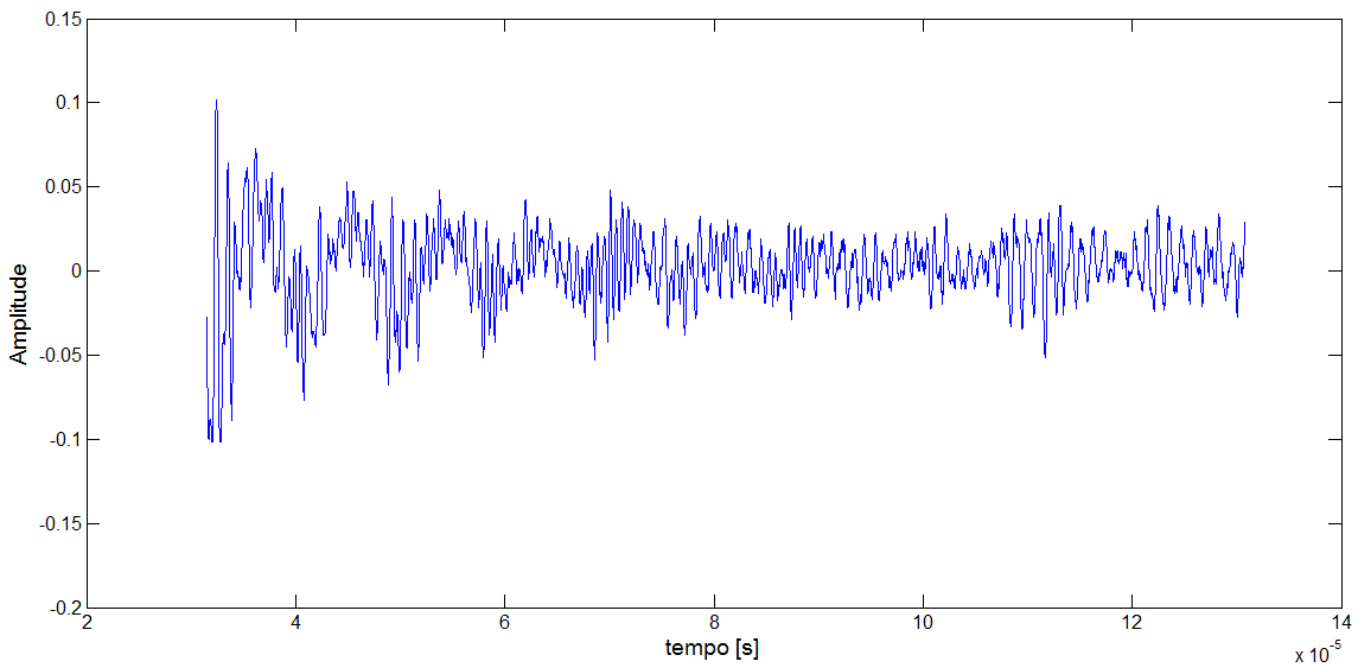


Figura 20 – Exemplo de sinal recolhido no osciloscópio utilizando o reator A e o transdutor A548.

~

Como alternativa ao reator A, foi desenhado um reator semelhante, reator B, mas apenas com uma parede. Este reator (Figura 21) era constituído por uma base plana, no entanto, para colocar a mistura reacional à temperatura desejada foi utilizado um enrolamento à base de tubo de plástico no qual circulava água proveniente do banho térmico. A temperatura do banho térmico foi controlada de forma a obter o valor desejado para a reação de transesterificação. Este sistema revelou-se de controlo pouco eficaz e com dificuldades em atingir as temperaturas pretendidas. Foi substituído por um outro que envolvia a manga de aquecimento em torno do reator com um sensor e controlador de temperatura. O restante procedimento experimental é igual ao referido anteriormente com o reator A. O tempo de reação foi ajustado para duas horas. Com esta montagem foi possível obter resultados passíveis de análise.



Figura 21 – Reator B.

Foi ainda realizada outra experiência, na qual foi utilizado um diferente tipo de agitação. Neste tipo de agitação (Agitação Parcial), todos os materiais foram misturados durante um minuto após a adição ao reator. De seguida, a placa magnética foi desligada e o agitador retirado com auxílio de um magnete, de forma a não interferir nas medições. O líquido foi então deixado a repousar até ao fim do tempo de reação. Nestas condições foram realizados ensaios a 323,15K e a 343,15K.

Uma particularidade dos sinais obtidos nas experiências com o transdutor A548 foi a presença de interferências nos sinais recolhidos. Estas interferências estão relacionadas com o transdutor, tamanho do transdutor e ainda com a base não ideal do reator. Este efeito indesejado contribuiu para o aumento do erro nas medições efetuadas (erros sistemático). Este ruído está associado ao facto de a base do reator não ser perfeitamente plana e ainda às dimensões reduzidas do transdutor, que apenas possibilitava a análise de uma pequena área da base do reator. Assim, foi escolhido um transdutor com características físicas diferentes, com o objetivo de analisar uma maior área da base do reator, desta forma, reduzindo assim as interferências nos sinais. Utilizou-se então o transdutor V102 com um diâmetro ativo aproximadamente igual ao da base do reator. Este não necessitou da construção de uma nova base de suporte. Devido ao diâmetro deste transdutor, apenas foi possível utilizar o tipo de agitação passiva, devido à inexistência de espaço no reator para que o agitador magnético não interferisse com os sinais obtidos. Foram realizados ensaios a 323,15K e a 343,15K.

As Figuras 22 e 23 apresentam as diferenças entre duas amostras de sinais obtidos com o transdutor A548 e com o transdutor V102, respetivamente. É visível que os sinais captados com o transdutor V102 são bem definidos.

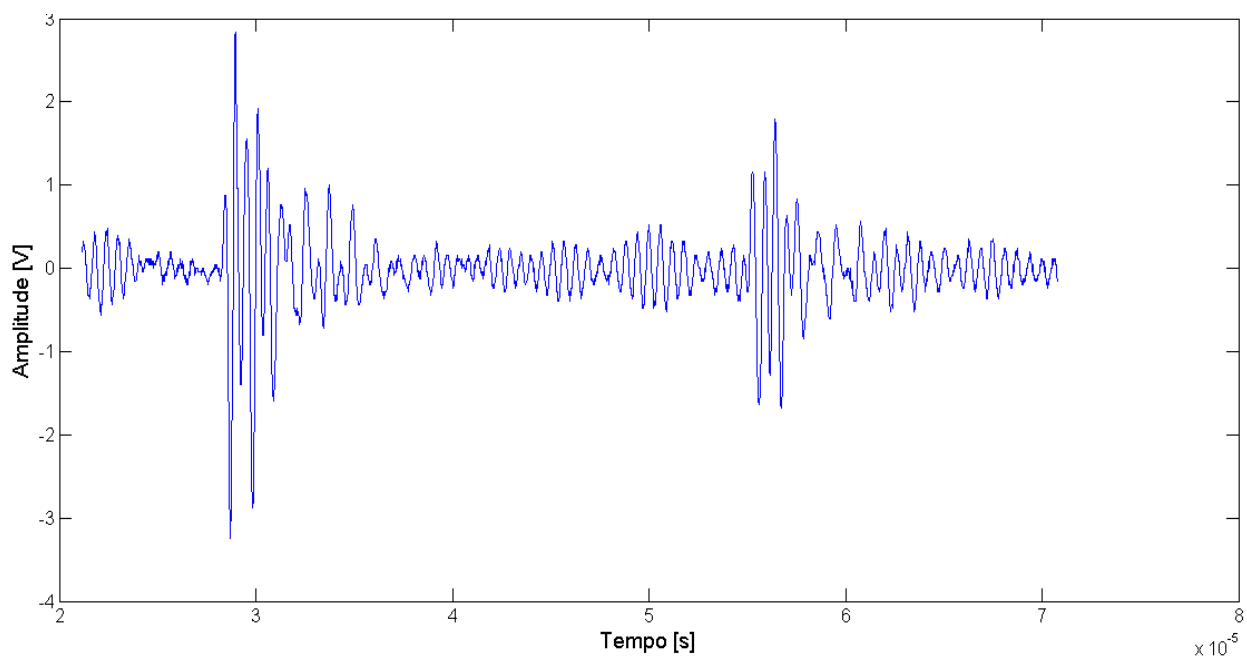


Figura 22 – Amostra de sinal obtido com transdutor A548. Condições: 343,15K, agitação passiva.

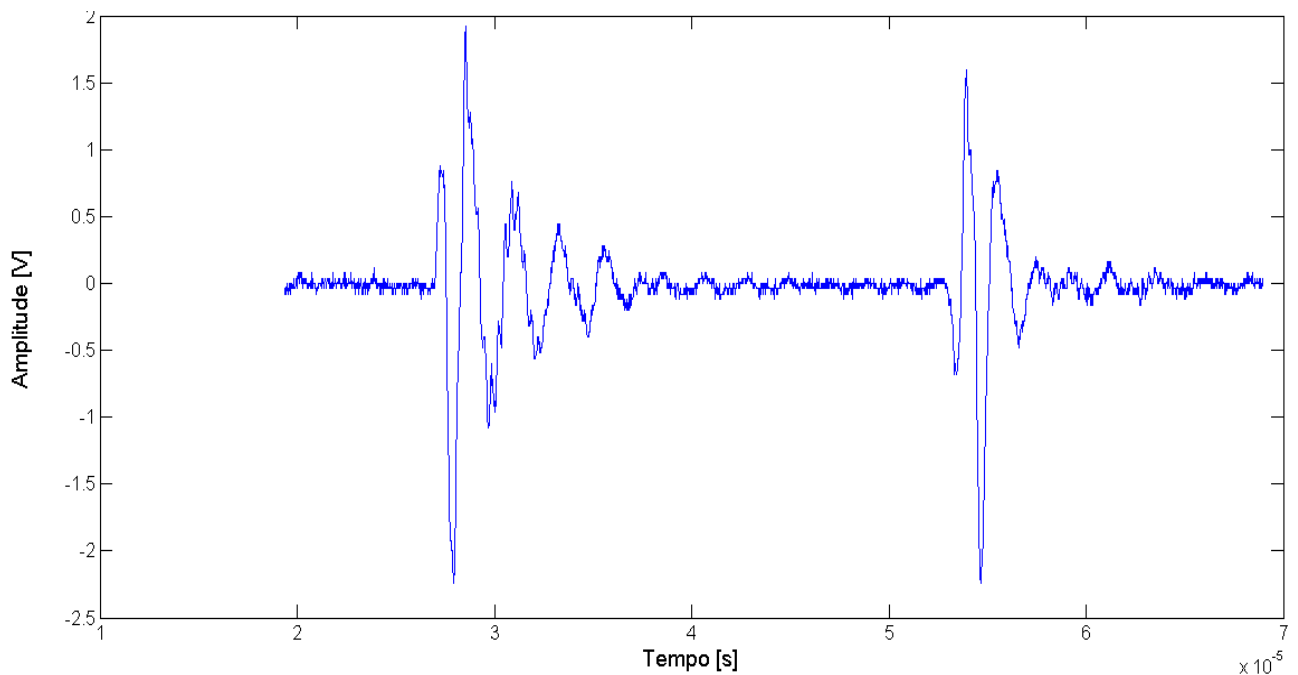


Figura 23 – Amostra de sinal obtido com transdutor V102. Condições: 343,15K, agitação passiva.

5.4.2 Monitorização da reação com metodologias invasivas

Uma segunda parte deste trabalho consistiu em monitorizar a formação da camada de glicerol. Utilizando as metodologias não invasivas, não foi possível identificar o sinal de interface Biodiesel/Glicerol. Assim, à semelhança dos métodos utilizados por Koc (2009) [8] e Figueiredo (2012) [43] recorreu-se a uma técnica diferente, utilizando um transdutor de imersão, referido na secção 5.2. Devido às características deste tipo de transdutor e às suas dimensões, foi utilizando um outro reator: o reator C, ilustrado na Figura 24. Este reator utilizou um método de aquecimento semelhante ao reator A. Foi possível usar este reator dado que a parede dupla não iria interferir com os sinais. Nesta experiência, o tipo de agitação utilizado foi passivo de forma a permitir a formação da camada de glicerol.

No topo do reator foi colocada uma tampa de borracha. Nesta, foi inserido o termómetro, um adaptador para o condensador de refluxo e ainda um suporte de ligação para utilizar o transdutor. Neste esquema de montagem (Figura 25) não foi necessário retirar o termómetro, já que este não interferia com os sinais capturados, permitindo assim monitorizar a evolução da temperatura ao longo dos ensaios.



Figura 24 – Reator C.

O reator foi carregado com todos os materiais como descrito na secção 5.4.1, no entanto, como a base do copo era maior, foi possível manter o agitador no seu interior, atraindo-o para a parede lateral com uma vareta magnética, e mantendo-o imóvel até ao final da reação. Estes ensaios foram realizados a 323,15K, 333,15K e a 343,15K.



Figura 25 – Montagem utilizada para obtenção de leituras com o transdutor A102.

5.5 OBTENÇÃO DE SINAIS E RESPECTIVO TRATAMENTO

Para a obtenção de sinais para o cálculo da velocidade ultrassonora, o osciloscópio foi ajustado tanto em amplitude como em termos de base de tempo, de forma a ser possível visualizar os sinais pretendidos. Um exemplo está representado na Figura 26.



Sinal correspondente ao segundo eco recebido

Sinal correspondente ao primeiro eco recebido

Figura 26 – Sinal visualizado no osciloscópio.

Utilizando metodologias não invasivas, verificar-se na imagem a primeira e segunda réplicas de superfície do líquido. Todos os sinais visualizados foram guardados para posterior análise. Foram efetuadas medidas minuto a minuto até aos dez minutos de reação, de dois em dois minutos até aos trinta minutos de reação e, por fim, de cinco em cinco minutos até aos cento e vinte minutos de reação. De seguida, todos os sinais guardados foram analisados recorrendo ao software *MatLab*, com o objetivo principal de determinar o tempo de voo entre as duas réplicas, de forma a ser possível determinar a velocidade de propagação em cada instante.

Na Figura 27 está representado um sinal semelhante ao da Figura 26, utilizando o software *MatLab*. Para proceder ao cálculo da velocidade de propagação, é necessário determinar o tempo de voo entre as duas réplicas, evidenciado na Figura 26 como Δt . De seguida, foi calculada a velocidade de propagação, u , utilizando o tempo de voo, Δt , e a altura do líquido, L , com a expressão:

$$u = \frac{2L}{\Delta t} \text{ [m/s]} \quad (1)$$

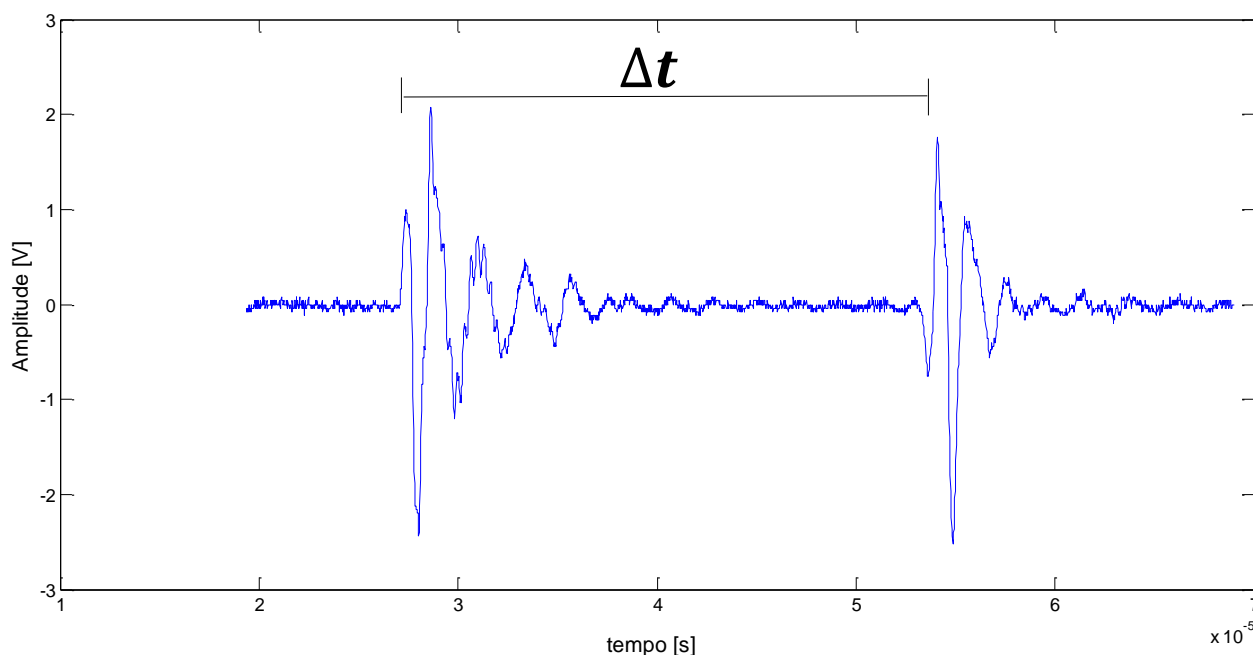


Figura 27 – Representação de um sinal visualizado através do *software MatLab*.

Para a determinação da altura da camada de glicerol, o procedimento foi um pouco diferente. Como o tipo de transdutor utilizado foi de imersão, o sinal de interface Biodiesel/Glicerol é detetado antes do sinal do fundo do recipiente. De forma a ser possível visualizar o mais rápido possível o início da interface, o osciloscópio foi ajustado para a visualização do início da primeira réplica. A Figura 28 ilustra um exemplo de um sinal onde facilmente se identifica a interface Biodiesel/Glicerol. Para a monitorização da evolução da camada de glicerol, foi guardado o tempo do primeiro máximo do sinal de interface nos vários instantes de tempo.

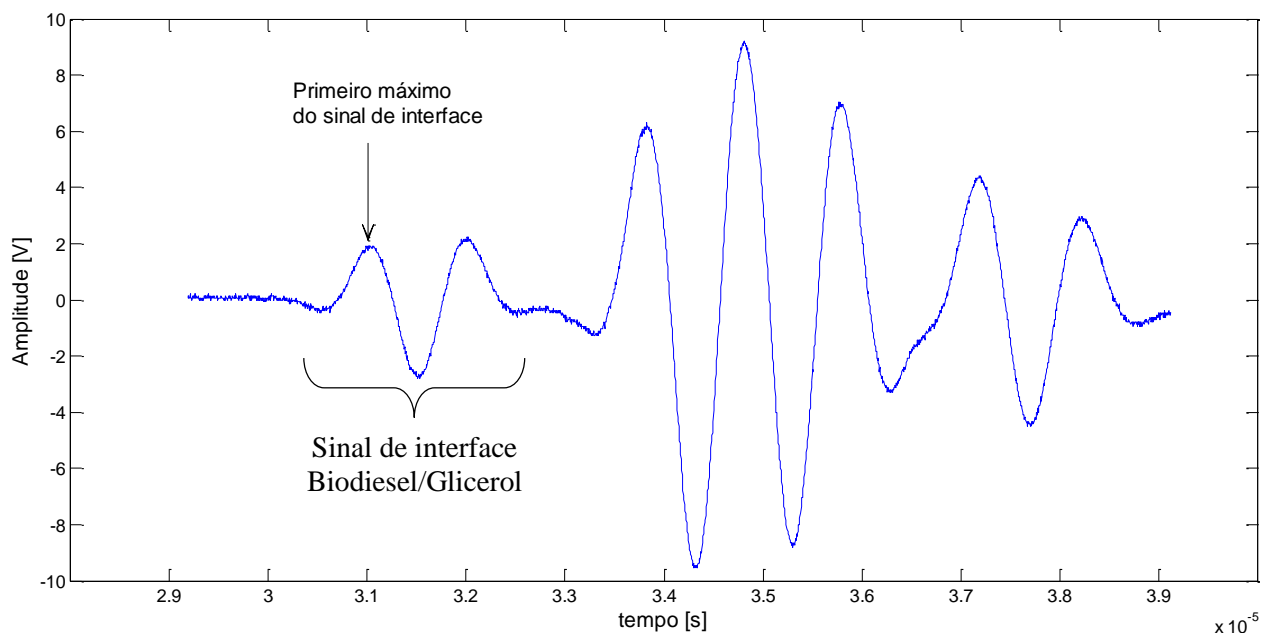


Figura 28 – Sinal de interface Biodiesel/Glicerol e ainda a primeira réplica do fundo.

Para o cálculo da altura da camada de glicerol manipulou-se a equação (1), de forma a obter a equação (2), que permite determinar a espessura da camada de glicerol, recorrendo às velocidades previamente calculadas e aos tempos adquiridos nos sinais.

$$L = \frac{u \times \Delta t}{2} \text{ [m]} \quad (2)$$

6 RESULTADOS / DISCUSSÃO

6.1 VELOCIDADES ULTRASSONORAS

Os primeiros parâmetros a serem alterados nas experiências realizadas foram a temperatura e o tipo de agitação. Nestes ensaios foi utilizado o transdutor A548. Nas Figuras 29 e 30 é ilustrada a evolução da velocidade ultrassonora durante a reação de transesterificação em função do tempo de reação decorrido e alterando o tipo de agitação: (a) – agitação ativa; (b) – agitação passiva.

Nestas figuras foi também inserida uma curva de ajuste, efetuado pela utilização de uma equação gaussiana de três termos (equação 3), verificando-se uma boa representação dos valores experimentais obtidos. Esta curva foi escolhida devido a sua grande proximidade com os dados experimentais.

$$u = u_1 \times e^{-\left(\frac{x-b_1}{c_1}\right)^2} + u_2 \times e^{-\left(\frac{x-b_2}{c_2}\right)^2} + u_3 \times e^{-\left(\frac{x-b_3}{c_3}\right)^2} \quad (3)$$

A Tabela 11 apresenta os parâmetros relativos aos ajustes efetuados nas Figuras 29 e 30 e apresenta o desvio padrão, σ , o coeficiente de correlação, R (que mede a proximidade entre os dados experimentais), a correlação obtida e todos os coeficientes utilizados na equação 3.

Tabela 11 – Dados relativos aos ajustes efetuados nas figuras 29 e 30.

	323.15K		343.15K	
	Agitação Ativa	Agitação Passiva	Agitação Ativa	Agitação Passiva
σ [m/s]	2,745	1,278	1,996	2,622
R	0,9934	0,9891	0,9859	0,9889
u1	1516	1084	1447	1464
b1	111,5	18,86	108,5	111,3
c1	396,6	83,06	291,7	196,8
u2	$3,285 \times 10^{15}$	1361	$1,594 \times 10^{16}$	6774
b2	-299,3	149,8	-777	-155
c2	52,73	104,3	136,3	89,88
u3	49,28	2091	67,84	74,98
b3	-45,56	-82,8	16,1	29,64
c3	55,73	59,46	35,04	32,78

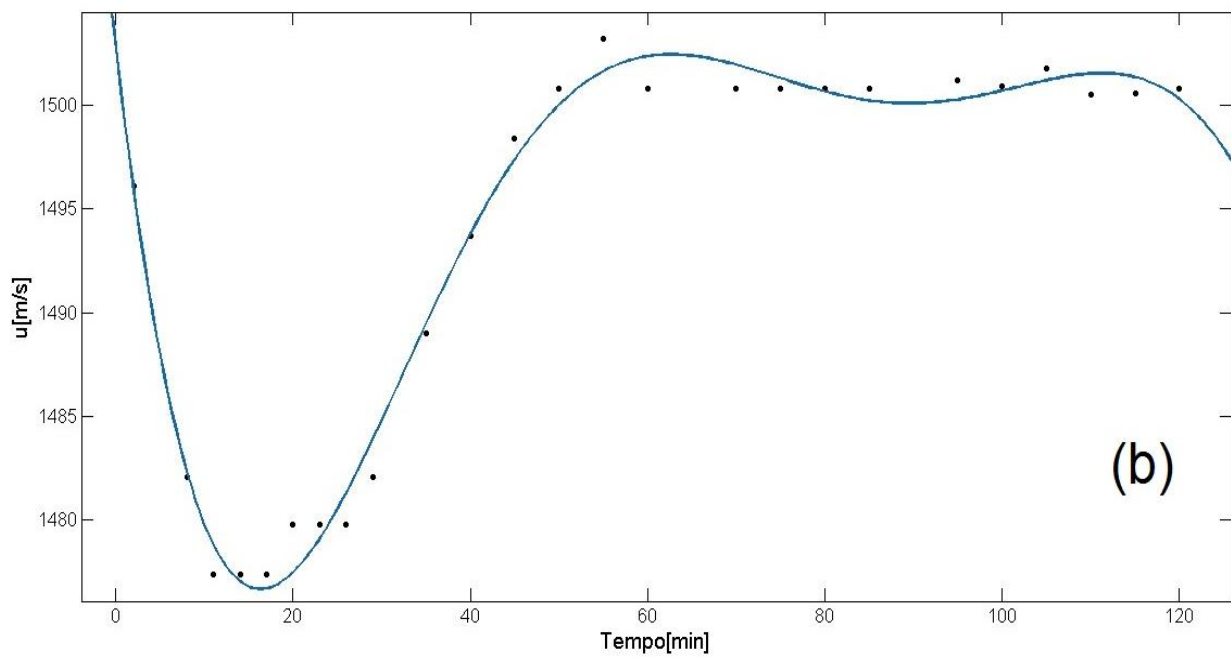
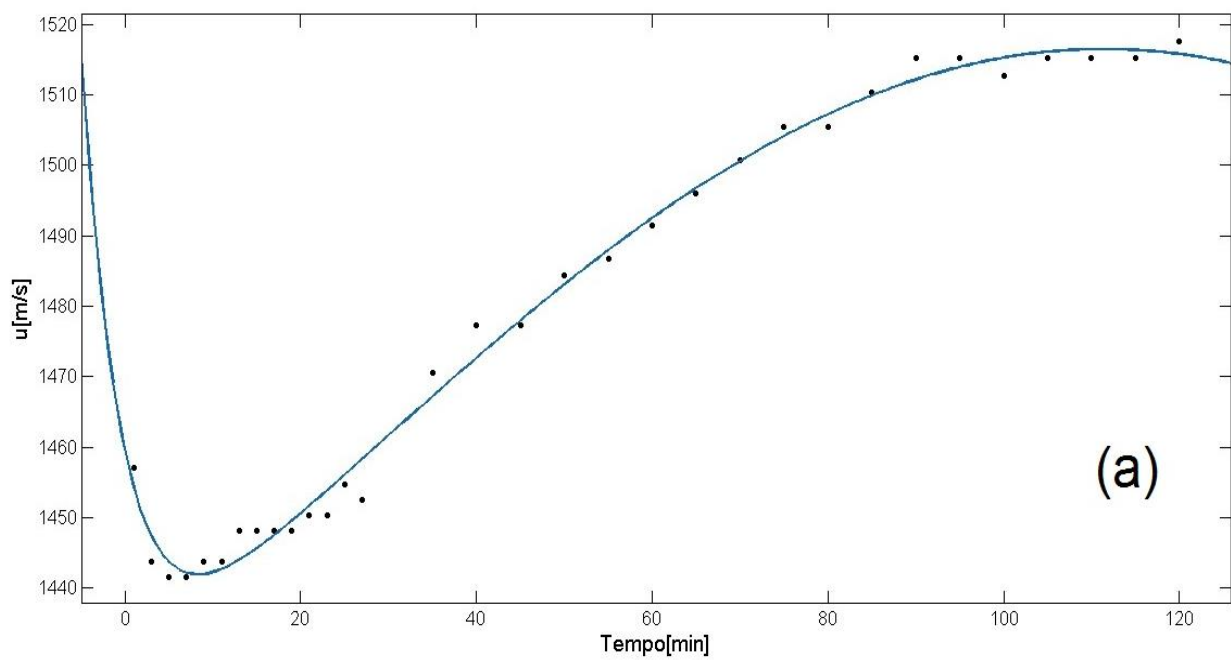


Figura 29 – Velocidade ultrassônica para reação a 323,15K. (a) – Agitação Ativa; (b) – Agitação Passiva. Legenda:–, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.

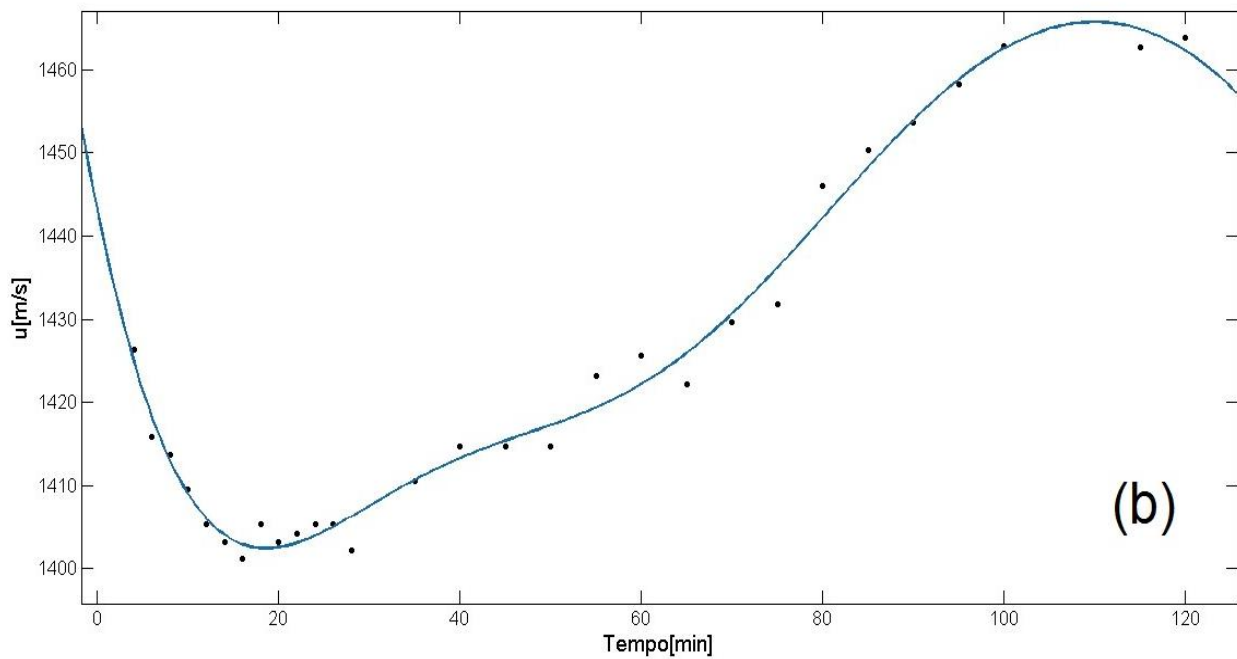
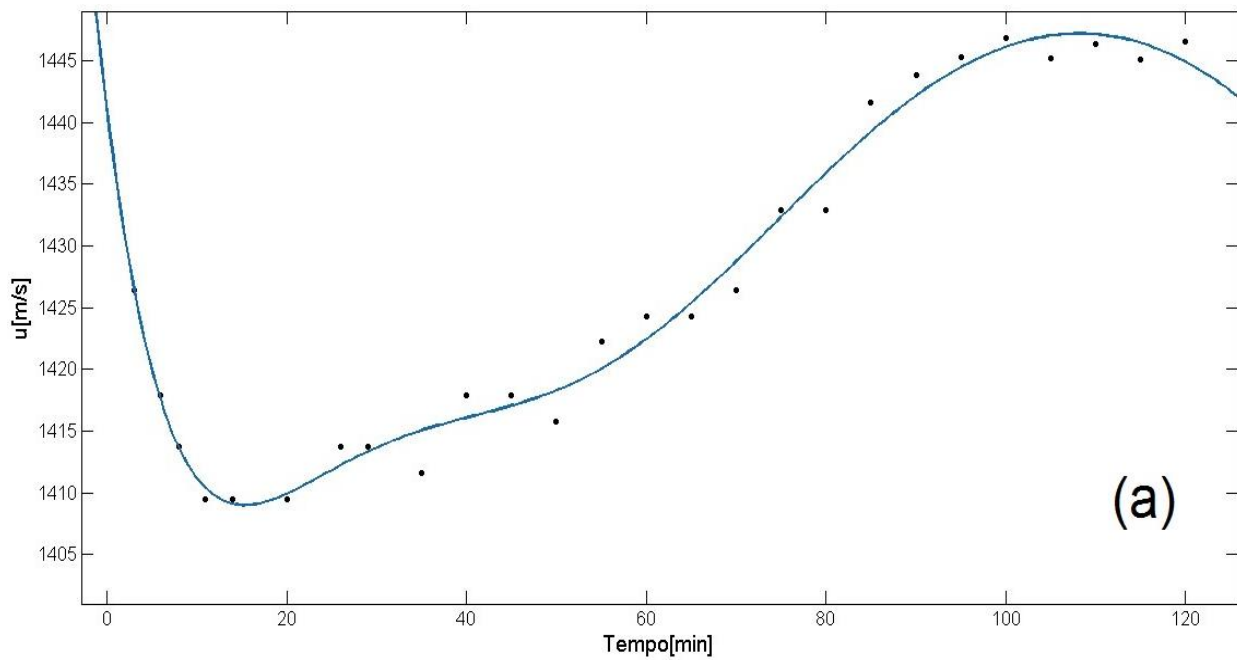


Figura 30 – Velocidade ultrassônica para reação a 343,15K. (a) – Agitação Ativa; (b) – Agitação Passiva. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.

Analisando os resultados obtidos, são visíveis diferenças na reação a 323,15K devido ao tipo de agitação. No entanto, a 343,15K as diferenças são praticamente nulas. Nas reações a 323,15K, o tipo de agitação ativo demora mais tempo a estabilizar comparativamente com o tipo de agitação passivo. Olhando para as informações recolhidas na literatura, estas indicam a agitação como um fator importante no processo de transesterificação, mas que, no entanto, traz alguns problemas, como não permitir que o glicerol assente. O facto de estar a ocorrer uma agitação ativa faz com

que a mistura seja sempre homogênea, estando o metanol a interagir constantemente com os diglicerídeos e monoglicerídeos restantes, ocorrendo assim uma maior formação de FAME. Por este motivo, o tempo de estabilização nas reações a 323,15K é diferente. Nas reações a 343,15K, as diferenças não são tão notórias, devido à temperatura utilizada. Grande parte da reação ocorre nos instantes iniciais em que o líquido ainda se encontra num estado homogêneo.

A última experiência realizada com esta montagem, incluiu a alteração do transdutor, passando a utilizar o transdutor V102. As Figuras 31 e 32 apresentam a evolução da velocidade ultrassonora durante a reação de transesterificação em função do tempo decorrido, variando o tipo de transdutor utilizado: (a) – A548; (b) – V102, a 323,15K e 343,15K, respectivamente. Nestes gráficos está também representada uma curva de ajuste gaussiana com três termos tal como nas Figuras 29 e 30. A Tabela 12 apresenta todos os parâmetros relativos aos ajustes efetuados.

Tabela 12 – Dados relativos aos ajustes efetuados nas figuras 31 e 32.

	323.15K		343.15K	
	A548	V102	A548	V102
σ [m/s]	1,278	2,933	2,622	3,618
R	0,9891	0,9822	0,9889	0,9972
u1	1084	1922	1464	1614
b1	18,86	5731	111,3	113,1
c1	83,06	$1,202 \times 10^4$	196,8	231,7
u2	1361	$2,328 \times 10^{15}$	6774	$2,582 \times 10^{16}$
b2	149,8	-74,57	-155	-828,2
c2	104,3	13,38	89,88	144,4
u3	2091	-37,7	74,98	84,17
b3	-82,8	17,98	29,64	22,97
c3	59,46	18,76	32,78	30,84

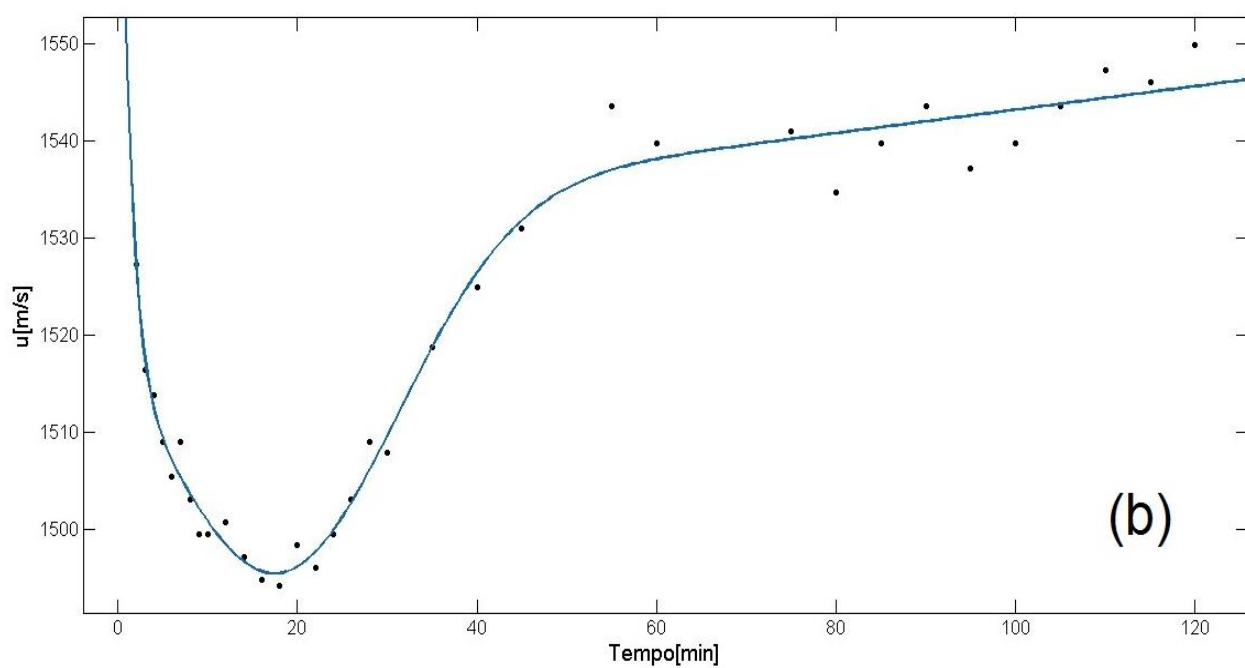
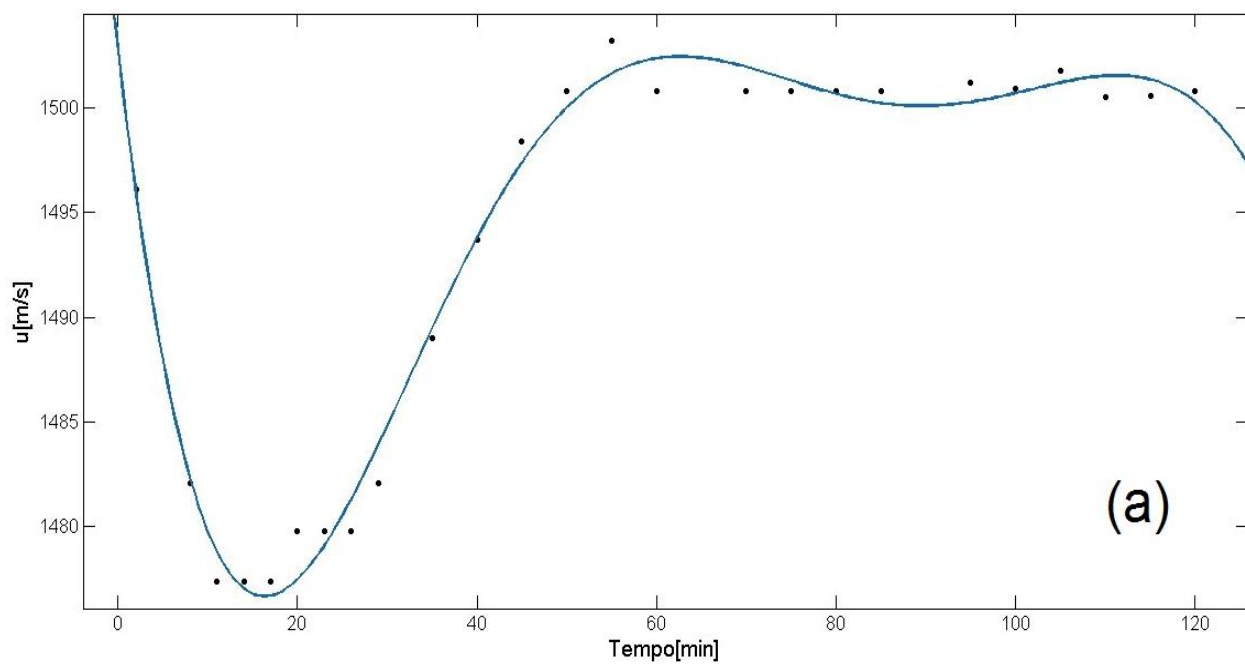


Figura 31 – Velocidade ultrassônica para reação a 323,15K. (a) – Transdutor A548; (b) – Transdutor V102. Legenda:—, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.

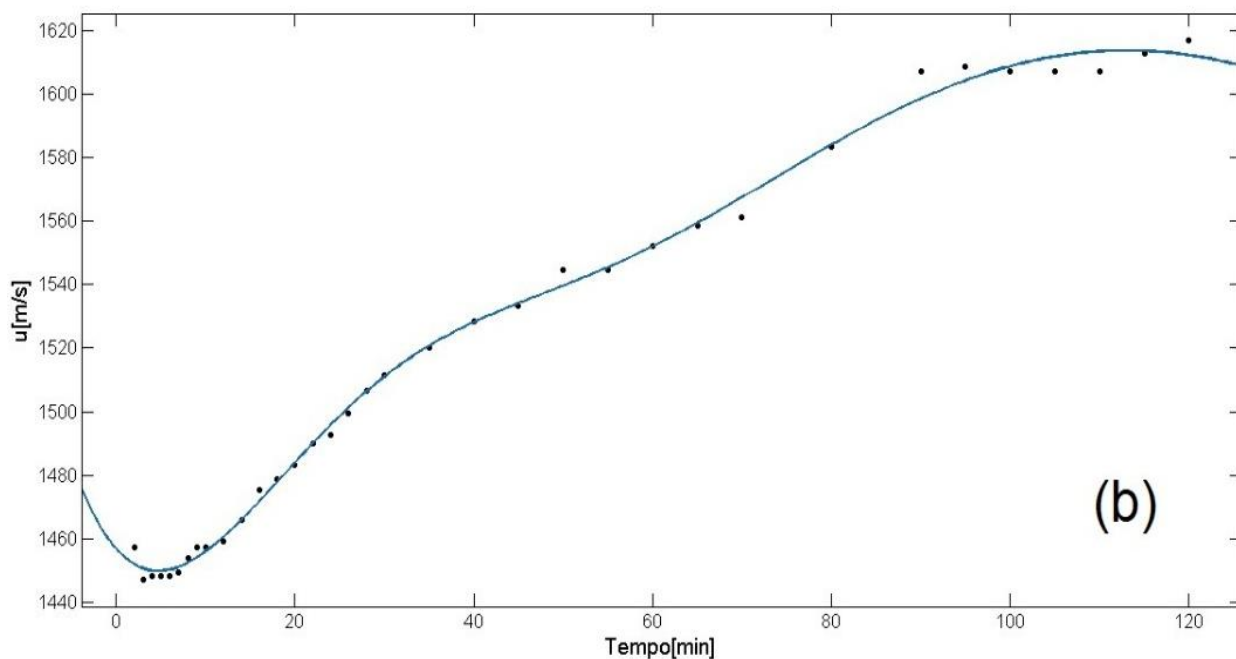
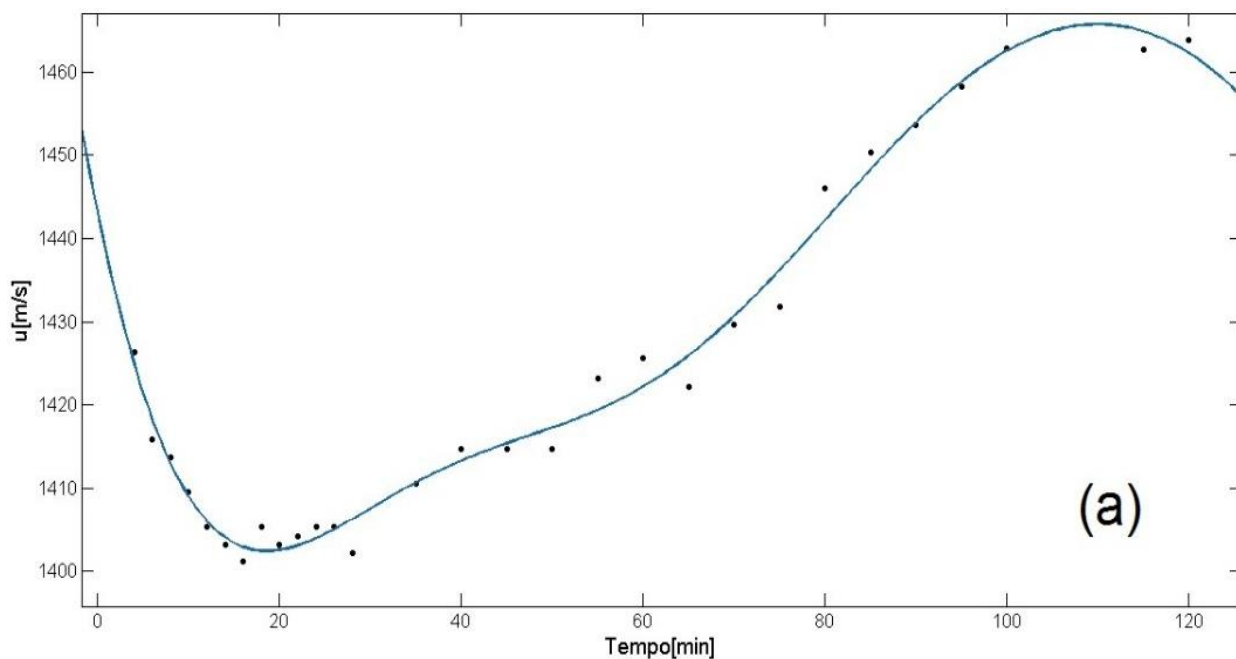


Figura 32 – Velocidade ultrassônica para reação a 343,15K. (a) – Transdutor A548; (b) – Transdutor V102. Legenda: -, curva de ajuste; •, dados experimentais recolhidos.

A partir das Figuras 31 e 32, a principal diferença observada entre os dois tipos de transdutor foi a velocidade de propagação do som obtida durante o processo de transesterificação.

Ambos os transdutores estavam posicionados no centro do reator, no entanto, devido à geometria do reator, a maior parte do glicerol depositou-se junto da parede lateral, não sendo possível monitorizar com o transdutor A548. Este depósito é visível na Figura 33.

O facto de o transdutor V102 ter um diâmetro três vezes superior ao transdutor A548 permite que este consiga monitorizar estes depósitos laterais de glicerol.

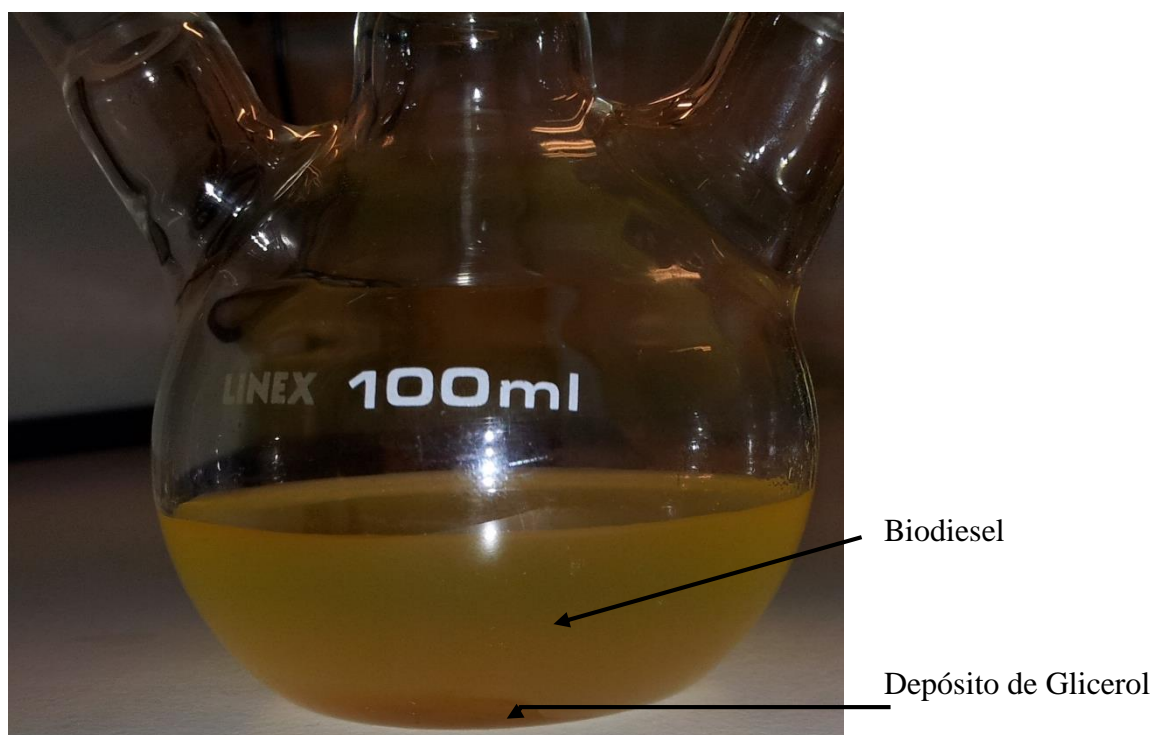


Figura 33 – Deposito de glicerol junto da parede do reator – Condições: Agitação passiva, temperatura 323,15K.

6.2 MEDIÇÃO DO DEPÓSITO DE GLICEROL

Como foi referido anteriormente, o tipo de agitação passivo é essencial para que o depósito de glicerol ocorra. A geometria do reator C facilita a uniformidade da camada de glicerol. Utilizando um transdutor de imersão foi possível eliminar a interface vidro, permitindo obter sinais bem identificáveis e com uma boa amplitude. Neste caso, o sinal de interface foi identificado antes da primeira réplica do fundo do recipiente.

Foram realizados ensaios à temperatura de 323,15K, 333,15K e 343,15K ilustrados nas Figuras 34, 35 e 36, respetivamente. Estes mostram a evolução do primeiro máximo função do tempo da reação percorrido, como explicado na secção 5.5.

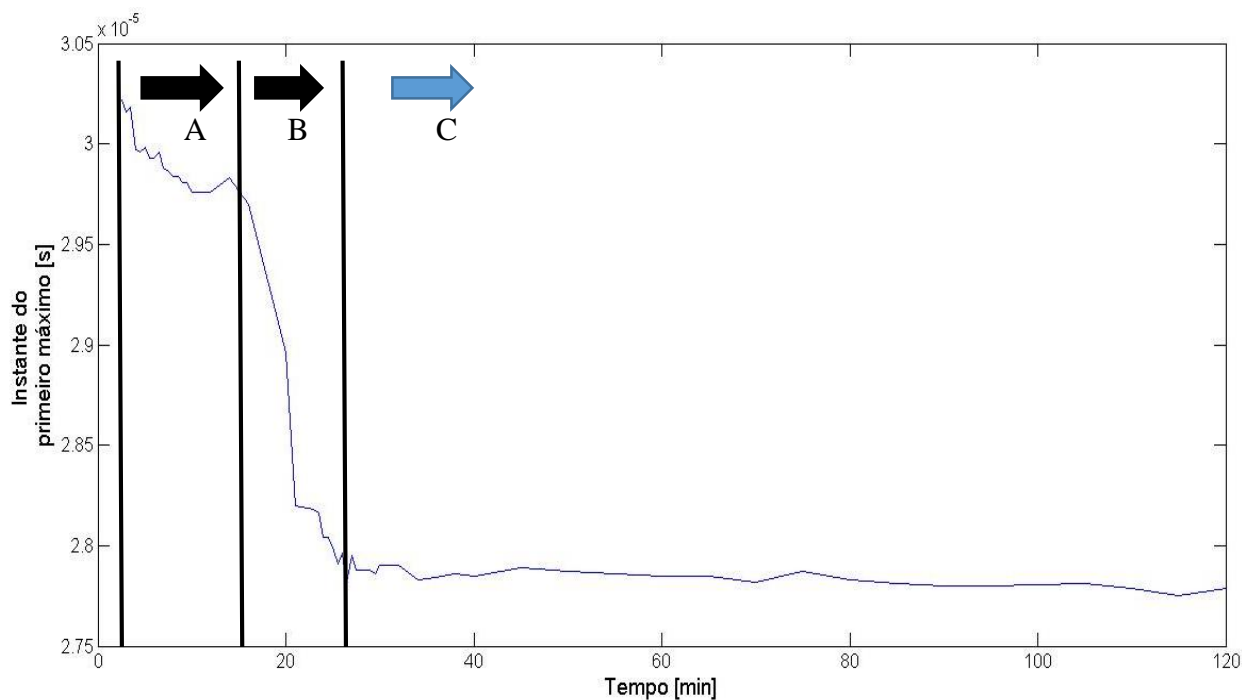


Figura 34 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 323,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.

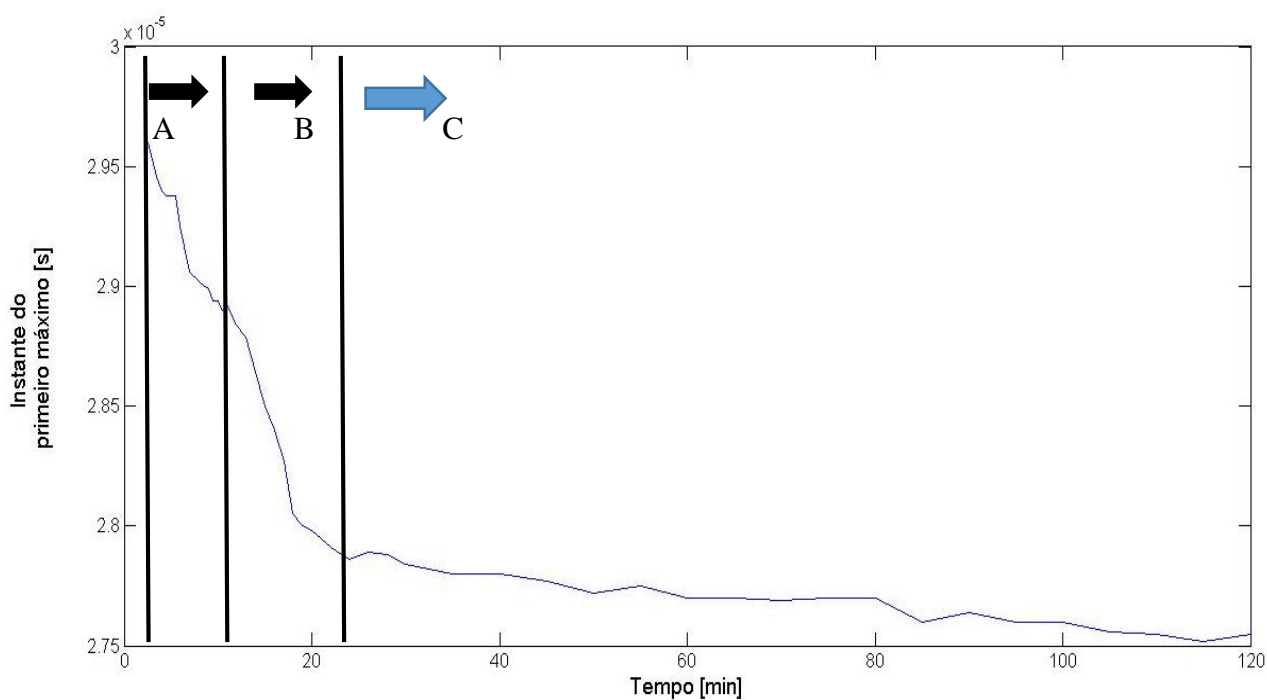


Figura 35 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 333,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.

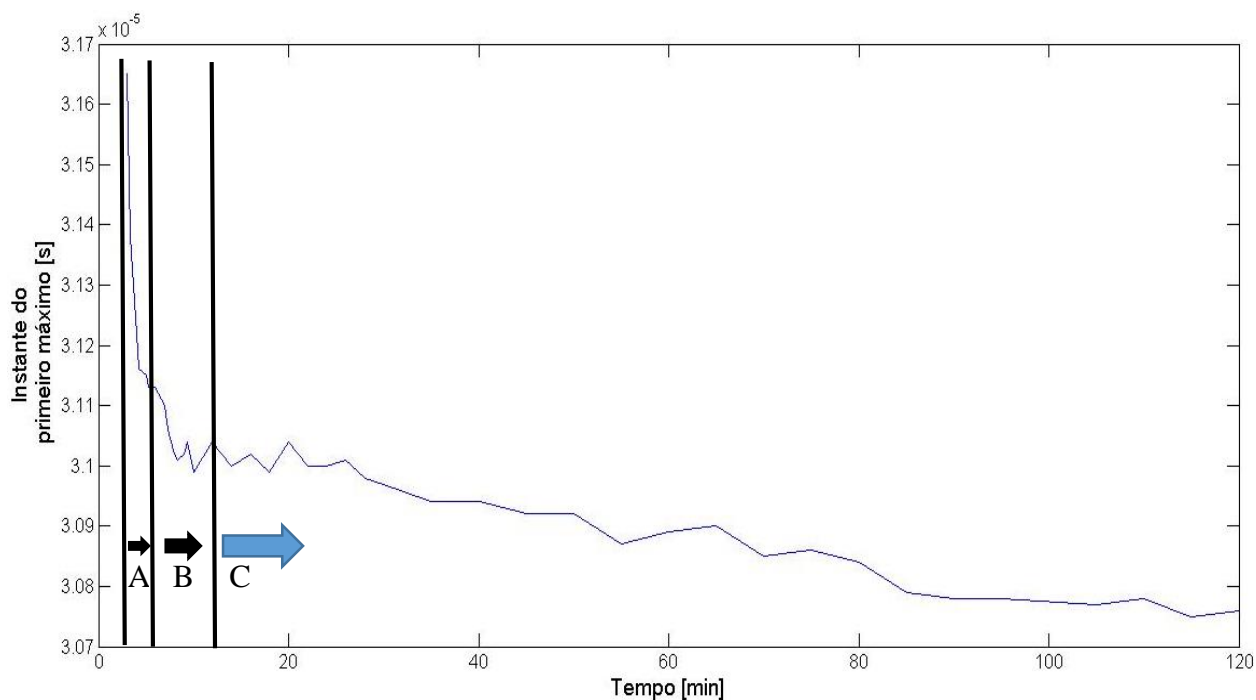


Figura 36 – Registo da deslocação do sinal de interface Biodiesel/Glicerol função do tempo de reação a 343,15K. Legenda: A- Reação de transesterificação principal; B- definição da interface biodiesel/glicerol; C- estabilização da interface biodiesel/glicerol.

Estão identificadas nas figuras 34, 35 e 36 determinadas fases que representam diferentes etapas da reação de transesterificação. As fases denominadas por A correspondem à reação de transesterificação propriamente dita, ou seja, a quebra dos triglicerídeos e diglicerídeos. É visível a diminuição do tempo de reação com o aumento da temperatura. Há uma diminuição muito rápida do tempo de voo devido ao rápido aparecimento de uma nova fase rica em glicerol que se está a formar e cuja interface com a fase rica em biodiesel se estará a definir nesta altura por deposição do glicerol. Podemos afirmar que a reação está praticamente concluída aos 17 minutos à temperatura 323,15K, aos 10 minutos à temperatura 333,15K e aos 5 minutos para a temperatura 343,15K. Os resultados de RMN suportam estes dados, indicando um conversão de 70% para as temperaturas de 323,15K e 343,15K.

Na fase A da reação nota-se que o declive é muito acentuado na curva a 343,15K indicando uma mais rápida formação de FAMES que a 323,15K. O diagrama a esta temperatura indica que a velocidade de produção de biodiesel vai diminuído com o tempo o que parece lógico dado que: (i) a 323,15K a interação entre os materiais é menor que a 343,15K; (ii) O processo global de transesterificação é endotérmico, e por isso, o aquecimento favorece “exponencialmente” a reação, pois segundo a lei de van’t Hoff:

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H^\circ}{RT^2} \quad (4)$$

onde K é a constante de equilíbrio global para a reação. Em termos mais analíticos, a situação é muito mais complexa.

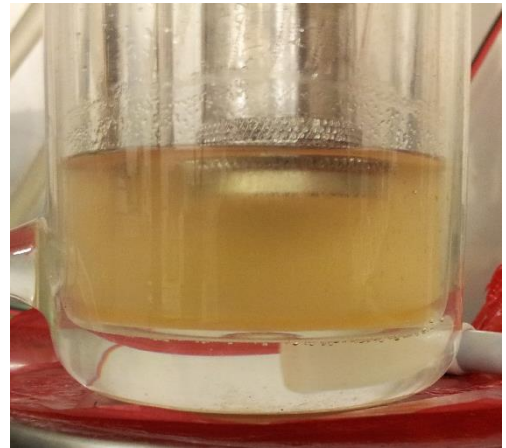
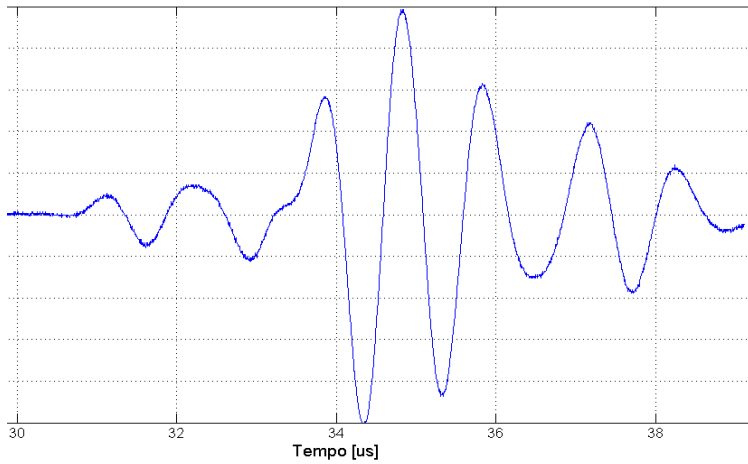
A fase B corresponde a uma melhor definição da interface biodiesel/glicerol com deposição do glicerol formado, podendo ocorrer reação em regiões remanescentes devido ao sistema não ser agitado. Esta região é muito menos extensa a 343,15K relativamente às reações com temperaturas inferiores pelas razões apontadas anteriormente.

A seta azul corresponde a uma estabilização da interface, já que o tempo de voo se mantém praticamente constante, significando que a deposição da maior parte do glicerol terminou. Após a seta azul há um decréscimo linear do tempo de voo com o tempo mais acentuado á temperatura 343,15K. Isto sugere que ainda existe glicerol presente na fase rica em biodiesel, que se está a depositar de forma lenta. O facto de este decréscimo ir aumentando com o aumentar da temperatura sugere que estejam envolvidas correntes de convecção que dificultam o depósito de glicerol.

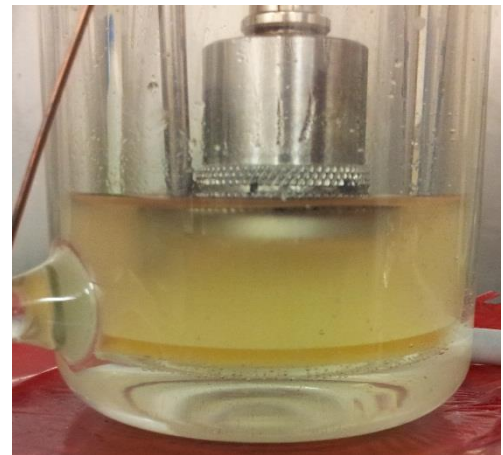
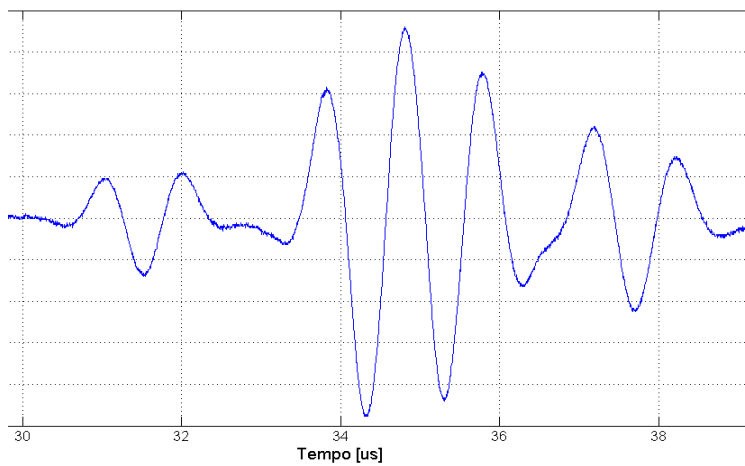
Na Figura 37 estão apresentados 3 sinais capturados nesta experiência, à temperatura de 343,15K, e ainda três registos fotográficos recolhidos simultaneamente com a captura dos sinais. É visível o deslocamento para a esquerda do sinal de interface que indica que a camada de glicerol está a aumentar, tal como esperado. É possível verificar que aos 7 minutos da reação já existe uma camada de glicerol, apesar de pouco identificável dado que a mistura ainda se encontra num estado quase homogéneo.

Estes dados confirmam que, de facto, a reação principal, aos 343,15K, termina por volta dos 5 minutos iniciais. É a partir dessa altura que é possível observar uma redução nos tempos do sinal de interface, e o conseqüente aumento da camada de glicerol.

7 Minutos de reação



20 Minutos de reação



120 Minutos de reação

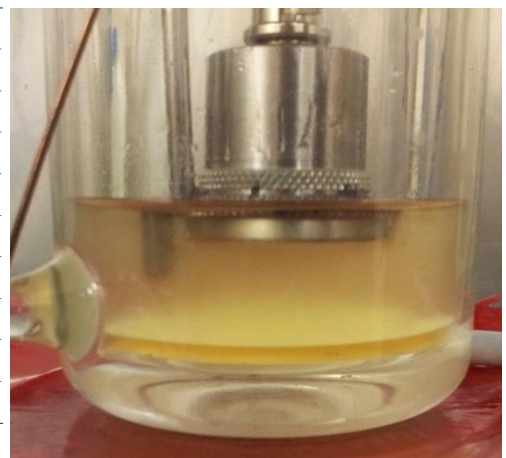
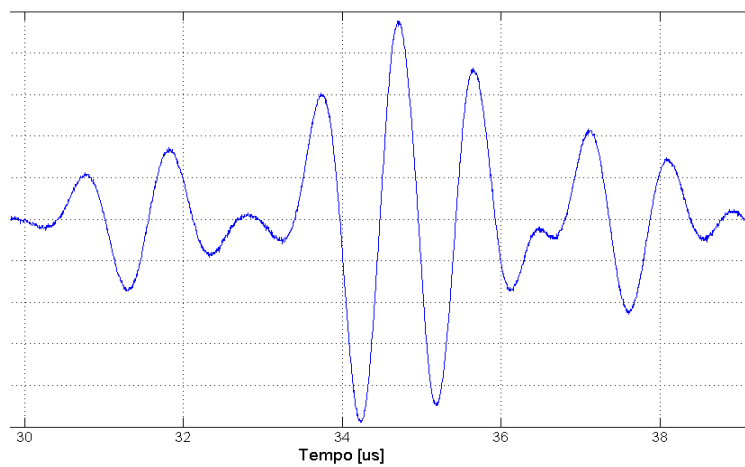


Figura 37 – Registo da deslocação dos sinais da interface Biodiesel/Glicerol (esquerda) e registo fotográfico (direita) – Temperatura 343,15K.

De forma a confirmar os resultados obtidos, foi utilizada a equação 2 para determinar a altura da camada de glicerol, utilizando os valores das velocidades obtidos anteriormente com o transdutor V102. As Figuras 38 e 39 mostram a evolução da camada de glicerol para as reações a 343,15K e a 323,15K respectivamente.

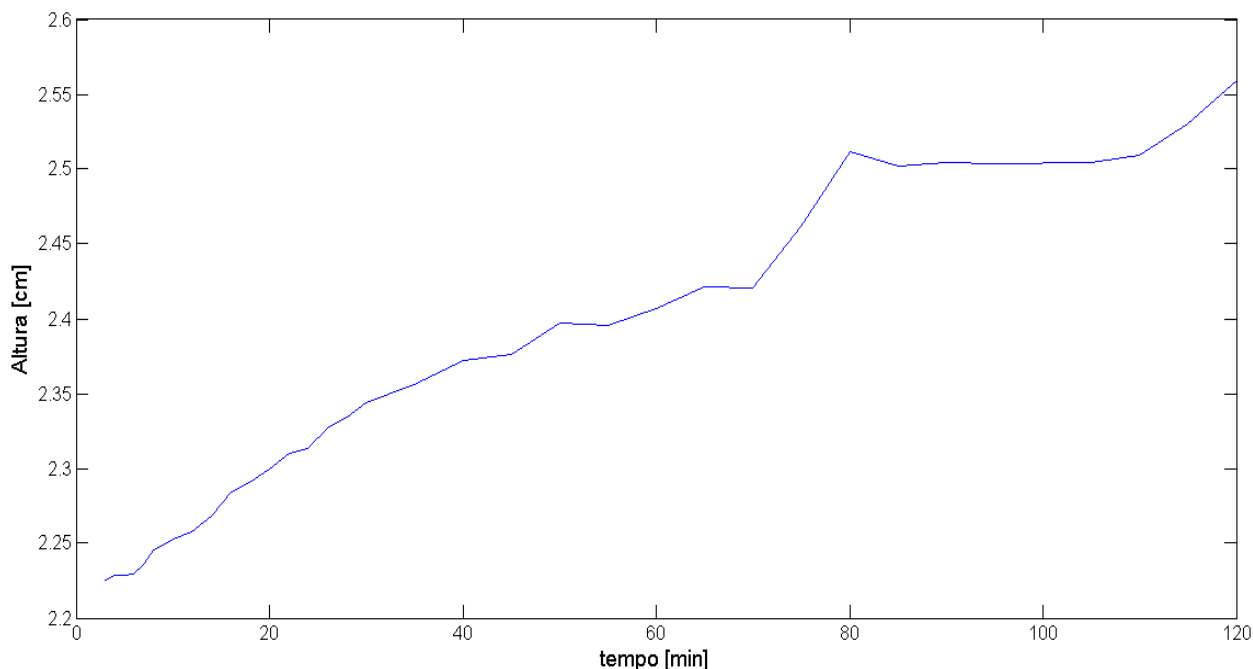


Figura 38 – Evolução da altura da camada de glicerol função do tempo de reação a 343,15K.

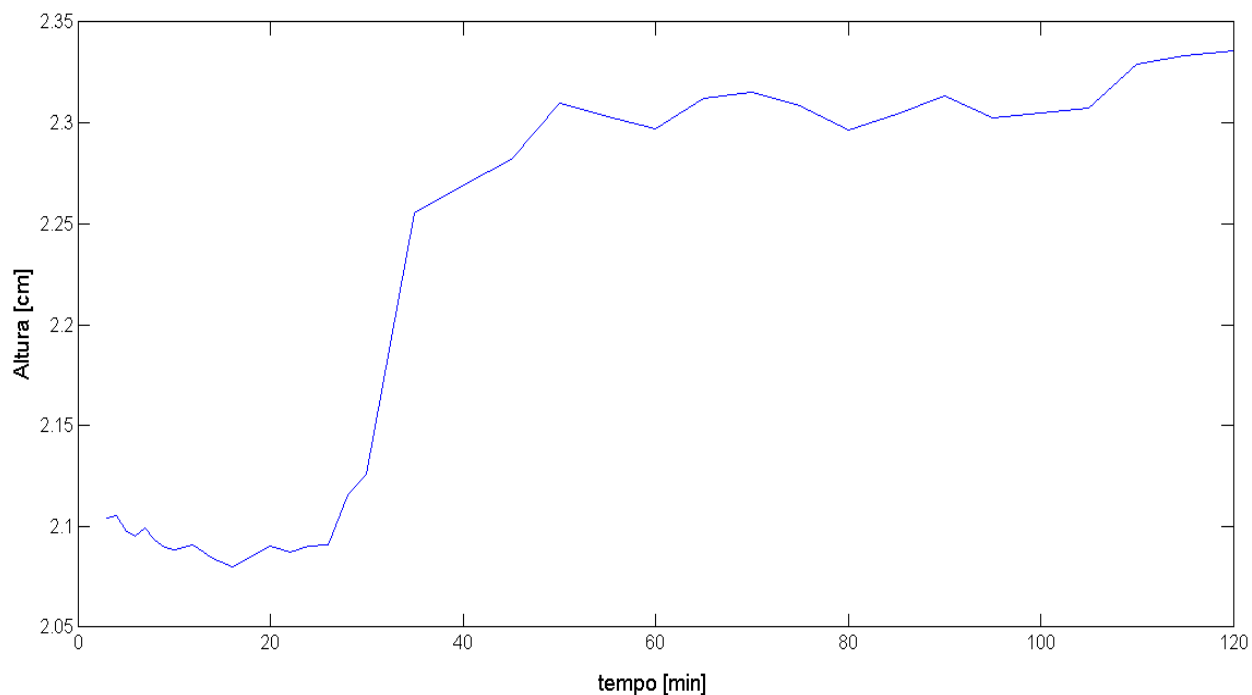


Figura 39 – Evolução da altura da camada de glicerol função do tempo de reação a 323,15K.

Verifica-se um aumento da camada de glicerol em função do tempo de reação. À temperatura de 343,15K esta camada é aproximadamente 10% superior à da reação a 323,15K. Para a reação de 333,15K não foi realizado este traçado com a evolução da altura da camada de glicerol, pois não foram obtidos dados relativos à velocidade ultrassonora.

Nesta experiência, foram ainda recolhidos dados sobre a temperatura durante o processo de transesterificação. Estes estão apresentados nas Figuras 40, 41 e 42.

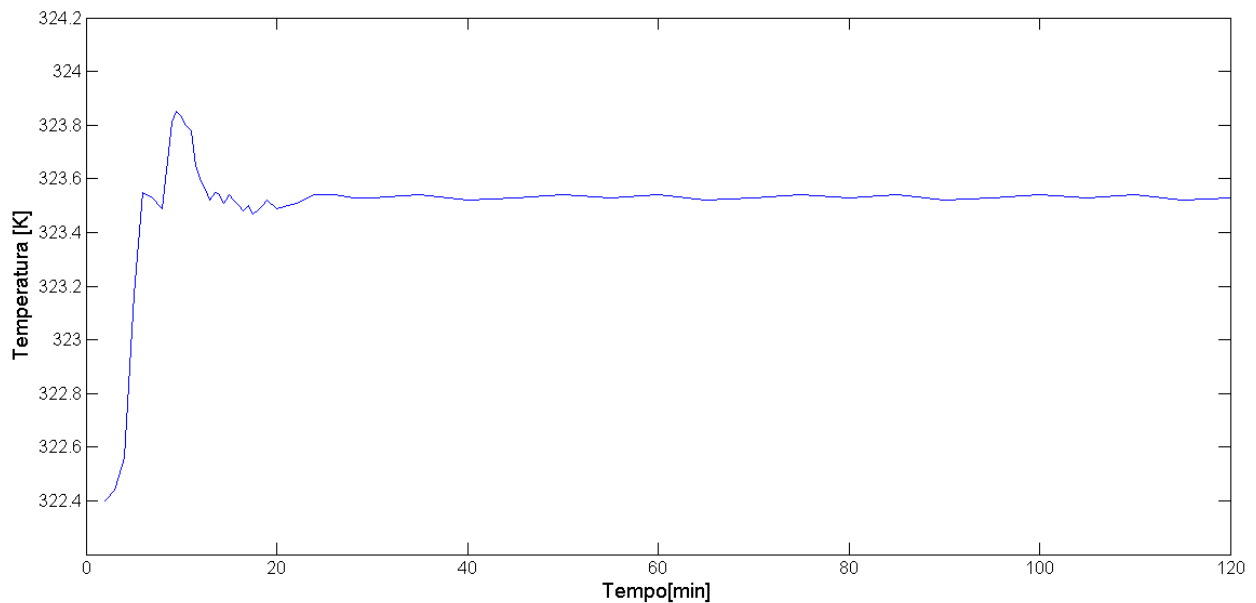


Figura 40 – Evolução da temperatura para reação a 323,15K.

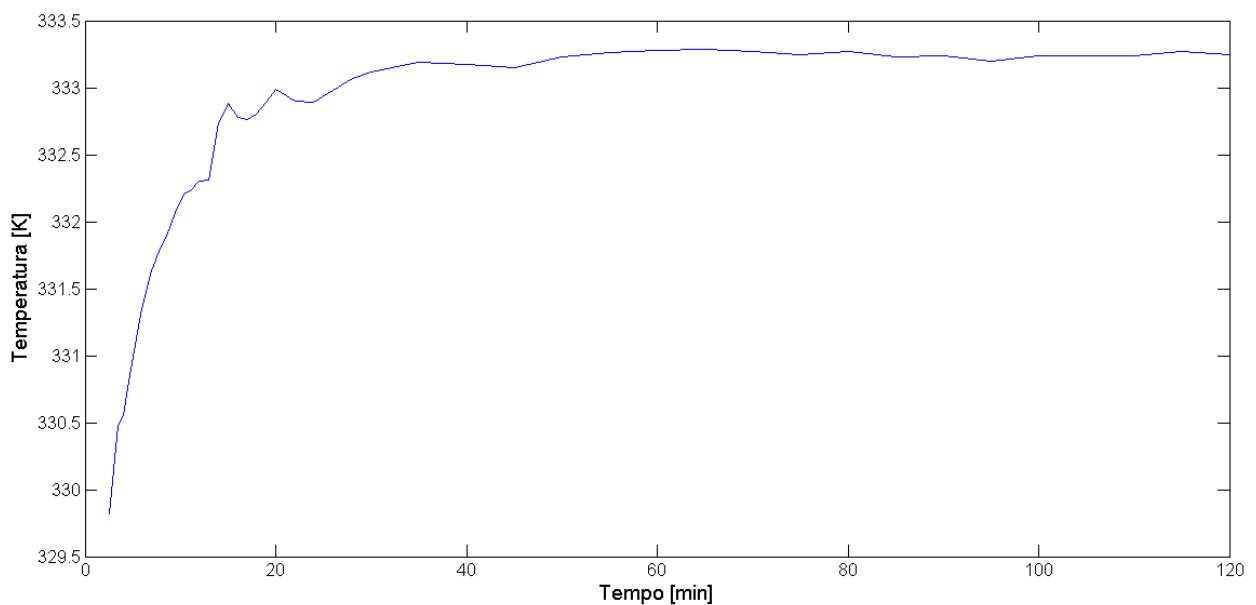


Figura 41 – Evolução da temperatura para reação a 333,15K.

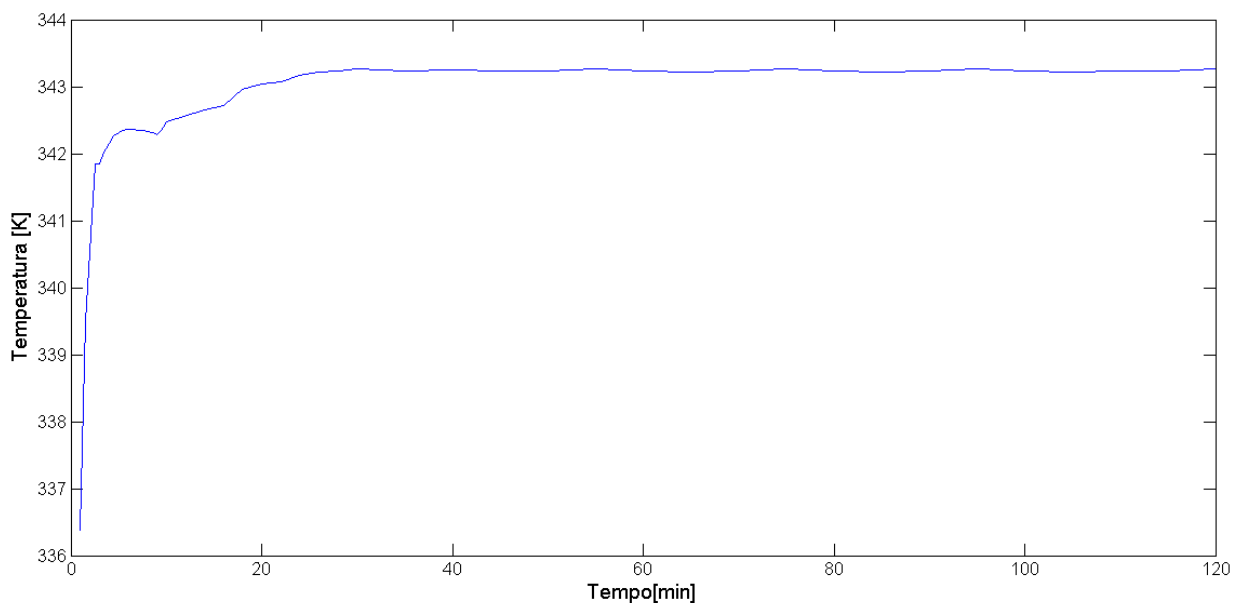


Figura 42 – Evolução da temperatura para reação a 343,15K.

Observando as Figuras 40 a 42, observa-se um brusco aumento de temperatura inicial que corresponde à necessidade de fornecer calor à reação de transesterificação (processo endotérmico). Esta reação envolve mecanismos complexos de quebra e formação de ligações químicas nas cadeias de triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos.

A reação a temperaturas elevadas é mais rápida como se concluiu anteriormente, e por este motivo, a reação de transesterificação é endotérmica, isto é, necessita do fornecimento de calor para que possa realizar-se.

Nas Figuras 40 a 42 observa-se ainda uma estabilização da temperatura a partir de determinado tempo de reação. Esta estabilização é atingida mais rapidamente a 343,15K, uma vez que a reação tende a ser muito mais rápida. Os picos intermédios detectados nas reações a 323,15K e 333,15K têm a ver com as três etapas fundamentais da reação de transesterificação esquematizadas na Figura 3. A temperaturas mais baixas, as velocidades das reações correspondentes a cada uma das fases serão, em princípio, também elas mais baixas.

7 CONCLUSÃO

O presente trabalho tinha como objetivo monitorizar o processo de transesterificação para produção de biodiesel utilizando ultrassons. Neste estudo foi determinada a velocidade ultrassonora durante o processo de transesterificação, utilizando diversas metodologias, através da aplicação da técnica do tempo de voo Δt .

Foram realizadas várias experiências utilizando quantidades de materiais estabelecidas inicialmente, utilizando diversos reatores que possibilitassem a implementação destas metodologias. Assim, verificou-se que o reator A dificultava a obtenção clara de sinais devido à sua parede dupla e ao tipo de transdutor utilizado. Já com o reator B, foi possível monitorizar a reação de transesterificação. Neste, foi determinada a velocidade de propagação dos materiais, variando o tipo de agitação escolhido e o tipo de transdutor utilizado. Os valores experimentais obtidos permitem tirar duas conclusões principais: (i) A agitação é um fator essencial, especialmente a temperaturas mais baixas, onde a interação entre as moléculas é menor. (ii) A geometria do reator B, aliado ao diâmetro do transdutor A548, não era a ideal para a monitorização, pois os primeiros depósitos de glicerol formavam-se junto das paredes laterais do reator, não sendo possível a sua monitorização. A utilização do transdutor V102 permitiu ultrapassar este problema ao nível da monitorização destes depósitos, no entanto, devido ao diâmetro ativo deste sensor, apenas foi possível utilizar o tipo de agitação parcial, já que o agitador interferia com a captação de sinais. Nos ensaios realizados com o tipo de agitação passiva, não foi visível o sinal relativo à interface Biodiesel/Glicerol que se vai formando. Foram então implementadas técnicas invasivas para monitorizar a evolução da camada de glicerol.

Com as técnicas invasivas foi então possível monitorizar a evolução da camada de glicerol, permitindo ainda identificar três fases: (A) Reação principal, que consiste na quebra de triglicerídeos e diglicerídeos; (B) Definição da interface Biodiesel/Glicerol; (C) Estabilização da interface Biodiesel/Glicerol. Estas fases são também distintas nas metodologias não invasivas, sendo a fase A, a fase em que o gráfico decresce, a fase B a fase em que o gráfico começa a crescer, e a fase C, quando o gráfico começa a mostrar estabilização. É ainda visível a presença de um declive nestes traçados, o que indica a presença de glicerol, suspenso na fase rica em biodiesel, que se vai depositando. Este depósito é menos visível a 323,15K do que a 343,15K, o que sugere a existência de correntes de convecção.

Com esta experiência, foi possível averiguar em que momento ocorreria a reação de transesterificação. É visível que o aumento de temperatura acelera o processo de reação, o que leva

a um incremento da quantidade de glicerol, que, por consequência, se traduz num aumento de produção de biodiesel.

Através da análise dos dados obtidos com a temperatura, é possível afirmar que a reação de transesterificação é um processo endotérmico, que exige o fornecimento de calor para que ocorra a quebra e formação de ligações. O aumento da temperatura permitiu um aumento da velocidade da reação. Foi ainda possível identificar picos de temperatura nas reações a 323,15K e a 333,15K. Estes estão relacionados com as três etapas fundamentais da reação de transesterificação. Este comportamento deverá ser estudado e clarificado em trabalhos futuros.

Como perspectivas de trabalhos futuros, sugere-se ainda a construção de um reator com uma base perfeitamente plana, com a possibilidade de fixação do transdutor, a utilização de transdutores mais adequados para este estudo, de forma a não ser necessário recorrer a métodos invasivos e permitindo o estudo do coeficiente de atenuação, que também poderá ter alguma importância na caracterização da reação.

Esta técnica demonstrou ter elevada potencialidade para ser aplicada na monitorização da reação de transesterificação para a produção de biodiesel, o que poderá contribuir para melhorias significativas no processo de produção deste combustível para possíveis aplicações futuras a nível industrial.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] M. Kumar, a Kerihuel, J. Bellettre, and M. Tazerout, “Ethanol animal fat emulsions as a diesel engine fuel – Part 2: Engine test analysis,” *Fuel*, vol. 85, no. 17–18, pp. 2646–2652, Dec. 2006.
- [2] A.-M. Williamson and O. Badr, “Assessing the viability of using rape methyl ester (RME) as an alternative to mineral diesel fuel for powering road vehicles in the UK,” *Appl. Energy*, vol. 59, no. 2–3, pp. 187–214, Feb. 1998.
- [3] Y. Wang, S. Ou, P. Liu, F. Xue, and S. Tang, “Comparison of two different processes to synthesize biodiesel by waste cooking oil,” *J. Mol. Catal. A Chem.*, vol. 252, no. 1–2, pp. 107–112, Jun. 2006.
- [4] S. Banga and P. K. Varshney, “Effect of impurities on performance of biodiesel : A review,” *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 69, pp. 575–579, 2010.
- [5] K. Bozbas, “Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 12, no. 2, pp. 542–552, Feb. 2008.
- [6] E. V Rokhina, P. Lens, and J. Virkutyte, “Low-frequency ultrasound in biotechnology: state of the art,” *Trends Biotechnol.*, vol. 27, no. 5, pp. 298–306, May 2009.
- [7] A. Demirbas, “Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification,” *Energy Convers. Manag.*, vol. 50, no. 4, pp. 923–927, Apr. 2009.
- [8] A. B. Koc, “Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil,” *Bioresour. Technol.*, vol. 100, no. 1, pp. 19–24, Jan. 2009.
- [9] M. Dorado, “Exhaust emissions from a Diesel engine fueled with transesterified waste olive oil*,” *Fuel*, vol. 82, no. 11, pp. 1311–1315, Jul. 2003.
- [10] S. Nonhebel, “Renewable energy and food supply: will there be enough land?,” *Renew. Sustain. Energy Rev.*, vol. 9, no. 2, pp. 191–201, Apr. 2005.
- [11] A. Costa, “MINISTÉRIO DA ECONOMIA , DA INOVAÇÃO,” *Diário da República*, vol. 207, pp. 4782–4795, 2010.
- [12] F. Edition, “Biodiesel Handling and Use Guide,” *Natl. Renew. Energy Lab. Innov. Our Energy Futur.*, no. January, 2009.
- [13] G. Knothe, “Analyzing biodiesel: standards and other methods,” *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 83, no. 10, pp. 823–833, Oct. 2006.
- [14] I. Pinheiro, S. Luis, and C. Ferreira, “Revisão,” vol. 32, no. 6, pp. 1596–1608, 2009.

- [15] V. Gerpen, F. Point, C. Cup, K. Viscosity, S. Ash, C. S. Corrosion, C. Number, C. Point, C. Residue, A. Number, F. Glycerin, T. Glycerin, P. Content, D. Temperature, and T. Method, "Biodiesel Fuel," 2009.
- [16] E. Standard, "EUROPÄISCHE NORM EN 14214 engines - Requirements and test methods," 2008.
- [17] A.PRAPTIJANTO, D.SEBAYANG, E.AGUSTIAN, and P.UNTORO, "RAPID MONITORING OF FATTY ACID METHYL ESTER IN SONOCHEMISTRY TRANSESTERIFICATION PROCESS," vol. 2010, no. Icenv, 2010.
- [18] K. M. Shereena and T. Thangaraj, "Biodiesel: an Alternative fuel Produced From Vegetable Oils by Transesterification," *Electron. J. Biol.*, vol. 5, no. 3, pp. 67–74, 2012.
- [19] M. S. Graboski and R. L. McCormick, "COMBUSTION OF FAT A N D VEGETABLE OIL DERIVED FUELS IN DIESEL ENGINES," *Pergamon*, vol. 24, no. 97, pp. 125–164, 1998.
- [20] A. S. Ramadhas, S. Jayaraj, and C. Muraleedharan, "Biodiesel production from high FFA rubber seed oil," *FUEL*, vol. 84, pp. 335–340, 2005.
- [21] B. Freedman, E. H. Pryde, T. L. Mounts, and N. Regional, "Variables Affecting the Yields of Fatty Esters from Transesterified Vegetable Oils," *JAACS*, vol. 61, no. 10, pp. 1638–1643, 1984.
- [22] A. Pal and S. S. Kachhwaha, "Waste cooking oil : a promising feedstock for biodiesel production through power ultrasound and hydrodynamic cavitation," *J. Sci. Ind. Res.*, vol. 72, no. June, pp. 387–392, 2013.
- [23] X. Fan, X. Wang, and F. Chen, "Ultrasonically Assisted Production of Biodiesel from Crude Cottonseed Oil," *Int. J. Green Energy*, vol. 7, no. 2, pp. 117–127, Apr. 2010.
- [24] M. a Kelkar, P. R. Gogate, and A. B. Pandit, "Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation.," *Ultrason. Sonochem.*, vol. 15, no. 3, pp. 188–94, Mar. 2008.
- [25] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, and D. Clements, "Biodiesel Production Technology Biodiesel Production Technology," *Natl. Renew. Energy Lab.*, no. July, 2004.
- [26] D. Y. C. Leung and Y. Guo, "Transesterification of neat and used frying oil: Optimization for biodiesel production," *Fuel Process. Technol.*, vol. 87, no. 10, pp. 883–890, Oct. 2006.
- [27] G. Vicente, M. Martínez, and J. Aracil, "Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems.," *Bioresour. Technol.*, vol. 92, no. 3, pp. 297–305, May 2004.
- [28] M. P. Dorado, E. Ballesteros, and F. J. Lo, "Optimization of Alkali-Catalyzed Transesterification of Brassica Carinata Oil for Biodiesel Production," *Energy & Fuels*, no. 3, pp. 77–83, 2004.

- [29] R. A. Korus, D. S. Hoffman, N. Barn, C. L. Peterson, and D. C. Drown, "TRANSESTERIFICATION PROCESS TO MANUFACTURE ETHYL ESTER OF RAPE OIL."
- [30] A. I. Bamgboye and A. C. Hansen, "Prediction of cetane number of biodiesel fuel from the fatty acid methyl ester (FAME) composition," *Int. Agrophysics*, vol. 22, no. 1996, pp. 21–29, 2008.
- [31] F. Ma and M. A. Hanna, "Biodiesel production : a review 1," *Bioresour. Technol.*, vol. 70, pp. 1–15, 1999.
- [32] G. Knothe, "'Designer' Biodiesel: Optimizing Fatty Ester Composition to Improve Fuel Properties †," *Energy & Fuels*, vol. 22, no. 2, pp. 1358–1364, Mar. 2008.
- [33] B. R. Moser, "Biodiesel production, properties, and feedstocks," *Vitr. Cell. Dev. Biol. - Plant*, vol. 45, no. 3, pp. 229–266, Mar. 2009.
- [34] G. Knothe, "Dependence of biodiesel fuel properties on the structure of fatty acid alkyl esters," *Fuel Process. Technol.*, vol. 86, no. 10, pp. 1059–1070, Jun. 2005.
- [35] G. Knothe, R. O. Dunn, and M. O. Bagby, "Biodiesel : The Use of Vegetable Oils and Their Derivatives as Alternative Diesel Fuels."
- [36] K. Sivaramakrishnan and P. Ravikumar, "DETERMINATION OF CETANE NUMBER OF BIODIESEL AND IT ' S INFLUENCE ON PHYSICAL PROPERTIES," *ARPJ. Eng. Appl. Sci.*, vol. 7, no. 2, pp. 205–211, 2012.
- [37] G. F. Zagonel, P. Peralta-Zamora, and L. P. Ramos, "Multivariate monitoring of soybean oil ethanolysis by FTIR.," *Talanta*, vol. 63, no. 4, pp. 1021–5, Jul. 2004.
- [38] G. Knothe, "Monitoring a progressing transesterification reaction by fiber-optic near infrared spectroscopy with correlation to 1H nuclear magnetic resonance spectroscopy," *J. Am. Oil Chem. Soc.*, vol. 77, no. 5, pp. 489–493, May 2000.
- [39] S. Van Doorslaer and D. M. Murphy, "EPR spectroscopy in catalysis.," *Top. Curr. Chem.*, vol. 321, pp. 1–39, Jan. 2012.
- [40] N. G. Siatis, A. C. Kimbaris, C. S. Pappas, P. A. Tarantilis, and M. G. Polissiou, "Improvement of Biodiesel Production Based on the Application of Ultrasound: Monitoring of the Procedure by FTIR Spectroscopy," *JAACS*, vol. 83, no. 1, pp. 53 – 57, 2006.
- [41] R. G. De Azevedo, J. Szydlowski, P. F. Pires, J. M. S. S. Esperança, H. J. R. Guedes, and L. P. N. Rebelo, "A novel non-intrusive microcell for sound-speed measurements in liquids. Speed of sound and thermodynamic properties of 2-propanone at pressures up to 160 MPa," *J. Chem. Thermodyn.*, vol. 36, no. 3, pp. 211–222, Mar. 2004.
- [42] S. PUNITHA and R. UVARANI, "Theoretical Prediction of Ultrasonic Velocity in Organic Liquid Mixtures," *CODEN ECJHAO*, vol. 6, pp. 235–238, 2009.
- [43] M. Figueiredo, K. Silva, C. Alvarenga, and Costa-Félix, "In-line Ultrasonic Monitoring of Biodiesel Production," *Int. Ultrason. Symp. Proc.*, pp. 2671–2673, 2012.