



Projeto

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Avaliação da incorporação de biodiesel em gasóleo  
rodoviário***

**Cristiano Rodrigues Matias**

Leiria, setembro de 2015





Projeto

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Avaliação da incorporação de biodiesel em gasóleo  
rodoviário***

**Cristiano Rodrigues Matias**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação da Doutora Silvia Monteiro, Professora da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria e coorientação do Doutor Kirill Ispolnov, Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria.

Leiria, setembro de 2015



*“Sei que o meu trabalho é uma gota no oceano,  
mas sem ele o oceano seria menor.”*

Madre Teresa de Calcutá



# Agradecimentos

---

Agradeço à orientadora e ao co-orientador do projeto, Doutora Silvia Monteiro e Doutor Kirill Ispolnov, pela disponibilidade, apoio e incentivo durante elaboração do projeto.

À Engenheira Margarida Franco, do CDRsp – Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto, pela disponibilidade e cooperação.

À Engenheira Kátia Gil, do Laboratório de Análise Instrumental, da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, pela disponibilidade e apoio.

Aos meus colegas de mestrado, principalmente ao Adelino Nabais e Ivone Neto, pela ajuda e convívio que sempre proporcionaram, com dose adicional de motivação e bom humor, durante a realização do curso.

Ao Miguel Santos, pelo contributo, apoio e motivação.

Aos meus pais, irmão e tios, pelas oportunidades concedidas, apoio e incentivo.

Agradeço ainda a todos os outros que, de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste projeto.



# Resumo

---

O biodiesel é um combustível renovável produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal. A sua utilização tem vindo a assumir um papel importante na defesa da sustentabilidade e na redução da dependência dos combustíveis fósseis.

Em Portugal, a incorporação de biodiesel no gasóleo rodoviário é uma imposição legal desde 2010. O Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, que estabelece critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis, obriga a uma incorporação mínima de 6,75% em volume de FAME. No entanto, o Decreto-Lei n.º 89/2008, de 30 de maio, com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei n.º 142/2010, de 31 de dezembro, que estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis, limita a incorporação de FAME em 7%.

Para verificar se o gasóleo rodoviário cumpre os limites impostos, foram recolhidos dois lotes de 14 amostras de gasóleo rodoviário, de 7 marcas diferentes, nos distritos de Leiria e Lisboa. O teor de FAME das amostras foi determinado através da análise por espectroscopia FTIR e curva de calibração direta utilizando a área do pico entre 1700 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

Os resultados da análise ao teor de FAME das amostras de gasóleo rodoviário revelaram que todas cumprem o limite mínimo de 6,75% em volume de FAME, imposto pelo Decreto-Lei n.º 117/2010, mas nem todas as amostras cumprem o limite máximo de 7%, imposto pelo Decreto-Lei n.º 89/2008.

A massa volúmica, a viscosidade e o teor de água das amostras de gasóleo rodoviário também foram analisadas, constatando-se que estão todas em conformidade com as especificações do Decreto-Lei n.º 89/2008.

*Palavras-chave: Biodiesel; Gasóleo; Misturas; FTIR*



# Abstract

---

Biodiesel is a renewable fuel produced from vegetable oils or animal fat. Its usage has been playing a fundamental role in sustainability maintenance and in reducing fossil fuels dependence.

In Portugal, the incorporation of biodiesel in diesel has been a legal requirement since 2010. The Decree-Law No. 117/2010 of October 25, that establishes the sustainability criteria for the production and use of biofuels, requires a minimum to be incorporated of 6,75% in volume of FAME. However, the Decree-Law No. 89/2008 of May 30, as amended by Decree-Law No. 142/2010 of December 31, that establishes detailed rules concerning the technical specifications for fuels, limits the incorporation to 7% by volume of FAME.

To verify if the diesel meets the required limits, two batches of 14 samples of diesel from 7 different brands in the districts of Leiria and Lisbon were collected. The FAME content of the samples was determined by conducting an FTIR spectroscopy analysis and direct calibration curve by using the peak area between 1700 and 1800  $\text{cm}^{-1}$ .

The results of the FAME content in the diesel samples revealed that all meet the minimum legal of 6,75% in volume of FAME as imposed by Decree-Law No. 117/2010. Nevertheless, not all samples meet the maximum limit of 7%, as imposed by Decree-Law No. 89/2008.

The density, viscosity and water content of the diesel samples were also analyzed, showing that they are all comply with the requirements established by Decree-Law No. 89/2008.

*Keywords: Biodiesel; Diesel; Blends; FTIR*



# Lista de figuras

---

<b>Figura 1</b>	Relação entre o crescimento populacional e as emissões de CO <sub>2</sub> . Dados de 1973 até 2011. Fonte: Adaptado de EIA, 2013.....	1
<b>Figura 2</b>	Emissões mundiais de CO <sub>2</sub> , por setor de atividade, em 2012. Fonte: IEA, 2014....	2
<b>Figura 3</b>	Consumo de petróleo em Portugal, por setor de atividade. Dados de 1973 até 2011. Fonte: EIA, 2014.....	3
<b>Figura 4</b>	Exemplo da estrutura química de uma molécula de triglicérido. Fonte: Ivanoiu, <i>et al.</i> , 2011.....	6
<b>Figura 5</b>	Equação geral da reação de transesterificação. Fonte: Leung, <i>et al.</i> , 2010.....	9
<b>Figura 6</b>	Variação das emissões médias, de NO <sub>x</sub> , PM, CO e HC, em motores de ignição por compressão, consoante as percentagens de incorporação de biodiesel, de B0 a B100. Fonte: Adaptado de U.S. Department of Energy, 2015 e de Kumar & Kant, 2013... ..	12
<b>Figura 7</b>	Objetivos globais nacionais para a quota de energia proveniente de FER no consumo final de energia, para 2020. Fonte: Adaptado da Diretiva 2009/28/CE, Anexo I..	19
<b>Figura 8</b>	Projeções relativas ao biodiesel no setor dos transportes. Fonte: Beurskens & Hekkenberg, 2011 .....	21
<b>Figura 9</b>	Esquema do sistema de ATR. A radiação incidente I <sub>0</sub> (linha tracejada, laranja) viaja através do cristal ATR (verde). A onda evanescente é absorvida pela amostra (roxo). A radiação de saída I (linha tracejada, vermelho) é registada pelo detetor. Fonte: Eerdenbrugha & Taylor, 2011 .....	23
<b>Figura 10</b>	Lote 2 de amostras de gasóleo rodoviário .....	28
<b>Figura 11</b>	Esquema do processo de produção de biodiesel.....	29
<b>Figura 12</b>	Sistema de refluxo utilizado na reação de transesterificação com aquecimento ...	30
<b>Figura 13</b>	Espetrómetro FTIR Alpha P, com acessório de ATR, com cristal de diamante, da marca Bruker, utilizado para obter os espetros das amostras de gasóleo rodoviário. ....	31
<b>Figura 14</b>	Viscosímetro digital MYR V1-L utilizado na determinação da viscosidade dinâmica das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2 .....	33

<b>Figura 15</b>	Titulador Karl-Fischer 701 KF Titrino utilizado na determinação do teor de água das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2.....	34
<b>Figura 16</b>	Espetros de gasóleo (B0).....	37
<b>Figura 17</b>	Espetro de óleo de girassol.....	38
<b>Figura 18</b>	Espetro de biodiesel (B100) .....	38
<b>Figura 19</b>	Sobreposição dos espetros de biodiesel (B100) e de óleo de girassol .....	39
<b>Figura 20</b>	Sobreposição dos espetros de gasóleo (B0) e de biodiesel (B100).....	40
<b>Figura 21</b>	Evolução do pico carbonilo com o aumento do teor de biodiesel, em misturas biodiesel com gasóleo .....	41
<b>Figura 22</b>	Ajuste com função Lorentziana do pico carbonilo do biodiesel puro do ensaio 3 .... .....	42
<b>Figura 23</b>	Alturas do pico em $1745\text{ cm}^{-1}$ dos vários ensaios, em função do tempo e temperatura da reação de transesterificação .....	43
<b>Figura 24</b>	Alturas do pico em $1435\text{ cm}^{-1}$ dos vários ensaios, em função do tempo e temperatura da reação de transesterificação .....	43
<b>Figura 25</b>	Curvas de adição de padrão, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel .....	45
<b>Figura 26</b>	Curvas de calibração direta, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel, de B2 a B100 .....	45
<b>Figura 27</b>	Curvas de calibração direta, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel, de B2 a B20 .....	46
<b>Figura 28</b>	Carta de controlo do teor de FAME, das amostras do lote 1, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão. ....	48
<b>Figura 29</b>	Carta de controlo do teor de FAME, das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão .....	49
<b>Figura 30</b>	Carta de controlo da massa volúmica a $15^{\circ}\text{C}$ das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão .....	51
<b>Figura 31</b>	Carta de controlo da viscosidade cinemática a $40^{\circ}\text{C}$ das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão .....	54
<b>Figura 32</b>	Carta de controlo do teor de água presente nas amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão .....	56

# Lista de tabelas

---

<b>Tabela 1</b>	Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais (% m/m). Fonte: Ramos <i>et al.</i> , 2009.....	7
<b>Tabela 2</b>	Comparação entre diferentes métodos de produção de biodiesel. Fonte: Helwani <i>et al.</i> , 2009.....	10
<b>Tabela 3</b>	Especificações das normas EN 14214 e EN 590. Fonte: Adaptado das normas EN 14214:2014 e EN 590:2014.....	17
<b>Tabela 4</b>	Rótulos das amostras de gasóleo rodoviário.....	27
<b>Tabela 5</b>	Condições da reação de transesterificação dos vários ensaios realizados.....	29
<b>Tabela 6</b>	Resultados do teor de FAME, referente às amostras do lote 1 (% v/v) .....	47
<b>Tabela 7</b>	Resultados do teor de FAME, referente às amostras do lote 2 (% v/v) .....	48
<b>Tabela 8</b>	Comparação entre os teores de FAME das amostras dos lotes 1 e 2, e a conformidade com o DL 89/2008 (Verde=conforme; Vermelho=não-conforme).....	50
<b>Tabela 9</b>	Resultados da massa volúmica a 15 °C, referente às amostras do lote 2 (kg/m <sup>3</sup> ) .....	51
<b>Tabela 10</b>	Resultados da viscosidade dinâmica a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (mPa.s) .....	53
<b>Tabela 11</b>	Resultados da massa volúmica a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (kg/m <sup>3</sup> )..	53
<b>Tabela 12</b>	Resultados da viscosidade cinemática a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (mm <sup>2</sup> /s).....	53
<b>Tabela 13</b>	Resultados do teor de água, referente às amostras do lote 2 (mg/kg) .....	55



# Lista de siglas

---

<b>ASTM</b>	Sociedade Americana de Ensaaios e Materiais <i>(American Society for Testing and Materials)</i>
<b>ATR</b>	Reflexão Total Atenuada <i>(Attenuated Total Reflectance)</i>
<b>DL</b>	Decreto-Lei
<b>FAAE</b>	Ésteres Alquílicos de Ácidos Gordos <i>(Fatty Acid Alkyl Ester)</i>
<b>FAEE</b>	Ésteres Alquílicos de Ácidos Gordos <i>(Fatty Acid Ethyl Ester)</i>
<b>FAME</b>	Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos <i>(Fatty Acid Methyl Ester)</i>
<b>FER</b>	Fontes de Energia Renovável
<b>FTIR</b>	Infravermelho com Transformada de Fourier <i>(Fourier Transform InfraRed)</i>
<b>GEE</b>	Gases com Efeito de Estufa
<b>MeOH</b>	Metanol
<b>NO<sub>x</sub></b>	Óxidos de azoto
<b>OAU</b>	Óleos Alimentares Usados
<b>PNAER</b>	Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis
<b>u.a.</b>	Unidade Assimétrica



# Índice

---

<b>AGRADECIMENTOS</b>	<b>V</b>
<b>RESUMO</b>	<b>VII</b>
<b>ABSTRACT</b>	<b>IX</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b>	<b>XI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b>	<b>XIII</b>
<b>LISTA DE SIGLAS</b>	<b>XV</b>
<b>ÍNDICE</b>	<b>XVII</b>
<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
1.1. <b>Problemática e objetivos</b>	<b>4</b>
1.2. <b>Gasóleo</b>	<b>5</b>
1.3. <b>Óleos vegetais e gordura animal</b>	<b>6</b>
1.3.1. <b>Óleos vegetais e gordura animal como biocombustível</b>	<b>7</b>
1.3.2. <b>Produção de biodiesel por transesterificação</b>	<b>9</b>
1.4. <b>Biodiesel como biocombustível</b>	<b>12</b>
1.4.1. <b>Vantagens do uso de biodiesel</b>	<b>13</b>
1.4.2. <b>Desvantagens do uso de biodiesel</b>	<b>14</b>
1.4.3. <b>Propriedades e qualidade do biodiesel e gasóleo</b>	<b>15</b>

<b>1.4.4.</b>	<b>Normas de qualidade</b>	<b>16</b>
<b>1.4.5.</b>	<b>Legislação Europeia</b>	<b>18</b>
<b>1.4.6.</b>	<b>Legislação Nacional</b>	<b>20</b>
<b>1.5.</b>	<b>Espetroscopia FTIR</b>	<b>22</b>
<b>1.5.1.</b>	<b>Sistema de Reflexão Total Atenuada</b>	<b>23</b>
<b>1.5.2.</b>	<b>Quantificação em espectroscopia FTIR</b>	<b>24</b>
<b>2.</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>27</b>
<b>2.1.</b>	<b>Recolha de amostras de gasóleo rodoviário</b>	<b>27</b>
<b>2.2.</b>	<b>Produção de biodiesel</b>	<b>28</b>
<b>2.3.</b>	<b>Aquisição de espetros</b>	<b>30</b>
<b>2.4.</b>	<b>Determinação da massa volúmica a 15 °C</b>	<b>32</b>
<b>2.5.</b>	<b>Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C</b>	<b>33</b>
<b>2.6.</b>	<b>Determinação do teor de água</b>	<b>34</b>
<b>3.</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>37</b>
<b>3.1.</b>	<b>Análise de espetros</b>	<b>37</b>
<b>3.2.</b>	<b>Análise do biodiesel produzido</b>	<b>42</b>
<b>3.3.</b>	<b>Seleção do método de calibração</b>	<b>44</b>
<b>3.4.</b>	<b>Teor de FAME das amostras</b>	<b>47</b>
<b>3.5.</b>	<b>Massa volúmica das amostras</b>	<b>51</b>
<b>3.6.</b>	<b>Viscosidade cinemática das amostras</b>	<b>52</b>
<b>3.7.</b>	<b>Quantidade de água das amostras</b>	<b>55</b>

<b>4.</b>	<b>CONCLUSÕES FINAIS E SUGESTÕES</b>	<b>57</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>59</b>
	<b>ANEXOS</b>	<b>67</b>
	<b>GLOSSÁRIO</b>	<b>73</b>



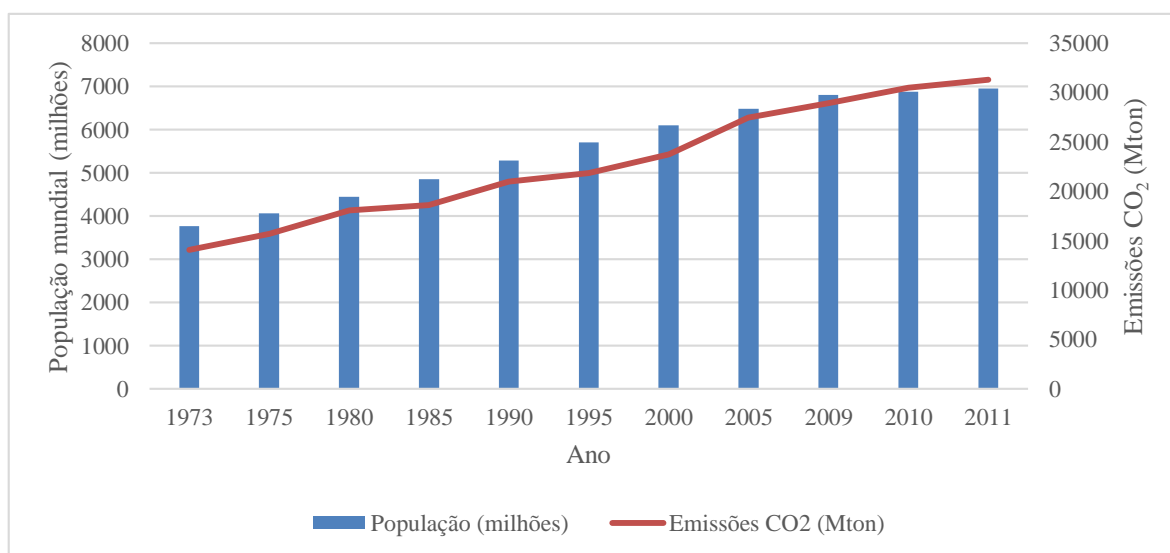




# 1. Introdução

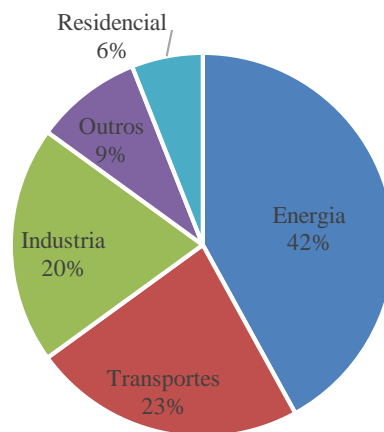
A energia tornou-se uma necessidade indispensável para a humanidade preservar o crescimento económico e manter a qualidade de vida (Lin, *et al.*, 2011). Nas últimas décadas, os combustíveis fósseis, nomeadamente o petróleo, o carvão e o gás natural, têm desempenhado um papel importante na resposta às necessidades energéticas. No entanto, devido à sua natureza não renovável, as previsões apontam para que estes combustíveis fósseis se esgotem num futuro próximo. Esta situação tem-se agravado com o rápido aumento na procura de energia, que acompanha o crescimento da população mundial (Ashraful, *et al.*, 2014). Em 2012, a energia fornecida para satisfazer as necessidades mundiais chegou a 13371 Mtep, onde o petróleo representou 31,4%, o carvão 29,0% e o gás natural 21,3%, perfazendo um total de 81,7% de energia fornecida por combustíveis fósseis (IEA, 2014).

A combustão dos combustíveis fósseis origina uma elevada quantidade de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), um gás com efeito de estufa (GEE), que intensifica o efeito de estufa natural do planeta. Em 2012, foram emitidos mundialmente 31734 Mton de CO<sub>2</sub> (Figura 1). As emissões de CO<sub>2</sub> são uma das principais causas do aquecimento global e representam cerca de 76% de todas as emissões de GEE no mundo. Os restantes 24% de GEE são relativos ao metano, óxido nitroso e gases fluorados (IEA, 2014).



**Figura 1** Relação entre o crescimento populacional e as emissões de CO<sub>2</sub>. Dados de 1973 até 2011. Fonte: Adaptado de EIA, 2013

Como se pode ver na Figura 2, a seguir ao setor da energia, o setor dos transportes foi o que mais peso teve nas emissões de CO<sub>2</sub>, sendo responsável por 23% das emissões mundiais em 2012.

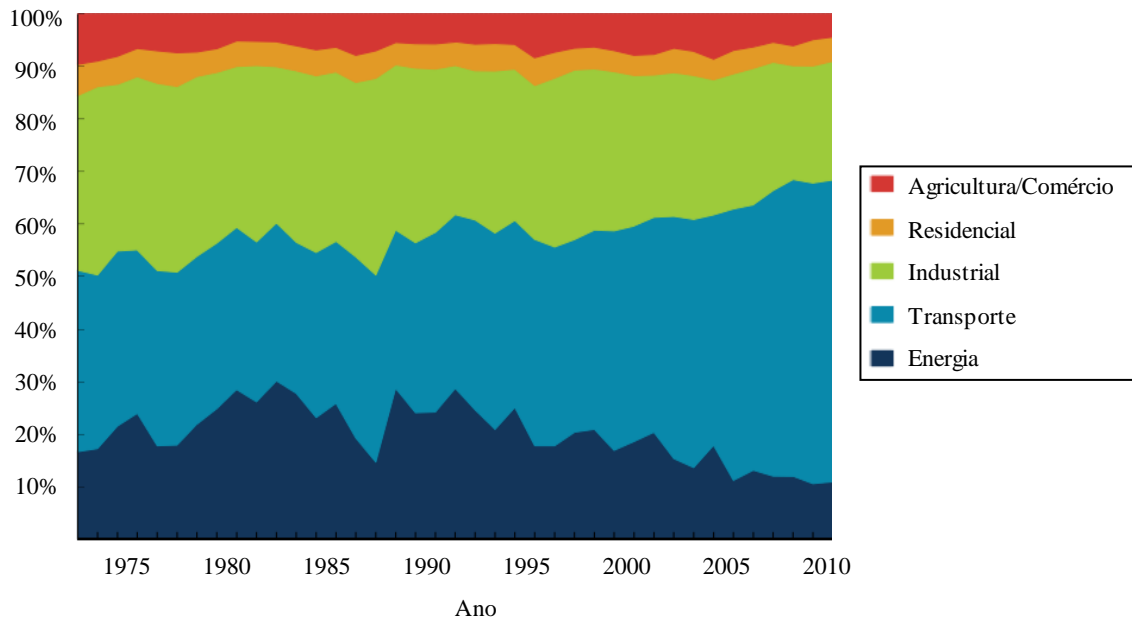


**Figura 2** Emissões mundiais de CO<sub>2</sub>, por setor de atividade, em 2012. Fonte: IEA, 2014

As emissões provenientes do setor dos transportes têm registado um crescente aumento. Este aumento deve-se sobretudo ao setor rodoviário que, em 2012, foi responsável por cerca de três quartos das emissões do setor dos transportes, emitindo 5374 Mton de CO<sub>2</sub>. Isto representou um aumento de 64% face a 1990 (IEA, 2014).

Em Portugal, o petróleo tem sido a fonte de energia predominante. Em 2012, o petróleo representou cerca de 43% da oferta total de energia primária. Com uma produção interna muito limitada, o país é totalmente dependente das importações, sendo Angola o maior fornecedor de petróleo, seguida por Brasil, Cazaquistão, Argélia e Arábia Saudita (EIA, 2014).

Desde o pico de consumo em 2002 que, devido à recessão económica, a procura de petróleo tem vindo a diminuir em Portugal. O setor dos transportes é responsável por absorver a maioria do petróleo consumido no país. Em 2011, o setor dos transportes foi responsável por 57% do consumo total de petróleo (Figura 3).



**Figura 3** Consumo de petróleo em Portugal, por setor de atividade. Dados de 1973 até 2011. Fonte: EIA, 2014

O aumento da procura de energia, o aumento do preço do petróleo, o aquecimento global que aumenta devido ao aumento das emissões de GEE, a poluição ambiental e a diminuição das reservas de petróleo são os principais fatores que levam à procura de fontes de energia renovável (FER), limpa, confiável, e ainda economicamente viáveis (Abbaszaadeh, *et al.*, 2012).

O setor dos transportes é um dos principais consumidores de combustíveis fósseis e o maior contribuinte para a poluição ambiental (Agarwal, 2007). De forma a minorar os problemas deste setor, vários países têm considerado a substituição dos combustíveis fósseis por biocombustíveis. A utilização de biocombustíveis permite reduzir as emissões de GEE, pois na sua combustão são repostas na atmosfera as quantidades que foram anteriormente fixadas, a partir da atmosfera, por via fotossintética (DL 62/2006, 2006). Estes biocombustíveis também oferecem benefícios significativos para a diminuição da dependência dos países importadores de petróleo (Demirbas, 2009).

O uso de biocombustíveis tem sido estimulado pela Comissão Europeia com a partir da criação da Diretiva EN 2003/30/CE, que impôs uma incorporação mínima de biocombustíveis nos combustíveis comercializados (Macor, *et al.*, 2011). Os principais biocombustíveis são o biodiesel e o bioetanol (Agarwal, 2007).

De acordo com o Decreto-Lei (DL) 89/2008, de 30 de maio, com as alterações introduzidas pelo DL 142/2010, de 31 de dezembro, que estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis, entende-se por “*biodiesel – FAME o éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores Diesel, para utilização como biocombustível, cuja composição e propriedades obedecem à EN 14214*”.

O biodiesel representa uma solução implementável na atualidade, por poder ser utilizado nos veículos que atualmente se encontram em circulação, sem necessidade de alterações no motor, o que o torna numa aposta para o setor dos transportes (PNAER, 2010). Dadas as vantagens do biodiesel, muitos países utilizam este biocombustível em misturas com gasóleo. Na Europa, as misturas mais comuns contêm entre 5% e 7% de biodiesel (Gontijoa, *et al.*, 2014).

## **1.1. Problemática e objetivos**

---

A maioria dos países procura o desenvolvimento sustentável, ambientalmente correto, socialmente justo e economicamente viável. Esse esforço concentra-se na diversificação e renovabilidade das fontes energéticas através de vários programas impulsionadores, como de produção e consumo do biodiesel. O consumo de biodiesel permite baixar a dependência dos combustíveis fósseis, diminuir as emissões de GEE, reduzir a poluição do ar e os riscos relacionados com a saúde pública, entre outras vantagens (Aliske, 2010).

Com a imposição da incorporação de biodiesel no gasóleo, aumentou a necessidade de controlar a qualidade dos combustíveis que são vendidos. O controlo da qualidade dos combustíveis é um fator de extrema importância para prevenir vários problemas. Assim, previne-se adulterações, reduz-se impactos ambientais, contribui-se para a manutenção do desempenho e durabilidade dos sistemas de injeção e motores.

Com este projeto pretende-se avaliar quais as percentagens de incorporação de biodiesel que estão a ser aplicadas atualmente em Portugal. A estratégia adotada para a determinação do

teor de biodiesel baseou-se no uso da espectroscopia de infravermelho (FTIR). Recorreu-se ao método de espectroscopia FTIR, por ser simples, rápido, barato, consistente e apresentar suficiente grau de precisão.

## 1.2. Gasóleo

---

A partir da exploração bem-sucedida em 1859, na Pensilvânia, o petróleo bruto tornou-se disponível em quantidade suficiente para impulsionar o desenvolvimento de refinarias e aumentar o processamento em larga escala. Inicialmente, a refinação do petróleo bruto concentrou-se na obtenção de querosene. Com o tempo, outras frações provenientes da refinação do petróleo começaram a ser utilizadas, como combustível, solventes e outros. (Aliske, 2010). O petróleo bruto é composto por diversos tipos de hidrocarbonetos. A refinação do petróleo é um processo que tira partido das diferentes massas moleculares, volatilidades e temperaturas de ebulição dos hidrocarbonetos para os separar, dando origem a produtos intermédios e finais (Galp, 2015).

O gasóleo, também designado por Diesel, é um combustível fóssil, derivado da destilação do petróleo bruto. É uma fração do petróleo, que destila entre 250 e 400 °C. Destinado a motores de combustão interna com ignição por compressão, ou motores Diesel, o gasóleo é uma mistura complexa de hidrocarbonetos parafínicos, nafténicos e aromáticos, que contém entre 10 a 22 átomos de carbono por molécula. Também contém baixas concentrações de oxigénio, enxofre e azoto, que têm grande influência nas propriedades do combustível (Aliske, 2010).

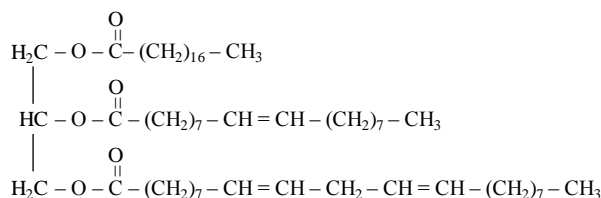
A densidade do gasóleo é de cerca de 0,853 kg/l. É um combustível pouco inflamável, medianamente tóxico, pouco volátil, límpido, isento de material em suspensão e apresenta um odor forte e característico. Quando queimado, cada litro possui um valor de energético de 35,86 MJ e liberta 2,6 kg de CO<sub>2</sub> (Norbat, 2013).

É possível obter gasóleo sintético, quimicamente semelhante ao gasóleo mineral, através de carvão e gás natural, pelos processos coal-to-liquid (CTL) e gas-to-liquid (GTL),

respetivamente. Também é possível através de biomassa, pelos processos de hidrogenação de óleos vegetais com isomerização (HVO) e biomass-to-liquid (BTL) (Calhau, 2011).

### 1.3. Óleos vegetais e gordura animal

Os óleos vegetais e a gordura animal são misturas de lípidos. Estes são caracterizados como sendo insolúveis em água e solúveis em compostos orgânicos. Os óleos geralmente são constituídos por 98% de triglicéridos (Figura 4) e pequenas quantidades de monoglicéridos e diglicéridos (Kahraman, 2008)



**Figura 4** Exemplo da estrutura química de uma molécula de triglicérido. Fonte: Ivanoiu, *et al.*, 2011

O comprimento das cadeias de carbono nos óleos vegetais e gordura animal variam entre 4 e 24 átomos de carbono, e podem conter até três ligações duplas. São representadas genericamente por Cn:p, sendo n o número de átomos de carbono da cadeia e p o número de ligações duplas. Os ácidos gordos saturados predominantes são os ácidos láurico (C12:0), mirístico (C14:0), palmítico (C16:0), esteárico (C18:0), araquídico (C20:0), beénico (C22:0) e o linhocérico (C24:0). Os ácidos gordos monoinsaturados mais importantes são os ácidos palmitoleico (C16:1), oleico (C18:1), eicosenóico (C20:1), erúcico (C22:1) e lignocérico (C24:1). Os ácidos gordos polinsaturados mais importantes são os ácidos linoleico (C18:2) e linolénico (C18:3) (Mirante, 2007). A composição química dos óleos vegetais é influenciada pelo tipo de planta, pela maturidade, saúde e variação genética da planta, pelo tipo de solo, estação de crescimento e condições climáticas (Ramos, *et al.*, 2008). Na Tabela 1, pode observar-se a composição de alguns ácidos gordos de alguns óleos vegetais.

**Tabela 1** Composição em ácidos gordos de alguns óleos vegetais (% m/m). Fonte: Ramos *et al.*, 2009

Óleo	Composição em ácidos gordos (% m/m)													
	C12:0	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	C20:0	C20:1	C22:0	C22:1	C24:0	C24:1
Amêndoa	0,0	0,0	10,4	0,5	2,9	77,1	7,6	0,8	0,3	0,0	0,1	0,0	0,2	0,4
Amendoim	0,0	0,1	8,0	0,0	1,8	53,3	28,4	0,3	0,9	2,4	3,0	0,0	1,8	0,0
Azeitona	0,0	0,0	11,6	1,0	3,1	75,0	7,8	0,6	0,3	0,0	0,1	0,0	0,5	0,0
Colza	0,0	0,0	4,9	0,0	1,6	33,0	20,4	7,9	0,0	9,3	0,0	23,0	0,0	0,0
Girassol	0,0	0,0	6,2	0,1	3,7	25,2	63,1	0,2	0,3	0,2	0,7	0,1	0,2	0,0
Milho	0,0	0,0	6,5	0,6	1,4	65,6	25,2	0,1	0,1	0,1	0,0	0,1	0,1	0,0
Palma	0,1	0,7	36,7	0,1	6,6	46,1	8,6	0,3	0,4	0,2	0,1	0,0	0,1	0,0
Soja	0,0	0,0	11,3	0,1	3,6	24,9	53,0	6,1	0,3	0,3	0,0	0,3	0,1	0,0
Uva	0,0	0,1	6,9	0,1	4,0	19,0	69,1	0,3	0,3	0,0	0,0	0,0	0,0	0,0

Os óleos vegetais e a gordura animal normalmente encontram-se em estados diferentes. À temperatura ambiente, os óleos vegetais são líquidos a gordura animal é sólida. A diferença de propriedades é, geralmente, determinada pela composição em ácidos gordos e pelo grau de insaturação que apresentam. Estes aspetos são relacionados pelo comprimento da cadeia carbonada e pelo número, posição e configuração das ligações duplas das cadeias. Normalmente, a gordura animal caracteriza-se por uma predominância de ácidos gordos saturados, enquanto nos óleos vegetais é mais comum um elevado teor de ácidos gordos insaturados (Mirante, 2007).

Os óleos vegetais são cada vez mais uma alternativa promissora ao gasóleo, porque são renováveis, podem ser produzidos localmente e de maneira ambientalmente correta (Yusuf, *et al.*, 2011).

### 1.3.1. Óleos vegetais e gordura animal como biocombustível

As investigações relacionadas com a utilização de óleos vegetais como combustível para motores de ignição por compressão foram iniciadas em 1900, por Rudolf Diesel (Salvi & Panwar, 2012). As principais vantagens dos óleos vegetais como combustível para motores de ignição por compressão são a disponibilidade, renovabilidade, menor teor de enxofre e aromáticos, e biodegradabilidade (Demirbas, 2009).

A utilização direta, como combustível, de óleos vegetais puros ou de misturas é geralmente considerada insatisfatória e impraticável, principalmente devido à alta viscosidade dos óleos. No entanto, provou-se que a utilização de óleos como combustível em motores de ignição por compressão é possível com pequenas modificações no motor (Yusuf, *et al.*, 2011).

A viscosidade dos óleos vegetais e gordura animal é 10 a 17 vezes superior à viscosidade do gasóleo (Atabani, *et al.*, 2012). De acordo com os resultados obtidos em vários estudos, a utilização direta de óleos vegetais, devido à alta viscosidade, pode originar a carbonização na cabeça do injetor, resistência à ejeção nos segmentos dos êmbolos, diluição do óleo do cárter, contaminação do óleo lubrificante, entre outros problemas (Ribeiro, *et al.*, 2015)

Têm sido estudados vários métodos para desenvolver derivados de óleos vegetais que se aproximem das propriedades e desempenho do gasóleo. Quatro soluções podem ser consideradas para reduzir a viscosidade dos óleos vegetais, designadamente, a diluição dos óleos vegetais, as microemulsões, a pirólise e a transesterificação (Yusuf, *et al.*, 2011).

A diluição dos óleos vegetais em gasóleo foi uma das soluções estudadas para resolver o problema da alta viscosidade. Apesar de alguns testes terem dado bons resultados, os problemas apresentados pela utilização direta dos óleos vegetais como combustível não são resolvidos com a utilização de diluições. A utilização de diluições de óleos vegetais conduz ao espessamento do óleo lubrificante do motor. Este espessamento é provocado pela oxidação e polimerização do óleo vegetal dissolvido no óleo lubrificante (Yusuf, *et al.*, 2011).

As microemulsões foram propostas para tentar resolver os problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais. A diminuição da viscosidade dos óleos é conseguida com a adição de solventes imiscíveis, tais como álcoois de cadeia curta (metanol, etanol, etc.). Apesar das microemulsões apresentarem boas características nos padrões de atomização, verificou-se que a longo prazo provocavam a deposição de carbono no motor, a combustão incompleta e o aumento da viscosidade dos óleos lubrificantes (Felizardo, 2003).

A pirólise, ou decomposição térmica, envolve o aquecimento dos óleos vegetais a temperaturas entre os 450 e 850 °C, na ausência de oxigénio. Este processo provoca a clivagem das ligações químicas para produzir moléculas mais pequenas. Apesar do equipamento necessário para efetuar a pirólise ser dispendioso e as produções serem

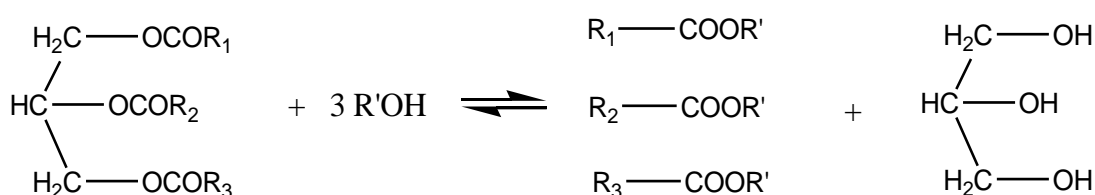
modestas, os produtos são quimicamente semelhantes aos combustíveis obtidos por pirólise de produtos petrolíferos (Felizardo, 2003).

A transesterificação é o método mais utilizado para reduzir a viscosidade dos óleos (Issariyakul & Dalai, 2014). Este método é descrito em detalhe no capítulo seguinte.

### 1.3.2. Produção de biodiesel por transesterificação

A transesterificação, também conhecida como alcoólise, é a reação química entre triglicéridos e um álcool para formar ésteres alquílicos de ácidos gordos (FAAE) e glicerol. As matérias-primas ricas em triglicéridos podem ser óleos vegetais, óleos alimentares usados (OAU), gordura animal ou óleo de microalgas (Diya'uddeen, *et al.*, 2012). O álcool utilizado pode ser metanol ou etanol, dando origem a ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) ou ésteres etílicos de ácidos gordos (FAEE), respetivamente (Tariq, *et al.*, 2012).

Numa transesterificação, uma mole de triglicéridos reage com três moles de álcool para formar uma mole de glicerol e três moles de FAAE (Ramos, *et al.*, 2008). A equação geral da reação de transesterificação apresenta-se na Figura 5.



**Figura 5** Equação geral da reação de transesterificação. Fonte: Leung, *et al.*, 2010

O processo de transesterificação consiste na sequência de três reações consecutivas e reversíveis, em que a molécula de triglicérido é convertida sequencialmente em diglicérido, monoglicérido e glicerol. A utilização de excesso de álcool favorece a reação.

A catálise é o fenómeno em que uma quantidade relativamente pequena de um material estranho à estequiometria, o catalisador, aumenta a velocidade de uma reação química sem ser consumido durante o processo. Quando o catalisador e os reagentes estão na mesma fase,

considera-se como catálise homogénea. Em fases diferentes, considera-se catálise heterogénea (Bernardo, 2010). No caso do biodiesel, os catalisadores homogéneos têm maior importância a nível industrial por serem mais ativos, resultando num menor tempo de reação. Os catalisadores heterogéneos são úteis para óleos que contêm elevados teores de ácidos gordos livres (Tariq, *et al.*, 2012).

Normalmente recorre-se a catalisadores que podem ser ácidos, bases ou enzimas. Também existem métodos que não necessitam de catalisador, como a transesterificação com metanol supercrítico (Tabela 2).

**Tabela 2** Comparação entre diferentes métodos de produção de biodiesel. Fonte: Helwani *et al.*, 2009

Variável	Catálise Básica	Catálise Ácida	Catálise Enzimática	Metanol Supercrítico
Rendimento	95 - 99 %	95 - 99 %	<90%	-
Tempo de Reação	1,5 h	3 – 50 h	Até 50 h	Poucos min.
Temperatura	55 – 70 °C	55 – 80 °C	30 – 40 °C	250 – 400 °C
Catalisador	NaOH, KOH, KOCH <sub>3</sub> , NaOCH <sub>3</sub>	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> SO <sub>3</sub> H	Lípases	-
Metanol:óleo (mol:mol)	6:1	30:1	3:1	42:1
Catalisador:Óleo (g:g)	0,5 - 1%	0,5 - 3,5%	-	-

Os principais catalisadores ácidos para a reação de transesterificação são o ácido sulfúrico, ácido clorídrico e ácido sulfónico. A transesterificação ácida é uma excelente via para se produzir biodiesel a partir de matérias-primas com elevada quantidade de ácidos gordos livres, pois alcança rendimentos próximos de 99%. No entanto, as reações são lentas, sendo necessário temperaturas elevadas, superiores a 55 °C, e mais de 3 horas de reação (Demirbas, 2009).

O processo de produção de biodiesel por catálise básica é mais rápido do que o processo por catálise ácida. Esta característica, aliada aos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os ácidos, torna o processo por catálise básica mais atrativo a nível industrial. Contudo, em condições de catálise básica, a presença de ácidos gordos livres e de água provoca a formação de sabões. Estes sabões resultam numa emulsão que torna o processo de

decantação e purificação das fases mais difícil e dispendioso (Felizardo, 2003). Os catalisadores homogêneos básicos, como o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio, têm sido utilizados a nível industrial para a produção de biodiesel, porque são mais baratos e a reação ocorre em menos tempo (Tariq, *et al.*, 2012).

Tanto na catálise ácida como na básica, o excesso de álcool permite uma maior conversão dos triglicéridos, mas a recuperação da glicerina torna-se difícil. Assim, é fundamental que a relação ótima entre o álcool e a matéria-prima seja previamente conhecida (Marchetti, *et al.*, 2007).

No processo de catálise enzimática, o biodiesel é obtido por biocatálise na presença de enzimas, tais como as lípases. A utilização de enzimas no processo de transesterificação já foi testada com alguns óleos vegetais e gordura animal, mas a utilização em processos industriais ainda não é possível. As enzimas são capazes de catalisar a transesterificação de triglicéridos, quer em sistemas aquosos ou não aquosos. Neste processo, o subproduto glicerol pode ser facilmente removido e os ácidos gordos livres presentes nos óleos vegetais e gordura animal podem ser completamente convertidos. No entanto, o custo de produção das enzimas é superior ao processo de transesterificação por catálise básica (Bernardo, 2010).

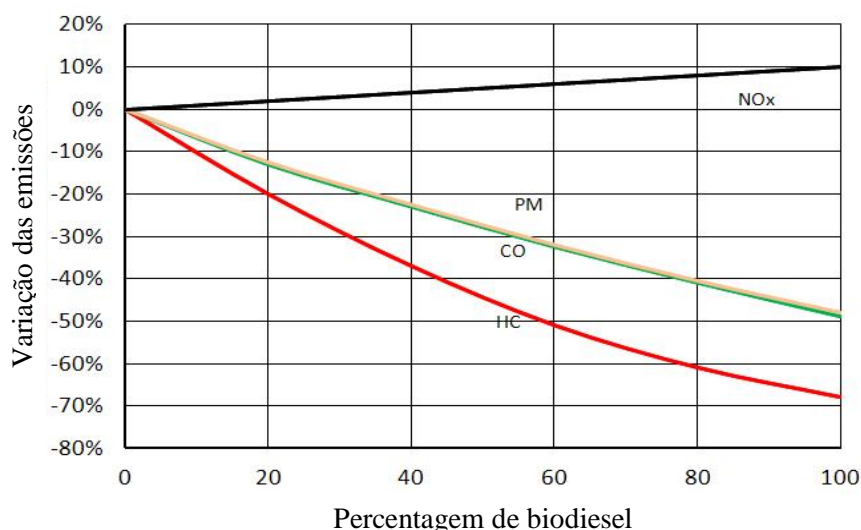
O método do álcool supercrítico foi aplicado para resolver os problemas do baixo rendimento na transesterificação por catálise básica, devido à presença de ácidos gordos livres e água, que resultam na formação de sabão e no consumo de catalisador. Através deste processo, a mistura metanol:óleo encontra-se numa única fase. Isto acontece devido ao baixo valor da constante dielétrica do metanol no estado supercrítico. Como resultado, a conversão é total num curto espaço de tempo. Comparado com os processos catalíticos, o processo com metanol supercrítico é mais simples na purificação dos produtos e tem um menor tempo de reação. No entanto, a reação requer temperaturas e pressões elevadas, entre 250 e 400 °C, e entre 35 e 60 MPa, respetivamente (Demirbas, 2009).

## 1.4. Biodiesel como biocombustível

O biodiesel tem propriedades físico-químicas semelhantes às do gasóleo, apesar de ser quimicamente diferente (Yusuf, *et al.*, 2011). Isto permite que biodiesel possa substituir diretamente o gasóleo, produzido a partir de combustíveis fósseis. Este biocombustível, para além de ser menos poluente que o gasóleo, é uma energia renovável, pois resulta maioritariamente da produção agrícola (Silva, 2014).

O biodiesel pode ser utilizado puro ou em misturas com gasóleo, em diferentes proporções, pelo que é utilizada uma nomenclatura particular de modo a identificar mundialmente a concentração de biodiesel em mistura. Desta forma, é utilizado o acrónimo BXX de forma distintiva, onde XX é a percentagem de biodiesel na mistura, como, por exemplo, B20 que representa uma mistura de 20% de biodiesel e 80% de gasóleo (Fernandes, *et al.*, 2009).

Os benefícios no balanço de CO<sub>2</sub> com a substituição de gasóleo por biodiesel são significativos porque o CO<sub>2</sub> libertado durante a combustão do biodiesel é compensado pelo CO<sub>2</sub> capturado pelas plantas a partir do qual o biodiesel foi produzido. Através de análises do ciclo de vida concluíram que as emissões de CO<sub>2</sub> para biodiesel (B100) são inferiores ao gasóleo em mais de 52%. Este valor varia significativamente com a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel (DOE, 2013).



**Figura 6** Variação das emissões médias, de NO<sub>x</sub>, PM, CO e HC, em motores de ignição por compressão, consoante as percentagens de incorporação de biodiesel, de B0 a B100. Fonte: Adaptado de U.S. Department of Energy, 2015 e de Kumar & Kant, 2013

Conforme se observa na Figura 6, com o aumento da percentagem de biodiesel no gasóleo rodoviário, as emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado (PM) tendem a diminuir. Contudo, aumentam os óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) com o aumento da percentagem de biodiesel. O biodiesel reduz ainda as emissões de enxofre (Silva, 2009).

Mundialmente, mais de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais alimentares por causa da sua abundante produção agrícola. Os óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel são os óleos de soja, palma, colza, milho e girassol (Yusuf, *et al.*, 2011). Alguns óleos vegetais não alimentares, como o óleo de *jatropha*, também são adequados para a produção de biodiesel. É preferível a utilização de óleos vegetais não alimentar, pois não competem com as necessidades alimentares (Ashraful, *et al.*, 2014).

Em Portugal, os óleos vegetais mais utilizados na produção de biodiesel são os de soja, colza, palma e girassol. Em 2013, mais de 98% do biodiesel foi produzido a partir de óleos vegetais alimentares (Tribunal de Contas, 2014)

O custo das matérias-primas representa entre 60 e 80% do custo total de produção de biodiesel (Yusuf, *et al.*, 2011). Este custo depende principalmente da matéria-prima utilizada. Os preços da maioria das matérias-primas estão sujeitos às flutuações do mercado, o que faz variar os custos de produção de biodiesel ao longo do tempo. O preço do gasóleo fornece a base para comparar o custo e a viabilidade da produção de biodiesel (C2ES, 2014).

### **1.4.1. Vantagens do uso de biodiesel**

---

Em comparação com o gasóleo, o biodiesel é totalmente competitivo na maioria dos aspetos técnicos e apresenta várias vantagens (Fernandes, *et al.*, 2009):

- É biodegradável, não tóxico e, praticamente, livre de enxofre e aromáticos;
- Tem um poder lubrificante superior ao do gasóleo, podendo aumentar a vida útil do motor;

- Conduz a uma redução efetiva das emissões de CO<sub>2</sub>, uma vez que o CO<sub>2</sub> libertado na queima do biodiesel é capturado pelas plantas oleaginosas, que constituem a fonte da sua matéria-prima;
- Reduz o ruído do motor e o fumo libertado;
- Reduz a emissão de produtos cancerígenos (redução de emissões de benzofluranteno em 56% e de benzopirenos em 71%);
- Tem um maior índice de cetano (maior poder de ignição);
- Tem um baixo risco de explosão, sendo mais seguro do que o gasóleo.

Além dos benefícios técnicos e ambientais, o biodiesel possibilita a criação de emprego durante a produção, promove o desenvolvimento da agricultura nas zonas rurais mais desfavorecidas e evita a desertificação (Silva, 2009).

## **1.4.2. Desvantagens do uso de biodiesel**

---

Comparando com o gasóleo, o biodiesel apresenta algumas desvantagens (Atabani, *et al.*, 2012):

- Tem um teor de energia 12% inferior ao gasóleo, que conduz ao aumento do consumo de combustível em 2-10%;
- Tem volatilidades inferiores que podem causar a formação de depósitos nos motores devido à combustão incompleta;
- A viscosidade mais elevada (11-18 vezes) e menor volatilidade, comparando com o gasóleo, levam ao aumento da pressão e desgaste do injetor;
- Devido à baixa estabilidade oxidação, pode originar ácidos gordos na presença de ar, levando à corrosão do tanque de combustível, tubo injetor, outros;
- Como tem alto teor de oxigénio, produz mais NO<sub>x</sub> do que o gasóleo, 10-14% durante a combustão;
- Como mais de 95% do biodiesel é produzido a partir de óleos vegetais alimentares, pode provocar um desequilíbrio no mercado de oferta e procura de alimentos;
- A transesterificação tem alguns problemas ambientais, como a necessidade de água para as lavagens, a eliminação dos resíduos e a formação de glicerol.

### 1.4.3. Propriedades e qualidade do biodiesel e gasóleo

---

De forma a evitar que a facilidade de produção de biodiesel possa menosprezar a importância de manter os padrões de qualidade do combustível, é essencial para o crescimento da indústria de biodiesel que o combustível produzido e vendido atenda a padrões de qualidade (Gerpen, *et al.*, 2004). Os avanços na qualidade do biodiesel estão a ser desenvolvidos para impulsionar a confiança dos consumidores e o sucesso na comercialização do mesmo (Aliske, 2010).

Os combustíveis são caracterizados pelas suas propriedades físico-químicas. Algumas dessas propriedades incluem o teor de FAME, massa volúmica, viscosidade, ponto de inflamação, índice de cetano, corrosão da lâmina de cobre, estabilidade à oxidação, teor em água, contaminação total, teor em cinzas e teor em enxofre (Atabani, *et al.*, 2012).

Neste projeto, os parâmetros analisados para controlar a qualidade do gasóleo rodoviário são a massa volúmica, a viscosidade e o teor de água. A medição destes parâmetros não faz parte do principal objetivo deste trabalho. Contudo, considera-se que a sua medição constitui uma mais-valia para este projeto. A escolha dos parâmetros teve em conta os recursos laboratoriais disponíveis e o tempo implícito a cada análise.

#### **Massa volúmica**

A massa volúmica é a relação entre a massa de uma substância e o volume que esta ocupa. Os motores são concebidos para operar com combustíveis com uma determinada massa volúmica, pois a bomba injetora doseia o volume que é injetado em função deste parâmetro. Um valor de massa volúmica acima da norma leva à formação de uma mistura mais rica (mistura ar/combustível com baixa quantidade de oxigénio), aumentando a emissão de poluentes. Por outro lado, um valor abaixo do valor mínimo estipulado pela norma leva à formação de uma mistura pobre ar/combustível (mistura ar/combustível com alta quantidade de oxigénio), que provoca a perda de potência e aumenta o consumo de combustível (Silva, 2009).

## **Viscosidade**

A viscosidade cinemática de um fluido é a sua resistência ao fluxo sob a ação da gravidade. Se a viscosidade tiver um valor muito baixo, o rendimento do motor será menor. Por outro lado, a viscosidade elevada do combustível aumenta a pressão de entrada do combustível, provocando a diminuição do débito de combustível e uma inadequada pulverização nos injetores. Consequentemente, irá ocorrer uma incorreta combustão na câmara de combustão e o desgaste da bomba injetor (Silva, 2014).

## **Teor de Água**

A análise ao teor de água é de grande importância. A água dificulta a combustão, reduzindo o desempenho do motor e aumentando os consumos de combustível. Provoca a oxidação dos componentes metálicos e leva ao desgaste prematuro da bomba injetora. Em casos extremos, poderá reagir com os vestígios de óleo ainda presente no biodiesel e permitir o aparecimento de microorganismos (Silva, 2009).

### **1.4.4. Normas de qualidade**

---

O desenvolvimento de normas de qualidade para o biodiesel começou nos EUA, na década de 90, para apoiar o aumento do uso de biodiesel à base de ésteres alquílicos e as misturas com gasóleo. A American Society for Testing and Materials (ASTM), um órgão estadunidense de normalização, aprovou a norma provisória PS121 para o biodiesel em 1999. A primeira norma ASTM, a ASTM D6751, foi aprovada em 2002 (Jääskeläinen, 2009).

Na Europa, o Comité Europeu de Normalização (CEN) finalizou a norma EN 14214 para o biodiesel em outubro de 2003. A norma EN 14214 estabelece especificações para o FAME para motores de ignição por compressão. As normas ASTM D6751 e EN 14214 têm importância internacional e servem de referência para muitos países (Jääskeläinen, 2009).

Na Europa, para o biodiesel poder ser utilizado em misturas com gásóleo deve cumprir os parâmetros estabelecidos na norma EN 14214. O produto das misturas de biodiesel com gásóleo deve estar em conformidade com os parâmetros da norma EN 590, a norma de qualidade dos combustíveis para motores de ignição por compressão (Jääskeläinen, 2009). A Tabela 3 apresenta as especificações das normas EN 14214 e EN 590 (Anexo II e Anexo III).

**Tabela 3** Especificações das normas EN 14214 e EN 590. Fonte: Adaptado das normas EN 14214:2014 e EN 590:2014

Características	Unidade	EN 14214 Biodiesel	EN 590 Gasóleo
Teor de FAME	% (v/v)	>96,5	<7
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	820-845
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5,0	2,0-4,5
Ponto de inflamação	°C	>101	>55
Índice de cetano	-	>51	>51
Índice de cetano calculado	-	-	>46
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	classificação	Classe 1	Classe 1
Estabilidade à oxidação, a 110°C	g/m <sup>3</sup>	-	<25
	h	>8	>20
Índice de acidez	mg KOH/g	<0,5	-
Índice de iodo	g iodo/100g	<120	-
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	<12	-
Esteres metílicos polinsaturados (ligações duplas $\geq 4$ )	% (m/m)	<1	-
Teor de metanol	% (m/m)	<0,2	-
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	<0,7	-
Teor de diglicéridos	% (m/m)	<0,2	-
Teor de triglicéridos	% (m/m)	<0,2	-
Glicerol livre	% (m/m)	<0,02	-
Glicerol total	% (m/m)	<0,25	-
Destilação			
Recuperação a 250°C	% (v/v)	-	<65
Recuperação a 350°C	% (v/v)	-	>85
95% de Recuperado	°C	-	<360
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	% (m/m)	-	<8
Temp. Limite Filtrabilidade (CFPP)			
De 01/12 a 28-29/02		-	<-10
De 01/03 a 31/03	°C	-	<-5
De 01/04 a 14/10		-	<0
De 15/10 a 30/11		-	<-5
Resíduo carbonoso (10% dest.)	% (m/m)	-	<0,3
Teor em água	mg/kg	<500	<200

Características	Unidade	EN 14214 Biodiesel	EN 590 Gasóleo
Contaminação total	mg/kg	<24	<24
Teor em cinzas	% (m/m)	<0,02	<0,01
Teor em enxofre	mg/kg	<10	<10
Metais do grupo I (Na + K)	mg/kg	<5	-
Metais do grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	<5	-
Teor de fósforo	mg/kg	<4	-
Lubrificidade - Diâmetro corrigido da marca de desgaste (dmd 1,4) a 60°C	µm	-	<460

A importância das normas é assegurar um combustível com qualidade suficiente para ser utilizado, a fim de garantir segurança e qualidade quando utilizado em motores de ignição por compressão sem pôr em causa o rendimento do veículo (Silva, 2014).

### 1.4.5. Legislação Europeia

---

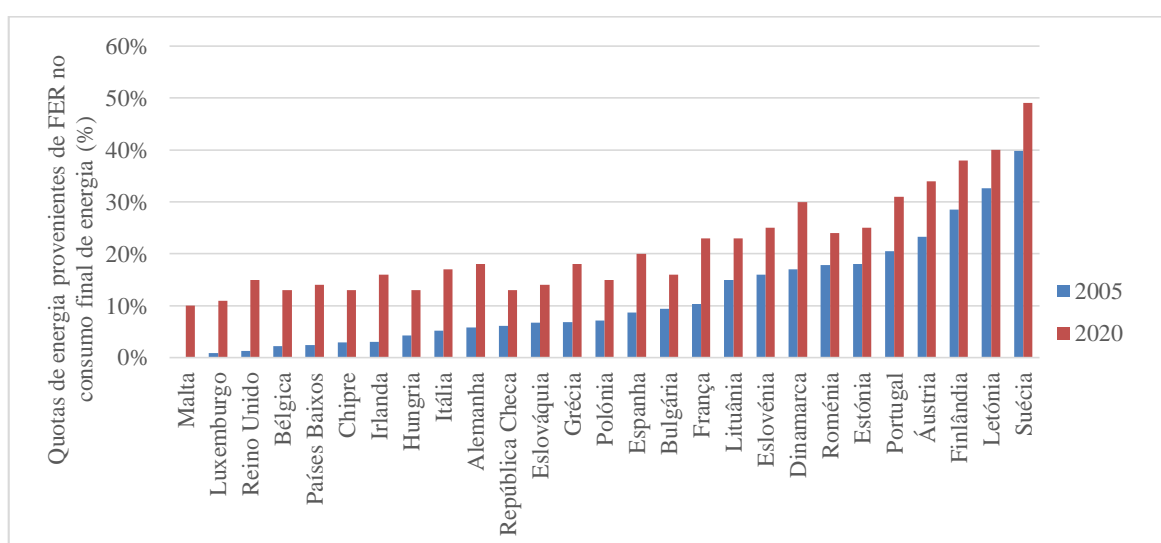
A produção de biocombustíveis na Europa tem crescido significativamente desde o início de 2000, principalmente devido à legislação favorável (Charles, *et al.*, 2013). Para cumprir os compromissos assumidos no âmbito do Protocolo de Quioto, a Comissão Europeia lançou, em 2000, o Programa Europeu para as Alterações Climáticas, seguido pela Diretiva 2003/30/CE, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes. Em dezembro de 2008, o pacote legislativo sobre energia e alterações climáticas (objetivos 20-20-20) foi aprovado, a fim de reduzir as emissões de GEE em 20% em relação a 1990, para reduzir o uso primário de energia em 20% através de uma maior eficiência, e para alcançar 20% de quota de energias renováveis no consumo final bruto de energia até 2020 (Ribeiro, *et al.*, 2013).

A Diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de abril de 2009, que altera e subsequentemente revoga as Diretivas 2001/77/CE e 2003/30/CE, estabelece um quadro comum para a promoção de energia proveniente de FER. Fixa objetivos nacionais obrigatórios para a quota global de energia proveniente de FER no consumo final bruto de energia e para a quota de energia proveniente de FER consumida pelos transportes. Estabelece regras em matéria de transferências estatísticas entre Estados-Membros, projetos conjuntos entre Estados-Membros e com países terceiros, garantias de origem,

procedimentos administrativos, informação e formação e acesso à rede de eletricidade no que se refere à energia produzida a partir de FER. Estabelece critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis e biolíquidos (Diretiva 2009/28/CE, 2009).

Cada Estado-Membro deve aplicar um plano de ação nacional para 2020 que fixe as quotas de energia proveniente de FER nos setores dos transportes, da eletricidade e do aquecimento. Estes planos de ação devem ter em conta outras medidas relacionadas com a eficiência energética, nomeadamente as que visam reduzir o consumo global de energia. Estes planos devem aplicar igualmente os mecanismos de reforma dos sistemas de planeamento e fixação de preços, bem como o acesso às redes de eletricidade, de modo a promover a energia proveniente de FER (EUR-Lex, 2010).

Os Estados-Membros têm um objetivo calculado no que respeita à sua quota de energia produzida a partir de FER no seu consumo de energia final bruta para 2020. Este objetivo concorda com o objetivo global 20-20-20 da Comunidade. Além disso, a quota de energia produzida a partir de FER no setor dos transportes deve ser igual a, pelo menos, 10% do consumo final de energia neste setor até 2020 (Diretiva 2009/28/CE, 2009). Os objetivos globais nacionais para a quota de energia proveniente de FER no consumo final de energia estão apresentados na Figura 7.



**Figura 7** Objetivos globais nacionais para a quota de energia proveniente de FER no consumo final de energia, para 2020. Fonte: Adaptado da Diretiva 2009/28/CE, Anexo I

Em 2005, Portugal apresentou uma quota proveniente de FER no consumo final bruto de energia de 20,5%, que lhe conferiu o quinto lugar entre os 27 países da UE, e espera-se que atinja a quota de 31% em 2020.

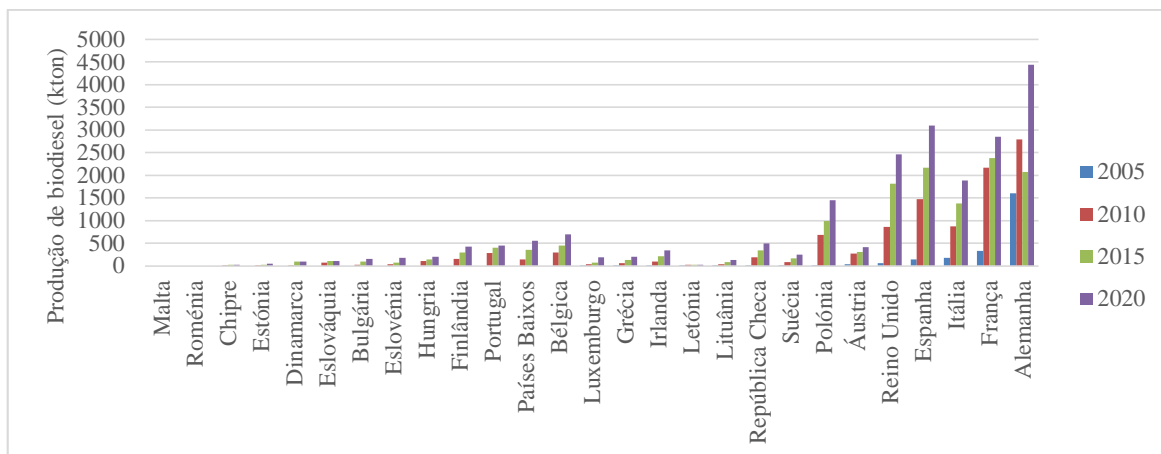
A Diretiva 2009/28/CE também contempla a energia proveniente de biocombustíveis e biolíquidos. Para serem considerados, estes devem contribuir para uma redução de, pelo menos, 35% das emissões de GEE. A partir de 1 de janeiro de 2017, a sua quota na redução das emissões deve ser elevada a 50%. Independentemente do fato de as matérias-primas serem cultivadas dentro ou fora do território da Comunidade, os biocombustíveis e biolíquidos não devem ser produzidos a partir de matérias-primas provenientes de terrenos ricos em biodiversidade biológica ou com elevado teor de carbono e, para beneficiarem de apoio financeiro, devem ser classificados como sustentáveis segundo os critérios estabelecidos (Diretiva 2009/28/CE, 2009).

#### **1.4.6. Legislação Nacional**

---

Ao abrigo da Diretiva 2009/28/CE, Portugal elaborou o Plano Nacional de Ação para as Energias Renováveis (PNAER) para o ano de 2020. Este fixa os objetivos nacionais de cada Estado-Membro relativos à quota de energia proveniente de FER consumida nos setores dos transportes, da eletricidade e do aquecimento e arrefecimento em 2020, bem como as respetivas trajetórias de penetração de acordo com o ritmo da implementação das medidas e ações previstas em cada um desses setores (PNAER, 2010).

No relatório realizado pelo Centro de Pesquisa Energética dos Países Baixos (ECN) e Agência Europeia do Ambiente (EEA), que apresenta uma visão geral de todos os dados que foram publicados nos PNAER de cada Estado-Membro, pode ver-se as projeções relativas ao biodiesel no setor dos transportes. As projeções das produções estão apresentadas na Figura 8.



**Figura 8** Projeções relativas ao biodiesel no setor dos transportes. Fonte: Beurskens & Hekkenberg, 2011

A trajetória indicada por Portugal das quotas de energia proveniente de FER no setor dos transportes aponta para uma produção de 405 kton de biodiesel, em 2015, e de 450 kton, em 2020. A meta de 10% de FER no setor dos transportes será cumprida com 85% de biocombustíveis e 15% de eletricidade renovável (PNAER, 2010).

A incorporação de biodiesel em gasóleo deve realizar-se em condições que assegurem a sua qualidade e homogeneidade, e permitam o cumprimento das especificações técnicas previstas na legislação nacional (ENMC, 2015). O DL 117/2010, de 25 de outubro, que estabelece critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos, obriga os comercializadores “a incorporar um valor mínimo de 6,75% em volume de biodiesel no gasóleo utilizado no setor dos transportes terrestres”.

O DL 89/2008, de 30 de maio, com as alterações introduzidas pelo DL 142/2010, de 31 de dezembro, que estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis aos combustíveis, estabelece um limite máximo de incorporação de 7% em volume de FAME no gasóleo rodoviário. Para concentrações superiores a 7% em volume de FAME é obrigatório existir “uma inscrição relativa ao teor de biodiesel no respetivo equipamento de abastecimento”. As especificações para o gasóleo rodoviário, apresentadas no Anexo V do DL 89/2008, correspondem às especificações da norma EN 590, e o FAME utilizado nas misturas tem de respeitar os requisitos da norma EN 14214.

Os restantes diplomas normativos importantes, de controlo e apoio à utilização aos biocombustíveis e ao gasóleo rodoviário, podem ser vistos na tabela do Anexo I.

## 1.5. Espectroscopia FTIR

---

A espectroscopia é o estudo da interação entre a radiação eletromagnética e a matéria. A radiação eletromagnética pode ser dividida em diferentes regiões de energia que correspondem a diferentes técnicas espectroscópicas. No espectro eletromagnético, a radiação infravermelha encontra-se entre a região visível e as microondas, e subdivide-se em infravermelho próximo, entre 4000 e 12500  $\text{cm}^{-1}$ , médio, entre 400 e 4000  $\text{cm}^{-1}$ , e longínquo, entre 10 e 400  $\text{cm}^{-1}$  (Aliske, 2010).

A espectroscopia de infravermelho baseia-se na observação de que as ligações químicas apresentam frequências específicas às quais vibram, a níveis de energia definidos. Estas frequências dependem da geometria molecular, da natureza das ligações e da massa dos átomos (Skoog, *et al.*, 2007).

Na espectroscopia FTIR, a radiação é separada em dois feixes. Um deles permanece fixo e o outro move-se com o espelho móvel. Fazendo-se variar as distâncias percorridas pelos dois feixes, obtém-se uma sequência de interferências construtivas e destrutivas e, conseqüentemente, variações na intensidade da radiação recebida pelo detetor, o chamado interferograma. Uma transformada de Fourier converte o interferograma obtido, que está no domínio do tempo, para a forma mais familiar de um interferograma no domínio de frequências. Como não se usam monocromadores em instrumentos FTIR, a totalidade da faixa de radiação passa simultaneamente pela amostra com enorme ganho de tempo, mantendo resoluções extremamente elevadas. O resultado de vários varrimentos é combinado para diminuir o ruído, e espectros de boa qualidade podem ser obtidos com uma pequena quantidade de amostra (Aliske, 2010).

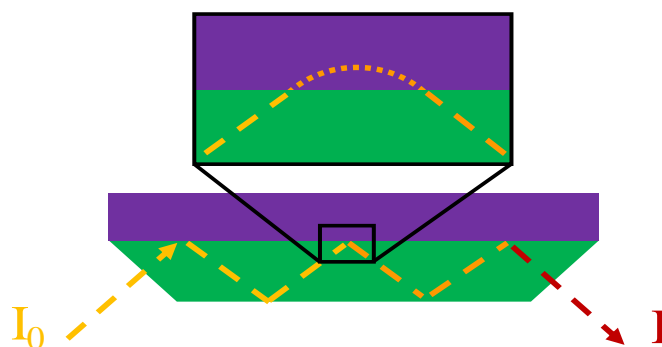
Algumas das vantagens da espectroscopia FTIR são que as amostras podem ser analisadas em estado sólido, líquido ou gasoso, e podem ser realizadas em modo de absorvância, A, ou de transmissão, T (Eerdenbrugha & Taylor, 2011).

A análise por infravermelho é a técnica mais utilizada para a determinação do teor de biodiesel em misturas com gasóleo (PerkinElmer, 2009). Os métodos de análise das normas EN 14078 e ASTM D7371 usam espectroscopia FTIR para a determinação do teor de FAME em gasóleo rodoviário.

### 1.5.1. Sistema de Reflexão Total Atenuada

---

A reflexão total atenuada (ATR) é uma técnica extremamente robusta e segura para análises quantitativas que envolvam soluções líquidas homogêneas. Um acessório ATR permite verificar as mudanças que ocorrem no feixe de infravermelho, que sofre reflexão interna total ao entrar em contacto com a amostra. O feixe de infravermelho é direcionado para um cristal denso com alto índice de refração, a determinado ângulo. A reflexão interna cria uma onda evanescente que se estende além da superfície do cristal, ou seja, entra no interior da amostra mantida em contacto com o cristal. A onda evanescente sobressai da superfície do cristal apenas alguns micrómetros (0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ). Em regiões do espectro de infravermelho onde a amostra absorve energia, a onda evanescente é atenuada. A onda evanescente com intensidade atenuada retorna ao feixe de infravermelho, que sai pela extremidade oposta do cristal e atinge o detetor do espectroscópio (Figura 9). Os cristais aplicados no ATR podem ser de diamante, germânio, seleneto de zinco ou silício (Aliske, 2010).



**Figura 9** Esquema do sistema de ATR. A radiação incidente  $I_0$  (linha tracejada, laranja) viaja através do cristal ATR (verde). A onda evanescente é absorvida pela amostra (roxo). A radiação de saída  $I$  (linha tracejada, vermelho) é registrada pelo detetor. Fonte: Eerdenbrugha & Taylor, 2011

O sistema ATR tem revolucionado as análises de amostras líquidas porque combate os aspectos mais desafiadores da análise de infravermelho, nomeadamente a preparação das amostras e a reprodutibilidade dos espectros (PerkinElmer, 2005). A necessidade de pouca ou nenhuma preparação das amostras é uma vantagem, no entanto, é fundamental um contacto íntimo e uniforme entre a amostra e o cristal ATR (Eerdenbrugha & Taylor, 2011).

## 1.5.2. Quantificação em espectroscopia FTIR

---

As técnicas de detecção por infravermelho obedecem à lei de Beer-Lambert. Esta lei estabelece uma relação proporcional entre a absorvância de uma solução e a sua concentração, quando atravessada por radiação (Aliske, 2010). A lei de Lambert-Beer é traduzida pela equação (1).

$$A = \epsilon.l.c \quad (1)$$

Onde:

A é a absorvância (u.a.);

$\epsilon$  é o coeficiente de absorção molar da espécie em estudo ( $\text{m}^2/\text{mol}$ );

l é a distância percorrida pela radiação através da solução (m);

c é a concentração molar da espécie em solução ( $\text{mol}/\text{m}^3$ ).

As áreas dos picos também são dependentes da concentração das moléculas que são responsáveis pelo pico. Portanto, as alturas e as áreas dos picos são proporcionais à concentração das moléculas a que o pico corresponde. Utilizando uma curva de calibração, com a altura ou área do pico em função da concentração dos padrões, é possível determinar a concentração de substâncias em amostras (Smith, 2011).

A análise por espectroscopia FTIR é a técnica mais utilizada para determinação do teor de biodiesel em gásóleo rodoviário (Wilks, 2010). A norma EN 590, da qualidade dos combustíveis para motores de ignição por compressão, indica o método EN 14078, como método de análise para determinação do teor de biodiesel em misturas. A norma EN 14078, intitulada “Produtos petrolíferos líquidos – Determinação do teor de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) em destilados médios – Método por espectrometria de infravermelho”, utiliza espectroscopia FTIR por transmissão, recorrendo à altura do pico em  $1745 \text{ cm}^{-1}$ , o pico carbonilo, e ao modelo de regressão linear para a determinação do teor de biodiesel. Requer apenas cinco padrões de calibração, mas todas as amostras têm de ser diluídas em n-hexano e o procedimento de limpeza da célula de transmissão é complexo (Shimadzu, 2012).

O método ASTM D7371, também muito utilizado internacionalmente, utiliza espectroscopia FTIR-ATR, recorrendo ao método dos mínimos quadrados parciais (PLS) para a determinação do teor de biodiesel, comparando as áreas em duas zonas do espectro. A ASTM

D7371 requer 70 padrões de calibração e utiliza três combustíveis diferentes, com baixo índice de cetano, alto índice de cetano e muito alto índice de cetano. Apesar do sistema de calibração ser complexo, permite uma análise rápida, pois não há necessidade de diluição das amostras e o cristal ATR é fácil de limpar (Wilks, 2010).

Devido aos inconvenientes das normas EN 14078 e ASTM D7371, vários autores estudaram métodos para determinação do teor de biodiesel mais simples e rápidos. Utilizando espectroscopia FTIR-ATR, e recorrendo à altura ou área do pico carbonilo e ao modelo de regressão linear, conseguiram resultados satisfatórios na determinação do teor de biodiesel em misturas com gasóleo.

Aliske, *et al.*, mostraram que é possível determinar o teor de biodiesel presente em misturas com gasóleo por espectroscopia FTIR-ATR, sem pré-tratamento das amostras. Através da curva de calibração direta, utilizando a altura e a área do pico carbonilo, entre 1700 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , conseguiram determinar o teor de biodiesel em misturas de 1% até 100%. O valor do coeficiente de determinação ( $R^2$ ) foi de 0,889 e 0,841, para a área e altura do pico, respetivamente.

Guarieiro, *et al.*, estudaram a viabilidade do método de determinação do teor de biodiesel em misturas com gasóleo, entre 0,5 a 5%, utilizando espectroscopia FTIR-ATR, sem pré-tratamento das amostras. Através de curva de calibração direta, utilizando a área do pico carbonilo, entre 1650 e 1850  $\text{cm}^{-1}$ , obtiveram um valor do  $R^2$  de 0,996 e concluíram que o método é viável para determinar o teor de biodiesel em misturas com concentrações superiores a 0,1%.

Vieira, *et al.*, avaliaram a determinação do teor de biodiesel em misturas com gasóleo, utilizando a espectroscopia FTIR-ATR, sem pré-tratamento das amostras. Recorrendo ao método de adição de padrão, utilizando a área do pico carbonilo, entre 1700 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , obtiveram valores de  $R^2$  próximos de 0,998. Concluíram que o método apresenta resultados satisfatórios, apontando para o fato de ser um método não destrutivo e de não gerar resíduos.

Ault & Pomeroy, para determinação do teor de biodiesel, em misturas de biodiesel com gasóleo, recorreram à espectroscopia FTIR-ATR, sem pré-tratamento das amostras. Utilizando várias misturas de biodiesel, através da curva de calibração direta com a altura

do pico carbonilo, em  $1746\text{ cm}^{-1}$ , mostraram que é possível determinar o teor de biodiesel em amostras. Obtiveram uma curva de calibração com  $R^2$  de 0,9996.

Assim, foi escolhido este método para determinar o teor de biodiesel nas amostras de gasóleo rodoviário, por se apresentar consistente e com suficiente grau de precisão, e por ser mais simples, rápido e barato que os métodos normalizados.

## 2. Procedimento experimental

---

Neste capítulo estão descritos os métodos, técnicas e processos utilizados durante a realização deste projeto. São referidos a recolha de amostras de gasóleo rodoviário, a síntese de biodiesel, a aquisição dos espetros por espectroscopia FTIR, e a determinação da massa volúmica, da viscosidade cinemática e do teor de água.

### 2.1. Recolha de amostras de gasóleo rodoviário

---

Para avaliar se o gasóleo rodoviário atualmente comercializado está a cumprir alguns dos parâmetros do DL 89/2008, nomeadamente o teor de FAME, a massa volúmica, a viscosidade e o teor de água, foram recolhidas 14 amostras de diferentes postos de abastecimento para posterior análise.

Os postos de abastecimento selecionadas, para a recolha das amostras de gasóleo rodoviário, foram escolhidos na página de internet “Preço dos Combustíveis”, da Direção Geral de Energia e Geologia (DGEG), tendo em conta a marca e a localização. Foram escolhidas 7 marcas diferentes, sendo recolhida uma amostra de gasóleo rodoviário de cada marca por distrito. As amostras foram recolhidas em diferentes postos de abastecimento dos distritos de Lisboa e Leiria.

A Tabela 4 apresenta os rótulos atribuídos às amostras de gasóleo rodoviário, de forma a facilitar a identificação, sem denunciar a marca original dos combustíveis. Duas das marcas escolhidas pertencem a hipermercados, designadamente as marcas F e G.

**Tabela 4** Rótulos das amostras de gasóleo rodoviário

Distrito	Marca						
	A	B	C	D	E	F*	G*
Leiria (1)	A-1	B-1	C-1	D-1	E-1	F-1	G-1
Lisboa (2)	A-2	B-2	C-2	D-2	E-2	F-2	G-2

\* marca de hipermercado

Foram recolhidos 2 lotes de amostras de gasóleo rodoviário. As primeiras amostras, lote 1, foram recolhidas no período de 06 a 08 de março de 2015. Voltaram a ser recolhidas amostras, lote 2 (Figura 10), nos mesmos postos de abastecimento no período de 01 a 03 de junho de 2015. As amostras foram analisadas no período de uma semana após a recolha, de forma a minimizar os possíveis efeitos associados à sua degradação.



**Figura 10** Lote 2 de amostras de gasóleo rodoviário

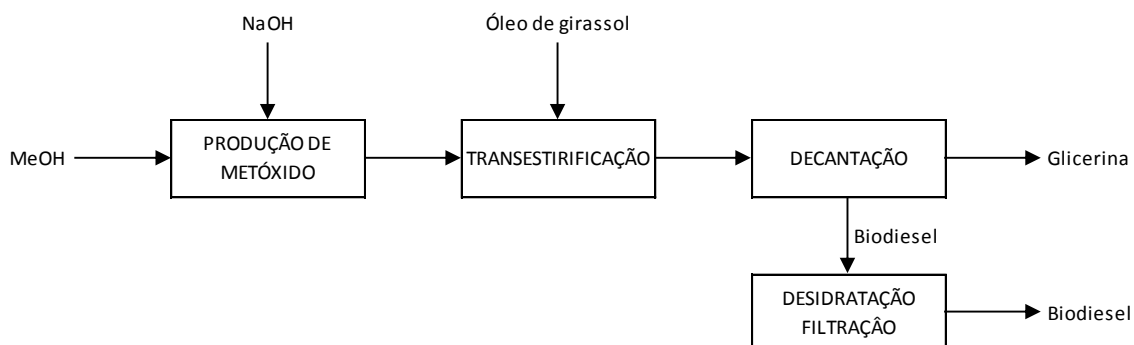
Tentou-se que todas as amostras recolhidas fossem comparáveis. No lote 1 foram escolhidos combustíveis normais nos postos de abastecimento das marcas dedicadas e combustíveis simples nos postos de abastecimento das marcas de hipermercados. Antes da recolha do lote 2, a 17 de abril de 2015, entrou em vigor a Lei 6/2015, de 16 de janeiro, que obriga todos os postos de abastecimento a incluir combustíveis simples (Anexo I). Assim, no lote 2 apenas foram escolhidos combustíveis simples.

## **2.2. Produção de biodiesel**

---

O processo utilizado para a produção de biodiesel foi a transesterificação por catálise básica, por ser o mais utilizado a nível industrial, mais económico e apresentar elevados rendimentos em espaços de tempo relativamente curtos. O processo, executado no laboratório de Análise Instrumental da Escola Superior de Tecnologia e Gestão de Leiria, consistiu na produção do

metóxido, reação do óleo com o alcóxido, separação do biodiesel da glicerina, e filtração e desidratação do biodiesel, conforme o esquema da Figura 11.



**Figura 11** Esquema do processo de produção de biodiesel

A síntese do biodiesel foi realizada seguindo o procedimento descrito por Rashid, *et al.* Foi usada uma razão molar entre o metanol (MeOH) e o óleo de girassol de 6:1, com 1% de catalisador hidróxido de sódio (NaOH) em relação ao óleo (m/m). As reações foram realizadas em agitação, a 300 rpm, durante o tempo e a temperatura previamente definidos. A Tabela 5, apresenta as condições da reação para os vários ensaios realizados.

**Tabela 5** Condições da reação de transesterificação dos vários ensaios realizados

Tempo horas	Temperatura	
	(60 ± 1 °C)	(21 ± 1 °C)
3	E1	E4
6	E2	E5
10	E3	-
24	-	E6
48	-	E7

Para as reações de transesterificação com aquecimento, foi montado um sistema de refluxo para impedir a evaporação do metanol (Figura 12).



**Figura 12** Sistema de refluxo utilizado na reação de transesterificação com aquecimento

Após terminar o tempo da reação, transferiu-se o conteúdo para uma ampola de decantação e separou-se o biodiesel da glicerina, após 1 hora em repouso.

Procedeu-se depois à secagem e filtração do biodiesel com alumina e, por fim, colocou-se o biodiesel em banho-maria, a 60 °C durante 1 hora, para garantir a evaporação do metanol remanescente.

## 2.3. Aquisição de espectros

---

Os espectros foram obtidos com recurso a um espetrómetro FTIR Alpha P, com acessório de ATR, com cristal de diamante, da marca Bruker (Figura 13). As análises foram realizadas no laboratório do Centro para o Desenvolvimento Rápido e Sustentado do Produto (CDRsp), na Marinha Grande.

Os espectros foram registados no intervalo de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ , com uma resolução de 1,42  $\text{cm}^{-1}$ , tendo por base 64 varrimentos em cada análise. Os dados foram exportados do software de controlo do equipamento, o *Opus 6.5*.

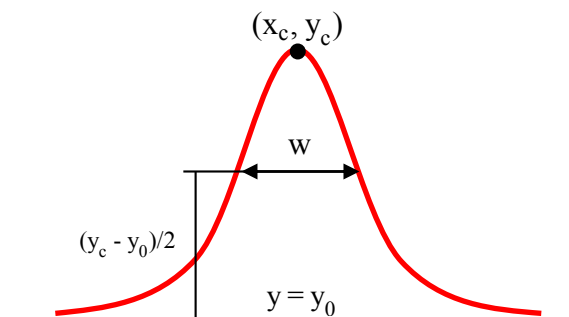


**Figura 13** Espectrômetro FTIR Alpha P, com acessório de ATR, com cristal de diamante, da marca Bruker, utilizado para obter os espectros das amostras de gasóleo rodoviário

O procedimento associado à aquisição de dados envolve uma primeira aquisição em branco para remover as interferências do meio e permitir a autocalibração do equipamento. A análise do material em estudo realiza-se colocando uma gota da amostra no cristal e ativando a aquisição de dados. Após obtenção dos dados, o cristal é limpo cuidadosamente, ficando em condições para nova análise.

Após a obtenção dos espectros, recorreu-se ao software *OriginPro 2015* para melhorar os dados exportados do software *Opus 6.5*. Considerou-se o intervalo entre 1700 e 1800  $\text{cm}^{-1}$ , referente ao pico carbonilo. Como na espectroscopia FTIR a principal causa de desvios à Lei de Beer é a resolução insuficiente (Aliske, 2010), recorreu-se à função Lorentziana para efetuar o ajuste dos pontos no intervalo definido de forma a suavizar e melhorar a resolução dos picos. A função Lorentziana está descrita na equação (2).

$$y = y_0 + \frac{2A}{\pi} \frac{w}{4(x - x_c)^2 + w^2} \quad (2)$$



Onde:

$y_0$  é o desvio da linha de base;

$w$  é a largura a meia-altura;

$x_c$  é o centro do pico;

$A$  é a área do pico.

Após a correção da linha de base, foram obtidos os valores dos parâmetros que melhor descrevem os picos, designadamente as alturas, áreas, larguras da meia-altura e posições dos picos.

## 2.4. Determinação da massa volúmica a 15 °C

---

Para determinar a massa volúmica a 15 °C das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2 utilizou-se o método do picnómetro, recorrendo-se a um banho-maria controlado para o ajuste da temperatura.

Os cálculos para determinação da massa volúmica foram realizados de acordo com as equações (3), (4) e (5) (Silva, 2009).

$$m_{\text{amostra}} = m_3 - m_1 \quad (3)$$

$$m_{\text{água}} = m_2 - m_1 \quad (4)$$

$$\rho_{\text{amostra}} = \frac{m_{\text{amostra}}}{m_{\text{água}}} \times \rho_{\text{água}} \quad (5)$$

Onde:

$\rho_{\text{amostra}}$  é a massa volúmica da amostra (kg/m<sup>3</sup>);

$m_1$  é a massa do picnómetro vazio (kg);

$m_2$  é a massa do picnómetro cheio de água (kg);

$m_3$  é a massa do picnómetro cheio de amostra (kg);

$\rho_{\text{água}}$  é a massa volúmica da água à temperatura definida (kg/m<sup>3</sup>).

## 2.5. Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

---

A viscosidade dinâmica das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2 foi determinada com um viscosímetro digital MYR V1-L, da marca Viscotech (Figura 14). Foi montado um sistema de refluxo para manter as amostras à temperatura de 40 °C. A viscosidade foi determinada com um *spindle* LCP a 100 rpm.



**Figura 14** Viscosímetro digital MYR V1-L utilizado na determinação da viscosidade dinâmica das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2

O viscosímetro utilizado indica o valor da viscosidade dinâmica. Os valores obtidos foram posteriormente convertidos em viscosidade cinemática, após obtenção da massa volúmica a 40 °C, para permitir a comparação com o DL 89/2008. A massa volúmica a 40 °C foi determinada utilizando o método do picnómetro descrito no capítulo 2.4, alterando apenas a temperatura do banho-maria para 40 °C.

Para obter o valor da viscosidade cinemática foi utilizada a equação (6) (Massey, 2002).

$$V = \frac{\mu}{\rho} \times 10^6 \quad (6)$$

Onde:

$\nu$  é a viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ );

$\mu$  é a viscosidade dinâmica ( $\text{Pa}\cdot\text{s}$ );

$\rho$  é a massa volúmica da amostra ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ).

## 2.6. Determinação do teor de água

---

Para determinar o teor de água das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2 foi utilizado o titulador Karl-Fischer 701 KF Titrino, da marca Metrohm (Figura 15).



**Figura 15** Titulador Karl-Fischer 701 KF Titrino utilizado na determinação do teor de água das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2

O teor de água foi obtido através da equação (7), contudo o equipamento fornece diretamente o valor de teor de água, em ppm (Metrohm, 1995).

$$A = \frac{(V - B)}{S} \times K \quad (7)$$

Onde:

A é o teor de água (ppm);

V é o volume de KFR consumido (ml);

B é o volume do branco (ml);

S é a massa da amostra (g);

K é a constante pré-definida associada ao titulante (g).



### 3. Resultados e discussão

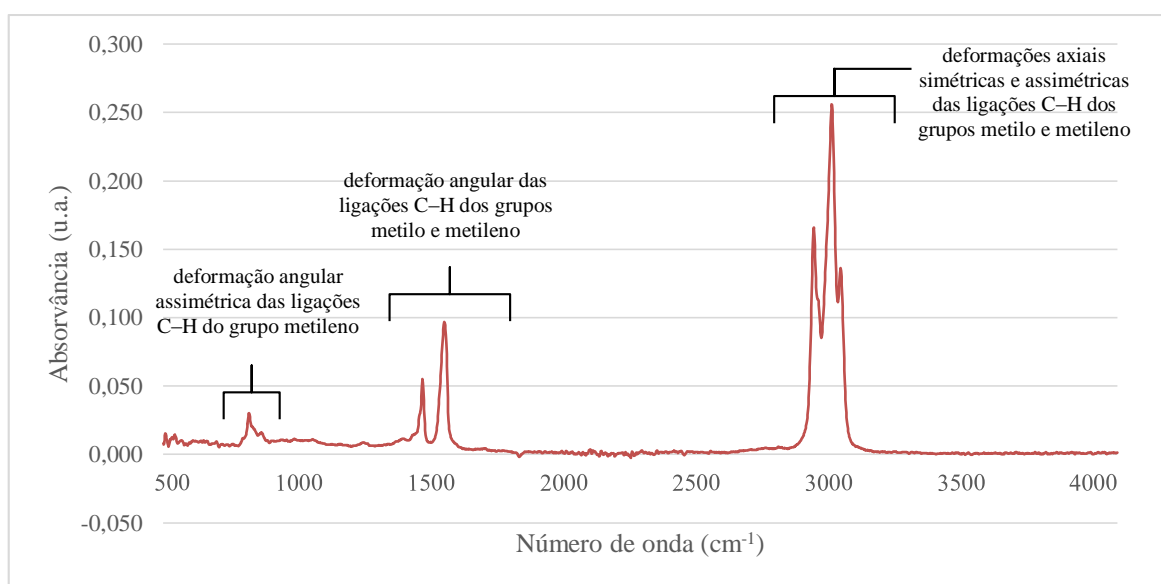
---

Neste capítulo são analisados os espectros do gásóleo e do biodiesel, o biodiesel produzido, e os métodos de calibração para determinação do teor de FAME. Também são apresentados os resultados dos teores de FAME das amostras de gásóleo rodoviário, dos lotes 1 e 2, assim como as massas volúmicas, viscosidades cinemáticas e teores de água das amostras do lote 2. Todos os resultados obtidos serão discutidos após a apresentação dos resultados.

#### 3.1. Análise de espectros

---

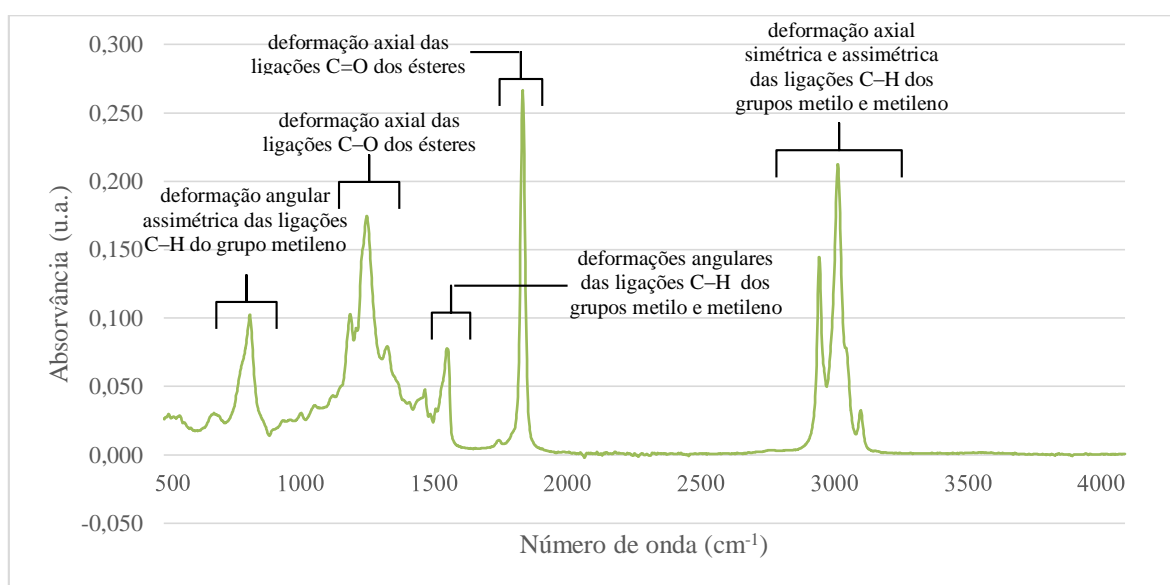
Com recurso à bibliografia, foram identificados os picos de absorção mais significativos do gásóleo (B0), do óleo de girassol e do biodiesel (B100), apresentados nas Figuras 16, 17 e 18, respetivamente.



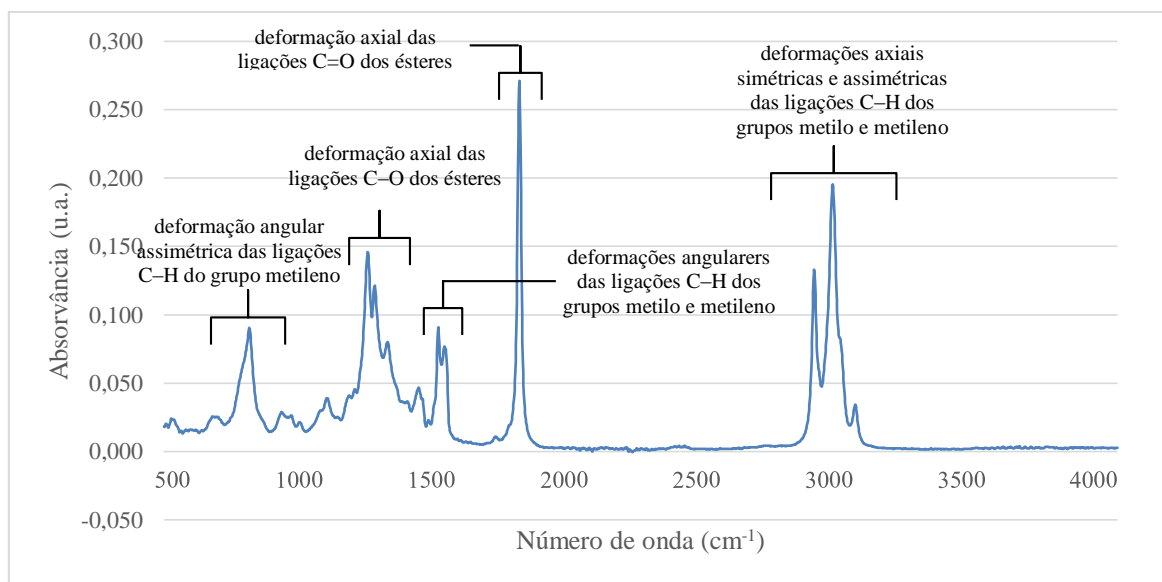
**Figura 16** Espectros de gásóleo (B0)

O espectro do gásóleo apresenta os picos de absorção correspondentes às frequências de vibração características dos alcanos. Existem três regiões evidentes no espectro de absorção

que podem ser identificadas. O pico de baixa intensidade em  $720\text{ cm}^{-1}$  resulta das vibrações de deformação angular assimétrica das ligações C–H do grupo metileno. Os picos com intensidade intermédia, na região entre  $1300$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , têm origem nas vibrações de deformação angular das ligações C–H dos grupos metilo e metileno. Estão incluídas as deformações angulares simétricas do metilo e metileno, e as assimétricas do metilo. Os picos de maior intensidade, que surgem na região entre  $2850$  e  $2960\text{ cm}^{-1}$ , correspondem às vibrações das deformações axiais simétricas e assimétricas das ligações C–H dos grupos metilo e metileno (Aliske, 2010).

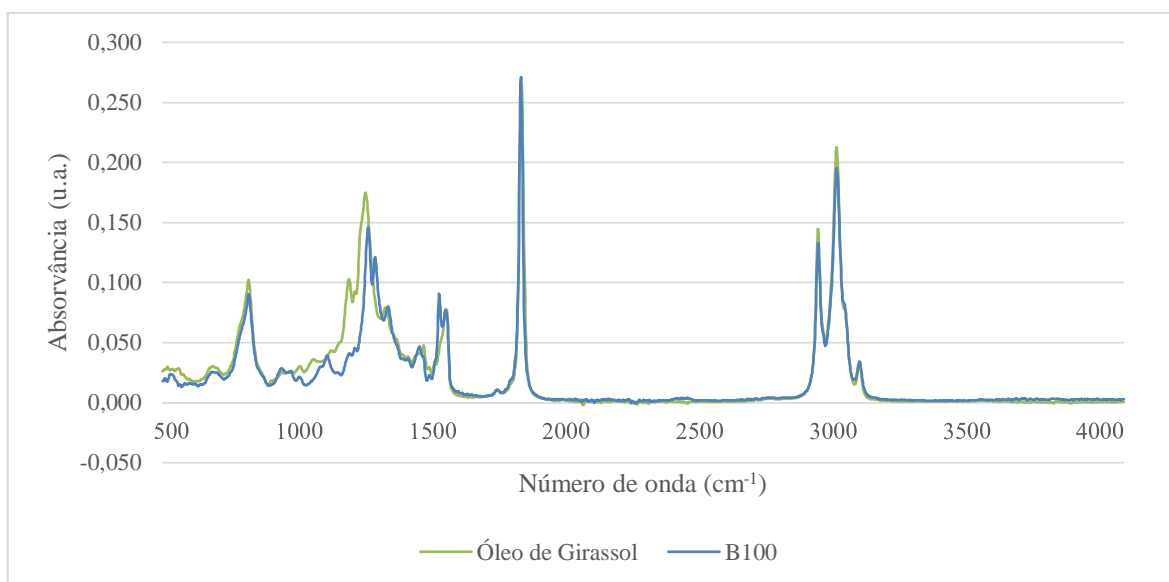


**Figura 17** Espectro de óleo de girassol



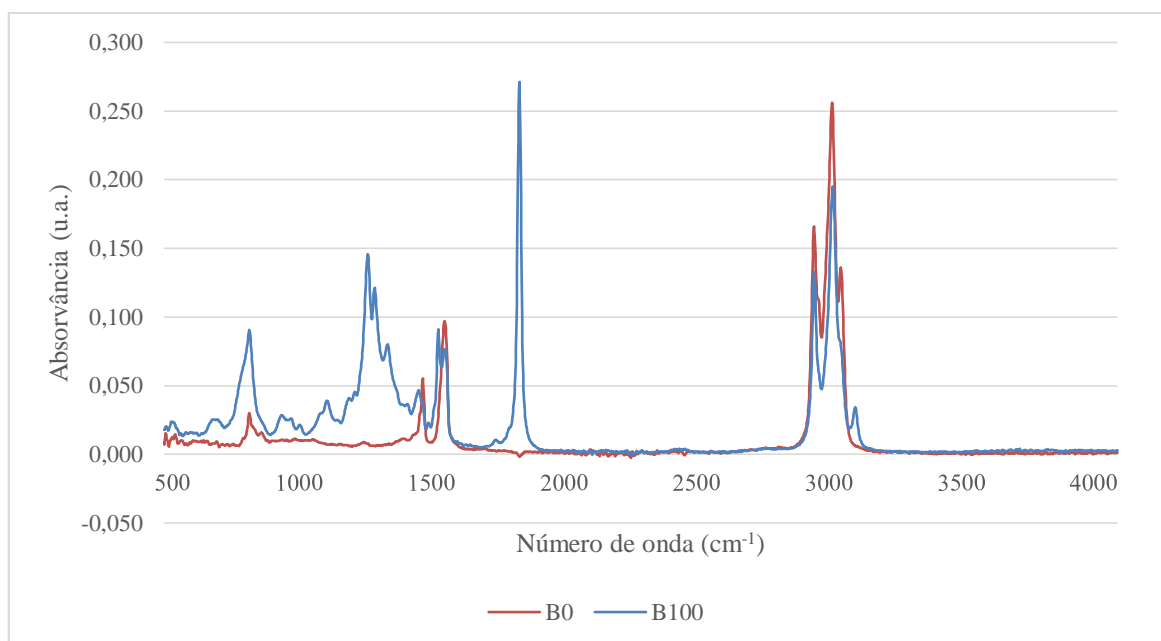
**Figura 18** Espectro de biodiesel (B100)

O espectro do óleo de girassol e do biodiesel, tal como o do gasóleo, também possuem os picos de absorção associadas às frequências de vibração característicos dos alcanos. Esses picos apenas diferem na posição e na intensidade. Os picos na região entre 1050 e 1300  $\text{cm}^{-1}$  são atribuídos às vibrações de deformação axial das ligações C–O dos ésteres. O pico mais evidente que aparece 1745  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de deformação axial das ligações C=O dos ésteres. O pico entre 3.020 e 3080  $\text{cm}^{-1}$  corresponde às vibrações de deformação axial das ligações C–H dos alcenos (Aliske, 2010).



**Figura 19** Sobreposição dos espectros de biodiesel (B100) e de óleo de girassol

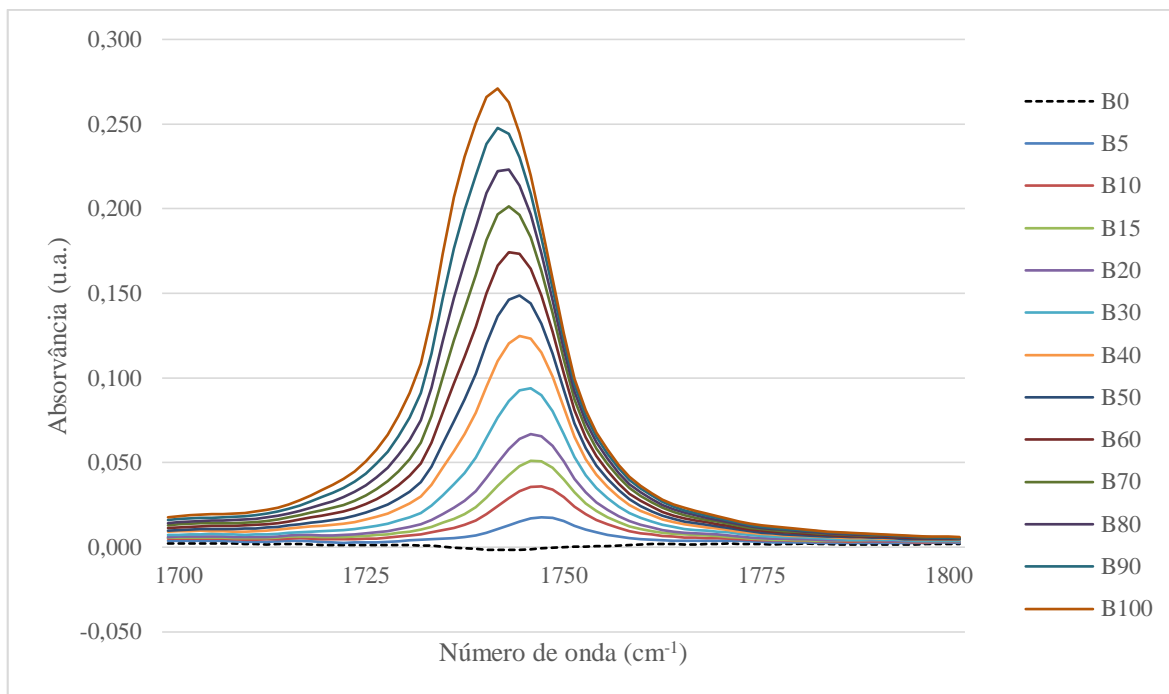
Pela observação da Figura 19, onde se compara os espectros de biodiesel (B100) e de óleo de girassol, verifica-se a existência de algumas diferenças entre os espectros, causadas pela mudança do grupo éster para éster metílico. Assim, todos os picos correspondentes às vibrações do grupo funcional  $\text{CH}_2\text{-O-}$ , que aparecem no espectro do óleo de girassol, aparecem reduzidos no espectro do biodiesel e novos picos são visíveis, pertencentes às vibrações do grupo funcional  $\text{CH}_3\text{-O-}$ . A maior evidência do resultado de transesterificação é o novo pico em 1435  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações de deformação do grupo éster metílico,  $(\text{CO})\text{-O-CH}_3$ . Outra mudança visível é o pico correspondente às ligações C–O dos ésteres, em 1195  $\text{cm}^{-1}$  (Shimadzu, 2012).



**Figura 20** Sobreposição dos espectros de gásóleo (B0) e de biodiesel (B100)

Pela observação da Figura 20, onde se compara os espectros de gásóleo (B0) e de biodiesel (B100), verifica-se a existência de diferenças significativas, principalmente o pico correspondente às ligações C=O dos ésteres no biodiesel, em 1745  $\text{cm}^{-1}$ . Nesta região, o gásóleo apresenta valores de absorvância desprezáveis, enquanto o biodiesel apresenta um pico proeminente e livre de interferências.

O pico carbonilo com forma simétrica apresenta características importantes para ser usado em análises quantitativas. Outra característica importante para as análises quantitativas é a variação linear, ou de fácil representação matemática, de um parâmetro deste pico em função da concentração do analito. Assim, a evolução do pico carbonilo foi analisada recorrendo a misturas de biodiesel com gásóleo, que variavam em 5%, no intervalo entre 0 e 20%, e em 10%, no intervalo entre 20% e 100%. Na Figura 21 apresentam-se os picos carbonilo correspondentes às diferentes concentrações do nosso analito.



**Figura 21** Evolução do pico carbonilo com o aumento do teor de biodiesel, em misturas biodiesel com gasóleo

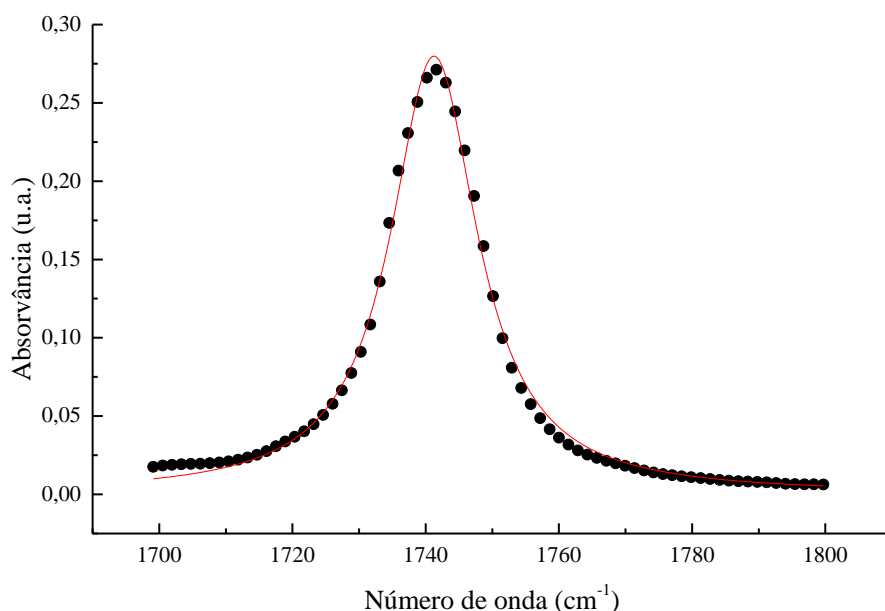
Em misturas de biodiesel com gasóleo, à medida que o teor de biodiesel vai aumentando, torna-se evidente um aumento gradual do pico carbonilo, conforme se verifica na Figura 21. Através do aumento do pico carbonilo é possível realizar uma análise quantitativa. Como o objetivo deste projeto é determinar o teor de biodiesel presente em misturas com gasóleo, importa uma análise quantitativa com base nos espetros. Assim, após a análise dos espetros sobrepostos, o estudo irá centrar-se no pico carbonilo, por ser um pico bem definido, relativamente estável e livre de interferências.

A Figura 21 é coerente com a informação que consta das referências bibliográficas consultadas e descritas no capítulo 1.5.2. Com os resultados obtidos nesta etapa, prosseguiu-se com o tratamento matemático dos dados obtidos, e definição do melhor método de calibração para a quantificação do biodiesel em gasóleo rodoviário.

## 3.2. Análise do biodiesel produzido

---

Conforme descrito no capítulo 2.3, de forma a melhorar os dados obtidos e a conseguir os valores que melhor descrevem o pico carbonilo, foi realizado um ajuste com função Loretziana. Na Figura 22, encontra-se um exemplo do ajuste realizado ao biodiesel puro do ensaio 3.

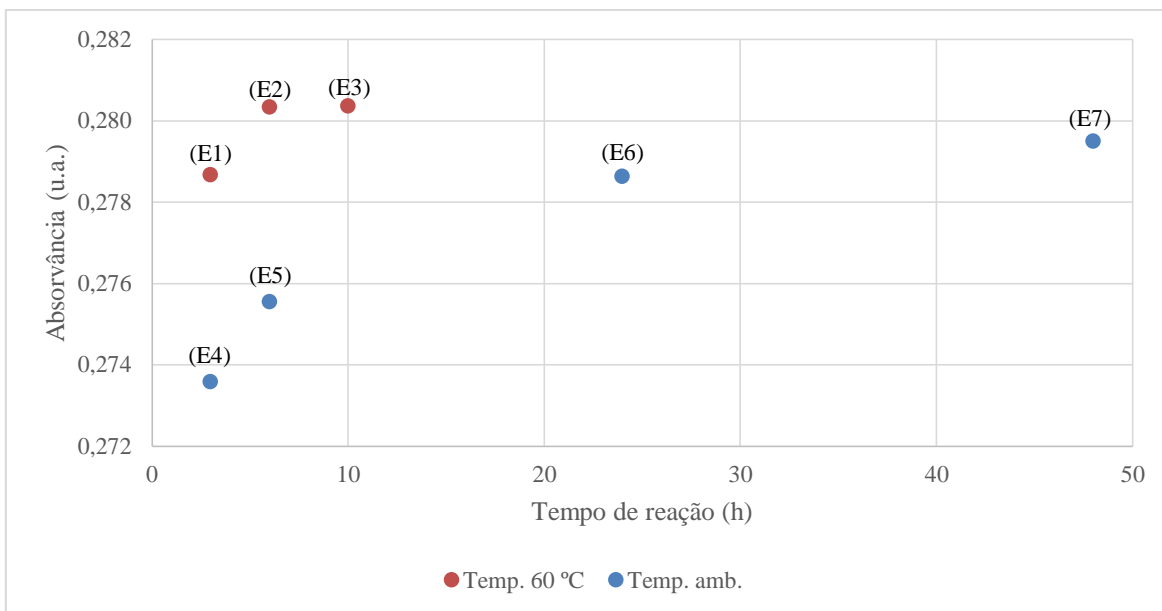


**Figura 22** Ajuste com função Loretziana do pico carbonilo do biodiesel puro do ensaio 3

Os valores dos coeficientes de determinação resultantes do ajuste do pico carbonilo com função Loretziana situam-se entre o mínimo de 0,944 e o máximo de 0,998, mostrando que faz um bom ajuste dos picos.

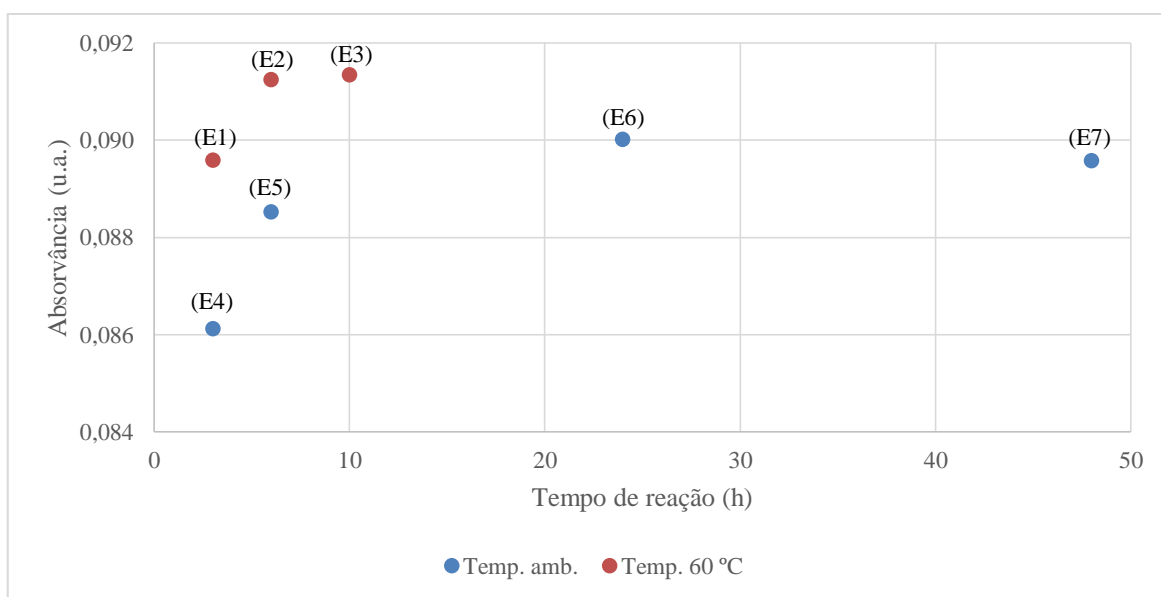
Após o ajuste dos picos, foram analisados os resultados do biodiesel puro dos vários ensaios descritos na Tabela 5 do capítulo 2.2. Pretendeu-se identificar o ensaio que apresentava maior pureza. O resultado do ensaio mais favorável foi utilizado como padrão, para posterior preparação dos padrões de calibração.

Na Figura 23, observam-se as alturas do pico carbonilo, resultante dos vários ensaios realizados, em função do tempo de reação, para diferentes temperaturas.



**Figura 23** Alturas do pico em  $1745\text{ cm}^{-1}$  dos vários ensaios, em função do tempo e temperatura da reação de transesterificação

Também foram observadas as alturas do pico em  $1435\text{ cm}^{-1}$ , correspondente às vibrações das ligações do grupo éster metílico,  $(\text{CO})\text{-O-CH}_3$ . Este pico é descrito na bibliografia como favorável para a avaliação do progresso da reação de transesterificação (Baroi, *et al.*, 2009). Na Figura 24, encontram-se as alturas do pico em  $1435\text{ cm}^{-1}$ , dos vários ensaios de biodiesel puro, em função do tempo de reação, para diferentes temperaturas.



**Figura 24** Alturas do pico em  $1435\text{ cm}^{-1}$  dos vários ensaios, em função do tempo e temperatura da reação de transesterificação

Comparando as Figuras 22 e 23, observou-se que ambos os picos aumentam com o aumento do tempo e temperatura da reação de transesterificação. O ensaio E4, da reação à temperatura ambiente durante 3 horas, foi considerado o menos favorável, por originar biodiesel com os picos mais baixos. O ensaio E3, da reação a 60 °C durante 10 horas, foi considerado o mais favorável, por originar biodiesel com os picos mais elevados.

Este último biodiesel foi escolhido para servir como padrão de calibração, e considerou-se que possui uma pureza de 98%.

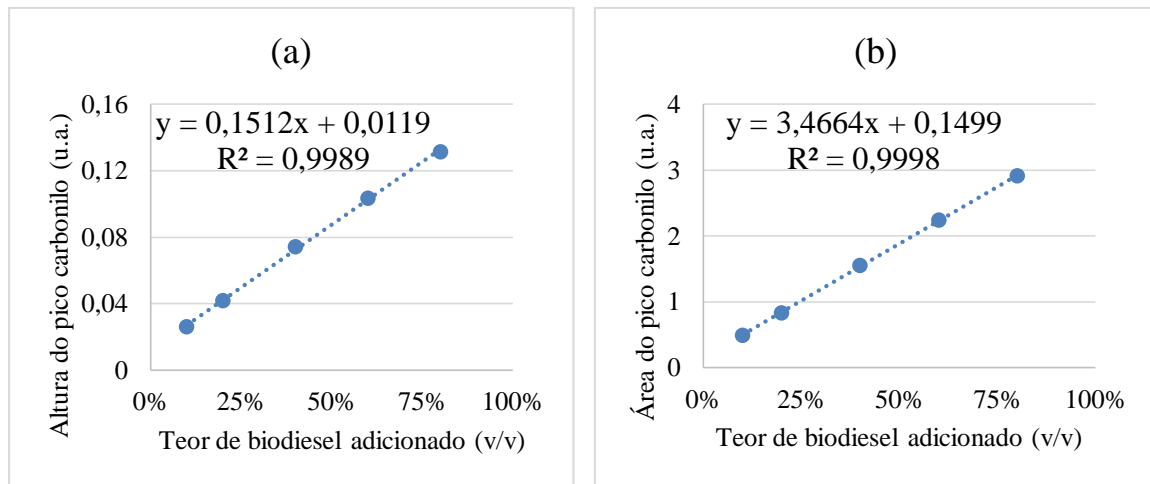
### **3.3. Seleção do método de calibração**

---

Para a validação do método de determinação do teor de biodiesel a aplicar, foram consideradas duas variáveis e a sua relação com o teor de biodiesel. As variáveis em análise foram a altura e a área do pico carbonilo. Salienta-se que estes parâmetros surgem na bibliografia, conforme referenciado no capítulo 1.5.2. Também foram analisados dois métodos de calibração, designadamente, o método calibração por adição de padrão e o método da curva de calibração direta.

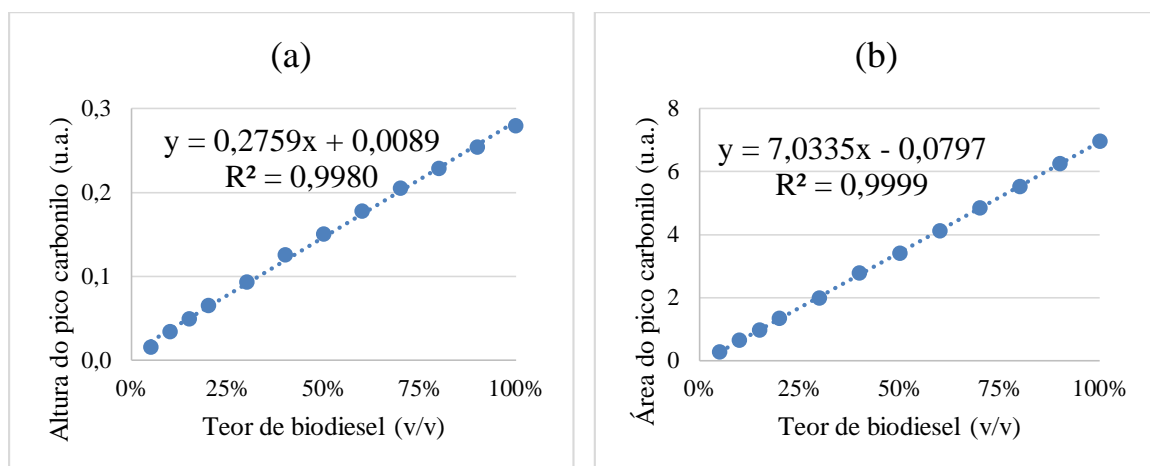
Os padrões de calibração foram preparados com o biodiesel escolhido no capítulo 3.3 e com gasóleo puro (B0), desprovido de aditivos, com origem no *hydrocracker* da refinaria de Sines.

Para o método da curva de adição de padrão foi adicionado gasóleo rodoviário em 5 padrões de calibração, com teores de biodiesel conhecidos de 10, 20, 40, 60 e 80%. Na Figura 25, encontram-se os gráficos obtidos pelo método da curva de adição de padrão, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel.



**Figura 25** Curvas de adição de padrão, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel

Para o método de curva de calibração direta foram utilizados 12 padrões de calibração, com teores de biodiesel entre 2 e 100%. Na Figura 26, encontram-se os gráficos obtidos pelo método da curva de calibração direta para determinação do teor de biodiesel, de B2 até B100, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo.



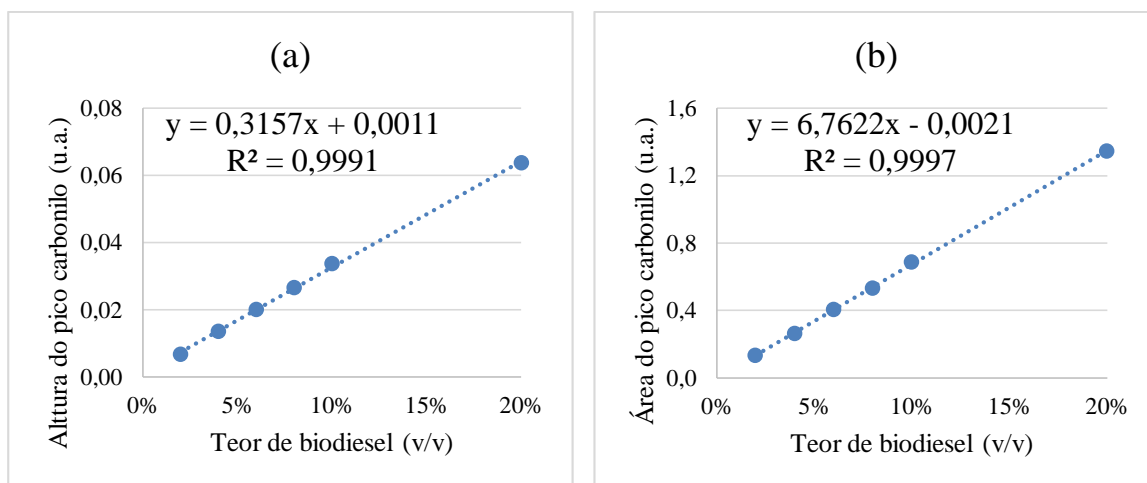
**Figura 26** Curvas de calibração direta, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel, de B2 a B100

Apesar do método da curva de adição de padrão prevenir diversos erros de quantificação, é necessário fazer uma curva de calibração por cada amostra, o que requer mais tempo na preparação das amostras e produz mais resíduos. Assim, optou-se pelo método da curva de

calibração direta para determinar o teor de biodiesel, porque apresentou boa linearidade e não requer tanto tempo na preparação como o método da curva de adição de padrão.

A curva de calibração direta usando as áreas do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel entre B2 e B100, apresenta o melhor coeficiente de determinação, de 0,9999. Ainda assim, para o mesmo intervalo de determinação do teor de biodiesel, a curva de calibração usando as alturas do pico carbonilo também apresenta um coeficiente de determinação aceitável, de 0,9980.

Na Figura 27, encontram-se as curvas de calibração direta para determinação do teor de biodiesel, de B2 até B20, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo.



**Figura 27** Curvas de calibração direta, usando as alturas (a) e áreas (b) do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel, de B2 a B20

A curva de calibração direta usando as alturas do pico carbonilo, para determinação do teor de biodiesel entre B2 e B20, apresenta um coeficiente de determinação de 0,9991. Para o mesmo intervalo de determinação do teor de biodiesel, a curva de calibração direta usando as áreas do pico carbonilo continua a apresentar o melhor coeficiente de determinação, de 0,9997.

Assim, foi escolhida a área do pico carbonilo para a determinação do teor de biodiesel nas amostras de gásóleo rodoviário.

### 3.4. Teor de FAME das amostras

---

Tal como referido no capítulo 2.1, foram recolhidos dois lotes de gasóleo rodoviário, de 14 amostras por cada lote. As amostras do lote 1 foram recolhidas em março e as amostras do lote 2 foram recolhidas em junho, nos mesmos postos de abastecimento. Cada lote foi analisado no período de uma semana após a recolha para minimizar a degradação das amostras.

Conforme descrito no procedimento do capítulo 2.3, realizou-se a análise por espectroscopia FTIR, em triplicado, às amostras gasóleo rodoviário. Através do software *OriginPro 2015*, o pico carbonilo de cada espectro foi ajustado com função Lorentziana e as áreas do pico foram determinadas. Recorrendo ao método da curva de calibração direta, determinou-se os teores de FAME das amostras de gasóleo rodoviário.

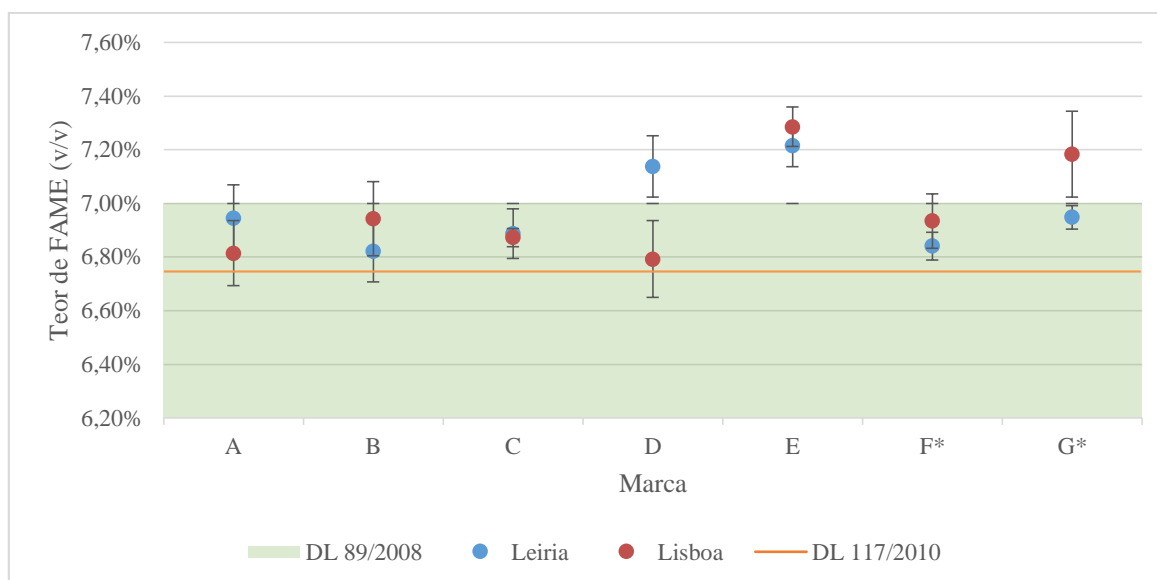
Na Tabela 6, podem ser observadas as médias dos teores de FAME, assim como os respetivos desvios padrão, das amostras de gasóleo rodoviário do lote 1.

**Tabela 6** Resultados do teor de FAME, referente às amostras do lote 1 (% v/v)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	6,94	B	6,82	C	6,89	D	7,14	E	7,22	F	6,84	G	6,95
	1	± 0,13	1	± 0,11	1	± 0,09	1	± 0,11	1	± 0,08	1	± 0,05	1	± 0,04
Lisboa (2)	A	6,81	B	6,94	C	6,87	D	6,79	E	7,29	F	6,93	G	7,18
	2	± 0,12	2	± 0,14	2	± 0,03	2	± 0,14	2	± 0,07	2	± 0,10	2	± 0,16

Conforme referido no capítulo 1.4.6, o DL 117/2010 obriga a uma incorporação mínima de 6,75% em volume de FAME no gasóleo rodoviário, e o DL 89/2008 estabelece um limite máximo de incorporação de 7% em volume de FAME.

A Figura 28, que mostra a carta de controlo do teor de FAME, referente às amostras do lote 1, permite confirmar o cumprimento da legislação em vigor.



**Figura 28** Carta de controlo do teor de FAME, das amostras do lote 1, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão.

Pela carta de controlo, verifica-se que todas as amostras de gasóleo rodoviário do lote 1 apresentam teores de FAME acima de 6,75%, em conformidade com o DL 117/2010. As amostras D-1, E-1, E-2 e G-2 apresentam teores de FAME superiores a 7%, isto é, não estão em conformidade com o DL 89/2008. As restantes amostras estão em conformidade com o DL, relativamente ao teor de FAME. A amostra com maior teor de FAME é a E-2, com  $7,29 \pm 0,07\%$ , e a com menor é a D-2, com  $6,79 \pm 0,14\%$ .

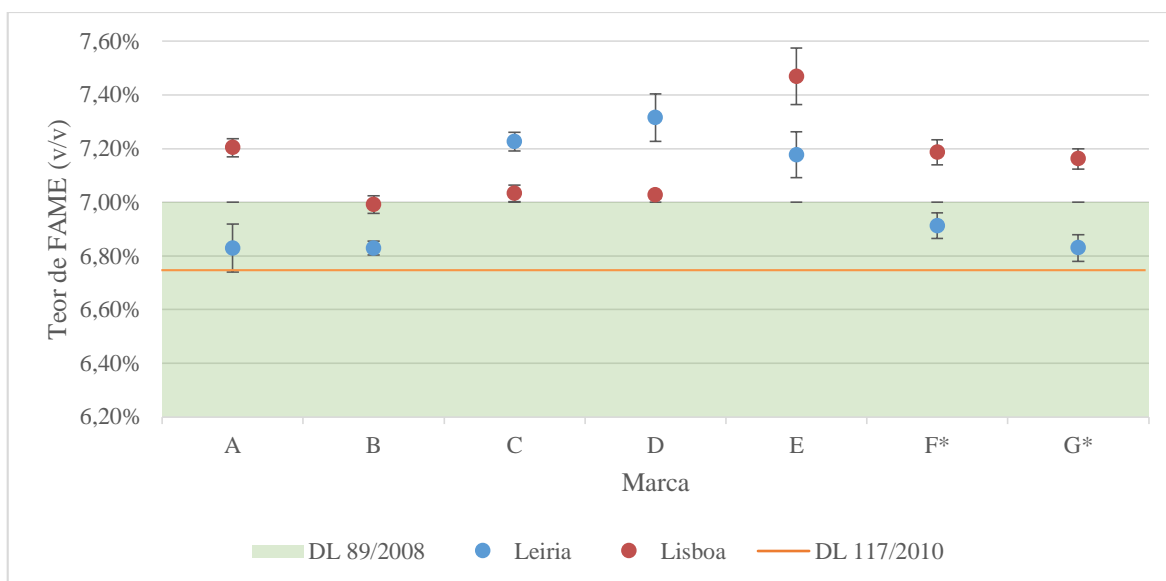
Observa-se que algumas amostras de gasóleo rodoviário pertencentes à mesma marca apresentam teores de FAME muito diferentes. Como era esperado, não se verifica nenhuma relação entre as amostras recolhidas nos postos de abastecimento do mesmo distrito.

Na Tabela 7, podem ser observadas as médias dos teores de FAME, assim como os respetivos desvios padrão, das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2.

**Tabela 7** Resultados do teor de FAME, referente às amostras do lote 2 (% v/v)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	6,83	B	6,83	C	7,23	D	7,32	E	7,18	F	6,91	G	6,83
	1	$\pm 0,09$	1	$\pm 0,03$	1	$\pm 0,03$	1	$\pm 0,09$	1	$\pm 0,09$	1	$\pm 0,05$	1	$\pm 0,05$
Lisboa (2)	A	7,20	B	6,99	C	7,03	D	7,03	E	7,47	F	7,19	G	7,16
	2	$\pm 0,03$	2	$\pm 0,03$	2	$\pm 0,03$	2	$\pm 0,01$	2	$\pm 0,11$	2	$\pm 0,05$	2	$\pm 0,04$

Na Figura 29, a carta de controlo do teor de FAME referente às amostras do lote 2, permite confirmar o cumprimento da legislação em vigor.



**Figura 29** Carta de controlo do teor de FAME, das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão

Pela carta de controlo, verifica-se que todas as amostras de gasóleo rodoviário do lote 2 apresentam teores de FAME acima de 6,75%, isto é, estão em conformidade com o DL 117/2010. Apenas as amostras A-1, B-1, B-2, F-1 e G-1 estão em conformidade com o DL 89/2008, com teores de FAME abaixo de 7%. A amostra com maior teor de FAME é a E-2, com  $7,47 \pm 0,11\%$ , e a com menor é a A-1, com  $6,83 \pm 0,09\%$ .

Tal como observado no lote 1, também as amostras do lote 2 que pertencem à mesma marca apresentam teores de FAME muito diferentes. Neste lote essas diferenças são mais evidentes. Isto pode ser um indicador de que as marcas praticam incorporações de FAME diferentes em diferentes postos de abastecimento. Também não se verifica nenhuma relação entre as amostras recolhidas nos postos de abastecimento do mesmo distrito. Embora se tenha verificado que todas as amostras do lote 2 recolhidas no distrito de Lisboa têm teores de FAME acima dos 7%, excetuando a amostra B-2.

Na Tabela 8, são comparados os resultados dos teores de FAME das amostras do lote 1, recolhidas em março, com as amostras do lote 2, recolhidas em junho.

**Tabela 8** Comparação entre os teores de FAME das amostras dos lotes 1 e 2, e a conformidade com o DL 89/2008 (Verde=conforme; Vermelho=não-conforme)

Marca	Amostras	Lote 1 (L1)	Lote 2 (L2)	Varição (L2-L1)
A	A-1	6,94%	6,83%	- 0,12%
	A-2	6,81%	7,20%	+ 0,39%
B	B-1	6,82%	6,83%	+ 0,01%
	B-2	6,94%	6,99%	+ 0,05%
C	C-1	6,89%	7,23%	+ 0,34%
	C-2	6,87%	7,03%	+ 0,16%
D	D-1	7,14%	7,32%	+ 0,18%
	D-2	6,79%	7,03%	+ 0,23%
E	E-1	7,22%	7,18%	- 0,04%
	E-2	7,29%	7,47%	+ 0,18%
F*	F-1	6,84%	6,91%	+ 0,07%
	F-2	6,93%	7,19%	+ 0,25%
G*	G-1	6,95%	6,83%	- 0,12%
	G-2	7,18%	7,16%	- 0,02%

Constata-se que apenas as amostras A-1, B-1, B-2, F-1, e G-1 mantiveram-se em conformidade com o DL 89/2008. As amostras D-1, E-1, E-2 e G-2 mantiveram-se em não-conformidade, e as restantes amostras, que no lote 1 estavam em conformidade, deixaram de estar no lote 2. Excetuando as amostras A-1, E-1, G-1 e G-2, as amostras do lote 2 apresentam teores de FAME superiores às amostras do lote 1.

Apenas a marca B apresenta todas as amostras em conformidade com a legislação, relativamente ao teor de FAME, podendo ser apontada como a mais cumpridora. Por outro lado, a marca E não apresenta amostras em conformidade com o DL 89/2008. Não existem evidências que indiquem que as marcas de hipermercados, designadamente D e F, apresentam teores de FAME divergentes das marcas dedicadas.

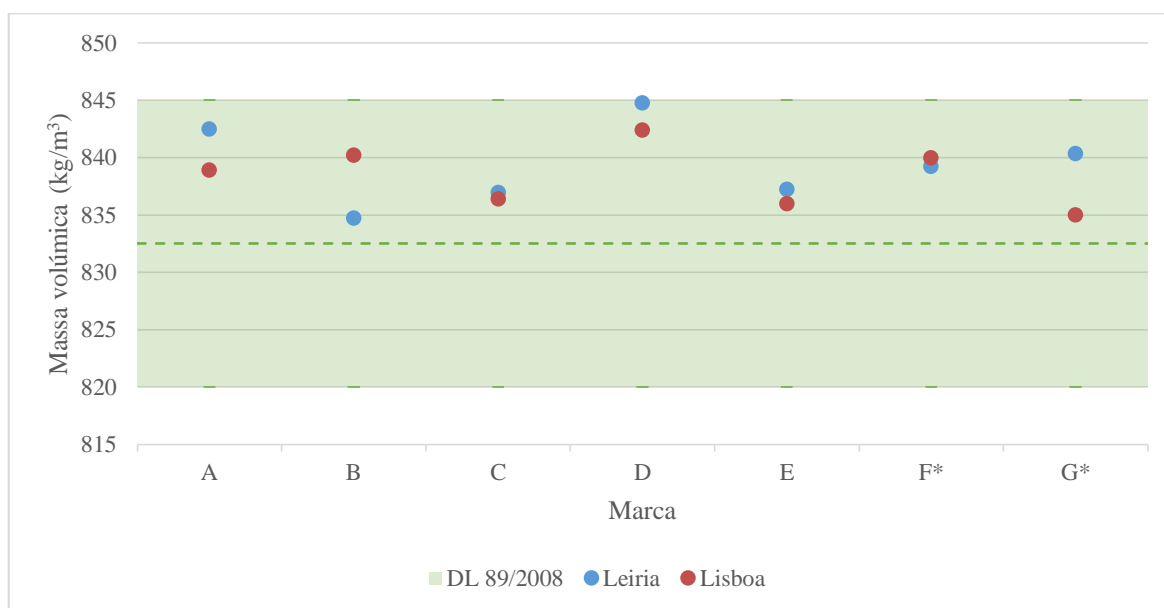
### 3.5. Massa volúmica das amostras

Tendo em conta o procedimento descrito no capítulo 2.4, foram calculadas as massas volúmicas a 15 °C, das amostras de gasóleo rodoviário do lote 2, utilizando o método do picnómetro. A Tabela 9, apresenta as médias dos resultados das análises em triplicado, e o respetivo desvio padrão.

**Tabela 9** Resultados da massa volúmica a 15 °C, referente às amostras do lote 2 (kg/m<sup>3</sup>)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	842,46	B	834,73	C	836,94	D	844,78	E	837,22	F	839,22	G	840,35
	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,02	1	± 0,06	1	± 0,02	1	± 0,01
Lisboa (2)	A	838,89	B	840,20	C	836,39	D	842,37	E	836,00	F	839,96	G	835,02
	2	± 0,02	2	± 0,02	2	± 0,05	2	± 0,01	2	± 0,03	2	± 0,01	2	± 0,03

De acordo com o DL 89/2008, referido no capítulo 1.4.6, a massa volúmica a 15 °C do gasóleo rodoviário deve situar-se entre 820 e 845 kg/m<sup>3</sup>. Na Figura 30, encontra-se a carta de controlo da massa volúmica a 15 °C das amostras do lote 2, através da qual é possível verificar a conformidade com o DL 89/2008.



**Figura 30** Carta de controlo da massa volúmica a 15°C das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão

Os motores são concebidos para operar com combustíveis com uma determinada massa volúmica, conforme descrito no capítulo 1.4.3. Pela carta de controlo, verifica-se que todas as amostras estão dentro dos limites estabelecidos pelo DL 89/2008, sendo que estão em conformidade com o DL, relativamente à massa volúmica a 15 °C. A amostra que apresenta maior massa volúmica é a D-1, com  $844,78 \pm 0,02 \text{ kg/m}^3$ , e a com menor é a B-1, com  $834,73 \pm 0,01 \text{ kg/m}^3$ . Todas as amostras apresentam massa volúmica a 15 °C acima da média dos limites, ou linha central. A amostra B-1 é a mais favorável, por apresentar um valor próximo da linha central.

Os combustíveis com massas volúmicas superiores ao estabelecido pelo DL 89/2008 podem levar ao aumento das emissões poluentes. Algumas amostras apresentam massas volúmicas próximas do limite superior, principalmente as amostras pertencentes à marca D. Uma das razões da proximidade com o limite superior poderá ser o teor de biodiesel, uma vez que a massa volúmica aumenta com o aumento do teor de biodiesel. No entanto, através da comparação entre as duas propriedades não se verifica essa relação, provavelmente devido à proximidade entre os valores.

Como as amostras de gasóleo rodoviário apresentam massas volúmicas muito próximas do limite superior, um futuro aumento do teor de FAME poderá também aumentar a massa volúmica, e fazer com o valor deste parâmetro passe o limite máximo imposto pelo DL 89/2008, ficando em não-conformidade.

### **3.6. Viscosidade cinemática das amostras**

---

Tendo em conta o procedimento descrito no capítulo 2.5, os valores da viscosidade cinemática a 40° C das amostras do lote 2 foram calculados. Para resolver o cálculo, foi necessário medir a viscosidade dinâmica e determinar a massa volúmica das amostras, a 40 °C.

A viscosidade dinâmica foi determinada recorrendo ao viscosímetro digital. As medições foram anotadas três vezes, em intervalos de 1 minuto, após a amostra permanecer durante 2

minutos no sistema de refluxo a 40 °C. As médias dos resultados da viscosidade dinâmica a 40 °C das amostras do lote 2 estão apresentados na Tabela 10.

**Tabela 10** Resultados da viscosidade dinâmica a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (mPa.s)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	2,57	B	2,44	C	2,47	D	2,38	E	2,45	F	2,53	G	2,56
	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,00	1	± 0,00	1	± 0,02	1	± 0,02	1	± 0,01
Lisboa (2)	A	2,48	B	2,58	C	2,35	D	2,47	E	2,55	F	2,50	G	2,47
	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,02	2	± 0,00	2	± 0,02	2	± 0,01

A amostra com maior viscosidade dinâmica a 40 °C é a B-2, com  $2,58 \pm 0,01$  mPa.s, e a com menor é a C-2, com  $2,35 \pm 0,01$  mPa.s.

Os resultados da massa volúmica a 40 °C referente às amostras do lote 2 estão apresentados na Tabela 11.

**Tabela 11** Resultados da massa volúmica a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (kg/m<sup>3</sup>)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	832,78	B	822,35	C	828,91	D	832,10	E	824,09	F	827,32	G	827,15
	1	± 0,09	1	± 0,00	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,06	1	± 0,03
Lisboa (2)	A	826,43	B	827,48	C	822,14	D	830,55	E	823,75	F	827,86	G	822,59
	2	± 0,02	2	± 0,023	2	± 0,02	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,07

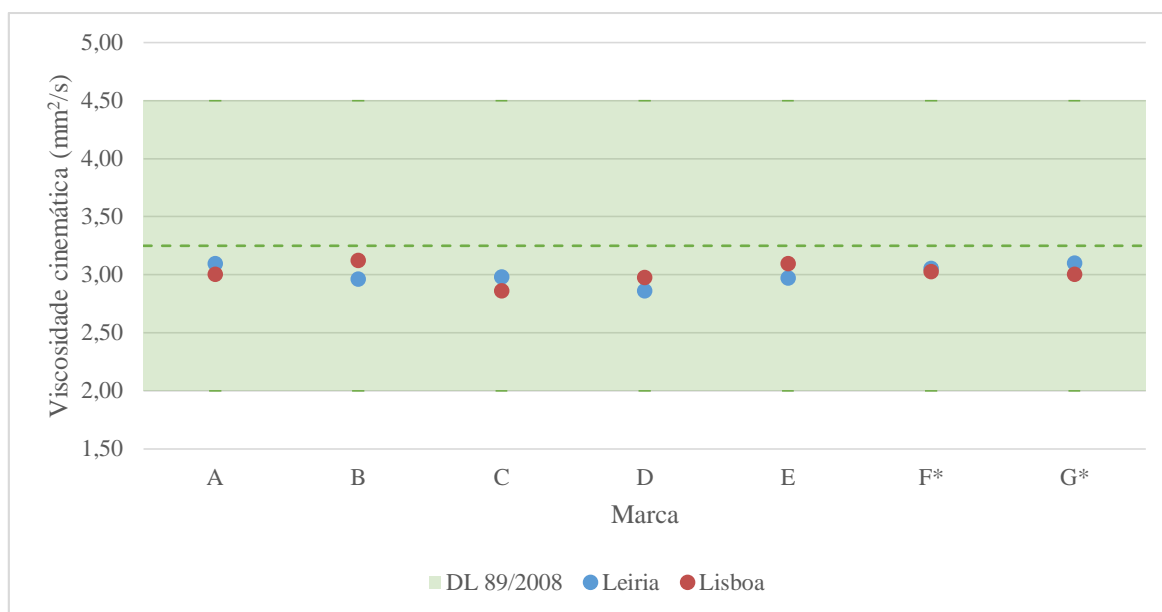
A amostra com maior massa volúmica a 40 °C é a A-1, com  $832,78 \pm 0,09$  kg/m<sup>3</sup>, e a com menor é a C-2, com  $822,14 \pm 0,02$  kg/m<sup>3</sup>.

Os resultados da viscosidade cinemática a 40 °C das amostras do lote 2 estão apresentados na Tabela 12.

**Tabela 12** Resultados da viscosidade cinemática a 40 °C, referente às amostras do lote 2 (mm<sup>2</sup>/s)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	3,09	B	2,96	C	2,98	D	2,86	E	2,97	F	3,05	G	3,10
	1	± 0,01	1	± 0,01	1	± 0,00	1	± 0,00	1	± 0,02	1	± 0,03	1	± 0,01
Lisboa (2)	A	3,01	B	3,12	C	2,86	D	2,97	E	3,10	F	3,02	G	3,00
	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,01	2	± 0,02	2	± 0,00	2	± 0,02	2	± 0,02

O DL 89/2008, referida no capítulo 1.4.6, estabelece que a viscosidade cinemática a 40°C deve situar-se entre 2 e 4,5 mm<sup>2</sup>/s. Na Figura 31, encontra-se a carta de controlo da viscosidade cinemática a 40°C, das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008.



**Figura 31** Carta de controlo da viscosidade cinemática a 40 °C das amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão

O combustível com viscosidade cinemática inadequada leva a um baixo rendimento do motor, conforme descrito no capítulo 1.4.3. As viscosidades cinemáticas apresentam valores muito semelhantes. Todas as amostras encontram-se dentro dos limites estabelecidos pelo DL 89/2008, ligeiramente abaixo da linha central, sendo que estão em conformidade com o DL, relativamente à viscosidade cinemática a 40 °C. A amostra com maior viscosidade cinemática a 40 °C é a B-2, com  $3,12 \pm 0,01$  mm<sup>2</sup>/s, e a com menor é a D-1, com  $2,86 \pm 0,00$  mm<sup>2</sup>/s. A amostra B-2 é mais favorável por apresentar uma massa volúmica mais próximo da linha central.

Não foram identificadas diferenças significativas entre as viscosidades cinemáticas das amostras pertencentes à mesma marca, nem entre marcas. Como a viscosidade do biodiesel é superior à do gasóleo, esperava-se que o gasóleo rodoviário apresentasse viscosidades elevadas, uma vez que a viscosidade aumenta com o aumento do teor de FAME, o que não se veio a verificar.

Um futuro aumento do teor de FAME não deverá influenciar significativamente este parâmetro ao ponto de ficar em não-conformidade com o DL 89/2008, visto que todas as amostras analisadas estão longe dos limites.

### 3.7. Quantidade de água das amostras

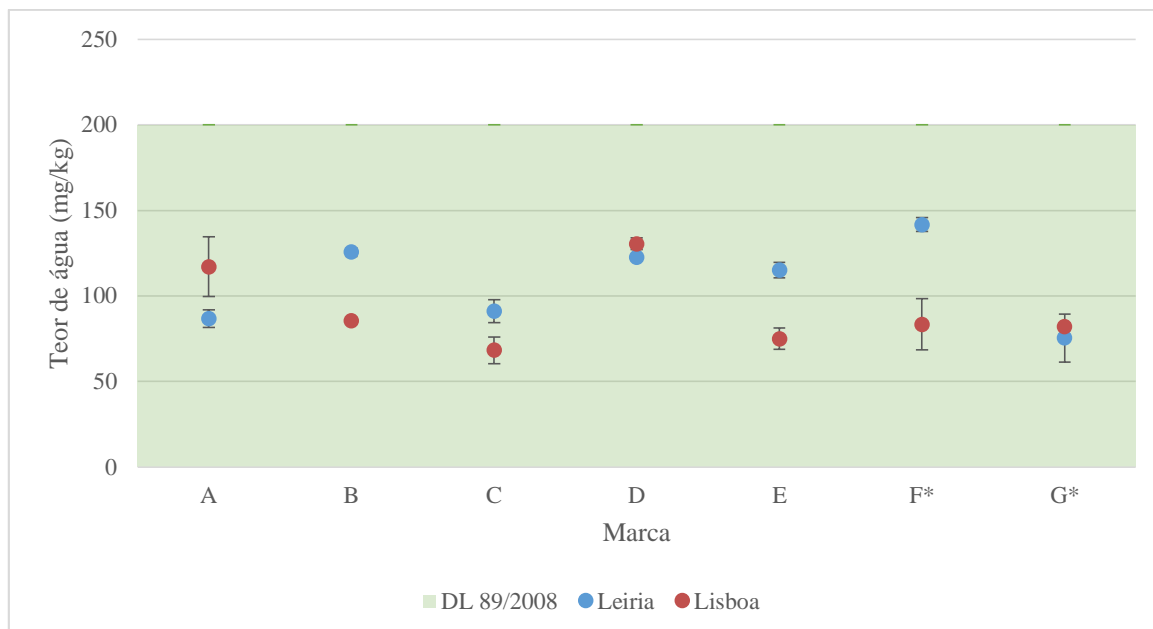
---

Conforme o procedimento descrito no capítulo 2.6, o teor de água foi determinado por titulação de Karl-Fischer. As médias dos resultados das análises em duplicado aos teores de água das amostras do lote 2 estão apresentados na Tabela 13.

**Tabela 13** Resultados do teor de água, referente às amostras do lote 2 (mg/kg)

Distrito	Marca													
	A		B		C		D		E		F*		G*	
Leiria (1)	A	87	B	126	C	91	D	123	E	115	F	142	G	75
	1	± 5	1	± 3	1	± 8	1	± 0	1	± 5	1	± 4	1	± 14
Lisboa (2)	A	117	B	85	C	68	D	131	E	75	F	83	G	82
	2	± 18	2	± 1	2	± 8	2	± 4	2	± 6	2	± 15	2	± 2

O DL 89/2008, referido no capítulo 1.4.6, especifica que o teor de água presente no gasóleo rodoviário deve ser inferior a 200 mg/kg. Na Figura 32, encontra-se a carta de controlo do teor de água presente nas amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008.



**Figura 32** Carta de controlo do teor de água presente nas amostras do lote 2, de acordo com o DL 89/2008. Contém barras associadas ao desvio padrão.

A presença de água no gasóleo rodoviário pode causar graves problemas no veículo, conforme descrito no capítulo 1.4.3. Pela carta de controlo, verifica-se que todas as amostras estão abaixo do limite máximo estabelecido pelo DL 89/2008, sendo que estão em conformidade com o DL, relativamente teor de água. A amostra que apresenta maior teor de água é a F-1, com  $142 \pm 4$  mg/kg, e a com menor teor é a C-2, com  $68 \pm 8$  mg/kg. Assim, a amostra C-2 é a mais favorável por apresentar um teor de água mais baixo.

Os teores de água mais elevados em algumas das amostras analisadas podem estar relacionados com tipo de manutenção e limpeza realizado nos tanques de armazenamento e nas cisternas de transporte, bem como com o tempo de armazenamento dos combustíveis, e possíveis infiltrações nos tanques.

## 4. Conclusões finais e sugestões

---

Apesar dos combustíveis provirem todos das mesmas refinarias, confirmou-se que existem diferenças no volume de FAME incorporado no gásóleo rodoviário atualmente comercializado. Através das análises realizadas às amostras de gásóleo rodoviário dos lotes 1 e 2, recolhidos em março e junho, respetivamente, verificou-se que alguns postos de abastecimento comercializam gásóleo rodoviário que não cumpre a legislação em vigor.

Todas as amostras de gásóleo rodoviário apresentam teores de FAME superior a 6,75%, em conformidade com o DL 117/2010. Em relação ao cumprimento do DL 89/2008, relativamente ao teor de FAME, constatou-se que das 14 amostras de gásóleo rodoviário, apenas 5 das amostras (A-1, B-1, B-2, G-1 e F-1) mantiveram-se em conformidade nos dois lotes, e 4 das amostras (G-2, E-1, E-2 e D-1) não obtiveram resultados conformes em ambos os lotes. As restantes 5 amostras, que no lote 1 estavam em conformidade, deixaram de estar no lote 2. Excetuando as 4 amostras (A-1, G-1, G-2 e E-1), as amostras do lote 2 apresentam teores de FAME superiores às amostras do lote 1.

Numa análise por marcas aos resultados dos teores de FAME, verificou-se que apenas a marca B apresentou todas as amostras em conformidade com a legislação, relativamente ao teor de FAME, podendo ser apontada como a mais cumpridora. Por outro lado, a marca E não apresentou amostras em conformidade.

Também se verificaram diferenças entre nos resultados obtidos nas outras propriedades analisadas às amostras do lote 2, designadamente, as massas volúmicas, viscosidades dinâmicas e teores de água. Contudo, relativamente a estes parâmetros, todas as amostras de gásóleo rodoviário estavam em conformidade com os limites estabelecidos pelo DL 89/2008.

Os resultados das massas volúmicas apresentaram algumas diferenças significativas entre amostras de marcas diferentes e entre amostras pertencentes à mesma marca. Estas variações podem estar relacionadas com o teor de biodiesel, bem como a origem do biodiesel incorporado, visto que a origem da matéria-prima utilizada na produção de biodiesel influencia esta propriedade.

Nos resultados das viscosidades cinemáticas, também se verificou diferenças entre amostras pertencentes à mesma marca e a marcas diferentes. Isto pode ser um indício de que as

mesmas marcas praticam incorporações diferentes em postos de abastecimento diferentes e com o tempo.

As análises aos teores de água revelaram diferenças significativas entre os valores obtidos. Os teores de água podem estar relacionados com o tipo de manutenção e limpeza dos tanques de armazenamento e das cisternas de transporte estabelecidos pelas várias marcas, bem como no tempo de armazenamento dos combustíveis, e possíveis infiltrações nos tanques.

Através das propriedades analisadas não foram encontradas evidências que indiquem que as amostras recolhidas nos postos de abastecimento de marcas de hipermercados, designadamente as marcas F e G, apresentam diferenças significativas relativamente às amostras recolhidas em postos de abastecimento de marcas dedicadas. Estas propriedades apontam para que os combustíveis das marcas de hipermercado tenham qualidade equiparável aos das marcas dedicadas.

Devido à importância do controlo da qualidade dos combustíveis comercializados, sugere-se que sejam realizados mais projetos neste âmbito, para verificar a qualidade do gasóleo rodoviário noutras regiões do país, e a conformidade com a legislação em vigor. Seria interessante que fossem realizadas análises a outras propriedades, de controlo de qualidade do gasóleo rodoviário, que não foram analisados neste projeto. Este projeto poderá servir como base de comparação para os outros trabalhos.

## Referências Bibliográficas

---

Abbaszaadeh, A., Ghobadian, B., Omidkhah, M., & Najafi, G. (2012, Novembro). Current biodiesel production technologies: A comparative review. *Energy Conversion and Management*, 63, pp. 138-148.

Agarwal, A. K. (2007, Junho). Biofuels (alcohols and biodiesel) applications as fuels for internal combustion engines. *Progress in Energy and Combustion Science*, Junho, 33(3), pp. 233-271.

Aliske, M. A. (2010). *Medidas de espectroscopia no infravermelho médio para a determinação do teor de biodiesel em óleo diesel* (Dissertação de Mestrado). Universidade Federal do Paraná.

Aliske, M. A., Zagonel, G. F., Costa, B. J., Veiga, W., & Saul, C. K. (2007, Agosto). Measurement of biodiesel concentration in a diesel oil mixture. *Fuel*, 86(10-11), pp. 1461-1464.

Ashraful, A. M., Masjuki, H. H., Kalam, M. A., Fattah, I. M. R., Imtenan, S., Shahir, S. A., & Mobarak, H. M. (2014, Abril). Production and comparison of fuel properties, engine performance, and emission characteristics of biodiesel from various non-edible vegetable oils: A review. *Energy Conversion and Management*, 80, pp. 202-228.

Atabani, A. E., Silitonga, A. S., Badruddin, A. I., Mahlia, T. M. I., Masjuki, H. H., & Mekhilef, S. (2012, Maio). A comprehensive review on biodiesel as an alternative energy resource and its characteristics. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(4), pp. 2070-2093.

Ault, A. P., & Pomeroy, R. (2011). Quantitative investigations of biodiesel fuel using infrared spectroscopy: An instrumental analysis experiment for undergraduate chemistry students. *Journal of Chemical Education*, 89(2), pp. 243-247.

Baroi, C., Yanful, E. K., & Bergougou, M. A. (2009, Novembro). Biodiesel production from jatropha curcas oil using potassium carbonate as an unsupported catalyst. *International Journal of Chemical Reactor Engineering*, 7, pp. 7-17.

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

Beurskens, L., & Hekkenberg, M. (2011). *Renewable energy projections as published in the national renewable energy action plans of the European member states*. Retirado de <https://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10069.pdf>

C2ES – Center for Climate and Energy Solutions. (2014). *Biodiesel*. Recuperado em 18 de junho de 2015, de <http://www.c2es.org/energy/source/renewables/biofuels/biodiesel>

Charles, C., Gerasimchuk, I., Bridle, R., Moerenhout, T., Asmelash, E., & Laan, T. (2013). *Biofuels – At What Cost? A review of costs and benefits of EU biofuel policies*. Suíça: International Institute for Sustainable Development.

Calhau, M. F. (2011). *Principais biocombustíveis e combustíveis fósseis* (Dissertação de Mestrado). Universidade Nova de Lisboa.

Chuck, C. J., Bannister, C. D., Hawley, J. G., & Davidson, M. G. (2010, Fevereiro). Spectroscopic sensor techniques applicable to real-time biodiesel determination. *Fuel*, 89(2), pp. 457-461.

Coelhas, A. M. B. (2013). *Caracterização de produtos petrolíferos por técnicas espectroscópicas* (Dissertação de Mestrado). Universidade Nova de Lisboa.

Demirbas, A. (2009, Setembro). Biofuels securing the planet's future energy needs. *Energy Conversion and Management*, 50(9), pp. 2239-2249.

Demirbas, A. (2009, Janeiro). Progress and recent trends in biodiesel fuels. *Energy Conversion and Management*, 50(1), pp. 14-34.

Diretiva 2009/28/CE (2009). *Promoção da utilização de energia proveniente de fontes renováveis*. Jornal Oficial da União Europeia. (09-06-05), 140, 16-62.

Diya'uddeen, B. H., Aziz, A. R. A., Daud, W. M. A. W., & Chakrabarti, M. H. (2012, Maio). Performance evaluation of biodiesel from used domestic waste oils: A review. *Process Safety and Environmental Protection*, 90(3), pp. 164-179.

Decreto-Lei n.º 62/2006. (2006). *Promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes*. Diário da República I Série. N.º 57 (06-03-21), 2050-2053.

Decreto-Lei n.º 89/2008. (2008). *Normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos*. Diário da República I Série. N.º 104 (08-05-30), 3072-3080.

Decreto-Lei n.º 117/2010. (2010). *Critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos e limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020*. Diário da República I Série. N.º 207 (10-10-25), 4782-4795.

Decreto-Lei n.º 142/2010. (2010). *Normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos – Republicação*. Diário da República I Série. N.º 253 (10-12-31), 6098-6119.

DOE – U.S. Department of Energy. (2014). *Alternative Fuels Data Center – Biodiesel Vehicle Emissions*. Recuperado em 12 de setembro de 2015, de [http://www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels\\_emissions.html](http://www.afdc.energy.gov/vehicles/diesels_emissions.html)

Eerdenbrugha, B. V., & Taylor, L. S. (2011, Setembro). Application of mid-IR spectroscopy for the characterization of pharmaceutical systems. *International Journal of Pharmaceutics*, 417(1-2), pp. 3-16.

EIA – International Energy Agency. (2014). *CO<sub>2</sub> Emissions From Fuel Combustion Highlights 2014*. França: EIA.

EIA – International Energy Agency. (2014). *Key World Energy Statistics 2014*. França: EIA.

EIA – International Energy Agency. (2014). *Energy Supply Security: The Emergency Response of IEA Countries 2014* (pp. 374-387). França: EIA.

ENMC – Entidade Nacional para o Mercado de Combustíveis. (2015). *Biocombustíveis - Incorporação: Metas e Obrigações*. Recuperado em 27 de junho de 2015, de <http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/>

EUR-Lex – Página oficial da União Europeia. (2010). *Promoção da utilização da energia proveniente de fontes renováveis*. Recuperado em 20 de novembro de 2014, de [http://europa.eu/legislation\\_summaries/energy/renewable\\_energy/en0009\\_pt.htm](http://europa.eu/legislation_summaries/energy/renewable_energy/en0009_pt.htm)

Felizardo, P. M. G. (2003). *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Fritura* (Dissertação de Mestrado). Instituto Superior Técnico.

Fernandes, E. O., Marques, V. S., Pimenta, C., Rodrigues, J., Aguiar, C., Nunes, J., ..., Schmidt, L. (2009). *Energias Renováveis*, Porto: Atelier Nuno e Pã.

Galp. (2014). *Fundamentos de refinação*. Recuperado em 28 de abril de 2015, de <http://www.galpenenergia.com/PT/agalpenenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/>

Gerpen, J., Shanks, B., & Pruszko, R. (2004). *Biodiesel Analytical Methods*. EUA: National Renewable Energy Laboratory.

Gontijo, L. C., Guimarães, E., Mitsutake, H., Santana, F. B., Santos, D. Q., & Neto, W. B. (2014, Janeiro). Quantification of soybean biodiesels in diesel blends according to ASTM E1655 using mid-infrared spectroscopy and multivariate calibration. *Fuel*, 117, pp. 1111-1114.

Helwani, Z., Othman, M. R., Aziz, N., Fernando, W. J. N., & Kim, J. (2009, Dezembro). Technologies for production of biodiesel focusing on green catalytic techniques: A review. *Fuel Processing Technology*, 90(12), pp. 1502-1514.

Issariyakul, T., & Dalai, A. K. (2014, Janeiro). Biodiesel from vegetable oils. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 31, pp. 446-471.

Ivanoiu, A., Schmidt, A., Peter, F., Rusnac, L. M., & Ungurean, M. (2011, Fevereiro). Comparative study on biodiesel synthesis from different vegetables. *Chemistry and Environmental Engineering*, 56(70), pp. 94-98.

Jääskeläinen, H. (2009). *Biodiesel Standards & Properties*. Recuperado em 14 de outubro de 2014, de [https://www.dieselnet.com/tech/fuel\\_biodiesel\\_std.php](https://www.dieselnet.com/tech/fuel_biodiesel_std.php)

Kahraman, B. (2008, Fevereiro). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Chemistry and Environmental Engineering*, 12(2), pp. 542-552.

Kumar, V., & Kant, P. (2013, Agosto). Biodiesel: Beneficial for environment and human health. *Petroleum and Coal*, 55(3), pp. 207-215.

Leung, D. Y. C., Wu, X., & Leung, M. K. H. (2010, Abril). A review on biodiesel production using catalyzed transesterification. *Applied Energy*, 87(4), pp. 1083-1095.

Lin, L., Cunshan, Z., Vittayapadung, S., Xiangqian, S., & Mingdong, D. (2011, Abril). Opportunities and challenges for biodiesel fuel. *Applied Energy*, 88(4), pp. 1020-1031.

Macor, A., Avella, F., & Faedo, D. (2011, Dezembro). Effects of 30% v/v biodiesel/diesel fuel blend on regulated and unregulated pollutant emissions from diesel engines. *Applied Energy*, 88(12), pp. 4989-5001.

Marchetti, J. M., Miguel, V. U., & Errazu, A. F. (2007, Agosto). Possible methods for biodiesel production. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 11(6), pp. 1300-1311.

Massey, B. S. (2002). *Mecânica dos Fluidos*. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian.

Metrohm. (1995). *Instructions for Use 701 KF Titrino*. Suíça: Metrohm.

Mirante, F. (2007). *Caracterização por GC-MS de óleos vegetais e ceras parafínicas* (Dissertação de Mestrado). Universidade de Aveiro.

Norbat. (2014). *Saiba mais sobre combustíveis*. Recuperado em 14 de fevereiro de 2015, de <http://www.norbat.pt/combustiveis/>

PerkinElmer. (2005). *FT-IR Spectroscopy: Attenuated Total Reflectance (ATR)*. Retirado de [http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR\\_FTIR.pdf](http://www.utsc.utoronto.ca/~traceslab/ATR_FTIR.pdf)

PerkinElmer. (2009). *Biodiesel Blend Analysis by FT-IR (ASTM D7371 and EN 14078)*.

Retirado de

[http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/APP\\_BiodieselFAMEBlendsbyFT-IR.pdf](http://www.perkinelmer.com/pdfs/downloads/APP_BiodieselFAMEBlendsbyFT-IR.pdf)

PNAER – Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis. (2010). *Plano Nacional de Acção para as Energias Renováveis ao abrigo da Directiva 2009/28/CE*. Lisboa.

Ramos, M. J., Fernández, C. M., Casas, A., Rodríguez, L., & Pérez, A. (2009, Janeiro). Influence of fatty acid composition of raw materials on biodiesel properties. *Bioresource Technology*, 100(1), pp. 261-268.

Rashid, U., Anwar, F., Moser, B. R., & Ashraf, S. (2008, Dezembro). Production of sunflower oil methyl esters by optimized alkali-catalyzed methanolysis. *Biomass and Bioenergy*, 32(12), pp. 1202-1205.

Ribeiro, H. J. S., Castro, D. A. R., Santos, M. C., & Machado, N. T. (2015). Estudo comparativo dos processos de separação envolvidos no pré-tratamento de óleo de Palma. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, 4, pp. 85-103.

Ribeiro, I., Martins, A., Monteiro, A., Lopes, M., Miranda, A. I., Borrego, C. (2013). 6 years of biodiesel in Portugal: an environmental perspective. *1st International Congress on Bioenergy*. Portalegre.

Salvi, B. L., & Panwar, N. L. (2012, Agosto). Biodiesel resources and production technologies – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(6), pp. 3680-3689.

Shimadzu. (2012). *Infrared Spectroscopy differences between biodiesel prepared from rapeseed and the edible rapeseed oil*. Retirado de <https://www.shimadzu.hr/sites/default/files/Infrared%20Spectroscopy%20differences%20between%20biodiesel%20prepared%20from%20rapeseed%20and%20the%20edible%20rapeseed%20oil.pdf>

Shimadzu. (2012). *Infrared Spectroscopy of FAME in Biodiesel following DIN 14078*.

Retirado de

<https://www.shimadzu.hr/sites/default/files/Infrared%20Spectroscopy%20of%20FAME%20in%20Biodiesel%20following%20DIN%2014078.pdf>

Silva, L. C. M. (2014). Processo de produção de biodiesel e análise de parâmetros de qualidade (Dissertação de Mestrado). Instituto Politécnico de Bragança.

Silva, S. C. (2009). *Breve Enciclopédia do Biodiesel*. Maia: Vida Económica.

Skoog, D. A., Holler, F. J. & Crouch, S. R. (2007). *Principles of Instrumental Analysis* (6<sup>a</sup> ed.). Austrália: Thomson Brooks/Cole.

Smith, B. C. (2011). *Fundamentals of Fourier Transform Infrared Spectroscopy* (2<sup>a</sup> ed.). EUA: CRC Press.

Tariq, M., Ali, S., & Khalid, N. (2012, Outubro). Activity of homogeneous and heterogeneous catalysts, spectroscopic and chromatographic characterization of biodiesel: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 16(8), pp. 6303-6316.

Tribunal de Contas de Portugal (2014). *Auditoria à produção e incorporação de biocombustíveis*. Lisboa: Tribunal de Contas de Portugal.

Wilks Enterprise, Inc. (2010). *Comparison of EN 14078 and ASTM D7371 Infrared Biodiesel Methods*. Retirado de [http://wilksir.com/pdf/WP-EN\\_14078\\_D7371\\_IR.pdf](http://wilksir.com/pdf/WP-EN_14078_D7371_IR.pdf)

Yusuf, N. N. A. N., Kamarudin, S. K., & Yaakub, Z. (2011, Julho). Overview on the current trends in biodiesel production. *Energy Conversion and Management*, 52(7), pp. 2741-2751.



# Anexos

---



## Anexo I

Tabela com a legislação em vigor em Portugal. Fonte: APPB, 2015

Diploma Normativo	Data de Publicação	Descrição
Lei n.º 6/2015. D.R. n.º 11, Série I	2015-01-16	Estabelece os termos da inclusão de combustíveis simples nos postos de abastecimento para consumo público localizados no território continental, em função da respetiva localização geográfica, bem como obrigações específicas de informação aos consumidores acerca da gasolina e gasóleo rodoviários disponibilizados nos postos de abastecimento.
Despacho n.º 13279-D/2014. D.R., n.º 211, Série II	2014-10-31	Determina a composição do Conselho Nacional para os Combustíveis, órgão estatutário consultivo da Entidade Nacional para o Mercado dos Combustíveis, E. P. E. (ENMC).
Decreto-Lei n.º 130/2014. D.R. n.º 166, Série I	2014-08-29	Aprova a orgânica da DGEG, e que altera o Decreto-Lei n.º 165/2013 relativo à criação e competências da ENMC. Concretamente, a ENMC passa a ter as anteriores atribuições do LNEG no que respeita aos critérios de sustentabilidade dos biocombustíveis.
Decreto-Lei n.º 224/2012. D.R. n.º 200, Série I	2012-10-16	Procede à prorrogação do período de suspensão da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de outubro, relativamente ao cumprimento dos critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos
Decreto-Lei n.º 6/2012. D.R. n.º 12, Série I	2012-01-17	Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro, que transpõe parcialmente para a ordem jurídica interna a Directiva n.º 2009/28/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril de 2009, e a Directiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril, de 2009, e estabelece os critérios de sustentabilidade de produção e utilização de biocombustíveis e de biolíquidos, os mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes terrestres, e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos de 2011 a 2020, procedendo, igualmente, à suspensão temporária da vigência do n.º 1 do artigo 15.º do mesmo diploma
Portaria n.º 301/2011. D.R. n.º 231, Série I	2011-12-02	Fixa o valor da compensação por cada título de biocombustíveis (TdB) em falta, prevista no Decreto-Lei n.º 117/2010, de 25 de Outubro
Portaria n.º 41/2011. D.R. n.º 13, Série I	2011-01-19	Estabelece o preço máximo de venda de biodiesel pelos produtores de biocombustíveis às entidades obrigadas a efetuar a sua incorporação no gasóleo rodoviário.
Decreto-Lei n.º 117/2010. D.R. n.º 207, Série I	2010-10-25	Estabelece os critérios de sustentabilidade para a produção e utilização de biocombustíveis e biolíquidos e define os limites de incorporação obrigatória de biocombustíveis para os anos 2011 a 2020, transpondo os artigos 17.º a 19.º e os anexos III e V da Directiva n.º 2009/28/CE, do Conselho e do Parlamento Europeu, de 23 de Abril, e o n.º 6 do artigo 1.º e o anexo IV da Directiva n.º 2009/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril
Portaria n.º 762/2010. D.R. n.º 162, Série I	2010-08-20	Primeira alteração da Portaria n.º 117-A/2008, de 8 de Fevereiro, que regulamenta as formalidades e os procedimentos aplicáveis ao reconhecimento e controlo das isenções e das taxas reduzidas do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP)

Portaria n.º 543/2010. D.R. n.º 140, Série I	2010-07-21	Atualiza o cálculo do preço máximo de venda, pelos produtores, às entidades que introduzem gasóleo rodoviário no consumo, do biodiesel cuja incorporação seja obrigatória
Portaria n.º 69/2010. D.R. n.º 24, Série I	2010-02-04	Primeira alteração à Portaria n.º 353-E/2009, de 3 de Abril, que estabelece os limites máximos de preço e de volume de venda de biocombustíveis, a partir dos quais se constituem exceções à obrigatoriedade de incorporação e de venda às entidades que introduzam gasóleo rodoviário no consumo
Portaria n.º 353-E/2009. D.R. n.º 66, 2.º Suplemento, Série I	2009-04-03	Estabelece os limites máximos de preço e de volume de venda de biocombustíveis, a partir dos quais se constituem exceções à obrigatoriedade de incorporação e de venda às entidades que introduzam gasóleo rodoviário no consumo
Decreto-Lei n.º 49/2009. D.R. n.º 40, Série I	2009-02-26	Estabelece mecanismos de promoção de biocombustíveis nos transportes rodoviários
Portaria n.º 134/2009. D.R. n.º 22, Série I	2009-02-02	Fixa o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) para o biocombustível substituto do gasóleo
Portaria n.º 13/2009. D.R. n.º 8, Série I	2009-01-13	Fixa o valor da isenção do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) para o biocombustível substituto do gasóleo e revoga a Portaria n.º 3-A/2007, de 2 de Janeiro
Decreto-Lei n.º 89/2008. D.R. n.º 104, Série I	2008-05-30	Estabelece as normas referentes às especificações técnicas aplicáveis ao propano, butano, GPL auto, gasolinas, petróleos, gasóleos rodoviários, gasóleo colorido e marcado, gasóleo de aquecimento e fuelóleos, definindo as regras para o controlo de qualidade dos carburantes rodoviários e as condições para a comercialização de misturas de biocombustíveis com gasolina e gasóleo em percentagens superiores a 5 %. Procede à primeira alteração ao Decreto-Lei n.º 62/2006 de 21 de Março, e revoga os Decretos-Leis n.os 235/2004, de 16 de Dezembro, e 186/99, de 31 de Maio
Decreto-Lei n.º 243/2008. D.R. n.º 244, Série I	2008-12-18	Estabelece a obrigação de prestação de informação relativa aos dados caracterizadores dos postos de abastecimento, para consumo público e cooperativo, de combustíveis para veículos rodoviários, na página eletrónica da Direcção-Geral de Energia e Geologia
Portaria n.º 1554-A/2007. D.R. n.º 236, Suplemento, Série I	2007-12-07	Fixa as regras para atribuição de quotas de isenção do imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos (ISP). Revoga a Portaria n.º 1391-A/2006 de 12 de Dezembro
Decreto-Lei n.º 62/2006. D.R. n.º 57, Série I-A	2006-03-21	Transpõe para a ordem jurídica nacional a Diretiva n.º 2003/30/CE, do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio, relativa à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes
Decreto-Lei n.º 66/2006. D.R. n.º 58, Série I-A	2006-03-22	Altera o Código dos Impostos Especiais de Consumo, aprovado pelo Decreto-Lei n.º 566/99 de 22 de Dezembro, consagrando isenção parcial e total do imposto sobre os produtos petrolíferos e energéticos (ISP) aos biocombustíveis, quando incorporados na gasolina e no gasóleo, utilizados nos transportes

## Anexo II

Especificações para os ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME) para motores de ignição por compressão. Fonte: Norma EN 14214:2014

Características	Unidade	Especificação	Método de análise
Teor de FAME	% (v/v)	>96,5	EN 14103
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860-900	EN ISO 3675; EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,5-5,0	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	>101	EN ISO 2719; EN ISO 3679
Índice de cetano	-	>51	EN ISO 5165
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	classificação	Classe 1	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, a 110°C	h	>8	EN 14112; EN15751
Índice de acidez	mg KOH/g	<0,5	EN 14104
Índice de iodo	g iodo/100g	<120	EN 14111; EN 16300
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	<12	EN 14103
Esteres metílicos polinsaturados (ligações duplas $\geq 4$ )	% (m/m)	<1	EN 15779
Teor de metanol	% (m/m)	<0,2	EN 14110
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	<0,7	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)	<0,2	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)	<0,2	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	<0,02	EN 14105; EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	<0,25	EN 14105
Teor em água	mg/kg	<500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	<24	EN 12662
Teor em cinzas sulfatadas	% (m/m)	<0,02	ISO 3987
Teor em enxofre	mg/kg	<10	EN ISO 20846; EN ISO 20884; EN ISO 13032
Metais do grupo I (Na + K)	mg/kg	<5	EN 14108; EN 14109; EN 14538
Metais do grupo II (Ca + Mg)	mg/kg	<5	EN 14538
Teor de fósforo	mg/kg	<4	EN 14107; EN 16294

### Anexo III

Especificações da qualidade dos combustíveis para motores de ignição por compressão. Fonte: Norma EN 590:2014

Características	Unidade	Especificação	Método de Análise
Teor de FAME	% (v/v)	<7	EN 14078
Massa volúmica a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	820-845	EN ISO 3675; EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	2,0-4,5	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	>55	EN ISO 2719
Índice de cetano	-	>51	EN ISO 5165; EN 15195
Índice de cetano calculado	-	>46	EN ISO 4264
Corrosão da lâmina de cobre (3h a 50°C)	classificação	classe 1	EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação, a 110°C	g/m <sup>3</sup>	<25	EN ISO 12205; EN 15751
	h	>20	
Destilação			
Recuperação a 250°C	% (v/v)	<65	EN ISO 3405
Recuperação a 350°C	% (v/v)	>85	
95% de Recuperado	°C	<360	
Hidrocarbonetos Policíclicos Aromáticos	% (m/m)	<8	EN 12916
Temp. Limite Filtrabilidade (CFPP)			
De 01/12 a 28-29/02	°C	<-10	EN 116
De 01/03 a 31/03		<-5	
De 01/04 a 14/10		<0	
De 15/10 a 30/11		<-5	
Resíduo carbonoso (10% dest.)	% (m/m)	<0,3	EN ISO 10370
Teor em água	mg/kg	<200	EN ISO 12937
	% (m/m)	<0,02	
Contaminação total	mg/kg	<24	EN 12662
Teor em cinzas	% (m/m)	<0,01	EN ISO 6245
Teor em enxofre	mg/kg	<10	EN ISO 20846; EN ISO 20884
Lubrificidade - Diâmetro corrigido da marca de desgaste (dmd 1,4) a 60°C	µm	<460	ISO 12156-1

# Glossário

---

Para efeitos do presente projeto, entende-se por:

- **Biocombustível**

Combustível líquido ou gasoso utilizado em transportes, produzido a partir de biomassa.

- **Biodiesel**

Biocombustível líquido, produzido a partir de óleos vegetais ou gordura animal. É composto majoritariamente por FAME e tem qualidade de combustível para motores de ignição por compressão.

- **Gasóleo**

Combustível líquido, derivado da destilação do petróleo, utilizado em motores de ignição por compressão.

- **Gasóleo rodoviário**

Combustível para motores de ignição por compressão, disponibilizado nos postos de abastecimento. É composto majoritariamente por gasóleo e deve conter uma percentagem estabelecida de biodiesel.

- **Pico carbonilo**

Pico que ocorre no espectro de infravermelho médio, quando existem ligações C=O de ésteres de biodiesel, situado no número de onda de  $1745\text{ cm}^{-1}$ .

