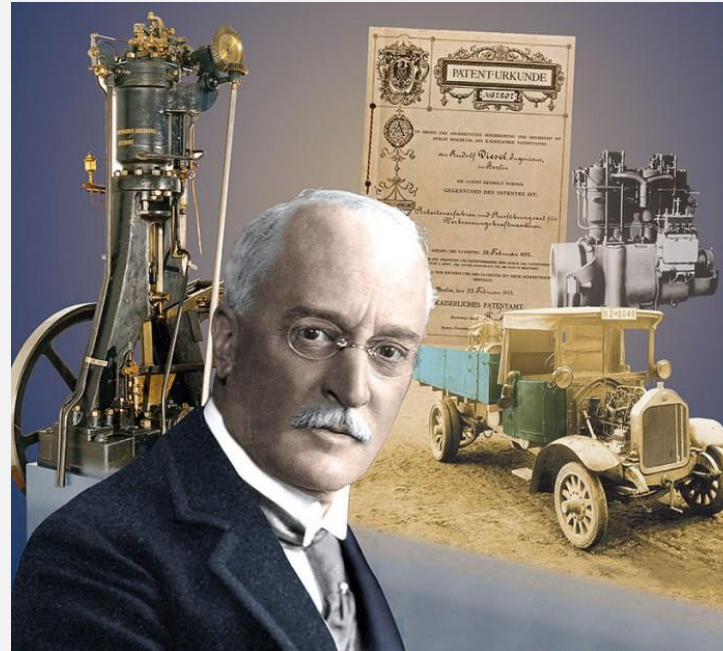


ISA

Produção de Biodiesel a partir de Óleos Vegetais

A história do biodiesel teve início nos finais do séc. XIX, quando Rudolf Diesel descobriu que os óleos vegetais poderiam ser utilizados como combustíveis.

Em 1890, na exposição mundial de Paris, Diesel demonstrou um protótipo de um motor movido a óleo de amendoim.



Biocombustíveis- Objectivos

- Substitutos do petróleo como fonte de energia
- Redução de poluição:
 - emissões
 - aquecimento global
- Desenvolvimento económico das populações rurais.

BIODIESEL - O que é?

Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos (EMAG) de qualidade semelhante ao gasóleo, para uso como biocombustível.

O biodiesel é um combustível com propriedades muito semelhantes às do gasóleo.

Esta semelhança permite utilizar o biodiesel como um combustível alternativo nos veículos com motor diesel, quer puro, quer em mistura com o gasóleo.

Biodiesel: 100% ou até 20% em mistura com diesel (B5, B10, B15 e B20)

Actualmente em Portugal, o gasóleo é aditivado com 6,75% de biodiesel (B7), estando previsto esta incorporação ser 10% em 2020, em termos energéticos, segundo o Decreto-Lei n.º 117/2010.

Vantagens do Biodiesel

- É **biodegradável**, de carácter não tóxico e proveniente de fontes renováveis;
- Contribui para a **diminuição das emissões de gases do efeito estufa**, reduzindo a emissão do monóxido e dióxido de carbono, hidrocarbonetos e fuligem;
- **Isento de enxofre**. A sua combustão não emite compostos de enxofre (SOx) para a atmosfera, um dos principais causadores de chuvas ácidas;
- Possui um ponto de inflamação (flash-point) mais alto;
- Apresenta um alto número de **cetano**;
- Permite a diminuição da dependência energética dos países não detentores de reservas de petróleo.

Desvantagens do Biodiesel

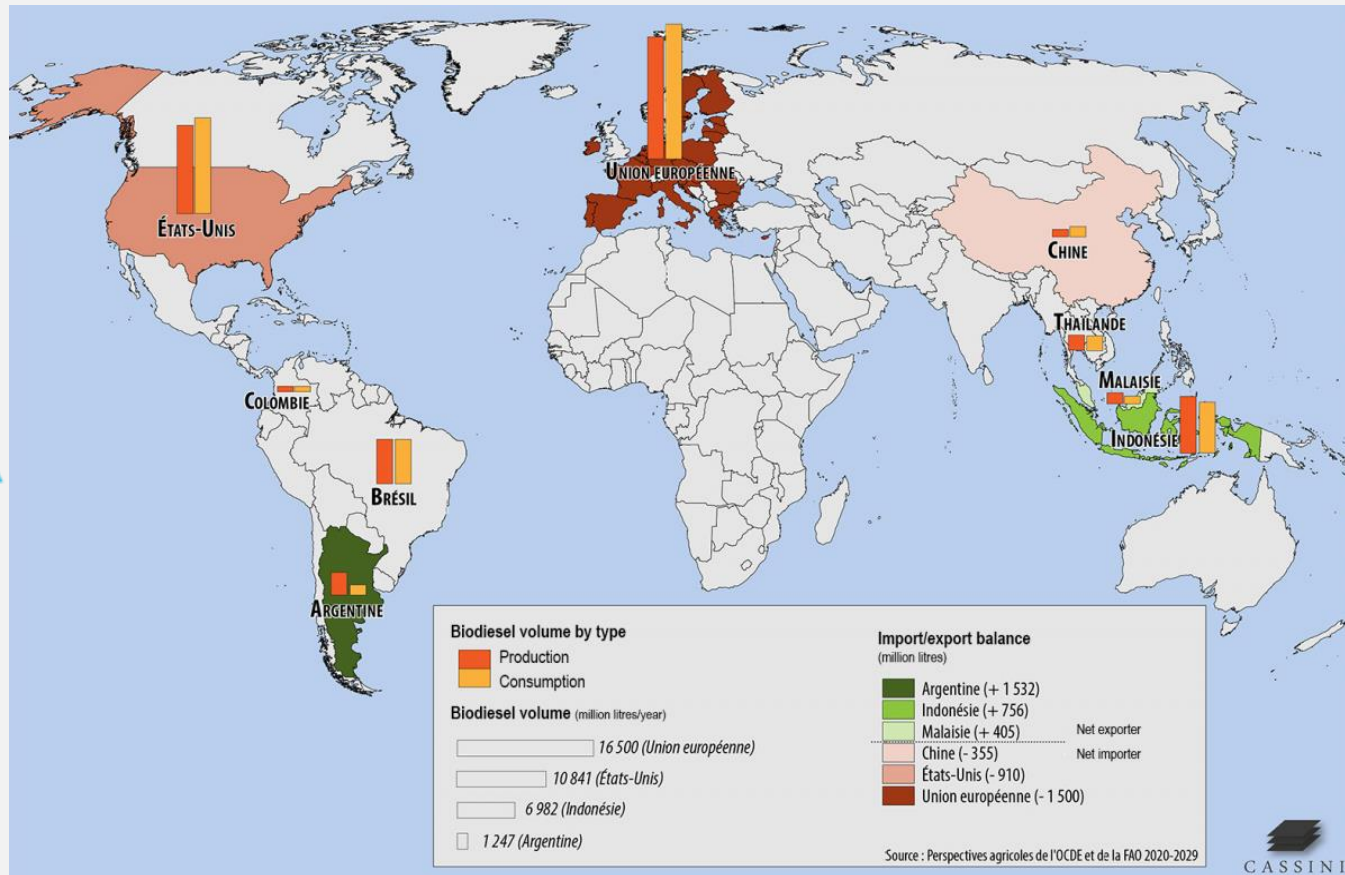
- Aumento do teor de óxidos de azoto (NOx) nos gases de combustão;
- Menor conteúdo energético (6-9% menos energia por unidade de volume);
- Pior nas propriedades a frio - problemas de arranque a baixas temperaturas;
- Possui **menor estabilidade oxidativa** – combustível mais susceptível à acidificação e consequente formação de sedimentos;
- Pode provocar a corrosão de componentes de borracha dos motores;
- Pode causar dissolução da pintura dos automóveis, sendo necessário utilizar tintas resistentes.

Biodiesel vs. Gasóleo

Comparação entre as emissões de escape de biodiesel puro e em mistura (20%) relativamente às do gasóleo (%)

Emissão	Biodiesel (100%)	Biodiesel em mistura (20%)
CO	-48	-12
Hidrocarbonetos não queimados	-67	-20
Partículas sólidas	-47	-12
NOx	+10	+2
CO ₂	-79	-16
Gases tóxicos	-60 a -90	-12 a -20

Evolução da Produção e consumo de Biodiesel



European Biodiesel Board: <http://www.ebb-eu.org/stats.php>



Os **Estados Unidos**, líder na produção global de biocombustíveis (2019)
#1 na produção de etanol (46% da produção global) e
#2 na produção de biodiesel (19%).
87% da produção de biocombustível é bioetanol (na sua maioria baseado em milho).

Brasil

#2 na produção de etanol (28%, principalmente à base de cana-de-açúcar) e
#4 na produção de biodiesel (12%, principalmente à base de soja).

União Europeia

#1 na produção de biodiesel (mais de 30% em 2019), e
#4 na produção de etanol (5%).

Ainda dependente das importações de matérias-primas (dependência de 60%) e das importações de biocombustíveis (da Argentina, Indonésia, Malásia e China para o biodiesel e da Ucrânia, Brasil e Estados Unidos para o etanol).

Ásia

A **China** é o 3º maior produtor mundial de etanol (8%) e o 8º de biodiesel e HVO (2%).

A **Indonésia** é o 3º maior produtor de biodiesel e HVH em 2019, mas apenas o 21º produtor de etanol.

África

#5º maior produtor de etanol apesar de uma produção marginal (e nenhuma produção de biodiesel) e exportador líquido de etanol.

Company	Location	Capacity (1,000 m ³)	Feedstock**	Start of operation
Iberol*	Alhandra	136	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2006
Torrejana*	Riachos	124	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2006
Biovegetal*	Porto	136	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2007
Prio*	Aveiro	114	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2007
Sovena*	Palença do Baixo	108	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2008
Valourodiesel	Torres Vedras	57	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2011
Bioportdiesel	Baltar	36	SB, RS, PO, UCO & AF ⁵	2011
Enerfuel – Galp	Sines	31	AF & UCO	2013
TOTAL	-	742	-	-

Source: FAS Madrid based on industry sources

*APPB members.

****Feedstock codes:**

PO: Palm Oil
SB: Soybean Oil
RS: Rapeseed Oil
UCO: Used Cooking Oils
AF: Animal Fats

Graph 1. Portugal-based Biofuel Plants**Graph 2. Portugal-based Fossil Fuel Refineries**

Source: FAS Madrid based on industry sources

MATÉRIAS-PRIMAS PARA A PRODUÇÃO DE BIODIESEL

Fontes de ácidos gordos:

Para a produção do biodiesel, as matérias-primas podem ser agrupadas em:

1. Óleos vegetais alimentares:

Palma, Soja, Amendoim, Girassol, Colza, Coco.

2. Óleos vegetais não alimentares:

Jatropha, Ricíno, Giesta, Karanja.

3. Óleos usados em frituras

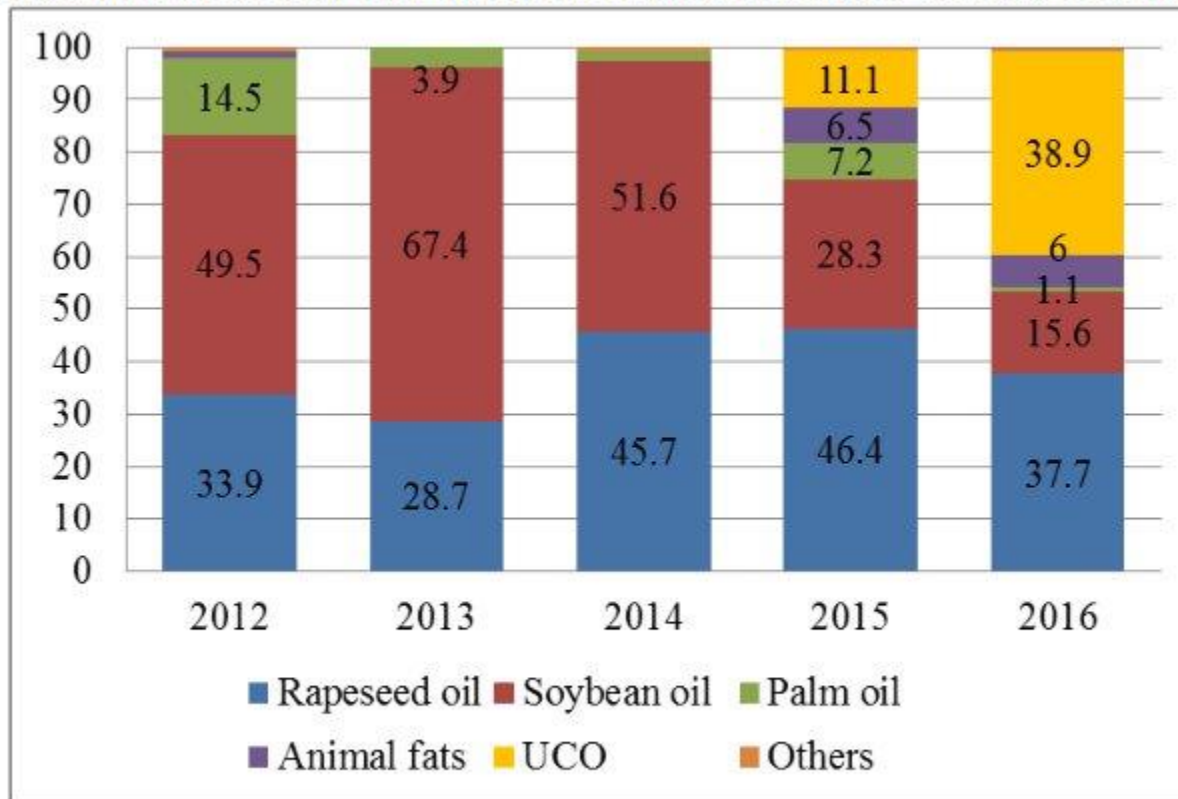
4. Gorduras animais:

Sebo, Gordura de galinha, Óleo de peixe

5. Microalgas



Graph 3. Raw materials used for Biodiesel Production between 2012 and 2016 (Percent)⁸



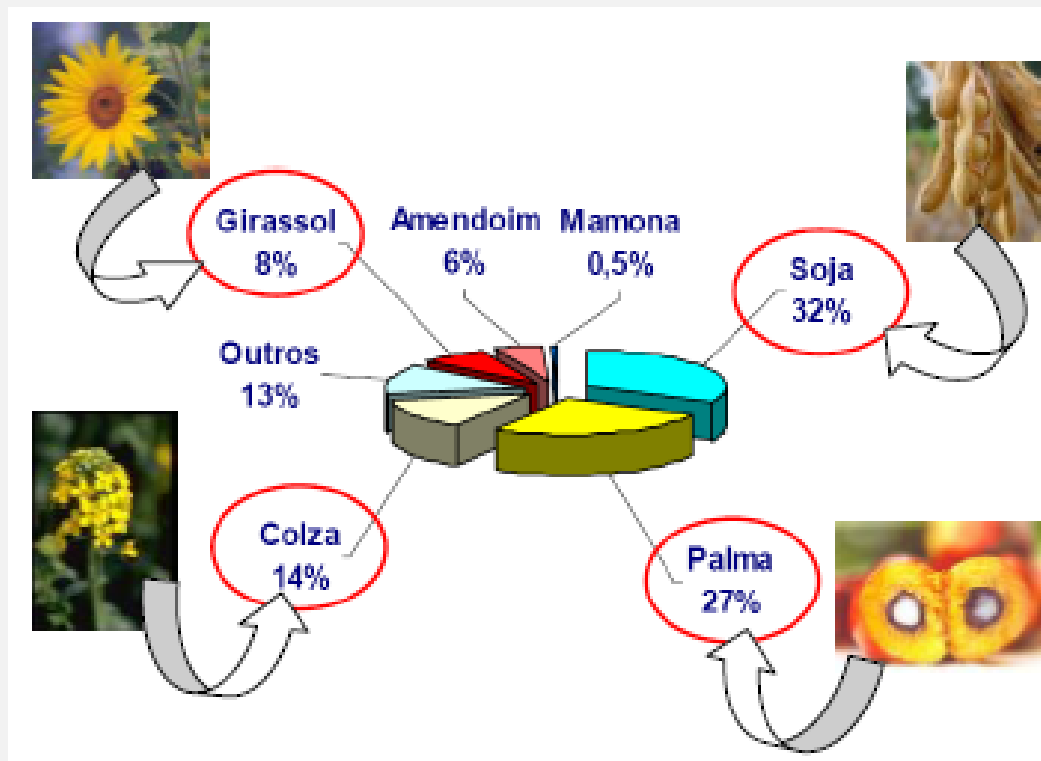
Source: FAS Madrid based on LNEG Annual Reports and ENMC data.

Os óleos frequentemente utilizados na produção deste biocombustível são o óleo de soja, óleo de colza, óleo de girassol, óleo de palma, jatropha (conhecido também como pinhão manso) e óleo de algodão

Estados Unidos - óleo de soja

Países Europeus - óleo de colza

Países com climas tropicais – óleo de coco e de palma.



Os óleos vegetais podem ser obtidos pelo esmagamento dos grãos e pela subsequente prensagem a frio.

Quantidade de óleo extraído por 100kg de sementes de óleo

Semente	Kg óleo / 100kg
Algodão	13
Palma (semente)	36
Palma (polpa)	20
Colza	37
Soja	14
Sésamo	50
Girassol	32
Mamona (Castor seed)	50

Relativamente às características dos óleos e gorduras, sabe-se que são substâncias insolúveis em água e hidrofóbicas, presentes no reino animal e vegetal.

Composição Química de uma Gordura

No que diz respeito a composição química dos óleos vegetais e das gorduras animais, os seus constituintes principais são os triacilgliceróis, normalmente designados de triglicéridos

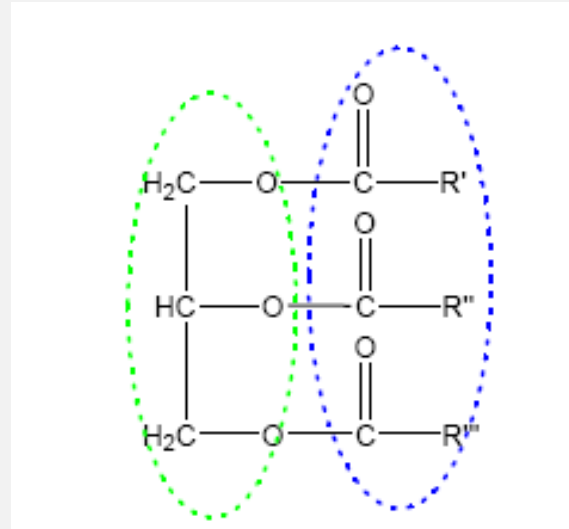
Componentes Maiores (97-99%):

- **Acilgliceróis** - (ou gorduras apolares) contêm glicerol (propanotriol) unido a um ou vários ácidos gordos através de ligações éster. Podem ser:
 - *Triacilgliceróis (TAG)*
 - *Diacilgliceróis (DAG)*
 - *Monoacilgliceróis (MAG)*
- **Ácidos Gordos Livres**
(saturados, mono e polinsaturados)

Componentes Menores (1-3%):

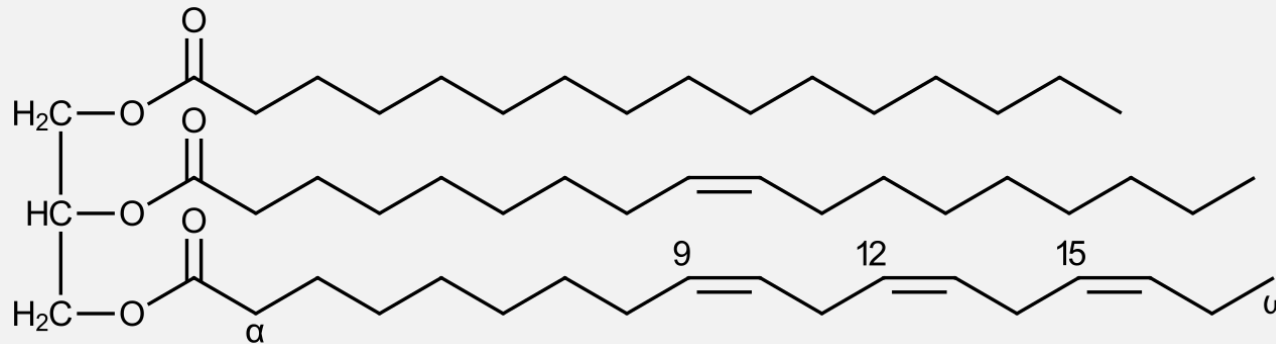
- Fosfolípidos (ex. Lecitinas)
- Tocoferóis (ex. α , β , γ ,)
- Esteróis (ex.: β -sitosterol, campesterol, estigmasterol, brassicasterol, etc.)
- Hidrocarbonetos
- Álcoois superiores
- Vitaminas lipossolúveis (A, D, E, K)
- Pigmentos (ex. Clorofilas, feofitinas, carotenóides)
-

Em termos químicos, os triglicéridos são três ésteres de vários ácidos gordos associados a uma molécula de Glicerol (1,2,3-propanotriol).



Fórmula estrutural genérica de triglicéridos, onde se evidencia a estrutura química do glicerol (a verde) e as moléculas de ácidos gordos (a azul, onde normalmente $R' \neq R'' \neq R'''$).

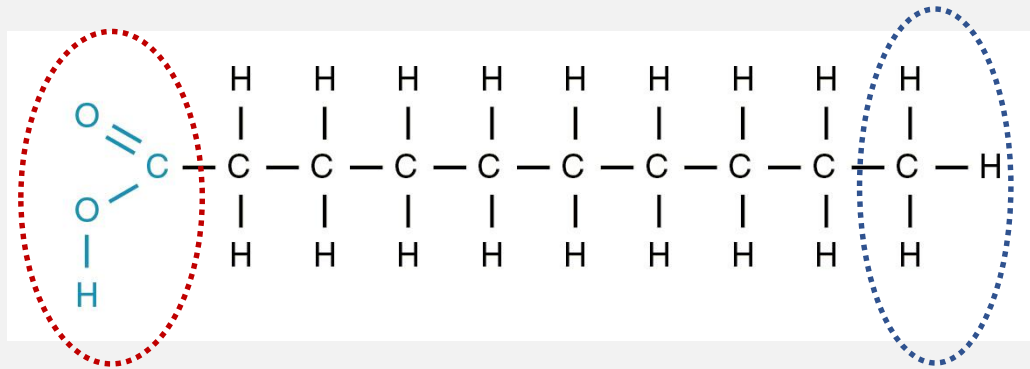
Diversos ácidos gordos podem estar ligados à estrutura química do glicerol



Considerando que os diferentes ácidos gordos têm propriedades físicas e químicas diferentes, \Rightarrow conforme a composição em ácidos gordos nos triglicéridos, os óleos adquirem propriedades diferentes (viscosidade, ponto de fusão, índice de cetano e outros).

Ácidos gordos

Os AG caracterizam-se por serem compostos por cadeias de átomos de carbono ($-CH_2$) com um **grupo metil** ($-CH_3$) numa extremidade e na outra extremidade possuem um **grupo carboxilo** ($-COOH$).



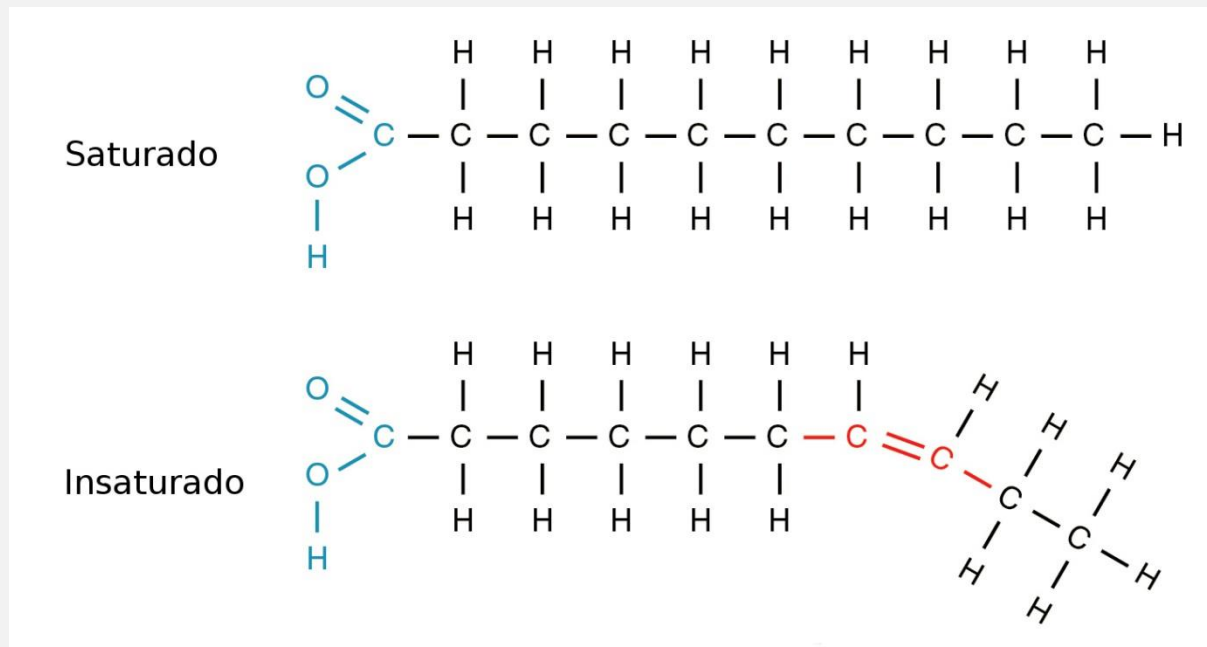
Os ácidos gordos diferem entre si :

- 1) o tamanho de sua cadeia hidrocarbonada;
- 2) o número de insaturações;

Número de insaturações

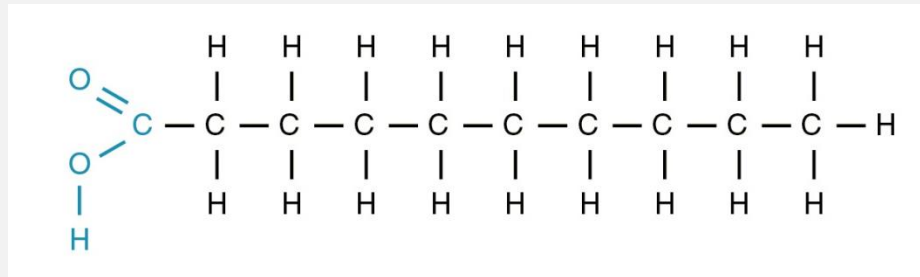
Nas cadeias de átomos de carbono predominam as ligações simples podendo coexistir algumas ligações duplas, o que lhes permite serem agrupados em três tipos principais:

Ácidos gordos saturados (AGS),
Ácidos gordos monoinsaturados (AGMI) e
Ácidos gordos poli-insaturados (AGPI).



Um ácido gordo saturado (AGS) é aquele no qual todos os carbonos (da cadeia de hidrocarbonetos) estão ligados a dois hidrogénios, excepto ao último carbono que está ligado a três hidrogénios.

Apresentam uma **elevada temperatura de fusão e geralmente são sólidos** à temperatura ambiente, são quimicamente estáveis, o que permite que o seu armazenamento seja de forma muito eficiente



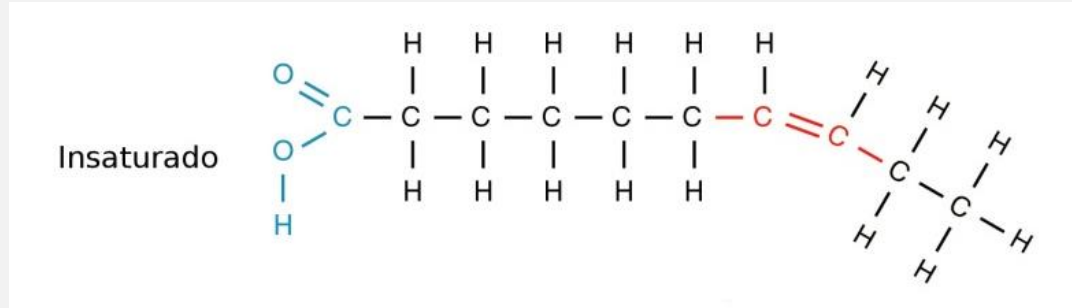
Gorduras de origem animal são geralmente ricas em ácidos gordos saturados

Óleos vegetais:

Ácido palmítico – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$ (C16:0)

Ácido esteárico – $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$ (C18:0)

Os ácidos **gordos insaturados** seguem o mesmo padrão dos ácidos gordos saturados, excepto pela existência de uma ou mais duplas ligações ao longo da cadeia carbonada



Ácido Oleico (C18:1)

Ácido Linoleico (C18:2)

Ácido Linolênico (C18:3)

Os ácidos gordos insaturados presentes nos óleos são líquidos a temperatura ambiente

Ácidos gordos	Estrutura
Ácido Mirístico	C14:0
Ácido Palmítico	C16:0
Ácido Palmitoleico	C16:1
Ácido Esteárico	C18:0
Ácido Oleico	C18:1
Ácido Linoleico	C18:2
Ácido Linolénico	C18:3
Ácido Araquídico	C20:0
Ácido Eicosenoico	C20:1
Ácido Behênico	C22:0

Principais características das gorduras:

- **Gorduras Saturadas** (Gorduras: ponto de fusão $> 20^{\circ}\text{C}$) = ricas em ácidos gordos saturados.

Gordura de palma, gordura de coco, banha, sebo, gordura do leite.

- **Gorduras Monoinsaturadas** (Óleos: ponto de fusão $< 20^{\circ}\text{C}$) = ricas em ácidos gordos monoinsaturados (ácido oleico; C18:1).

Azeite, óleo de bolota, óleo de amendoim.

- **Gorduras Polinsaturadas** (Óleos: ponto de fusão $< 20^{\circ}\text{C}$) = ricas em ácidos gordos polinsaturados.

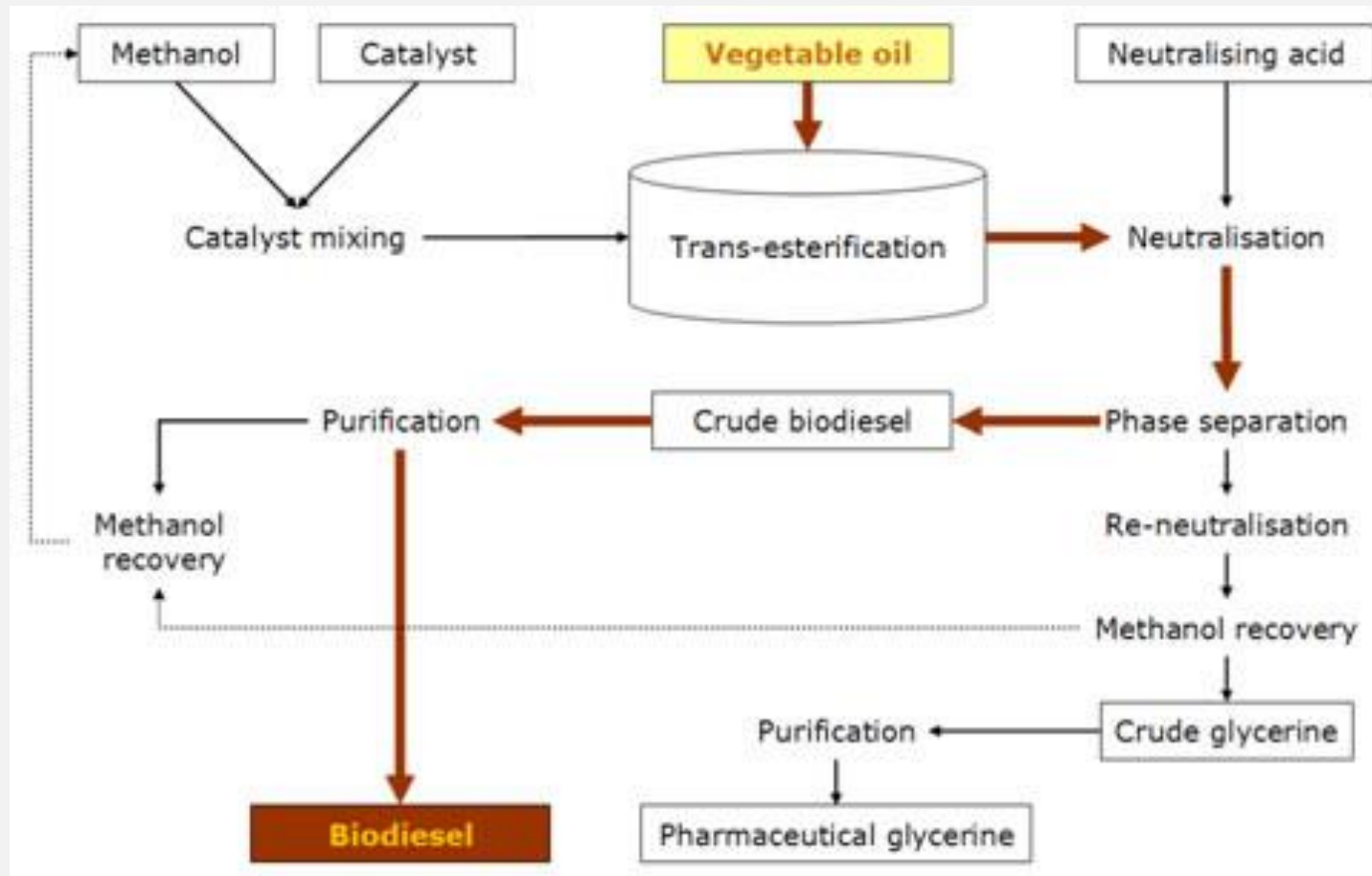
Óleos de soja, colza, girassol, milho, de animais marinhos.

O perfil e o teor de ácidos gordos no óleo variam de acordo com a oleaginosa da qual foi extraído

Ácidos Gordos %m/m	Óleo de Colza	Óleo de Palma	Óleo de Soja	Óleo de Jatropha
Mirístico C14:0		0,5 – 2,0	<0,5	0,5 – 1,4
Palmítico C16:0	4,9	32 – 45	7 – 11	12 – 17
Estearico C18:0	1,6	2 – 7	2 – 6	5 – 9,5
Oléico C18:1	33	38 – 52	19 – 34	37 – 63
Linoleico C18:2	20,4	5 – 11	43 -56	19 – 41
Linolénico C18:3	7,4		5 – 11	
Araquídico C20:0			<1	0,3
Erúcico C22:1	23			
Específico				

ISA

Produção de Biodiesel



1. PREPARAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

Objectivo

Melhorar as condições para a reacção e conseqüentemente obter máxima taxa de conversão

A matéria prima deverá ter teores reduzidos de água e acidez.

Os óleos e gorduras utilizados como matéria-prima devem passar por um

- tratamento de **neutralização** que reduz a sua acidez, através de uma lavagem com hidróxido de sódio ou potássio,
- por um processo de **desumidificação** o catalisador como o álcool necessitam de ser anidros (<0,1% de humidade)

A água promove reacções de hidrólise, causando a saponificação em condições alcalinas, produzindo-se sabões. A saponificação não só consome o catalisador, mas também causa a formação de emulsões, as quais criam dificuldade na separação e purificação do biodiesel

Biodiesel - Como produzir ?

A produção de biodiesel baseia -se na reação de alcoólise, também denominada *transesterificação*, de triglicéridos com um álcool de cadeia curta, frequentemente o metanol.



A **alcoólise utiliza catalisadores**, ácidos ou básicos, para a quebra de moléculas de triglicéridos, produzindo três moléculas de monoésteres alquílicos de ácidos gordos e uma molécula de glicerol por cada triglicérido consumido.

Produtos da reacção

Os produtos da reacção são

o **biodiesel** e a **glicerina**, que irão formar duas fases distintas.

A **glicerina** mais densa arrasta consigo a maioria das impurezas existentes, tal como os sabões, assim como o metanol e o metóxido de sódio que não reagiram.

Na fase de **biodiesel** ficarão as moléculas de triglicéridos não convertidas ou semiconvertidas, tais como os monoglicéridos e os diglicéridos, bem como água e as impurezas, mas em muito menor quantidade.



Factores a considerar na reacção

Álcool utilizado,

os mais utilizados são:

o metanol e o etanol.

por razões económicas e processuais, o metanol é preferencialmente escolhido. O metanol apresenta um custo inferior e, por ser uma molécula mais polar, torna mais fácil a separação de fases entre o biodiesel e a glicerina

Razão Molar metanol/óleo

Estequiometricamente, a reacção de transesterificação requer 3 mol de álcool e 1 mol de triglicérido para produzir 3 mol de ésteres e 1 mol de glicerol.

(para garantir que os triglicerídeos são completamente convertidos em ésteres utiliza-se sempre um excesso de álcool.)

COMPARAÇÃO DA TRANSESTERIFICAÇÃO ALCALINA VIA METÍLICA E ETÍLICA

	Vias alcoolicas utilizadas	
	METÍLICA	ETÍLICA
Condições		
Quant. de álcool necessária (por 1000 l de biodiesel)	90 kg	130 kg
Preço médio do álcool	baixo	elevado
Temperatura de reação	60 °C	85 °C
Tempo de reação	45 min	90 mim
Propriedades		
Conversão do óleo	97,5 %	94,3 %
Glicerina total	0,87 %	1,4 %

Catalisador

Tipo

Inorgânico- Via Convencional

alcalinos (*e.g.*, NaOH, metóxido de sódio, KOH)

ácidos (*e.g.*, HCl, H₂SO₄)

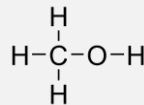
Orgânico- Via alternativa

lípases

TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE BÁSICA

A transesterificação por catálise básica ocorre em dois passos.

Inicialmente, através da reação de um álcool com uma base forte, geralmente o hidróxido de sódio (NaOH) ou de KOH, formando o metóxido de sódio ou de potássio



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

Vantagens:

taxas de conversão bastante elevadas, sendo um processo rápido que envolve reagentes e equipamentos de menor custo.

Desvantagens:

Em condições alcalinas, a presença de água pode provocar a hidrólise de alguns ésteres e a consequente saponificação, processo que não só consome catalisador como conduz à formação de sabões

TRANSESTERIFICAÇÃO POR CATÁLISE ÁCIDA

ISA

Na transesterificação por catálise ácida são adicionados, em simultâneo, a fonte de triglicéridos, o catalisador ácido e o álcool.

Vantagens:

ocorrer esterificação dos ácidos gordos livres.

Desvantagens

baixa velocidade de reação

requerer equipamentos mais dispendiosos, associados à utilização de ácidos.

requer razões molares superiores, o que obriga a utilizar reatores de maiores dimensões.

PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

O método de purificação mais simples é **o processo de decantação**. Após reacção, as fases de **biodiesel** e **glicerina** são separadas por decantação e/ou centrifugação.



Sendo glicerol e biodiesel imiscíveis, a mistura apresenta duas fases, das quais a do glicerol é a mais densa. **No processo, a decantação do glicerol arrasta outras impurezas como álcool e catalisador, por estas, de carácter polar, também serem imiscíveis no biocombustível.**

PURIFICAÇÃO DO BIODIESEL

Purificação ocorre por um processo de lavagem dos ésteres (fase leve), seguida de centrifugação e desumidificação, resultando no produto conhecido por biodiesel

Lavagem com água

água a quente é adicionada à mistura do biodiesel bruto, com agitação lenta para evitar-se a formação de emulsões. Em seguida, a mistura é deixada em repouso até obter-se boa separação de fases por decantação, o que pode ocorrer em 2 horas.

Uso de solventes orgânicos

O solvente orgânico é adicionado ao biodiesel juntamente com água, formando um sistema bifásico, do qual a fase polar é removida. A fase apolar é lavada com água, e, após secagem, o biodiesel é separado do éter de petróleo por destilação ou evaporação a vácuo



Lavagem do biodiesel com água.



Sedimentação

SUBPRODUTOS

O subproduto da reacção de transesterificação é o **glicerol**, também designado por glicerina.

O glicerol bruto obtido a partir da fase mais densa, é submetido a um processo de destilação, eliminando-se os seus constituintes voláteis e o álcool residual.

A purificação do álcool é realizada por destilação, obtendo-se o álcool desidratado, que pode ser reutilizado.

A glicerina apresenta um elevado valor comercial, caso esteja na forma purificada, constituindo assim uma mais valia em termos ambientais e económicos, ajudando a rentabilizar o processo da produção do biocombustível

A qualidade do produto final é dependente de diversos aspectos, como sejam:

Inerentes a matéria-prima seleccionada: por exemplo, o tipo de óleo utilizado pode afectar parâmetros como o índice de iodo, a densidade, as suas *propriedades de ignição*, a *viscosidade* e o *ponto de inflamação*

Relativos ao processo: por exemplo, diferentes condições experimentais como a quantidade de catalisador, metanol, temperatura e outros parâmetros que influenciam a pureza do biodiesel e o teor de contaminantes, como o glicerol, os ácidos gordos e o metanol residual que este contém.

A normalização é um instrumento necessário para promover a introdução e incorporação do biodiesel no mercado de combustíveis. Os parâmetros de qualidade do biodiesel que são analisados de acordo com norma do Biodiesel **EN 14214**

ASPECTOS INERENTES A MÁTERIA-PRIMA SELECIONADA:

Como a estrutura das cadeias de ácidos gordos não se altera na reacção de transesterificação, a composição do biodiesel e as propriedades com ela relacionadas são fundamentalmente determinadas pela composição do óleo ou mistura de óleos utilizada no processo de produção.

- O teor de **ácidos gordos livres** (AGL) e a **humidade do óleo** são parâmetros que determinam a sua viabilidade para o processo de transesterificação.
- Um teor elevado de humidade do óleo (superior a 0,3 %) interfere negativamente com a atividade do catalisador alcalino inativando-o.
- Quando são usados catalisadores alcalinos, o óleo deve possuir um teor de AGL inferior a 1-2%. Os AGL vão reagir com o catalisador para formar sabões.
- Por esta razão, elevados níveis de AGL diminuem a quantidade de catalisador disponível, levando à redução do rendimento em EMAG, assim como aumentam a viscosidade e a formação de géis, que interferem com a separação do glicerol

- Quanto menor o **número de insaturações**, ou seja duplas ligações das moléculas, **maior o número de cetano do combustível**, o que resulta numa melhor "qualidade da combustão".
- Por outro lado, um aumento do teor de cadeias saturadas provoca também um aumento no ponto de turvação, o que representa maior sensibilidade aos climas frios.
- Entretanto, um **elevado número de insaturações torna as moléculas menos estáveis quimicamente**, o que pode provocar inconvenientes devido à sua **menor estabilidade oxidativa** e maior tendência para polimerizar com a consequente formação de resíduos sólidos durante o armazenamento e transporte

De uma forma geral, um biodiesel com predominância de ácidos gordos combinados, mono-insaturados e di-insaturados (oleico C18:1, linoleico C18:2), são os que apresentam os melhores resultados em termos da qualidade do biodiesel produzido

PROPRIEDADES DE ALGUNS ÉSTERES METÁLICOS DE ÓLEOS VEGETAIS

Propriedade	Diesel	EMAG Palma	EMAG Colza	EMAG Girassol	EMAG Soja
Densidade a 15 °C (kg/m ³)	825	874	882	885	884
Viscosidade a 40 °C (mm ² /s)	2,3	4,4	4,2	4,0	4,1
Poder calorífico (MJ/L)	35,5	32,4	32,8	32,8	33,5
Índice de cetano (min)	> 48	59-70	51,0 – 59,7	61,2	45 - 56
Índice de Iodo (g I ₂ /100g)		52	114	129	131

Especificações do Biodiesel

Para pode ser comercializado o biodiesel necessita de cumprir determinados parâmetros, que garantam a sua qualidade. Em Portugal, a qualidade do biodiesel tem que cumprir as características estabelecidas na Norma NP EN 14214:2012

Propriedades	Unidade	Limite	Método
Ponto de inflamação, min	°C	101	EN ISO 2719
Teor de água, max	mg/kg	500	EN ISO 12937
Contaminação total, max	mg/kg	24	EN 12662
Viscosidade cinemática	mm ² /s	3,5-5	EN ISO 3104
Densidade a 15°C	kg/m ³	860-900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Teor de ésteres metílicos, min	% m/m	96,5	EN 14103
Cinzas sulfatadas, max	% m/m	0,02	ISO 3987
Enxofre, max	mg/kg	10	EN ISO 20846 EN ISO 20884 EN ISO 13032
Número de cetano, min		51	EN ISO 5165
Índice de acidez, max	mg KOH/g	0,50	EN 14104
Estabilidade à oxidação, min	h	8,0	EN 14112
Índice de iodo, max	g iodo/100g	120	EN 14111 EN 16300
Ester do ácido linolénico, max	% m/m	12,0	EN 14103
Esteres metílicos poliinsaturados, max	% m/m	1,0	EN 15779
Teor de metanol, max	% m/m	0,20	EN 14110
Monoglicéridos	% m/m	0,70	EN 14105
Diglicéridos		0,20	
Triglicéridos, max		0,20	
Metais do Grupo I (Na + K), max	mg/kg	5	EN 14108 EN 14109 EN 14538
Metais do Grupo II (Ca + Mg), max	mg/kg	5	EN 14538
Glicerina livre, max	% m/m	0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerina total, max	%m/m	0,25	EN 14105
Teor de fósforo, max	mg/kg	4	EN 14107 prEN 16294

O **número de cetano**, tal como o número de octanas para a gasolina, é um indicador importante da qualidade do combustível.

mede a rapidez com que este combustível entra em ignição a uma dada pressão e temperatura.

Assim, quanto maior for o número de cetano menor será o atraso na ignição, sendo desejável que ocorra uma ignição rápida, seguida de uma combustão suave e completa.

O **número de cetano** depende da estrutura molecular dos hidrocarbonetos do biodiesel. Assim:

- **Estruturas lineares** e de maior comprimento apresentam números de cetano mais elevados
- Quanto **menor** o número de insaturações (duplas ligações) nas moléculas, **maior o número de cetano do combustível**

O **índice de iodo** mede o **grau de insaturação** das cadeias de ácidos gordos e depende. Assim

Um biodiesel **com um elevado índice de iodo** é mais facilmente oxidado em contacto com o ar e apresenta por isso uma estabilidade oxidativa mais baixa e terá tendência para polimerizar, formando depósitos nos injectores e nos anéis dos pistões.

Estabilidade Oxidativa

A estabilidade oxidativa é uma medida da resistência de um produto à oxidação e é uma propriedade que afecta a estabilidade de um combustível durante o armazenamento e transporte

A estabilidade oxidativa do biodiesel aumenta com o grau de saturação da cadeia de ácidos gordos que o constituem e é, por isso, uma propriedade que depende principalmente das matérias-primas usadas na sua produção

O **índice de acidez** é um indicador da quantidade de ácidos gordos livres existente no biodiesel e determina-se por titulação com uma solução de hidróxido de potássio (KOH). Quanto maior for o valor da acidez maior serão os riscos de deposição de resíduos no motor, bem como os fenómenos de corrosão.

O **ponto de inflamação** (*Flash Point*), é a temperatura à qual o combustível sofre ignição quando exposto a uma chama ou faísca. É utilizado para classificar os combustíveis relativamente à segurança associada ao seu transporte, distribuição e armazenamento. Assim, quanto maior for o ponto de inflamação mais seguro é o manuseamento do combustível.

Biodiesel	Ponto de inflamação (°C)	Índice de acidez mg KOH/g	Índice de iodo g I₂/100g
Soja	171	0,14	120 - 133
Colza	166 -179	0,14 - 0,16	97 -109
Palma	176	0,12	57 - 59
Girassol	85-177	0,15	125 -140

ISA

Estudo de casos

O Cardo como Cultura Alternativa para Fins Energéticos



Programa Comunitário INTERREG III B “ESPAÇO ATLÂNTICO”

Projecto 070-ECAS “Energy Crops: Possibilities of Large Scale Implementation in the Atlantic Space” (2004-2007),

Ensaio com Óleo de Cardo (*Cynara cardunculus* L.)

- Arbusto espontâneo nas Regiões Mediterrânicas (Família das Asteraceas)
- Perene, de elevada capacidade regenerativa
- Adaptado a solos pobres e zonas secas
- Tradicionalmente, as suas flores têm sido usadas como agente coagulante no fabrico de queijos artesanais (e.g. Serra, Azeitão)
- **Novas perspectivas:** utilização como planta energética-**biomassa** para queima; óleo para produção de **biodiesel**.



Plantação de cardo na Herdade
da Ferraria, Beja, Fev 2006

Sementes de Cardo

Teor de óleo das sementes: 24,2 % (b.s.)

Rendimento: \approx 133 kg óleo/ha



TEOR HUMIDADE / MATÉRIA SECA
(%,m/m)

7,33

7,76

(base húmida)

(base seca)

TEOR GORDURA
(%,m/m)

22,44

24,18

(base húmida)

(base seca)

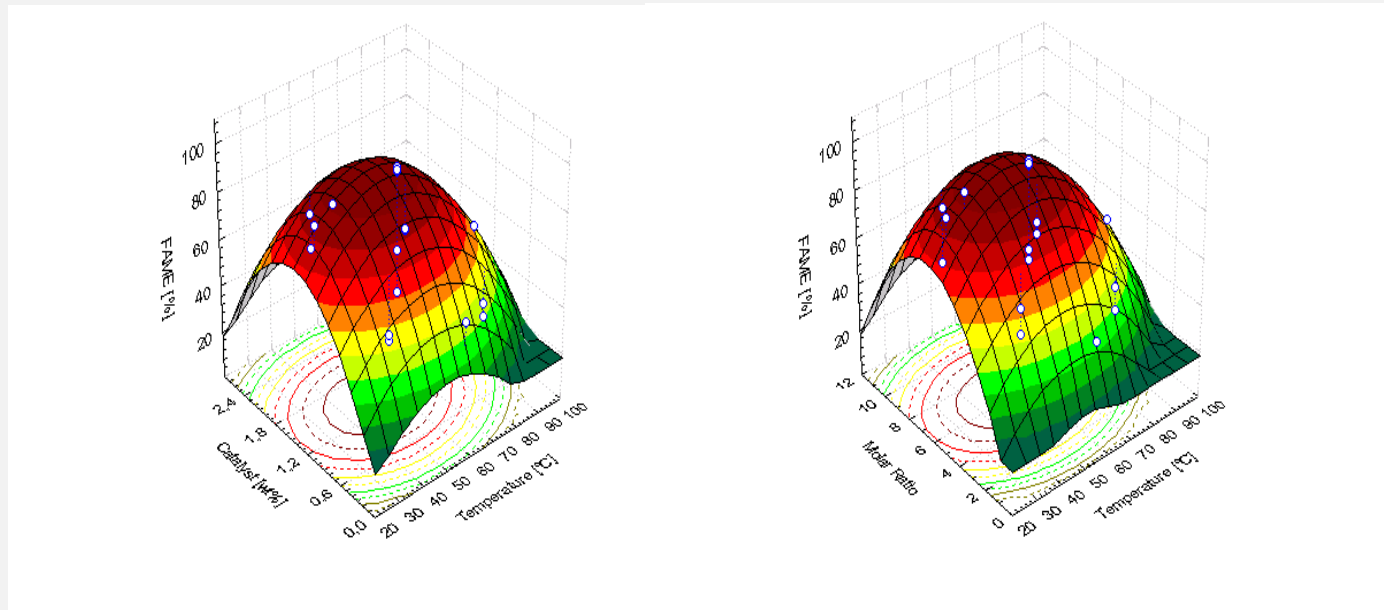
Óleo de Cardo: Composição em Ácidos Gordos

Composição (% em massa)	Sesimbra	Beja
C 16:0 Palmítico	10.89	11.37
C 18:0 Esteárico	3.37	3.53
C 18:1 Oleico	20.94	24.48
C 18:2 Linoleico	63.68	59.48

Óleo rico em ácido linoleico (C18:2) e oleico (C18:1) - Adequado à produção de biodiesel

Produção laboratorial Biodiesel de Óleo de Cardo Bruto

ISA



Óleo de Cardo + Metanol → Biodiesel (EMAG) + Glicerina

CONDIÇÕES ÓPTIMAS

Condições ótimas

T = 52°C; [Catalisador] = 1,4% (m/m)

Razão Molar = 6,5 : 1 (Metanol : Óleo)

Tempo = 30 min ⇒ rendimento = 96 % de EMAG



Sengo, I., Gominho, J., d'Orey, L., Martins, M., d'Almeida-Duarte, E., Pereira, H., Ferreira-Dias, S (2010) Response Surface Modelling and Optimization of Biodiesel Production from *Cynara cardunculus* Oil, *Eur. J. Lipid Sci. Tech.*, **112**: 310–320

Produção de Biodiesel de Óleo de Cardo à Escala Piloto



Projecto conjunto:

Fundação Maria Manuela e Vasco de Albuquerque d'Orey



Recolha de amostra



Separação das
fases:
biodiesel e glicerina



Lavagem do
biodiesel com
água.



Biodiesel



Caracterização do Biodiesel de Óleo de Cardo

Parâmetros	Método	Resultado	Limites legais DIN EN 14214		Unidades
			Min.	Máx.	
Teor de éster	DIN EN 14103	>99	96,5	-	% (m/m)
Viscosidade a 40°C	DIN EN ISO 3104	4,216	3,5	5,0	mm ² /s
Massa Volúmica 15°C	DIN EN ISO 12185	884,5	860	900	kg/m ³
Ponto de Ignição	DIN EN ISO 3679	178	120	-	°C
Índice de acidez	DIN EN 14104	0,239	-	0,5	mg KOH/g
Índice de iodo	DIN EN 14111	126	-	120	g Iodo/100g
Número de Cetano	IP 498	51,6	51,0	-	-
Teor de Enxofre	DIN EN ISO 20884	2,1	-	10,0	mg/kg
Resíduo de Carbono (10%)	DIN EN ISO 10370	0,01	-	0,3	% (m/m)
Teor de Fósforo	DIN EN 14107	<0,5	-	10,0	mg/kg
Metais I (Na + K)	DIN EN 14108/109	<0,5	-	5,0	mg/kg
Metais II (Ca + Mg)	DIN EN 14538	<0,5	-	5,0	mg/kg ¹⁶

Veículo movido a Biodiesel de Óleo de Cardo



Feira Agrícola de Santarém, 2007

Em 2005, o cardo foi reconhecido pela UE como cultura energética, fonte de biomassa e de óleo (EC Reg. Nº 1701/2005, 18 Outubro)

17-11-2016

Sengo, I., Gominho, J., d'Orey, L., Martins, M., d'Almeida-Duarte, E., Pereira, H., Ferreira-Dias S (2010) Response surface modelling and optimization of biodiesel production from *Cynara cardunculus* oil, *European Journal of Lipid Science and Technology*, 112: 310–320

17



17

Foto: G. Barradas, Galp Energia

Jatropha curcas L. (Purgueira)

- Nativa da América Central
- Família: *Euphorbiaceae*
- Arbusto perene (até 5 m)
- Períodos de produtividade longos (30-50 anos)
- Climas tropicais e sub-tropicais
- Sementes ricas em óleo não comestível (27-48 %)

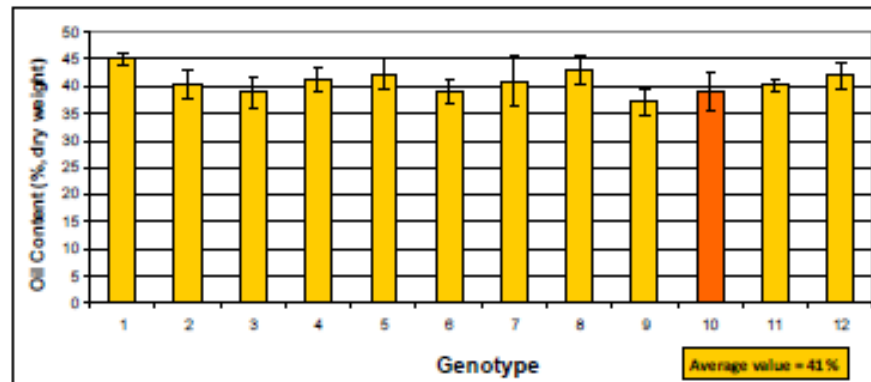


Fotos: G. Berrades, Galp Energia

Potencialidades da Jatropha

- **Elevado rendimento em óleo**, em regiões sub-tropicais e tropicais sub-húmidas (condições óptimas: **8 t semente/ha, 2 200 kg óleo/ha**)
- A Jatropha cresce e é potencialmente produtiva em regiões **semi-áridas**, em solos pobres, degradados e salinos.
- Não compete com as culturas alimentares
- **Resistente à seca**: usada no combate à desertificação e erosão dos solos
- A Jatropha é de pequeno porte- **fácil condução** (e.g., podas, colheita, tratamentos fitossanitários)

Teores de Óleo das Sementes de Jatropha

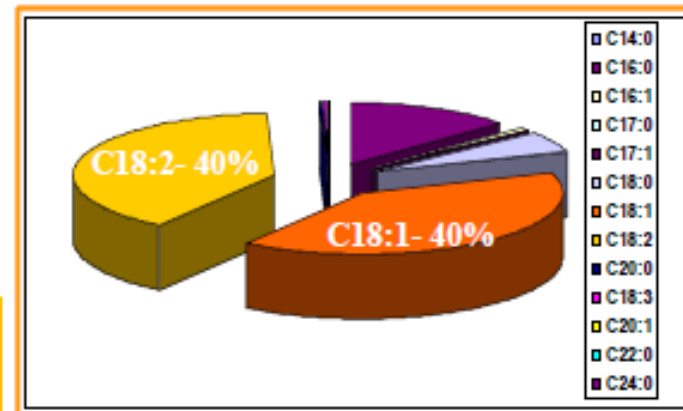


Genótipo 10= maioritário na área de plantação

- Teor máximo de óleo = 45 % (b.s.)
- Teor mínimo de óleo = 37 % (b.s.)

Óleo muito rico em ácidos gordos insaturados (81 %)

Composição em Ácidos Gordos de Óleo de Jatropha



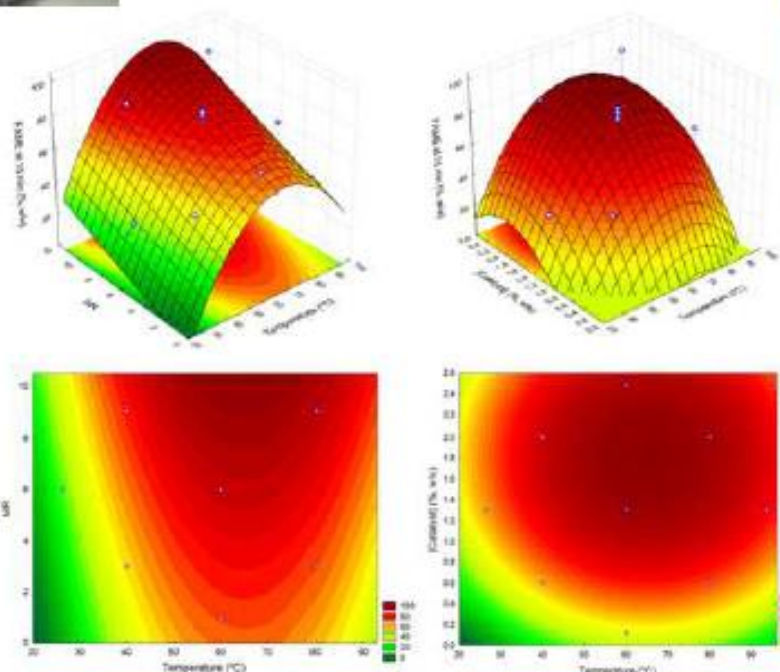
17-11-2016

Rodrigues, J., Miranda, I., Gominho, J., Vasconcelos, M., Barradas, G., Pereira, H., Bianchi-de-Aguiar, F., Ferreira-Dias, S. (2013) Variability in oil content and composition and storage stability of seeds from *Jatropha curcas* L. grown in Mozambique, *Ind. Crops Prod.* 50: 828-837

26



Produção de Biodiesel de Óleo de Jatropha



FAME após 15 min de reacção

- FAME máx:
 - T= 64,7°C
 - % catalisador =1,84 %
- A formação de FAME aumenta com RM
- Quando RM= 9 \Rightarrow FAME = 100 %
- Quando RM = 6 \Rightarrow FAME = 90,7%

Óleo de Jatropha + Metanol \longrightarrow Biodiesel (FAME) + Glicerina

17-11-2016

Rodrigues, J., Canet, A., Miranda, I., Gominho, J., Vasconcelos, M., Barradas, G., Pereira, H., Bianchi-de-Aguiar, F., Valero, F., Ferreira-Dias, S. (2014) Biodiesel production from *Jatropha curcas* L. oil: chemical vs. enzymatic catalysis, 12th Euro Fed Lipid Congress, Montpellier, França, Book of Abstracts, p.474

30

Conclusões



Tanto o Cardo (*Cynara cardunculus* L.), para as regiões de clima Mediterrânico, como a Purgueira (*Jatropha curcas* L.), para as regiões tropicais, mostraram ser culturas com elevadas potencialidades para a produção de Biodiesel.



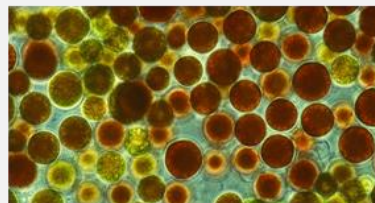
Microalgas como matéria-prima para biodiesel

As algas usam a energia do sol, para converter água e CO₂ em biomassa. São organismos fotossintéticos que utilizam o ambiente aquático para se desenvolverem

A cultura de microalgas tem como objectivo diversas aplicações, desde a produção de produtos para a indústria farmacêutica, indústria alimentar, para agricultura e aquacultura. Mais de 150 espécies de algas são usadas comercialmente



Microalga	Produção anual (em toneladas de peso seco)	Aplicações e produtos	Preço (€)
<i>Spirulina</i>	3000	Nutrição humana Nutrição animal Cosméticos Ficobiliproteínas	36 kg ⁻¹ - - 11 mg ⁻¹
<i>Chlorella</i>	2000	Nutrição humana Cosméticos Aquacultura	36 kg ⁻¹ - -
<i>Dunaliella salina</i>	1200	Nutrição humana Cosméticos β-caroteno	- - 215-2150 kg ⁻¹
<i>Aphanizomenon flos-aquae</i>	500	Nutrição humana	-
<i>Haematococcus pluvialis</i>	300	Aquacultura Produção de astaxantina	- 7150 kg ⁻¹



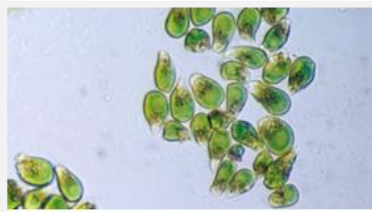
Haematococcus pluvialis



Chlorella vulgaris



Spirulina platensis



Dunaliella salina

**Mais de 150 espécies de algas
são usadas comercialmente**

As microalgas possuem várias características

- **Maior eficiência fotossintética** do que as plantas terrestres (3-8% nas microalgas para 0,5% nas plantas superiores), traduzindo-se em maiores produtividades por área;
- Possuem **maior capacidade de remoção de dióxido de carbono** por área de cultura ocupada;
- Capacidade de **sintetizar e acumular grandes quantidades de lípidos**, atingindo regularmente 20 a 50% do peso seco de biomassa, mas que em alguns casos pode ser superior a 80%;
- **Ciclo de vida curto**, pelo que crescem extremamente rápido (durante o crescimento exponencial o tempo de duplicação poderá ser de apenas 3,5 horas).
- **Produção não sazonal**; as microalgas têm um ciclo de colheita muito curto (~1 a 10 dias, dependendo do processo), permitindo colheitas contínuas ao longo do ano;

Conteúdo de óleo presente em diferentes espécies de microalgas

Microalga	Conteúdo de óleo (% peso seco)	Microalga	Conteúdo de óleo (% peso seco)
<i>Botryococcus braunii</i>	25,0-75,0	<i>Neochloris oleoabundans</i>	35,0-54,0
<i>Chlorella</i> sp.	28,0-32,0	<i>Nitzschia</i> sp.	16,0-47,0
<i>Chlorella vulgaris</i>	5,0-58,0	<i>Phaeodactylum tricorutum</i>	20,0-30,0
<i>Cryptocodinium cohnii</i>	20,0	<i>Porphyridium cruentum</i>	9,0-18,8
<i>Cylindrotheca</i> sp.	16,0-37,0	<i>Scenedesmus obliquus</i>	11,0-55,0
<i>Dunaliella primolecta</i>	23,0	<i>Scenedesmus</i> sp.	19,6-21,1
<i>Dunaliella tertiolecta</i>	16,7-71,0	<i>Schizochytrium</i> sp.	50,0-77,0
<i>Euglena gracilis</i>	14,0-20,0	<i>Spirulina maxima</i>	4,0-9,0
<i>Isochrysis</i> sp.	25,0-33,0	<i>Spirulina platensis</i>	4,0-16,6
<i>Monallanthus salina</i>	>20,0	<i>Tetraselmis suecica</i>	15,0-23,0
<i>Nannochloris</i> sp.	20,0-35,0	<i>Tetraselmis</i> sp.	12,6-14,7
<i>Nannochloropsis</i> sp.	31,0-68,0		

Spirulina sp. *S. obliquus* *S. nidulans* *C. vulgaris*

Ácidos graxos saturados

C 15:0	0,08	2,14	0,08	0,14
C 16:0	2,54	3,22	0,73	4,36
C 17:0	1,92	1,02	8,18	1,26
C 18:0	0,33	0,91	0,78	1,20
C 20:0	12,60	0,70	0,13	29,10
C 22:0	nd	nd	nd	0,15
C 23:0	nd	2,06	1,15	0,97
C 24:0	nd	0,58	0,09	nd

Ácidos graxos monoinsaturados

C 14:1	0,26	0,57	0,36	0,21
C 15:1	1,26	1,57	0,09	2,30
C 16:1	41,02	37,01	36,04	23,47
C 17:1	2,45	6,28	2,73	1,80
C 18:1	8,04	18,27	16,9	21,81
C 20:1	0,14	0,67	nd	0,37
C 24:1	nd	1,64	2,85	1,00

Ácidos graxos polinsaturados

C 18:2	2,71	3,98	3,53	6,26
α - C 18:3	7,61	3,52	0,10	nd
γ - C 18:3	18,12	5,42	17,72	3,12
C 20:2	0,08	4,99	7,64	0,31
C 20:3	0,36	0,69	0,19	0,57
C 20:4	0,49	nd	0,12	0,49
C 20:5	nd	nd	0,10	0,13
C 22:2	nd	1,16	0,11	0,89
C 22:6	nd	3,60	0,13	0,10

nd = não detectado

Perfil dos ácidos gordos (% peso seco) das microalgas

Spirulina sp, *Scenedesmus obliquus*, *Stnechococcus nidulans* e *Chlorella vulgaris*

As microalgas possuem principalmente ácidos gordos insaturados (50-65%), tais como ácido palmitoleico (C16:1), oleico (C18:1), linoleico (C18:2) e linolénico (C18:3)

Cultura de microalgas

Métodos para a produção em larga-escala:

- **Tanques abertos (“raceway ponds”)**
 - canais de recirculação
 - 20-30 cm de profundidade
 - agitação por acção de pás
 - sujeito a condições de ambiência externa
 - possível de contaminação



- **Fotobioreactores**

- série de tubos transparentes
- actuam como coletores solares
- produção de inóculos sem contaminantes – alimentação tanques abertos
- não viável para produção em grandes escalas



Recolha e processamento da biomassa microalgal

Meio aquoso –concentração da biomassa microalgal

Utilização de diferentes métodos - físicos, químicos e biológicos para executar a separação sólido-líquida desejada:

- Sedimentação gravimétrica
- Centrifugação
- Floculação/coagulação
- Filtração

Os custos de colheita da biomassa representam cerca de 20-30% do custo total

Desidratação da biomassa – Conserva a biomassa algal e auxilia na ruptura celular.

Métodos :

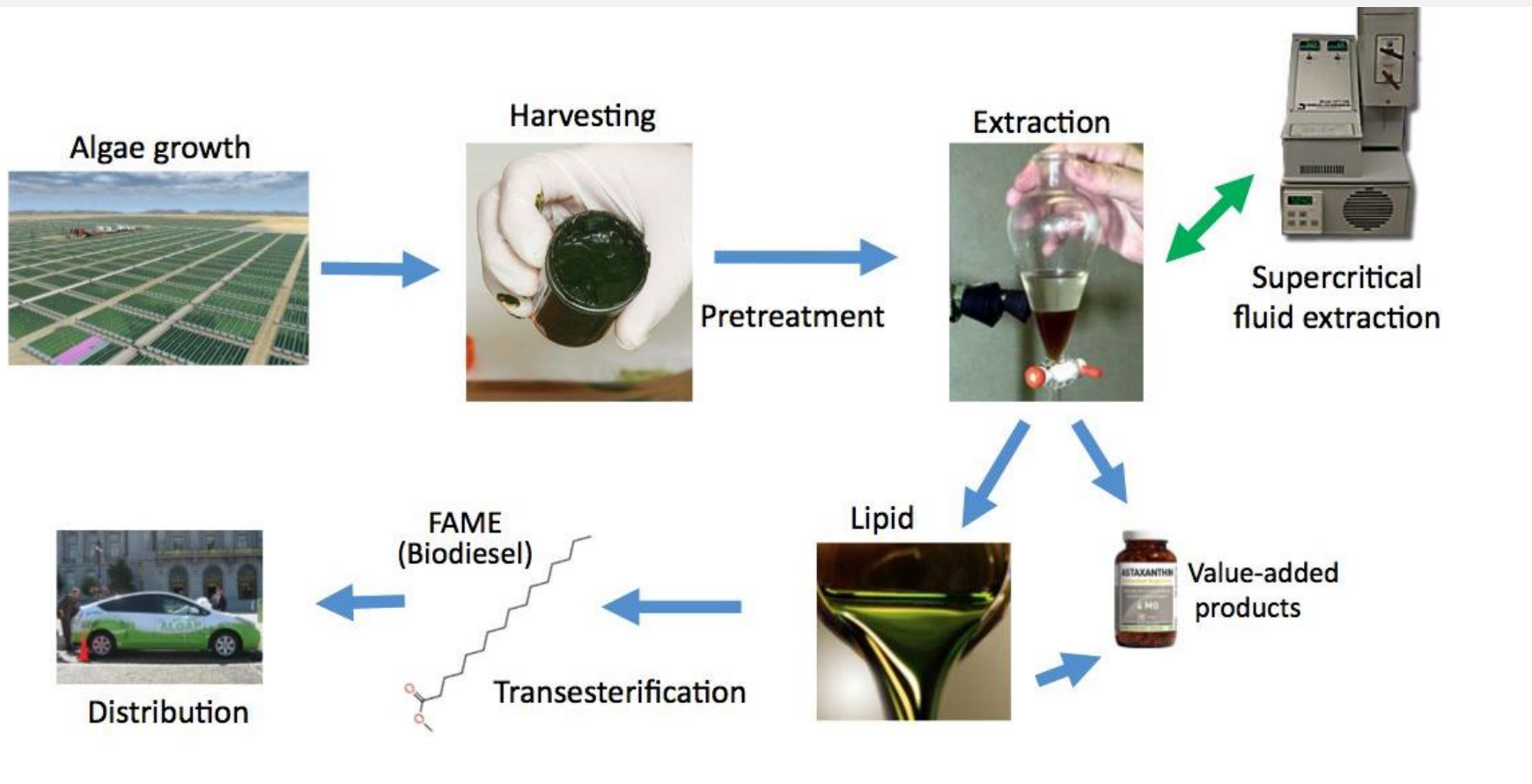
Secagem com spray (*spry-drying*)

Tambor de secagem (*drum-drying*)

Liofilização

Secagem ao sol.

Representação esquemática das etapas de valorização do biodiesel de algas.



Barreiras a ultrapassar

- **Produção de biomassa em larga-escala** em sistemas exteriores
- **Contaminação** pela presença de **espécies invasivas** nos tanques de cultura
- **Baixa penetrância luminosa** em culturas de elevada densidade
- Otimização de **métodos de recolha e extração** de baixo consumo energético



OBRIGADO

INSTITUTO SUPERIOR
DE
AGRONOMIA