



**PAULA Mata Figueiredo TORRES**

Licenciada em Engenharia Química e Biológica

## **Utilização de Resíduos do Sector Avícola para a Produção de Biodiesel**

Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em  
Mestrado em Energia e Bioenergia

Orientadora: Ana Cristina Oliveira Justino  
Co-Orientadora: Maria Margarida Gonçalves

Júri:

Presidente: Doutora Benilde Simões Mendes  
Arguente: Nuno Carlos Lapa dos Santos Nunes  
Vogal: Doutora Margarida Boavida Pontes Gonçalves  
Vogal: Doutora Ana Cristina Ramos Oliveira Justino



FACULDADE DE  
CIÊNCIAS E TECNOLOGIA  
UNIVERSIDADE NOVA DE LISBOA

Setembro de 2011

Ao meu marido e aos meus pais,  
obrigada por tudo.

## **Agradecimentos**

À Coordenadora do Mestrado em Energia e Bioenergia, a Professora Doutora Benilde Mendes, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL.

À minha orientadora Doutora Ana Cristina Oliveira, da Unidade de Bioenergia do LNEG, pela orientação neste trabalho, pela sua disponibilidade e pelos conhecimentos que me transmitiu.

À minha co-orientadora Doutora Maria Margarida Gonçalves, da Faculdade de Ciências e Tecnologia da UNL.

A todas as pessoas da Unidade de Bioenergia do LNEG que me ajudaram durante o meu trabalho laboratorial.

À Avibom, S.A. e Valouro, pela visita e fornecimento da matéria-prima.

## Resumo

Numa primeira fase deste trabalho fez-se um levantamento da disponibilidade, em Portugal, de matéria-prima do sector avícola passível de ser utilizada como fonte de glicéridos para produção de biodiesel. Foram recolhidas algumas amostras de gordura animal sob a forma de farinhas e de gordura, obtidas após extracção de subprodutos de categoria 3, originados a partir de partes de animais abatidos. A gordura extraída das farinhas foi analisada nalguns parâmetros que influenciam a reacção de transesterificação, nomeadamente parâmetros químicos, como índice de acidez e índice de saponificação. Esta caracterização foi igualmente realizada na amostra de gordura extraída directamente dos subprodutos.

Após caracterização da matéria-prima, e dado esta apresentar um elevado teor de ácidos gordos livres ( $> 12\text{mg KOH/g}$ ), utilizou-se a metodologia do desenho composto central para determinação das condições reaccionais óptimas do processo de catálise ácida, de modo a se obter uma gordura com um índice de acidez inferior a  $2\text{ mgKOH/g}$ , valor que permite o passo subsequente de catálise básica para conversão dos triglicéridos em ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel).

As condições óptimas obtidas para a esterificação dos ácidos gordos livres foram: temperatura de  $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ , razão molar metanol: ácidos gordos livres de 40:1, tempo de reacção de 94 min e quantidade de catalisador (ácido sulfúrico) de 19,4 % (em relação aos ácidos gordos livres). Nestas condições obteve-se uma redução de índice de acidez da gordura animal de  $13,81\text{ mgKOH/g}$  para  $0,62\text{ mgKOH/g}$ .

Seguiu-se a catálise básica da gordura animal pré-tratada, reacção que ocorreu a uma temperatura  $53\text{ }^{\circ}\text{C}$ , uma razão molar metanol: gordura de 6:1, um tempo de reacção de 4 h e uma quantidade de catalisador (hidróxido de sódio) de 1 % (m/m gordura).

O biocombustível obtido foi caracterizado em alguns parâmetros mais relevantes, constantes da norma EN 14214, tendo-se verificado que os associados ao processo de produção satisfaziam as especificações da norma (ex: teor de ésteres metílicos de 96,6 %) enquanto os mais relacionados com o processo final de purificação apresentavam problemas (ex: teor de água de 1060 ppm, teor de metanol de 0,26 %), mostrando ser necessário um passo adicional de evaporação / secagem.

Outro parâmetro com relevância foi a temperatura limite de filtrabilidade. O valor obtido para o biodiesel de gordura animal ( $> -2\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) é indicativo de que haveria certamente problemas na sua utilização em motores. Eventualmente poderia ser utilizado no período de Abril a meados de Outubro, mas nos restantes períodos do ano não seria de todo adequada a sua utilização.

De modo a melhorar as propriedades de frio realizaram-se algumas misturas de biodiesel de gordura animal com biodiesel de óleos vegetais, que permitiram obter um biocombustível cuja utilização em períodos mais frios não levantariam tantos problemas.

**Abstract**

A survey on the Portuguese availability of raw materials from the poultry sector, to be used as glyceride source for biodiesel production, was initially performed. Some samples were collected, namely flour and animal fat obtained after the extraction of by-products of category 3. The flours were analyzed in terms of fat content and the fat was characterized for some parameters that influence the transesterification reaction as acidity and saponification number. The fat directly extracted from the by-products was also analyzed for the same chemical parameters.

After the raw material characterization and taking into account the high free fatty acid content (>12mg KOH/g) present in all samples, a central composite design was used to determine the optimal reaction conditions to obtain an extracted fat with an acid value lower than 2 mgKOH/g. At this value, a subsequent alkaline transesterification step to convert the triglycerides into fatty acid methyl esters (biodiesel) is allowed without massic yield losing.

The optimal esterification reaction conditions, obtained after the statistical study, were: temperature of 53 °C, methanol to free fatty acid molar ratio of 40:1, reaction time of 94 min and the amount of 19,4% for the catalyst (sulfuric acid). At this conditions, an acid value reduction from 13,81 mgKOH/g to 0,62 mgKOH/g was observed.

The alkaline transesterification of the pre-treated animal fat was carried out at a temperature of 53 °C, a methanol to animal fat molar ratio of 6:1, a time reaction of 4 h and the amount of 1% (w/w of fat) for the catalyst (sodium hydroxide).

The obtained biofuel was characterized in terms of some relevant parameters, according to the European standard EN 14214. Properties related to the production process was within the specifications (ester content of 96,6 %) but the ones related to the purification step had some issues (water content of 1060 ppm; methanol content of 0,26 %). This indicates that an additional step of evaporation / drying would be necessary.

Another parameter with some relevance was the cold filtrability plugging point - CFPP. The obtained value (> -2°C) was too high to allow the use of this biofuel in the cold season. To improve the cold properties, some mixtures of biodiesel from animal fat and vegetable oils were tested. The results showed CFPP values lower than the ones previously observed making the biofuel more attractive to be used in cold periods.

**Índice**

Agradecimentos.....	II
Resumo .....	III
Abstract.....	IV
Capítulo 1 – Introdução .....	1
1.1 Biocombustível.....	1
1.2 Biodiesel .....	2
1.2.1 Breve história do biodiesel.....	2
1.2.2 Biodiesel em Portugal e na Europa .....	3
1.2.3 Vantagens e Desvantagens do biodiesel.....	4
1.2.4 Qualidade do biodiesel.....	5
1.2.5 Produção de Biodiesel.....	7
1.2.6 Gordura animal como matéria-prima para produção de biodiesel .....	16
Capítulo 2 – Material e Métodos.....	20
2.1 Matérias-primas .....	20
2.2 Caracterização físico-química da farinha animal .....	21
2.2.1 Teor de água e matérias voláteis .....	21
2.2.2 Teor de gordura.....	21
2.3 Caracterização físico-química da gordura animal .....	22
2.3.1 Composição em ácidos gordos.....	22
2.3.2 Índice de acidez.....	24
2.3.3 Índice de iodo.....	26
2.3.4 Índice de saponificação .....	27
2.3.5 Teor de impurezas insolúveis.....	28
2.3.6 Estabilidade à oxidação .....	29
2.4 Esterificação / transesterificação de gorduras animais por catálise ácida e básica .....	30
2.4.1 Ensaios de catálise ácida .....	30
2.4.2 Ensaios de Catálise Básica .....	32
2.5 Caracterização físico-química do biodiesel .....	33
2.5.1 Teor de água.....	33
2.5.2 Teor de ésteres metílicos e de éster metílico do ácido linolénico.....	33
2.5.3 Teores de glicerol livre e total, e de mono-, di- e triglicéridos .....	34
2.5.4 Ponto de inflamação .....	36

---

2.5.5 Teor de Metanol.....	37
2.5.6 Índice de acidez.....	38
2.5.7 Estabilidade à oxidação.....	38
2.5.8 Temperatura limite de filtrabilidade.....	38
Capítulo 3 – Resultados e Discussão de Resultados.....	40
3.1 Disponibilidade de resíduos do sector avícola em Portugal.....	40
3.2. Caracterização físico-química das matérias-primas.....	42
3.3. Efeito do armazenamento no índice de acidez das gorduras.....	46
3.4. Transesterificação de gorduras animais por catálise ácida e básica.....	47
3.4.1 Catálise ácida.....	48
3.4.2 Catálise básica.....	54
3.4.3 Caracterização do Biodiesel.....	55
3.4.4 Eficiência global do processo.....	60
3.4.5 Utilização de mistura de gorduras animais como matéria-prima.....	60
3.5 Melhoramento das propriedades de frio do biodiesel de gorduras animais.....	61
Capítulo 4 – Conclusões.....	63
Capítulo 5 – Referências Bibliográficas.....	65
ANEXOS.....	68
Anexo 1 – Cromatografia gasosa capilar: resultados.....	68
1.1 Derivatização - análise dos ésteres de ácidos gordos.....	68
1.2 Teor de Ácidos Gordos na farinha animal.....	71
Anexo 2 – Esterificação / Transesterificação: Cálculos e Resultados.....	73
2.1 Catálise ácida da gordura animal.....	73
2.2 Catálise Básica da gordura animal.....	77

**Índice de Figuras**

Figura 1.1 – Variação das emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), partículas (PM) e óxidos de azoto (NO <sub>x</sub> ) com a percentagem de biodiesel no gasóleo.	5
Figura 1.2 – Filtro de combustível após a utilização de biodiesel de boa qualidade e de má qualidade.	7
Figura 1.3 – Esquema simplificado da reacção de transesterificação de triglicéridos.	7
Figura 1.4 – Reacções de formação dos ésteres.	8
Figura 1.5 – Mecanismo da transesterificação por catálise básica dos óleos vegetais.	9
Figura 1.6 – Mecanismo da transesterificação por catálise ácida.	9
Figura 1.7 – Reacção de esterificação de ácidos gordos.	10
Figura 1.8 – Mecanismo de esterificação de ácidos gordos, por catálise ácida.	10
Figura 1.9 – Reacção de saponificação entre o catalisador (hidróxido de sódio) e os ácidos gordos livres (AGL), com formação de sabão e de água.	13
Figura 1.10 – Reacção de hidrólise de triglicéridos.	13
Figura 1.11 – Efeito da temperatura na reacção de transesterificação de gordura de galinha.	14
Figura 1.12 – Efeito de diferentes tipos de catalisadores, a diferentes temperaturas, na produção de ésteres metílicos ácidos gordos a partir de óleo de rícino.	15
Figura 1.13 – Processo de produção do biodiesel a partir de matérias-primas com diferentes teores de ácidos gordos livres (AGL).	18
Figura 2.1 – Gordura animal resultante do processamento de subprodutos da categoria 3.	20
Figura 2.2 – Farinhas resultantes do processamento de subprodutos da categoria 3, sem penas e com penas.	20
Figura 2.3 – Montagem para extracção da gordura animal das farinhas.	22
Figura 2.4 – Amostra de ésteres obtida após derivatização da gordura extraída da farinha com penas.	23
Figura 2.5 – Montagem utilizada no ensaio de saponificação das gorduras animais.	28
Figura 3.1 – Quantidade (t) de resíduos produzidos em estabelecimentos com CAE 10120 (Abate de aves – produção de carne) encaminhados para operações de valorização ou eliminação nos anos 2007, 2008 e 2009.	40
Figura 3.2 – Processo de tratamento de subprodutos de categoria 3, realizado na empresa Avibom.	42
Figura 3.3 – Influência da temperatura e do tempo de reacção no índice de acidez para uma razão molar de 40:1 e quantidade de catalisador de 30 %.	51
Figura 3.4 – Influência da temperatura e do tempo de reacção na produção de ésteres metílicos para uma razão molar de 40:1 e quantidade de catalisador de 30 %.	51
Figura 3.5 – Influência da temperatura e da razão molar no índice de acidez para um tempo de reacção d 60 min e quantidade de catalisador de 30 %.	52
Figura 3.6 – Influência da temperatura e da razão molar na produção de ésteres metílicos para um tempo de reacção de 60 mi e quantidade de catalisador de 30 %.	52
Figura 3.7 – Influência da temperatura e quantidade de catalisador no índice de acidez para um tempo de reacção de 60 min e razão molar de 40:1.	53
Figura 3.8 – Influência da temperatura e da quantidade de catalisador na produção de ésteres metílicos para um tempo de reacção de 60 min e razão molar de 40:1.	53
Figura 3.9 – Produto obtido da catálise básica da gordura pré-tratada.	55
Figura 3.10 – Cromatograma do biodiesel de gordura animal.	57
Figura A1 – Derivatização da gordura extraída da farinha animal sem penas.	68
Figura A1 - Derivatização da gordura extraída da farinha animal com penas.	69
Figura A3 – Derivatização da gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.	70
Figura A4 – Teor de ácidos gordos na gordura extraída da farinha sem penas.	71
Figura A5 – Teor de ácidos gordos na gordura extraída da farinha com penas.	72

**Índice de Quadros**

Quadro 1.1 – Especificações da norma europeia de qualidade do biodiesel – EN 14214:2008.	6
Quadro 1.2 – Efeito do tipo de álcool no rendimento em ésteres.	12
Quadro 2.1 – Desenho composto central (nível -1/+1) com expansão (nível -2/+2) e ponto médio.	31
Quadro 3.1 – Estabelecimentos industriais licenciados em abate de aves – produção de carne.	41
Quadro 3.2 – Caracterização da farinha sem e com penas, resultante do processamento de subprodutos de categoria 3.	42
Quadro 3.3 – Caracterização da gordura extraída da farinha sem e com penas, e da gordura extraída directamente do processamento de subprodutos de categoria 3.	43
Quadro 3.4 – Caracterização de gorduras de aves, índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez.	45
Quadro 3.5 – Composição em ácidos gordos de gorduras animais.	46
Quadro 3.6 – Índice de acidez das matérias-primas ao longo do tempo.	47
Quadro 3.7 – Índice de acidez e teor de ésteres obtidos no desenho composto central.	48
Quadro 3.8 – Efeitos e interacções dos factores independentes na reacção de esterificação ácida da gordura extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.	49
Quadro 3.9 – Equações dos modelos ajustados aos valores experimentais de redução do índice de acidez e de produção de ésteres metílicos.	50
Quadro 3.10 – Valores óptimos de temperatura, tempo, quantidade de catalisador e razão molar encontrados para a redução do índice de acidez.	54
Quadro 3.11 – Comparação dos parâmetros de caracterização do biodiesel produzido com os da norma EN 14214:2008.	56
Quadro 3.12 – Classes adoptadas em Portugal, e CFPP correspondente, para biodiesel.	59
Quadro 3.13 – Índice de acidez e teor de ésteres do biocombustível obtido a partir de mistura de gorduras animais.	61
Quadro 3.14 – Caracterização das amostras de biodiesel - BGA, BOV e misturas.	62
Quadro A1 – Análise do cromatograma da gordura extraída da farinha animal sem penas.	68
Quadro A2 – Análise do cromatograma da gordura extraída da farinha animal com penas.	69
Quadro A3 – Análise do cromatograma da gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.	70
Quadro A4 – Análise do cromatograma do teor de ácidos gordos da gordura extraída da farinha sem penas.	71
Quadro A5 – Análise do cromatograma do teor de ácidos gordos da gordura extraída da farinha com penas.	72
Quadro A2.1 – Quantidade de catalisador ácido.	73
Quadro A2.2 – Quantidade de álcool.	74
Quadro A2.3 – Desenho composto central nível -1/+1.	75
Quadro A2.4 – Desenho composto central nível -2/+2.	76
Quadro A2.5 – Quantidades de reagentes na catálise básica.	77

## Capítulo 1 – Introdução

### 1.1 Biocombustível

A procura contínua pelas energias renováveis tem vindo a aumentar desde há alguns anos, devido à elevada dependência dos produtos petrolíferos, à crise energética, às constantes alterações climáticas e à poluição ambiental (Metin *et al.*, 2009).

O controlo do consumo de energia na Europa e a utilização crescente de energia proveniente de fontes renováveis, a par da poupança de energia e do aumento da eficiência energética, constituem partes importantes do pacote de medidas necessárias para reduzir as emissões de gases com efeito de estufa e cumprir o Protocolo de Quioto à Convenção-Quadro das Nações Unidas sobre Alterações Climáticas, bem como outros compromissos, assumidos a nível comunitário e internacional, de redução das emissões de gases com efeito de estufa para além de 2012 (Directiva 2009/28/CE).

O Conselho Europeu de Março de 2007 reafirmou o compromisso da Comunidade para com o desenvolvimento à escala comunitária da energia proveniente de fontes renováveis para além de 2010. Aprovou como objectivo obrigatório uma quota de 20 % de energia proveniente de fontes renováveis no consumo energético comunitário global até 2020 e um objectivo obrigatório mínimo de 10 % a alcançar por todos os Estados – Membros para a quota de biocombustíveis no consumo de gasolina e gasóleo pelos transportes até 2020, a introduzir de forma economicamente eficaz. Afirmou ainda que o carácter obrigatório fixado para os biocombustíveis é adequado desde que a produção seja sustentável e que passem a estar comercialmente disponíveis biocombustíveis de segunda geração.

Estas medidas foram objecto da Directiva 2009/28/CE, que define para o sector dos transportes uma quota de 10 % de energia proveniente de fontes renováveis, e não apenas de biocombustíveis, e estabelece os critérios de sustentabilidade para os biocombustíveis, que englobam a verificação das emissões de gases com efeito de estufa e do uso dos solos. Os art<sup>os</sup> 17 a 19 e os anexos III e V desta Directiva foram transpostos para a ordem jurídica nacional pelo Decreto-Lei 117/2010, onde se encontram definidos os limites mínimos de incorporação obrigatória de biocombustíveis (em teor energético), para os anos de 2011 a 2020. Assim, tem-se:

- 2011 e 2012 — 5 %
- 2013 e 2014 — 5,5 %
- 2015 e 2016 — 7,5 %
- 2017 e 2018 — 9 %
- 2019 e 2020 — 10 %

De entre os vários biocombustíveis, o biodiesel - um derivado de óleo vegetal ou animal - foi considerado como a melhor opção para substituição do gasóleo visto poder ser usado em motores de ignição por compressão, sem necessidade de grandes modificações (Leung *et al.*, 2010).

## 1.2 Biodiesel

### 1.2.1 Breve história do biodiesel

O primeiro modelo de motor a gasóleo (*diesel*) que funcionou de forma eficiente data de 1893 e foi desenvolvido na Alemanha, por Rudolf Diesel. Em 1898, o motor foi apresentado oficialmente na Feira Mundial de Paris, França. O combustível então utilizado foi o óleo de amendoim.

Em 1911/12, Rudolf Diesel fez a seguinte afirmação:

*“O motor a diesel pode ser alimentado por óleos vegetais, o que vai ajudar ao desenvolvimento agrário dos países que vierem a utilizá-lo. O uso de óleos vegetais como combustível pode parecer insignificante hoje em dia. Mas com o tempo irão tornar-se tão importantes quanto o petróleo e o carvão são actualmente”.*

Quando Rudolf Diesel morreu, o motor por ele desenvolvido foi capitalizado pela indústria do petróleo, que criou um óleo contaminado e viscoso, mais barato do que os outros combustíveis, e que denominou de “óleo diesel”. Com o tempo, a utilização dos óleos vegetais como fonte de combustível foi abandonada, só voltando a ressurgir na África do Sul, antes da Segunda Guerra Mundial, para o abastecimento de veículos pesados (Silva, 2009). Nesta utilização os óleos vegetais não foram utilizados directamente, mas sim após um processo de transesterificação no qual se obtêm ésteres de ácidos gordos (biodiesel) e glicerol. Este processo chamou a atenção de investigadores norte-americanos durante a década de 40, quando procuravam uma maneira mais rápida de produzir glicerina para alimentar bombas, no período da guerra.

No Brasil, nos anos 60, a obtenção de biodiesel surge associada a um processo de purificação de grãos de café, utilizando lavagem com etanol de cana-de-açúcar. A reacção entre o álcool e o óleo de café resultou na libertação de glicerina, originando éster etílico (biodiesel).

Após a crise do petróleo iniciada no final de 1973, todos os países importadores deste combustível fóssil foram afectados, principalmente os que se encontravam ainda em desenvolvimento. Essa crise gerou a necessidade de se obterem fontes alternativas de energia, o que veio dar um grande impulso à utilização dos óleos vegetais, uma vez que são menos poluentes e possuem um poder calorífico bastante elevado (Silva, 2009). No entanto, o facto da sua utilização em motores a gasóleo apresentar algumas limitações, nomeadamente dificuldade no arranque a frio associada à elevada viscosidade desses óleos (cerca de 10 vezes superior à do gasóleo a 20 °C), levou ao desenvolvimento e implementação do processo de transesterificação dos óleos vegetais ou seja, à produção de biodiesel.

### 1.2.2 Biodiesel em Portugal e na Europa

Na última legislativa Portugal posicionou-se entre os líderes no desenvolvimento das energias renováveis e na promoção da eficiência energética. A estratégia nacional de energia ENE 2020 constitui um novo impulso para que o país prossiga na liderança da sustentabilidade energética e cumpra as metas e objectivos ambiciosos estabelecidos no programa do governo (Decreto Lei nº 141/2010).

Actualmente o biodiesel é comercializado em Portugal, tanto na sua forma pura como em mistura com o gasóleo. Em 2010, existiam em Portugal cinco grandes produtores de biodiesel, sendo eles, a fábrica Torrejana de Biocombustíveis, a Iberol – Sociedade Ibérica de Biocombustíveis e Oleaginosas, a Prio Biocombustíveis, a Sovena Oilseeds Portugal e a Biovegetal – Combustíveis Biológicos e Vegetais. Em 2011, outras duas empresas, a Valourodiesel – Produção e Comercialização de Biocombustíveis e a Biopordiesel, encontram-se em fase de arranque. No total, estas sete empresas produtoras de biodiesel têm uma capacidade instalada de 626 000 t/ano e utilizam como matéria-prima maioritária óleos de soja, colza e palma importados.

Existem também várias empresas de menor dimensão, denominados Pequenos Produtores Dedicados (PPD), que utilizam resíduos – óleos alimentares usados e/ou gorduras animais - como matéria-prima para a produção de biodiesel. No final de 2009, encontravam-se reconhecidos como PPD as empresas Biovalouro, Lda. e Avibom, Lda., cuja actividade ligada ao sector avícola vai permitir a utilização de matéria-prima de origem animal para a produção de biodiesel (<http://www.dgge.pt>, 23/08/2011).

O futuro do biodiesel em Portugal depende do novo quadro legal, que transpõe a mais recente directiva europeia, e do equilíbrio que for encontrado para a atribuição de incentivos fiscais ao biodiesel. O regime de isenção total de ISP (imposto sobre produtos petrolíferos) que promoveu as primeiras unidades de biodiesel foi substituído por um mecanismo que os operadores consideram demasiado complexo, e que procura favorecer a produção nacional de matéria-prima para os biocombustíveis que, até agora, é sobretudo importada (<http://www.ionline.pt>, 23/08/2011).

No contexto europeu, Portugal surge bem posicionado como consumidor/produtor de biodiesel (8º lugar entre os 27 estados-membros da UE) com uma produção de 325 982 tep, em 2010. Nesse ano, à semelhança do que se verificou em anos transactos, os maiores consumidores de biodiesel na União Europeia foram a Alemanha (2 281 791 tep), a França (com 2 138 627 tep) e a Itália (1 254 013 tep) (Biofuels Barometer 2011).

Em 2010, a Alemanha manteve-se como o maior consumidor de biocombustíveis da União Europeia, com um valor de cerca de 3 082 ktep. Desde 1 de Janeiro de 2011, a lei alemã relativa à sustentabilidade dos biocombustíveis atribuiu a responsabilidade aos distribuidores

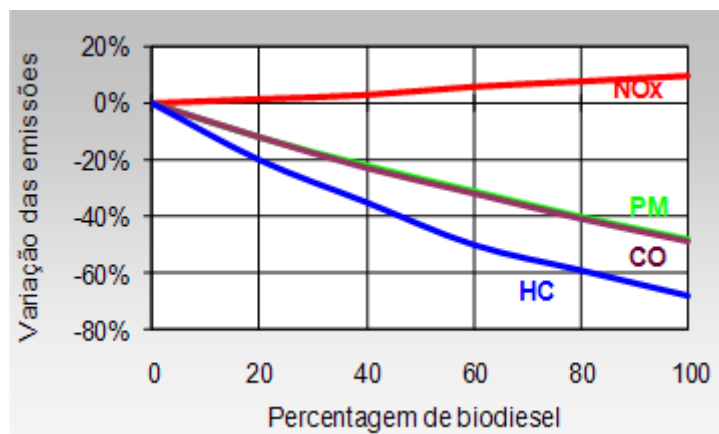
de demonstrarem que os biocombustíveis produzidos / transaccionados cumprem os critérios de sustentabilidade definidos pela comissão europeia, criando um esquema de certificação nacional, supervisionado pela Agência Federal para Agricultura e Alimentação (BLE) (Biofuels Barometer 2010). Muitos outros países da UE estão também a implementar esquemas de certificação dos biocombustíveis. Em Portugal, o DL 117/2010 atribuiu ao LNEG – Laboratório Nacional de Energia e Geologia - a coordenação do processo de verificação do cumprimento dos critérios de sustentabilidade.

### 1.2.3 Vantagens e Desvantagens do biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que pode ser usado em motores a gasóleo, puro ou misturado em qualquer proporção com o combustível de origem fóssil. Foi adoptada, quase de uma forma generalizada a nomenclatura BXX para identificação da concentração de biodiesel na mistura, onde XX representa a percentagem, em volume, de biodiesel (B) na mistura. Assim, biodiesel a 100% é referido como B100, a 20% B20, etc.

Obviamente, quanto maior a percentagem de biodiesel, menos poluente é o combustível, prolongando a vida do motor e reduzindo os ruídos, porque apresenta um maior efeito de lubrificação. Nos EUA é comum ver-se o rótulo B99.9, uma vez que será atribuído um imposto federal à primeira entidade que utilize biodiesel puro num motor a gasóleo. Misturas de 20% de biodiesel com 80% de gasóleo podem geralmente ser usadas em motores *diesel* sem modificações. O biodiesel pode também ser utilizado na sua forma pura (B100), mas nesse caso pode exigir modificações no motor para evitar certos problemas de manutenção e *performance*. (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>, 31/03/2011)

A utilização de biodiesel no sector dos transportes conduz a uma diminuição das emissões de monóxido de carbono (CO), hidrocarbonetos (HC) e material particulado - fuligem (PM) proporcional ao aumento da percentagem deste biocombustível na mistura com o gasóleo. Contudo, as emissões de óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) aumentam com o aumento da percentagem de biodiesel, devido à sua combustão (Figura 1.1). O biodiesel reduz ainda em cerca de 90% as emissões de dióxido de carbono (gás responsável pelo efeito de estufa e pela alteração do clima à escala mundial) e 98% de enxofre (Silva, 2009).



**Figura 1.1 – Variação das emissões de hidrocarbonetos (HC), monóxido de carbono (CO), partículas (PM) e óxidos de azoto (NO<sub>x</sub>) com a percentagem de biodiesel no gasóleo (*Biodiesel Handling and Use Guidelines, 2006*).**

O biodiesel é um combustível biodegradável e, portanto, no caso de acidente, não existe perigo para o solo e para as águas subterrâneas. Também não é considerado um combustível perigoso, pois apresenta um baixo risco de explosão (precisa de uma fonte de calor acima dos 150 °C para explodir), o que facilita o seu transporte e armazenamento (Silva, 2009).

Para além de benefícios ambientais, a produção deste biocombustível conduz à criação de empregos a montante e durante o seu processo produtivo, promovendo igualmente o desenvolvimento da agricultura em zonas rurais mais desfavorecidas, criando emprego e evitando a desertificação.

Como principal desvantagem associada ao biodiesel, encontra-se o elevado custo da sua produção, consequência da dependência de matéria-prima com um valor cada vez maior. Uma alternativa para diminuir estes custos é a utilização de matérias-primas mais baratas como, por exemplo, óleos alimentares usados ou gordura animal extraída de subprodutos de origem animal.

#### 1.2.4 Qualidade do biodiesel

A qualidade do biodiesel, tal como a de qualquer outro combustível, é de extrema importância, pois um produto de má qualidade pode originar uma série de problemas no veículo onde for utilizado. De modo a garantir a qualidade do biodiesel, este tem de cumprir as especificações da norma europeia EN 14214, a qual impõe limites para vários parâmetros físicos e químicos e define quais as normas de ensaio a serem utilizadas para a avaliação desses parâmetros (Quadro 1.1).

**Quadro 1.1 – Especificações da norma europeia de qualidade do biodiesel – EN 14214:2008.**

Propriedade	Unidade	Limites	Método de Ensaio
Teor de ésteres	% (m/m)	>96,5	EN 14103
Densidade a 15°C	kg/m <sup>3</sup>	860 - 900	EN ISO 12185
Viscosidade a 40°C	mm <sup>2</sup> /s	3,50 – 5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	>101	EN ISO 3679 / EN ISO 2719
Teor de enxofre	mg/ kg	<10,0	EN ISO 20884 / EN ISO 20846
Resíduo carbonoso (10%)	% (m/m)	<0,30	EN ISO 1037
Índice de cetano	-	>51,0	EN ISO 5165
Teor de água	mg/ kg	<500	EN ISO 12937
Cinzas sulfatadas	% (m/m)	<0,02	ISO 3987
Contaminação total	mg/ kg	<24	EN 12662
Corrosão à lâmina de cobre	-	Classe 1a	EN ISO 216
Estabilidade à oxidação, 110°C	h	>6,0	EN 14112
Índice de acidez	mgKOH/ g	<0,50	EN 14104
Índice de iodo	gI <sub>2</sub> /100g	<120	EN 14111
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)	<12,0	EN 14103
Ésteres metílicos polinsaturados (≥ 4)	% (m/m)	<1,00	EN 15779
Teor de metanol	% (m/m)	<0,20	EN 14110
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	<0,80	EN 14105
Teor de diglicéridos	% (m/m)	<0,20	EN 14105
Teor de triglicéridos	% (m/m)	<0,20	EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	≤0,02	EN 14105
Glicerol total	% (m/m)	<0,25	EN 14105
Metais alcalinos (Na+K)	mg/kg	<5,0	EN 14108/14109 EN 14538
(Ca+Mg)	mg/ kg	<5,0	EN 1453
Teor de fósforo	mg/ kg	<4,0	EN 1410

Um biodiesel que não cumpra os requisitos desta norma pode obrigar a uma manutenção mais apertada do veículo onde for utilizado. Na Figura 1.2 é notória a diferença entre um filtro de combustível no qual foi utilizado um biodiesel de boa qualidade e um onde o biodiesel utilizado não cumpria as especificações da norma. Por exemplo, um teor de água ou um índice de acidez elevado pode originar problemas de corrosão, enquanto um teor superior ao especificado na norma para glicerol e glicéridos pode causar deposição de carvão na bomba de injeção e nos anéis dos pistões (Mittelbach *et al.*, 1985).



Figura 1.2 – Filtro de combustível após a utilização de biodiesel de boa qualidade (à esquerda) e de má qualidade (à direita) (<http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>, 2011).

### 1.2.5 Produção de Biodiesel

Qualquer óleo vegetal ou animal pode ser transformado num líquido mais fluido e com características um pouco diferentes, mediante um processo denominado “transesterificação”. A utilização do produto obtido, designado por biodiesel, está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão (Neto e Rossi, 1999).

No processo de transesterificação, os óleos vegetais ou as gorduras animais, que são ésteres de ácidos monocarboxílicos saturados ou insaturados com um triálcool (glicerol), vulgarmente denominados triglicéridos, reagem com um álcool, na presença de um catalisador (Figura 1.3) originando biodiesel (éster metílico ou etílico) como produto e glicerol como subproduto (Leung *et al.*, 2010).

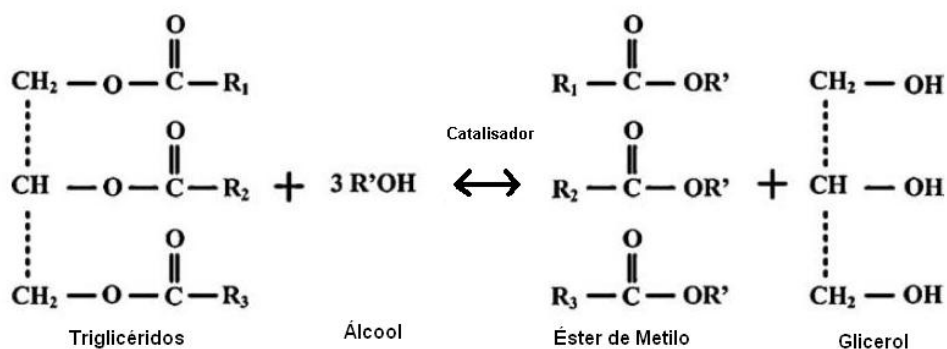
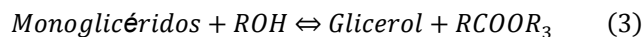
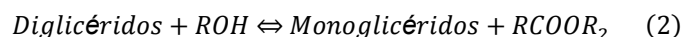


Figura 1.3 – Esquema simplificado da reacção de transesterificação de triglicéridos (Adaptado de T. M. Mata *et al.*, 2010).

No esquema acima (Figura 1.3),  $R_1$ ,  $R_2$  e  $R_3$  representam cadeias de ácidos gordos, correspondendo normalmente nos óleos vegetais e gordura animal a ácido palmítico, esteárico, oleico, linoleico e linoléico. A conversão dos triglicéridos em diglicéridos, monoglicéridos e, finalmente, em glicerol, é feita de modo sequencial, sendo libertada 1 mole de ésteres em cada passo (Figura 1.4).



**Figura 1.4 – Reacções de formação dos ésteres (Adaptado de Demirbas, 2008).**

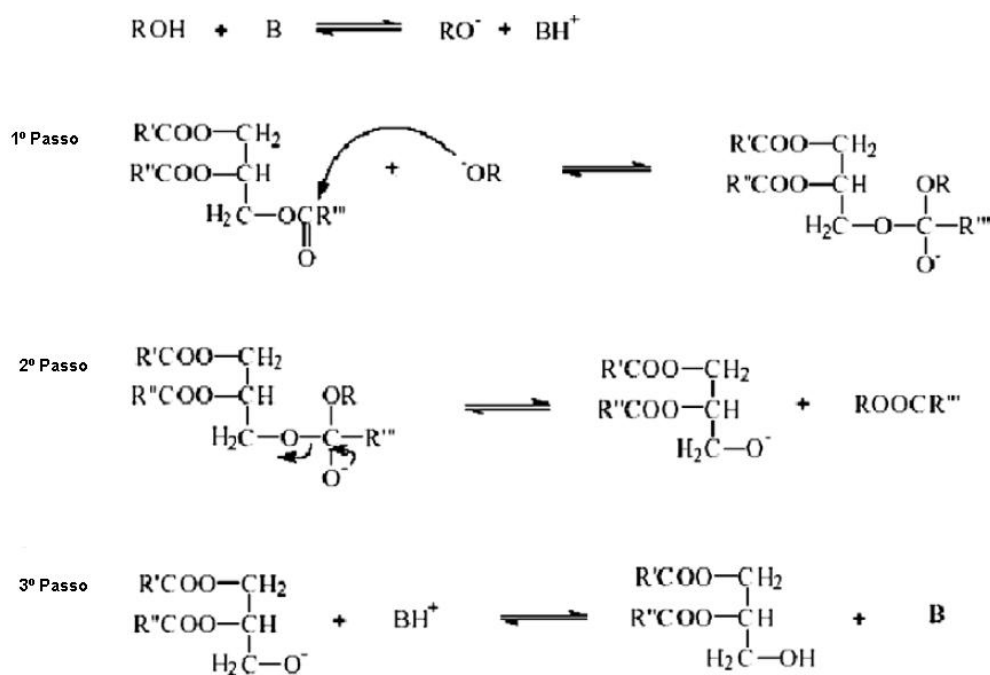
Dado que o processo de transesterificação corresponde a uma reacção reversível, cuja cinética é regida pelo princípio enunciado em 1888 pelo químico francês Henry-Louis Le Chatelier, o rendimento da reacção dependerá do deslocamento do equilíbrio químico em favor da formação dos ésteres. Esta situação é conseguida, através da optimização de factores dos quais depende a reacção (Ramos *et al.*, 2003).

#### 1.2.5.1 Transesterificação por catálise básica

A transesterificação por catálise básica é o mecanismo mais utilizado para a produção de biodiesel apresentando, normalmente, taxas de conversão bastante elevadas (98%). Este processo ocorre em duas fases, formando-se inicialmente o metóxido de sódio (ou potássio) através da reacção do álcool (metanol ou etanol) com uma base forte - hidróxido de sódio (ou hidróxido de potássio) (Figura 1.5). As condições reaccionais mais comuns para esta reacção são uma temperatura de 60 °C e uma pressão de 1 atm, durante cerca de 20 min. Uma boa formação de metóxido de sódio é fundamental, pois reduz significativamente a formação de sabão, resultante da reacção secundária de saponificação.

Na segunda fase, ocorre a transesterificação propriamente dita, com a conversão dos triglicéridos em ésteres, por reacção com o metóxido de sódio (Balat e Balat, 2010).

Num primeiro passo, dá-se o ataque nucleofílico do alcóxido ao grupo carbonilo dos triglicéridos resultando num intermediário tetraédrico. No segundo passo, o intermediário sofre quebras de ligação originando o éster alquilo e um anião correspondente do diglicérido. No terceiro passo, dá-se a desprotonação do catalisador, o qual é regenerado para as reacções posteriores do ciclo catalítico para a conversão de di- e monoglicéridos a ésteres (Balat e Balat, 2010).

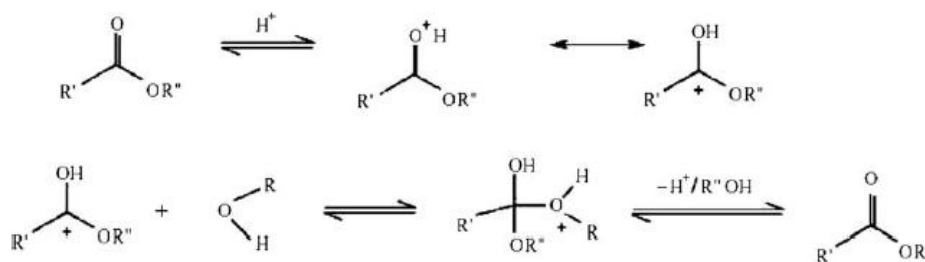


**Figura 1.5 – Mecanismo da transesterificação por catálise básica dos óleos vegetais (Adaptado de Balat e Balat, 2010).**

### 1.2.5.2 Transesterificação por catálise ácida

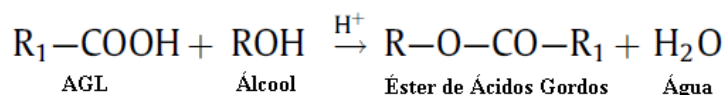
A produção de biodiesel pode também ser realizada por catálise ácida. Neste processo, a fonte de triglicéridos, o catalisador ácido e o álcool são adicionados em simultâneo, sendo as condições mais propícias para a reacção ocorrer a pressão atmosférica e uma temperatura de 60°C. A adição prévia do catalisador ao metanol não é necessária, já que o metanol não reage com o ácido (Silva, 2009). O processo de transesterificação é catalisado por ácidos de Bronsted, preferencialmente por ácido sulfúrico (Figura 1.6).

Num primeiro passo, o triglicérido sofre um ataque electrofílico do ião  $\text{H}^+$ , formando um ião carboxilo. De seguida, este ião carboxilo sofre um ataque nucleofílico de uma molécula do mono-álcool, formando um intermediário tetraédrico. Ocorre então a eliminação de um diglicérido e de um éster do mono-álcool, juntamente com a regeneração da espécie  $\text{H}^+$ .



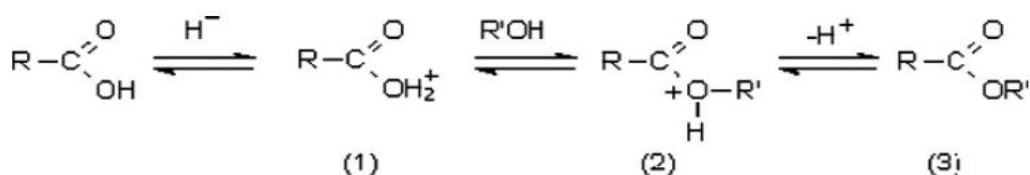
**Figura 1.6 – Mecanismo da transesterificação por catálise ácida (Balat e Balat, 2010).**

Uma das vantagens da transesterificação em meio ácido é evitar a formação de sabões. Outra grande vantagem é a de os ácidos gordos livres presentes na matéria-prima reagirem por esterificação, transformando-se também em ésteres (Figura 1.7).



**Figura 1.7 – Reacção de esterificação de ácidos gordos (Adaptado de Leung *et al.*, 2010).**

Na Figura 1.8 está representado o mecanismo de esterificação de ácidos gordos, por catálise ácida.



**Figura 1.8 – Mecanismo de esterificação de ácidos gordos, por catálise ácida (Demirbas, 2008).**

O passo inicial consiste na protonação do ácido para fornecer um ião  $H^+$  ao ácido gordo (1), o qual pode sofrer uma reacção de troca com um álcool para formar um intermediário (2), e este, em troca, pode perder um protão para se tornar num éster (3). Cada passo no processo é reversível, mas na presença de um excesso de álcool, o ponto de equilíbrio da reacção é deslocado para que a esterificação prossiga virtualmente para a sua conclusão (Demirbas, 2008). No entanto, embora um excesso de álcool favoreça esta formação, uma quantidade excessiva deste reagente torna a recuperação do glicerol mais difícil. Assim, a razão molar álcool / óleo mais adequada tem de ser estabelecida empiricamente, considerando cada processo individualmente.

Este processo de esterificação / transesterificação ácida permite obter excelentes resultados para óleos que contenham grandes quantidades de ácidos gordos livres, já que os mesmos também são convertidos em biodiesel. No entanto, a lentidão da reacção, em comparação com a transesterificação básica, faz com que este método seja muito menos utilizado (Silva, 2009).

### 1.2.5.3 Outros processos de transesterificação

Embora a produção de biodiesel seja, regra geral, levada a cabo por catalisadores ácidos ou básicos, existem outros processos que têm sido desenvolvidos para a transesterificação de óleos e gorduras.

A utilização de catalisadores enzimáticos para a transesterificação de óleos vegetais tem sido largamente estudada ao longo dos últimos anos (Oliveira e Rosa, 2006; Dias *et al.*, 2009; Helwani *et al.*, 2009). Estes biocatalisadores apresentam várias vantagens relativamente aos catalisadores tradicionais dado que evitam a formação de sabões e tornam mais simples o processo de purificação. Além disso, podem ser imobilizados em suportes sólidos o que permite a sua utilização em processos contínuos ou reutilização em processos em descontínuo. No entanto, a sua aplicação a nível industrial tem sido limitada pelos custos associados à obtenção do biocatalisador (lipases) e ao elevado tempo de reacção.

Outro processo que tem sido estudado envolve a utilização de metanol em condições supercríticas, ocorrendo a reacção na ausência de catalisador (Karmakar *et al.*, 2010). A reacção de transesterificação é realizada num curto período de tempo (< 0,1h) sem formação de subprodutos, mas necessita de condições de temperatura e pressão bastante elevadas (350°C, 45 MPa) o que torna o processo pouco viável do ponto de vista económico.

A utilização de co-solventes, permitindo uma conversão dos ácidos gordos livres e dos triglicéridos, tem também sido objecto de trabalhos de investigação (Silva, 2009). Como solvente é utilizado, por exemplo, o hexano, que torna o metanol, os ácidos gordos e os triglicéridos completamente miscíveis, permitindo um acelerar da reacção. Contudo, este processo requer que seja efectuada a separação da glicerina, do metanol e do co-solvente, do produto final desejado (os ésteres).

#### **1.2.5.4 Factores que afectam a reacção de transesterificação**

Os factores que mais afectam a transesterificação de óleos e gorduras são a razão molar triglicéridos / álcool, o tipo e a quantidade de catalisador, a temperatura, o tempo de reacção, o teor de ácidos gordos livres e o teor de água.

##### **a) Efeito da razão molar**

A razão molar álcool / óleo é uma das variáveis que mais influência tem na conversão em ésteres. Embora a estequiometria da reacção de transesterificação seja de 3:1 (razão molar álcool:óleo) (Figura 1.3), razões molares superiores têm sido usadas para melhorar a solubilidade e para aumentar o contacto entre as moléculas de triglicéridos e de álcool. Vários estudos indicam, para a reacção de transesterificação básica, uma razão molar de 6:1 como aquela que conduz, geralmente, a um rendimento máximo (superior a 98%), enquanto que razões molares mais baixas requerem maiores tempos para completar a reacção (Balat e Balat, 2010). Razões molares muito elevadas embora possam contribuir para um aumento do rendimento conduzem a uma diminuição da recuperação do produto, devido à difícil separação do glicerol. Só com uma razão molar óptima o processo dá origem a rendimentos elevados e uma separação do glicerol mais simples.

No caso da reacção de transesterificação ser realizada por catálise ácida é requerido o uso de razões molares álcool:óleo bastante mais elevadas de modo a se obter um bom rendimento em ésteres, num tempo de reacção aceitável. No entanto, alguns estudos demonstram que o rendimento não aumenta proporcionalmente com a razão molar verificando-se, por exemplo, que o aumento da razão molar conduz apenas a um melhoramento moderado até atingir um valor máximo a 30:1 (98,4%) (Balat e Balat, 2010).

#### b) Efeito do tipo de álcool

Outra variável que afecta de um modo significativo o rendimento em ésteres é o tipo de álcool. No geral, álcoois de cadeia curta como o metanol, o etanol, o propanol e o butanol podem ser usados na reacção de transesterificação, para obter maiores rendimentos em ésteres (Balat e Balat, 2010). De entre estes álcoois, o metanol e o etanol são os mais frequentemente utilizados, sendo que o metanol apresenta algumas vantagens físicas e químicas assim como económicas (baixo custo). Ma e Hanna (1999) reportaram que, embora o metanol reaja rapidamente com os triglicéridos e o catalisador básico seja facilmente dissolvido neste álcool, existe um elevado risco de explosão devido ao seu baixo ponto de ebulição e, portanto, à libertação de vapores, que são incolores e sem cheiro.

Canakci e Gerpen (1999), investigaram o efeito de diferentes tipos de álcoois na catálise ácida de óleo de soja, chegando à conclusão que para esse processo o álcool mais eficiente era o etanol (Quadro 1.2).

**Quadro 1.2 – Efeito do tipo de álcool no rendimento em ésteres (Canakci e Gerpen, 1999).**

Tipo de Álcool	Temperatura de Ebulição (°C)	Temperatura de Reacção (°C)	Rendimento em ésteres (%)
Metanol	65	60	87,8
2-Propanol	82,4	75	92,9
1-Butanol	117	110	92,1
Etanol	78,5	75	95,8

#### c) Efeito do teor de água e de ácidos gordos livres

O teor de água e de ácidos gordos livres são os parâmetros chave para avaliar a viabilidade de um óleo ou gordura para um determinado processo de transesterificação.

Para que uma reacção por catálise básica seja eficiente, conduzindo a elevados rendimentos, o índice de acidez da matéria-prima deverá ser inferior a 1% (m/m), ou seja, a 2 mgKOH/g (Leung *et al.*, 2010). Para valores de índice de acidez superiores dever-se-á adicionar mais

catalisador de modo a neutralizar os ácidos gordos livres embora, neste caso, se venham a verificar perdas em termos mássicos ( $m_{\text{matéria-prima}}$  vs  $m_{\text{ésteres}}$ ) devido à saponificação (Figura 1.9) ou seja, à reacção do catalisador com os ácidos gordos livres para formar sabões. Esta reacção é indesejada não só porque a formação de sabão baixa o rendimento mas, também, porque dificulta a separação dos ésteres da fase do glicerol (Leung *et al.*, 2010).



**Figura 1.9 – Reacção de saponificação entre o catalisador (hidróxido de sódio) e os ácidos gordos livres (AGL), com formação de sabão e de água (Adaptado de Leung *et al.*, 2010).**

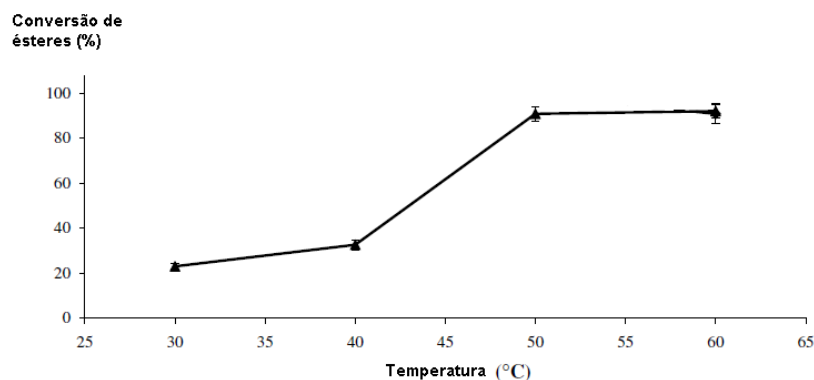
A presença de água nos óleos e gorduras tem também um efeito negativo no processo convencional de produção de biodiesel dado que pode provocar a hidrólise de triglicéridos constituintes da matéria-prima com obtenção de ácidos gordos livres (Figura 1.10) e, conseqüente formação de sabões.



**Figura 1.10 – Reacção de hidrólise de triglicéridos (Adaptado de Leung *et al.*, 2010).**

#### d) Efeito da temperatura e do tempo de reacção

A temperatura utilizada no processo reaccional influencia quer a velocidade de reacção quer o rendimento em ésteres. Por isso, a reacção é geralmente levada a cabo perto do ponto de ebulição do álcool utilizado (metanol, etanol, etc.). Na Figura 1.11 pode-se ver o efeito da temperatura na reacção de transesterificação de gordura de galinha, utilizando metanol e como catalisador ácido sulfúrico (Bhatti *et al.*, 2008).



**Figura 1.11 – Efeito da temperatura na reacção de transesterificação de gordura de galinha (Adaptado de Bhatti *et al.*, 2008).**

A velocidade de conversão dos óleos e gorduras em ésteres é também influenciada pelo tempo de reacção. Vários investigadores têm estudado diferentes tempos para a reacção de transesterificação. Por exemplo, Lee *et al.* (2004) estudaram a reacção de óleos vegetais com metanol (razão molar álcool / óleo de 6:1) na presença de NaOH, a 60 °C, tendo conseguido um rendimento máximo em ésteres para 1 h de reacção.

#### **e) Efeito do catalisador**

Dependendo do tipo de catalisador utilizado, a reacção de transesterificação pode ocorrer por dois tipos de catálise - homogénea ou heterogénea. A principal diferença nestes processos é que enquanto na catálise homogénea os reagentes e o catalisador se encontram na mesma fase, na catálise heterogénea o catalisador e os reagentes/produtos encontram-se em fases diferentes, o que permite a fácil separação do catalisador após a reacção e a sua reutilização, contribuindo para a diminuição dos custos de produção do biocombustível. Além disso, o processo heterogéneo evita que ocorra a reacção de saponificação.

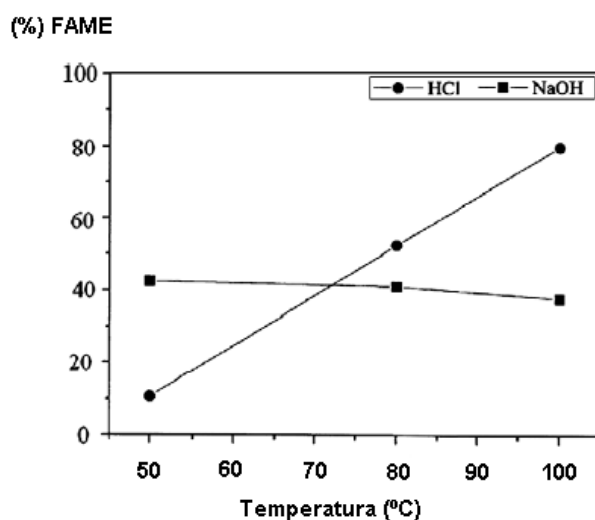
No entanto, a reacção de transesterificação na presença de um catalisador heterogéneo é, regra geral, mais lenta do que a realizada na presença de um catalisador homogéneo, facto que tem também contribuído para a não utilização a nível industrial deste tipo de catálise.

Os catalisadores homogéneos utilizados na reacção de produção de biodiesel podem ser hidróxidos / metóxidos (NaOH, KOH, e NaMeO) ou ácidos ( $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  e  $CaCO_3$ ). Como catalisadores heterogéneos utilizam-se óxidos (óxido de magnésio), sais (carbonato de potássio), argilas (hidrotalcitas e argilas aniónicas) ou enzimas (lipases) (Silva, 2009).

Na produção industrial de biodiesel os catalisadores básicos homogéneos têm sido os mais utilizados, devido ao seu baixo custo e ao facto do processo requerer condições operacionais suaves - baixas temperaturas e pressão atmosférica. Porém, este tipo de catalisadores é

bastante higroscópico, absorvendo água do ar durante armazenamento, e também formam água quando dissolvidos no álcool, afectando o rendimento do processo (Leung *et al.*, 2010).

Meneghetti *et al.* (2006) investigaram o efeito de diferentes tipos de catalisadores, a diferentes temperaturas, para a produção de ésteres a partir de óleo de rícino. Os resultados mostraram que, para temperaturas muito elevadas ( $> 80$  °C), a utilização de ácido clorídrico como catalisador era muito mais eficiente do que a utilização de hidróxido de sódio (Figura 1.12).



**Figura 1.12 – Efeito de diferentes tipos de catalisadores, a diferentes temperaturas, na produção de ésteres metílicos de ácidos gordos a partir de óleo de rícino (Adaptado de Balat e Balat, 2010).**

#### 1.2.5.5 Pré-tratamento de matérias-primas com elevado teor de ácidos gordos livres

Têm sido propostos vários métodos de pré-tratamento para reduzir o elevado teor de ácidos gordos livres presentes em alguns óleos vegetais e gorduras animais que, como já referido, têm um efeito negativo no processo tradicional de transesterificação por catálise básica. Esses métodos incluem a destilação a vapor, a extracção por álcool e a esterificação por catálise ácida.

Os estudos do processo de destilação a vapor mostraram que este requer uma temperatura muito elevada e apresenta uma baixa eficiência, dado que a solubilidade dos ácidos gordos livres no álcool é limitada. Também a utilização da extracção por álcool como método de pré-tratamento não se tem revelado muito promissora pois envolve uma grande quantidade de solvente e o processo é complicado. Comparado com os dois métodos anteriores, a esterificação por catálise ácida mostrou ser mais eficiente no uso dos ácidos gordos livres presentes no óleo ou gordura, transformando-os em ésteres (biodiesel). O pré-tratamento mais comum é por isso a esterificação dos ácidos gordos livres com metanol na presença de um catalisador ácido (normalmente ácido sulfúrico) (Leung *et al.*, 2010).

### 1.2.6 Gordura animal como matéria-prima para produção de biodiesel

Dado que a matéria-prima representa aproximadamente 60-80% do custo total da produção de biodiesel, a escolha desta é de extrema importância (Leung *et al.*, 2010). As matérias-primas que têm sido mais utilizadas para a obtenção deste biocombustível substituto do gasóleo são os óleos vegetais como o girassol, a colza, a soja ou a palma. No entanto, outros materiais com elevado teor glicérico podem ser também utilizados, nos quais se incluem os óleos alimentares usados e as gorduras animais (Karmakar *et al.*, 2010) que, sendo resíduos, são matérias-primas de menor custo. Além disso, a sua valorização energética evita efeitos de degradação ambiental decorrentes da sua deposição em aterros ou lançamento nas redes de esgotos.

Os resíduos de gordura animal, mais abundantes quando comparados com os resíduos de óleos alimentares usados, tinham, no passado, uma grande aplicação como alimento para animais, nomeadamente na farinha para rações. No entanto, esta prática diminuiu bastante a partir do momento em que se começou a falar na possibilidade de doenças provenientes da utilização deste tipo de alimentação, tendo passado a haver obrigatoriedade de descarga ou reciclagem destas gorduras (Ngo *et al.*, 2008).

O Regulamento CE 1774/2002 estabelece regras sanitárias estritas no que respeita à utilização de subprodutos de origem animal, a fim de garantir um nível elevado de saúde e segurança, proibindo, nomeadamente, a alimentação entre espécies animais. Segundo este regulamento os resíduos animais são classificados em 3 categorias:

Matérias de categoria 1: incluem os subprodutos animais suspeitos de estarem infectados, ou que estejam confirmadamente infectados, com EET (encefalopatia espongiforme transmissível); matérias de risco especificados enquanto tecidos susceptíveis de transmitir um agente infeccioso; produtos animais a que tenham sido administradas substâncias proibidas ou que contenham produtos perigosos para o ambiente; misturas de matérias da categoria 1 com matérias da categoria 2 ou matérias da categoria 3, ou ambas.

Matérias de categoria 2: incluem os subprodutos animais seguintes: chorume e conteúdo do aparelho digestivo, todas as matérias animais com excepção das pertencentes à categoria 1 e recolhidas aquando do tratamento das águas residuais de matadouros; produtos de origem animal que contenham resíduos de medicamentos veterinários e contaminantes cujas concentrações excedam os limites comunitários; produtos de origem animal, com excepção das matérias da categoria 1, importados de países terceiros e que não cumpram os requisitos veterinários comunitários; animais não pertencentes à categoria 1 que não tenham sido

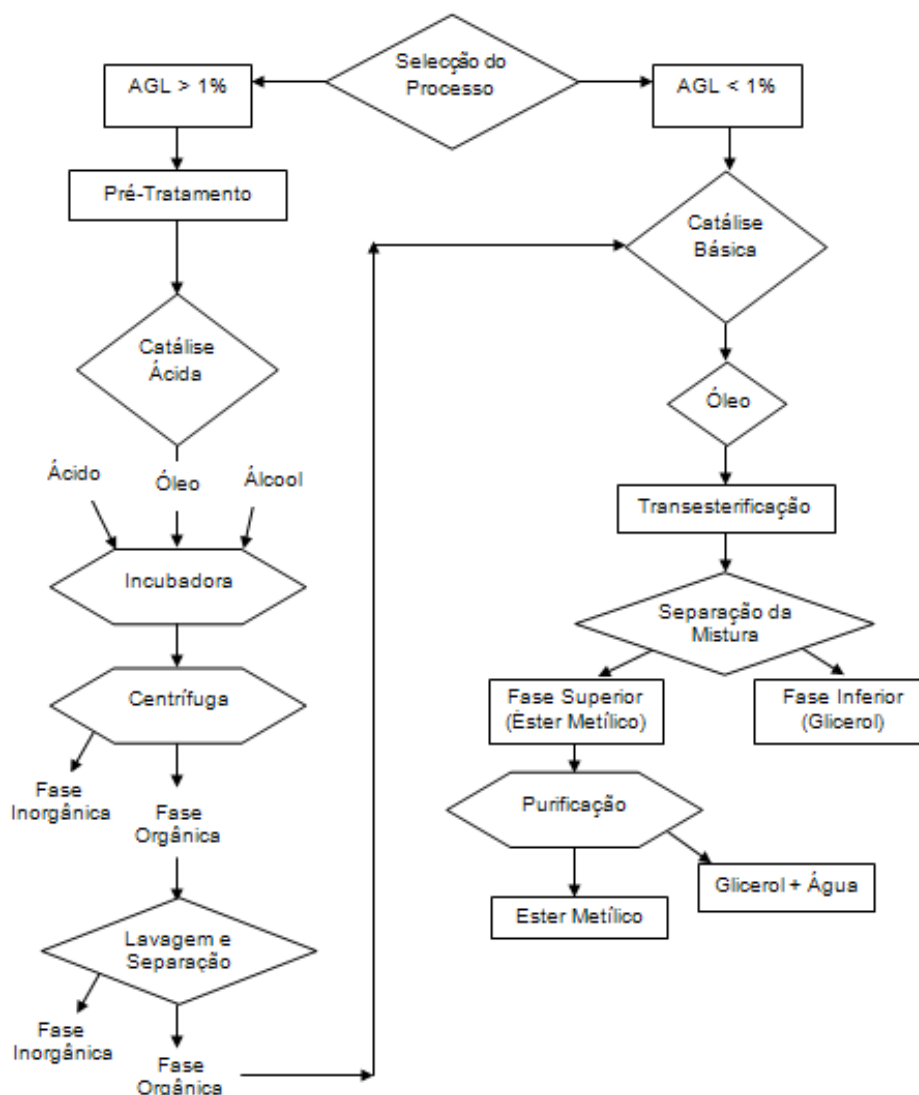
abatidos para consumo humano; misturas de matérias da categoria 2 com matérias da categoria 3.

Matérias de categoria 3: incluem os subprodutos animais seguintes: partes de animais abatidos, próprias para consumo humano mas que, por motivos comerciais, não se destinem ao consumo humano; partes de animais abatidos, impróprias para consumo humano, mas não afectadas por quaisquer sinais de doenças transmissíveis; restos de géneros alimentícios de origem animal, para além dos restos de cozinha e de mesa, que já não se destinem ao consumo humano, por motivos comerciais ou devido a problemas de fabrico ou embalagem; cascas de ovos originárias de animais que não apresentem sinais clínicos de qualquer doença transmissível; sangue, couros, peles e penas originários de animais são.

Em Portugal existem listas oficiais dos estabelecimentos aprovados que utilizam subprodutos de origem animal não destinados a consumo humano - as Unidades Oleoquímicas - sendo no total 8 unidades. Estas Unidades Oleoquímicas da categoria 3 são por definição, unidades de transformação de gorduras animais fundidas derivadas de matérias de categoria 3, podendo estas ser usadas como matéria-prima para produção de biodiesel.

#### **1.2.6.1 Transesterificação de gordura animal**

Como já referido, quando se pretende produzir biodiesel a partir de matérias-primas com elevado teor de ácidos gordos livres, como geralmente acontece no caso das gorduras animais, deve-se recorrer a um processo de pré-tratamento da matéria-prima para esterificação dos ácidos gordos livres através da sua reacção com metanol, na presença de um catalisador ácido. Este passo será seguido de um processo de transesterificação alcalina para conversão dos glicéridos presentes nas gorduras, tirando-se assim vantagem de toda a matéria-prima para produção de biodiesel (Figura 1.13).



**Figura 1.13 – Processo de produção do biodiesel a partir de matérias-primas com diferentes teores de ácidos gordos livres (AGL) (Adaptado de Karmakar *et al.*, 2010).**

Comparando com o biodiesel de origem vegetal, o biodiesel de origem animal tem a vantagem de possuir um poder calorífico e um índice de cetano mais elevados (Lebedevas *et al.*, 2006). No entanto, o biodiesel produzido a partir de gordura animal é menos estável à oxidação, sendo este facto atribuído à ausência de antioxidantes naturais (Sendzikiene *et al.*, 2005). Outra desvantagem da utilização da gordura animal é o facto de possuir uma quantidade significativa de ácidos gordos saturados, levando a que o biocombustível produzido tenha um ponto de fusão mais elevado, quando comparado com o biodiesel produzido de óleos vegetais, não sendo por isso muito adequado usar este biocombustível puro (B100) nas viaturas durante as estações do ano mais frias (Lebedevas *et al.*, 2006).

Além disso, para que sejam cumpridas todas as especificações da norma EN 14214, as gorduras animais têm de ser utilizadas em mistura com outras matérias-primas, ou o biocombustível dele obtido misturado com biocombustíveis obtidos de outras matérias-primas.

Canoira *et al.* (2008) estudaram a produção de biodiesel através de uma mistura de óleo de soja com gordura animal (50%). A mistura reduziu o índice de acidez da gordura animal de 13,6 para 7,2 mgKOH/g, valor que passou para 0,6 mgKOH/g por pré-tratamento da mistura com um ácido orgânico forte em condições de reacção fixas (0,5 % catalisador, 60 °C, 4 h e razão molar metanol : gordura de 6:1). A mistura óleo/gordura pré-tratada foi submetida a um passo seguinte de transesterificação usando metóxido de sódio, tendo-se obtido um biodiesel de qualidade aceitável.

Dias *et al.* (2009) estudaram também a mistura de gordura animal com óleo de soja (com diferentes percentagens de mistura) para a produção de biodiesel. A gordura animal apresentava inicialmente um índice de acidez de 14,57 mgKOH/g, muito superior do que o do óleo de soja (0,21 mgKOH/g). Dos estudos realizados concluíram que a produção de biodiesel exclusivamente a partir da gordura animal teria de ser realizada em dois passos; porém, a mistura entre as matérias-primas diminuiu o índice de acidez de tal forma que tornou desnecessário o passo de pré-tratamento. Assim, a mistura poderá ser uma alternativa interessante para reciclar os resíduos deste tipo, isto porque poderão ser utilizados processos mais económicos e convencionais.

## Capítulo 2 – Material e Métodos

Neste capítulo são apresentados os procedimentos experimentais utilizados na caracterização das matérias-primas, nos ensaios de esterificação / transesterificação e na caracterização do biodiesel produzido.

### 2.1 Matérias-primas

Utilizaram-se dois tipos de matéria-prima provenientes da indústria de abate de aves (perus, frangos, patos, etc.). Uma foi a gordura animal (Figura 2.1) resultante do processamento dos subprodutos de categoria 3, gentilmente cedida pela empresa Avibom Avícola, S.A.



**Figura 2.1 – Gordura animal resultante do processamento de subprodutos da categoria 3.**

Outra das matérias-primas foi a farinha resultante do processo de extracção da gordura acima referida. Neste caso, foram gentilmente cedidas pela empresa Rações Valouro, S.A. duas amostras: uma resultante do processamento de subprodutos de categoria 3 não incluindo as penas, e outra em que as penas estavam presentes aquando do processamento (Figura 2.2).



**Figura 2.2 – Farinhas resultantes do processamento de subprodutos da categoria 3, sem penas (à esquerda) e com penas (à direita).**

## 2.2 Caracterização físico-química da farinha animal

### 2.2.1 Teor de água e matérias voláteis

A determinação do teor de água e matérias voláteis nas farinhas foi realizado de acordo com a norma NP EN ISO 665.

#### Procedimento

Secaram-se caixas de petri na estufa (Memmert) durante 1 h a 103 °C. Após esse tempo colocaram-se as mesmas no exsiccador para arrefecimento durante aproximadamente 1 h. De seguida pesou-se (balança Mettler Toledo) para cada caixa de petri aproximadamente 10 g de amostra (em triplicado, para cada farinha) e voltou-se a colocar na estufa, a 103 °C, até à manhã do dia seguinte. Repetiu-se todo o processo de secagem, arrefecimento e pesagem, mais uma vez, para garantir que o teor de água e matérias voláteis se mantinha constante.

O teor de água e matérias voláteis,  $W$ , expresso em percentagem mássica foi calculado através da seguinte expressão:

$$W = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100\%$$

onde:

$m_0$  – é a massa (g) do conjunto caixa de petri/tampa;

$m_1$  – é a massa (g) do conjunto caixa de petri/tampa com toma da amostra para analisar, antes de secagem;

$m_2$  – é a massa (g) do conjunto caixa de petri/tampa com toma da amostra para analisar, depois de secagem.

### 2.2.2 Teor de gordura

A determinação do teor de gordura nas farinhas foi realizada de acordo com a norma ISO 659.

#### Procedimento

Depois das amostras de farinha estarem isentas de água e matérias voláteis (secção 2.2.1) fez-se um lote de cada tipo de farinha, o qual foi dividido por três cartuchos de extracção (de celulose, tamanho 33x100 mm, VWR). Dentro destes colocou-se ainda um pouco de algodão embebido em hexano ( $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ ;  $M = 86,17 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ; Carlo Erba Reagents) de modo a evitar saída de amostra aquando da extracção, e fechou-se o cartucho. Este foi introduzido no extractor de Soxhlet, o qual foi acoplado a um balão de fundo redondo contendo 140 ml de hexano. Dentro da hotte procedeu-se à extracção durante 4 h (Figura 2.3). Colocou-se em

simultâneo três balões de fundo redondo na estufa. No fim da extracção filtrou-se o óleo extraído para estes balões secos e tarados.



**Figura 2.3 – Montagem para extracção da gordura animal das farinhas.**

O teor de gordura, expresso em percentagem, foi calculado através da seguinte fórmula:

$$\% \text{ gordura} = \frac{m_{\text{gordura}}}{m_0} \times 100\%$$

onde:

$m_0$  – massa (g) da amostra inicial;

$m_{\text{gordura}}$  – massa (g) de gordura extraída.

### **2.3 Caracterização físico-química da gordura animal**

A gordura animal resultante do processamento de subprodutos de categoria 3, assim como a extraída da farinha proveniente do mesmo processo, foram caracterizadas em termos dos parâmetros a seguir apresentados.

#### **2.3.1 Composição em ácidos gordos**

A avaliação qualitativa e/ou quantitativa da composição de um óleo ou gordura em termos de ácidos gordos, é feita por análise cromatográfica após derivatização da amostra.

##### **2.3.1.1 Preparação de Ésteres Metílicos de Ácidos Gordos**

O processo de tratamento prévio da amostra encontra-se definido na norma EN ISO 5509 e inclui a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol seguida de conversão dos sabões em ésteres metílicos por reacção com um complexo de trifluoreto de boro/metanol.

### Reagentes

1. Solução metanólica de hidróxido de sódio (0,5 M) – dissolveu-se 2,04 g de hidróxido de sódio (NaOH;  $M= 39,99 \text{ g.mol}^{-1}$ ; José Manuel Gomes dos Santos, Lda.) em 100 ml de metanol ( $\text{CH}_4\text{O}$ ;  $M= 32,034 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Fluka);
2. Solução metanólica de trifluoreto de boro (15%) – ( $\text{C}_2\text{H}_8\text{BF}_3\text{O}_2$ ;  $M= 131,89 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Riedel-de Haën);
3. Iso-octano para cromatografia – ( $\text{C}_8\text{H}_{18}$ ;  $M= 114,23 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Panreac);
4. Solução saturada de cloreto de sódio – (NaCl;  $M= 58,44 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Fisher Scientific);
5. Sulfato de sódio anidro p.a. – ( $\text{Na}_2\text{SO}_3$ ;  $M= 126,02 \text{ g.mol}^{-1}$ ; M&B).

### Procedimento

Para cada amostra a analisar, pesou-se (balança Mettler Toledo) uma toma de 150 mg para o balão de destilação de 50 ml e, adicionou-se 4 ml da solução metanólica de hidróxido de sódio e reguladores de ebulição. Colocou-se o balão no banho (Selecta) a 85 °C e levou-se à ebulição com refluxo, agitando levemente de minuto a minuto, a fim de evitar formação de um anel de NaOH à volta do balão.

De seguida adicionou-se através do refrigerante 5 ml de trifluoreto de boro e prosseguiu-se com a ebulição durante 5 minutos. Adicionou-se à mistura em ebulição, através do refrigerante 3 ml de iso-octano e retirou-se o balão do banho. Adicionou-se também 20 ml da solução saturada de NaCl, tapou-se o balão e agitou-se fortemente durante cerca de 15 segundos.

Colocou-se o nível no balão junto ao pescoço adicionando-se mais solução de NaCl. Após separação das fases, transferiu-se o mais possível da camada superior de iso-octano para um tubo de ensaio, passando por sulfato de sódio anidro para eliminar traços de água. Esta solução (Figura 2.4) foi depois analisada por cromatografia.



**Figura 2.4 – Amostra de ésteres obtida após derivatização da gordura extraída da farinha com penas.**

### 2.3.1.2 Análise dos ésteres de ácidos gordos por cromatografia em fase gasosa

O teor de ésteres metílicos de ácidos gordos nas amostras previamente preparadas de acordo com a norma ISO 5509 foi determinado por cromatografia em fase gasosa segundo a norma EN ISO 5508.

#### Procedimento

Injectou-se 0,1 µl da solução de amostra de gordura derivatizada e extraída com iso-octano (secção 2.3.1.1) no cromatógrafo (Varian 3800) equipado com detector de ionização à chama e coluna capilar (Supelcowax 10, comprimento 30 m, diâmetro interno 0,32 mm e espessura de filme 0,25 µm). As condições operacionais foram as seguintes:

Temperatura inicial da coluna – 200 °C (durante 20 min)

Taxa de aquecimento da coluna – 20 °C/ min

Temperatura final da coluna – 220 °C (durante 20 min)

Temperatura do injector – 250 °C

Temperatura do detector – 250 °C

Gás de arraste – Hélio

A composição da amostra, em termos de percentagem relativa de cada um dos ésteres de ácidos gordos, foi dada por:

$$\text{Éster}_i (\%m/m) = \frac{A_i}{(\sum A)} \times 100$$

onde:

$\sum A$  – área total dos picos dos ésteres metílicos de C<sub>14:0</sub> a C<sub>24:1</sub>;

A<sub>i</sub> – área do pico i.

### 2.3.2 Índice de acidez

O índice de acidez das diferentes amostras de gordura animal foi determinado segundo a norma portuguesa NP 903 para gorduras. O método consistiu na neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na toma de amostra.

#### Reagentes

1. Mistura dissolvente – misturou-se igual volume de etanol a 95% (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O; M= 46,012 g.mol<sup>-1</sup>; Riedel-de Haën) e de éter etílico (C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O; M= 74,12 g.mol<sup>-1</sup>; José Manuel Gomes dos Santos, Lda.) e neutralizou-se com solução 0,1 N de hidróxido de potássio (KOH; M= 56,11 g.mol<sup>-1</sup>; José Manuel Gomes dos Santos, Lda.) utilizando algumas

- gotas de solução alcoólica de fenolftaleína como indicador (indicador de pH 8,3 -10; AJL);
2. Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,1 N) – dissolveu-se aproximadamente 0,562 g de KOH em água millipore, para um volume final de 100 ml;
  3. Solução alcoólica de fenolftaleína, 1% p/v; (AJL).

### Procedimento

Pesou-se em duplicado, para frascos *erlenmeyer*, tomas de amostra de 2 g. Adicionou-se 50 ml da mistura dissolvente e algumas gotas da solução alcoólica de fenolftaleína.

Titulou-se com solução de KOH 0,1 N, sob agitação, até ao aparecimento de uma cor rosada persistente (15 s).

Posteriormente procedeu-se à padronização do titulante. Esta foi feita titulando, com a solução de KOH 0,1 N, tomas de 10 ml HCl padrão 0,1 N, em presença de solução alcoólica de fenolftaleína.

A normalidade da solução padrão foi dada por:

$$N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}}$$

onde:

$V_{KOH}$  – volume da solução de KOH (ml);

$V_{HCl}$  – volume da solução padrão HCl (ml);

$N_{HCl}$  – normalidade da solução padrão de HCl (N).

O índice de acidez da amostra de gordura foi dado por:

$$IA(mg KOH / g) = \frac{(V \times N \times 56,11)}{m}$$

onde:

V – volume da solução de KOH (ml);

N – normalidade da solução de KOH (N);

m – massa da toma de amostra (g);

56,11 – massa equivalente do KOH (g/eq).

### 2.3.3 Índice de iodo

O índice de iodo foi determinado titrimetricamente segundo a norma europeia EN 14111 e permitiu avaliar o grau de insaturação das gorduras em estudo.

O método consiste em promover a reacção entre a gordura e uma solução de halogéneo, no escuro e durante um determinado intervalo de tempo à temperatura ambiente. O excesso de halogéneo vai depois oxidar uma solução de iodeto convertendo-o em iodo livre cuja quantidade é posteriormente determinada por titulação com uma solução de tiosulfato de sódio.

#### Reagentes

1. Solução de iodeto de potássio ( $100 \text{ g.L}^{-1}$ ) – dissolveu-se 10 g de iodeto de potássio (KI;  $M= 166 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Panreac) livre de iodato e iodo, para 100 ml com água millipore.
2. Indicador de cozimento de amido – dissolveu-se 0,63 g de amido ( $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ ;  $M= 162 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Merck) em 3 ml de água fria até fazer uma pasta, adicionou-se 100 ml de água a ferver e deixou-se ferver durante 3 minutos e depois deixou-se arrefecer.
3. Solução de tiosulfato de sódio (0,1 M) – utilizou-se a solução padrão Titrisol ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ;  $M= 248 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Fixanal);
4. Solvente – misturou-se em partes iguais, 55 ml de ciclohexano ( $\text{C}_6\text{H}_{12}$ ;  $M= 84 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Merck) com 55 ml de ácido acético ( $\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2$ ;  $M= 60 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Fluka).
5. Reagente de Wijs (0,2 N) – reagente contendo monocloreto de iodo em ácido acético (Panreac).

#### Procedimento

Pesou-se (balança Mettler Toledo), em duplicado, para barquinhos de pesagem, tomas de amostra de 0,13 g a 0,15 g com uma precisão de 0,001 g. Transferiu-se cada amostra pesada para um frasco *erlenmeyer* de 500 ml com o auxílio de 20 ml de solvente. Adicionou-se 25 ml de reagente de Wijs usando uma pipeta. Tapou-se os frascos *erlenmeyer*, agitou-se levemente e colocou-se num local escuro em repouso durante 1 h.

Adicionou-se 20 ml da solução de iodeto de potássio e 150 ml de água. Titulou-se com a solução de tiosulfato de sódio 0,1 N até a solução adquirir uma coloração amarela. Adicionou-se 0,5 ml da solução indicadora de cozimento de amido e continuou-se a titulação até desaparecer a cor, sob forte agitação.

Simultaneamente realizou-se um ensaio em branco, sem amostra.

O índice de iodo da amostra foi dado por:

$$II(gI_2/100g) = \frac{((V_b - V_a) \times c \times 12,69)}{m}$$

onde:

$V_a$  – volume tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (ml);

$V_b$  – volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco (ml);

$c$  – concentração do tiosulfato de sódio (N);

$m$  – massa da toma de amostra (g).

### 2.3.4 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado por titulação de acordo com o método 920-160 descrito no 'Official Methods of Analysis of the AOAC'.

O índice de saponificação corresponde à massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar os ácidos gordos e glicéridos contidos em um grama de amostra de gordura.

#### Reagentes

1. Solução alcoólica de hidróxido de potássio – juntou-se, num almofariz, 10 g de hidróxido de potássio (KOH;  $M= 56,11 \text{ g.mol}^{-1}$ ; José Manuel Gomes dos Santos, Lda.) e 11,25 g de óxido de cálcio (CaO;  $M= 56,08\text{g.mol}^{-1}$ ; Riedel-de Haën) e reduziu-se seguidamente a pó. De 250 ml de etanol adicionou-se 100 ml ao almofariz e transferiu-se para um balão, lavando o almofariz com várias porções de álcool. Deitou-se no balão o restante etanol, agitou-se durante 5 min com agitação magnética e, no dia seguinte filtrou-se a solução.
2. Solução de ácido clorídrico (0,5 N) – usou-se solução padrão de Titrisol (HCl;  $M=36,46 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Riedel-de Haën);
3. Solução alcoólica de fenolftaleína, 1% p/v; (AJL).

#### Procedimento

Pesou-se, em duplicado, para os balões esmerilados de 500 ml, tomas de amostra de 2 g. Adicionou-se 25 ml de solução alcoólica de KOH e reguladores de ebulição. Destilou-se em refluxo durante 30 min até saponificação completa do óleo (Figura 2.5). Deixou-se arrefecer e titulou-se com HCl (0,5 N) em presença de indicador de fenolftaleína.



**Figura 2.5 – Montagem utilizada no ensaio de saponificação das gorduras animais.**

Realizou-se paralelamente um ensaio em branco, sem amostra, para aferir a quantidade de KOH utilizada na saponificação.

O índice de saponificação foi dado por:

$$IS(mgKOH / g) = \frac{((V_b - V_a) \times N \times 56,1)}{m}$$

onde:

$V_a$  – volume de HCl gasto na titulação da amostra (ml);

$V_b$  – volume de HCl gasto no ensaio em branco (ml);

$N$  – normalidade de HCl (N);

$m$  – massa da toma de amostra (g).

### 2.3.5 Teor de impurezas insolúveis

Para a determinação do teor de impurezas insolúveis nas gorduras de origem animal recorreu-se à norma NP EN ISO 663.

Neste método a toma de ensaio é tratada com um excesso de n-hexano e a solução obtida filtrada. O filtro e os resíduos são lavados com o mesmo solvente, posteriormente secos a 103 °C e pesados.

#### Procedimento

Pesou-se com aproximação de 0,01 g, aproximadamente 20 g de amostra para um frasco *erlenmeyer*.

Secou-se o papel de filtro (Whatman GF/D) e a caixa de petri com a respectiva tampa, na estufa a 103 °C. Colocou-se no exsiccador até arrefecer e pesou-se com uma aproximação de 0,001 g.

Adicionou-se 200 mL de n-hexano à amostra pesada, rolhou-se e agitou-se. Deixou-se em repouso a 20 °C durante aproximadamente 30 min.

Filtrou-se por papel de filtro, sob vácuo.

Lavou-se o papel de filtro com pequenas quantidades do solvente, mas não mais que o necessário para que o filtrado se encontre isento de gordura. Por fim removeu-se o papel de filtro e colocou-se na caixa de petri. Evaporou-se ao ar a maior parte do solvente e completou-se a evaporação na estufa a 103 °C. Retirou-se da estufa, colocou-se no exsiccador até arrefecer e pesou-se.

O teor de impurezas insolúveis,  $w_i$ , expressas em percentagem mássica, foi calculada por:

$$w_i(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100$$

onde:

$m_0$  – massa (g) da amostra inicial;

$m_1$  – massa (g) da caixa de petri com a tampa e do papel de filtro;

$m_2$  – massa (g) da caixa de petri com a tampa e do papel de filtro que contendo o resíduo seco.

### 2.3.6 Estabilidade à oxidação

A estabilidade à oxidação é determinada avaliando o período de indução num ensaio de oxidação acelerada realizado a 110 °C, segundo a norma europeia EN 14112.

Entende-se por período de indução o intervalo de tempo, em horas, que decorre entre o início da medição e o momento em que se começam a formar rapidamente produtos de oxidação. A estabilidade à oxidação foi avaliada utilizando-se um aparelho Rancimat (modelo 743, Metrohm).

#### Procedimento

Para a preparação do ensaio colocou-se na célula de medida 60 ml de água Millipore, tapou-se com a respectiva tampa e colocaram-se as ligações na posição *IN* da tampa o tubo de PTFE e a ligação de plástico. Pesou-se para um tubo de reacção uma toma de amostra de 3,0 g ± 0,01 g e tapou-se com a tampa respectiva. Realizou-se a montagem dos acessórios (tubo de vidro para entrada de ar, O-ring, anel anti-espuma e ligação de plástico), tendo-se o cuidado de usar luvas limpas, para não tocar com as mãos no tubo de vidro para entrada do ar, e de verificar que este fica mergulhado na amostra. Colocou-se o tubo de reacção hermeticamente fechado no bloco de aquecimento, que se encontrava à temperatura programada. Conectou-se os tubos de entrada e de saída de ar do tubo de reacção e da célula de medida. Iniciou-se o processo de medição clicando em *start* o campo correspondente a cada uma das amostras inseridas no sistema.

Após terminada a análise, os resultados foram mostrados em forma de tabela, assim como de gráfico. O período de indução é calculado automaticamente pelo aparelho, correspondendo ao ponto máximo da segunda derivada. A estabilidade à oxidação é expressa em horas.

## **2.4 Esterificação / transesterificação de gorduras animais por catálise ácida e básica**

### **2.4.1 Ensaio de catálise ácida**

Para estabelecer as condições ótimas para a realização da catálise ácida, de modo a reduzir o teor de ácidos gordos livres presentes nas gorduras animais, extraídas directamente dos subprodutos de categoria 3, para valores menores que 2 mg KOH/g, valor aconselhado para um posterior processo de catálise básica, recorreu-se a um desenho composto central (CCD) (Quadro 2.1). Esta metodologia tem várias vantagens, nomeadamente a possibilidade de avaliar o efeito de várias variáveis, com um número reduzido de ensaios, e tem sido usada extensivamente para estudar diferentes processos de transesterificação.

Neste trabalho foi estabelecido estudar um desenho  $2^4$  (quatro factores, cada um a dois níveis), com expansão. Os factores, seleccionados de acordo com a literatura consultada (Dias *et al.*, 2009; Bhatti *et al.*, 2008; Jeong *et al.*, 2009; Canakci e Alptekin, 2010), foram a temperatura (T), o tempo de reacção (t), a quantidade de catalisador ( $H_2SO_4$ ) e a razão molar metanol : ácidos gordos livres (RM). O intervalo de valores escolhido para estudar o efeito de cada variável teve em conta alguns testes preliminares efectuados no laboratório da Unidade de Bioenergia, onde este trabalho foi realizado. Assim, foram considerados os seguintes limites: temperatura de 45°C a 65 °C, tempo de reacção de 15 a 120 min, catalisador de 10 a 50 % (em relação aos ácidos gordos livres contidos na gordura), e razão molar metanol : ácidos gordos livres de 20:1 a 60:1.

**Quadro 2.1 – Desenho composto central (nível -1/+1) com expansão (nível -2/+2) e ponto médio.**

Ensaio	Nível -1/+1				Valores a ensaiar			
	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM
1	-	-	-	-	50	41	20	30:1
2	+	-	-	-	60	41	20	30:1
3	-	+	-	-	50	94	20	30:1
4	+	+	-	-	60	94	20	30:1
5	-	-	+	-	50	41	40	30:1
6	+	-	+	-	60	41	40	30:1
7	-	+	+	-	50	94	40	30:1
8	+	+	+	-	60	94	40	30:1
9	-	-	-	+	50	41	20	50:1
10	+	-	-	+	60	41	20	50:1
11	-	+	-	+	50	94	20	50:1
12	+	+	-	+	60	94	20	50:1
13	-	-	+	+	50	41	40	50:1
14	+	-	+	+	60	41	40	50:1
15	-	+	+	+	50	94	40	50:1
16	+	+	+	+	60	94	40	50:1
Ensaio	Nível -2/+2				Valores a ensaiar			
	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM
1	-2	0	0	0	45	68	30	40:1
2	+2	0	0	0	65	68	30	40:1
3	0	-2	0	0	55	15	30	40:1
4	0	+2	0	0	55	120	30	40:1
5	0	0	-2	0	55	68	10	40:1
6	0	0	+2	0	55	68	50	40:1
7	0	0	0	-2	55	68	30	20:1
8	0	0	0	+2	55	68	30	60:1
Ensaio	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM
PM1	0	0	0	0	55	68	30	40:1
PM2	0	0	0	0	55	68	30	40:1
PM3	0	0	0	0	55	68	30	40:1

Os cálculos realizados para a determinação da quantidade de ácido sulfúrico e de álcool a utilizar em cada ensaio, encontram-se em anexo (Anexo I).

Para cada ensaio realizado, e após o tempo estabelecido, a mistura reaccional foi centrifugada (centrífuga Heraeus Sepatech) durante 10 min para separação das fases. A fase orgânica (fase inferior), após lavagem com o dobro do volume em água, foi analisada de modo a se

determinar o índice de acidez (secção 2.3.2) e a quantidade de ésteres formados (secção 2.5.2).

Com os valores do índice de acidez obtidos nos diferentes ensaios, recorreu-se ao programa Statistica 8, de modo a se determinar as condições reaccionais óptimas para a obtenção de uma gordura com um índice de acidez inferior a 2 mgKOH/g.

Nas condições óptimas encontradas, realizou-se um ensaio de esterificação ácida da gordura animal, de modo a validar os resultados obtidos. A gordura esterificada foi caracterizada em termos de índice de acidez e de quantidade de ésteres, conforme descrito nas secções 2.3.2 e 2.5.2, respectivamente.

#### **2.4.2 Ensaios de Catálise Básica**

Após se terem obtido as condições reaccionais óptimas da catálise ácida, realizou-se um ensaio nessas condições, tendo-se efectuado, no final, a lavagem e a separação das fases. A fase orgânica foi novamente lavada, sendo utilizada posteriormente para a catálise básica.

Realizou-se um ensaio de catálise básica da gordura animal, utilizando como catalisador hidróxido de sódio (1% NaOH, ou seja 1 g NaOH / 100 g gordura), uma razão molar metanol : gordura de 6:1, uma temperatura de 53 °C, a mesma utilizada na catálise ácida, e um tempo de reacção de 4 h, de modo a assegurar o equilíbrio da reacção (reacção completa). Os cálculos realizados para a determinação da quantidade de metanol e catalisador a utilizar encontram-se em anexo (Anexo II).

Depois de decorrido o tempo de reacção estabelecido para a catálise básica, retirou-se a mistura reaccional para uma ampola de decantação, e deixou-se em repouso até ao dia seguinte.

Quando verificada a separação de fases, retirou-se a fase inferior (fase aquosa), e procedeu-se à lavagem da fase superior (fase orgânica). Esta lavagem foi realizada, por duas vezes, com água millipore (20 ml por kg de gordura), a 55 °C durante 10 min. Após cada lavagem, transferiu-se a mistura biocombustível / água para uma ampola de decantação, para separação de fases.

A fase do biocombustível, após lavagem, foi ao rota-vapor para evaporação da água e do metanol ainda presentes. Foi também usado outro processo de secagem, no qual se fez passar a fase orgânica por uma coluna de sulfato de sódio anidro. Porém, existem várias desvantagens neste método, incluindo um aumento no custo e no tempo de produção, produção de efluente líquido poluente e a perda de produto.

## 2.5 Caracterização físico-química do biodiesel

### 2.5.1 Teor de água

O teor de água nas amostras de biodiesel é determinado segundo a norma EN ISO 12937 em que se realiza o doseamento segundo a reacção de Karl Fischer. No aparelho de Karl-Fischer coulométrico, o iodo necessário à reacção de Karl-Fischer é gerado coulometricamente no ânodo. Após titulação de toda a água presente na amostra, a libertação de iodo em excesso é detectada por um detector electrométrico terminando a titulação. De acordo com a estequiometria da reacção, 1 mole de iodo reage com 1 mole de água sendo, portanto, a quantidade de água na amostra, pela lei de Faraday, proporcional à corrente total integrada. Este método permite a determinação de teores em água na gama de 0,003 % (m/ m) a 0,100 % (m/ m), ou seja entre 30 e 1000 mg/kg.

#### Procedimento

Injectou-se (seringa de vidro) uma porção de amostra, que sob agitação se deve apresentar visivelmente límpida e sem gotas de água ou partículas em suspensão, no recipiente de titulação do aparelho de Karl-Fischer coulométrico (Methrom). O valor da quantidade de água presente na amostra é fixado no écran do titulador, depois de introduzido o valor do peso de amostra e terminada a titulação.

O teor de água numa amostra de biodiesel, expresso em mg/kg de amostra, é dado por:

$$W(mg.kg^{-1}) = \frac{m_2}{m_1}$$

onde:

$m_1$  – massa (g) da toma de amostra;

$m_2$  – massa (g) de água detectada pelo titulador.

### 2.5.2 Teor de ésteres metílicos e de éster metílico do ácido linolénico

O teor de ésteres metílicos de numa amostra de biodiesel é determinado por cromatografia em fase gasosa segundo a norma EN 14103. Este método, adequado para amostras de biodiesel, permite confirmar se o teor de ésteres metílicos na amostra é superior a 90 % (m/ m), devendo situar-se a quantidade de éster metílico do ácido linolénico (linoleato de metilo) entre 1 e 15 % (m/ m).

Entende-se por teor de ésteres metílicos num biodiesel, a quantidade total, expressa em percentagem mássica, dos vários compostos éster metílico derivados de ácidos gordos, com cadeias usualmente entre  $C_{14:0}$  e  $C_{24:0}$ , presentes na amostra.

Procedimento

Pesou-se, em duplicado, para tubos de vidro rolhados, tomas de amostra de 150 mg. Adicionou-se 3 ml da solução de padrão interno (heptadecanoato de metilo, Fluka); 10 mg/ml em n-heptano a cada tubo. As amostras foram analisadas por cromatografia em fase gasosa de acordo com as condições descritas na secção 2.3.1.2.

O teor de ésteres numa amostra de biodiesel, expressa em percentagem mássica, é dado por:

$$\text{Ésteres}(\% m/m) = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100$$

onde:

$\sum A$  – área total do picos dos ésteres metílicos  $C_{14:0}$  a  $C_{24:1}$ ;

$A_{EI}$  – área do pico correspondente ao padrão interno (heptadecanoato de metilo);

$C_{EI}$  – concentração da solução de padrão interno (mg/ml);

$V_{EI}$  – volume da solução de padrão interno (ml);

$m$  – massa da toma de amostra (mg).

O teor de éster metílico do ácido linolénico, relativo ao total de ésteres metílicos presentes na amostra, é dado por:

$$\text{Éster metílico do } C_{18:3}(\% m/m) = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100$$

onde:

$\sum A$  – área total dos picos dos ésteres metílicos  $C_{14:0}$  a  $C_{24:1}$ ;

$A_{EI}$  – área do pico correspondente ao padrão interno (heptadecanoato de metilo);

$A_L$  – área do pico correspondente ao éster metílico do ácido linolénico.

**2.5.3 Teores de glicerol livre e total, e de mono-, di- e triglicéridos**

Os teores de mono-, di- e triglicéridos e de glicerol livre e total, de uma amostra de biodiesel, são determinados por cromatografia em fase gasosa de acordo norma europeia EN 14105. Para possibilitar a análise cromatográfica, em coluna capilar, o glicerol e os glicéridos presentes na amostra são previamente transformados, em presença de piridina e MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), em derivados sinalizados mais voláteis.

Entende-se por teor de glicerol livre e total, e de mono-, di- e triglicéridos, a quantidade de cada um destes tipos de compostos, expressa em percentagem mássica, presente no biodiesel.

Reagentes

1. MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida, Sigma);
2. n-Heptano p.a. ( $C_7H_{16}$ ;  $M= 100,20 \text{ g.mol}^{-1}$ ; Riedel-de Haen);

3. Solução de 1,2,4-butanotriol (1 mg/ml), designada por PI-1 (Fluka);
4. Solução de tricaprina (8 mg/ml), designada por PI-2 (Sigma).

### Procedimento

Pesou-se, em duplicado, para tubos de vidro rolhados uma toma de amostra de 100 mg. Na *hotte*, adicionou-se a cada tubo contendo amostra, 80 µl de solução de 1,2,4-butanotriol (PI-1), 100 µl de solução de tricaprina (PI-2) e 100 µl de MSTFA. Fechou-se hermeticamente os tubos e agitou-se fortemente. Conservou-se 15 min à temperatura ambiente e juntou-se 8 ml de heptano. Após homogeneização injectou-se 1 µl de cada uma das soluções, em duplicado, no cromatógrafo (Varian 3800) equipado com detector de ionização à chama e coluna capilar (SPB<sup>TM</sup>-1 TG, comprimento 15 m, diâmetro interno 0,53 mm e espessura de filme 0,10 µm). As condições operacionais foram as seguintes:

- Temperatura inicial da coluna – 50 °C (durante 1 min)
- Taxa de aquecimento da coluna – 15 °C/min
- Temperatura da coluna – 180 °C
- Taxa de aquecimento da coluna – 7 °C/min
- Temperatura da coluna – 230 °C (durante 1 min)
- Taxa de aquecimento da coluna – 10 °C/min
- Temperatura da coluna – 320 °C (durante 10 min)
- Temperatura do injectores – 300 °C
- Temperatura do detector – 320 °C
- Gás de arraste – Hélio

Os resultados obtidos foram analisados recorrendo a uma calibração prévia realizada com diferentes soluções de uma mistura de referência. As rectas de calibração obtidas para os diferentes compostos foram as seguintes:

$$\text{Monoglicéridos} - y = 0,6988x + 0,0076; R^2 = 0,9984$$

$$\text{Diglicéridos} - y = 0,948x + 0,0124; R^2 = 0,9964$$

$$\text{Triglicéridos} - y = 0,9637x - 0,0014; R^2 = 0,9995$$

$$\text{Glicerol} - y = 0,7752x - 0,0007; R^2 = 0,9964$$

O teor de glicerol livre (G), expresso com arredondamento às centésimas, e dado por:

$$G(\% m/m) = \frac{\bar{M}g}{m} \times 100$$

onde:

$\bar{M}g$  – valor médio da massa de glicerol obtido para as leituras no cromatógrafo (mg);

$m$  – massa da toma de amostra (mg).

Os teores de mono ( $MG$ ), di ( $DG$ ) e triglicéridos ( $TG$ ) foram calculados através das seguintes expressões:

$$MG(\% m/m) = \frac{\bar{M}MG}{m} \times 100$$

$$DG(\% m/m) = \frac{\bar{M}DG}{m} \times 100$$

$$TG(\% m/m) = \frac{\bar{M}TG}{m} \times 100$$

onde:

$\bar{M}MG$  – valor médio da massa de monoglicéridos obtido para a soma das áreas dos picos detectados na zona relativa a esta classe de compostos (monopalmitina, monooleína e monoestearina) (mg);

$\bar{M}DG$  – valor médio da massa de diglicéridos obtido para a soma das áreas dos picos detectados na zona relativa a esta classe de compostos (dioleína + picos imediatamente anteriores numa gama de 0,5 min) (mg);

$\bar{M}TG$  – valor médio da massa de triglicéridos obtido para a soma das áreas dos picos detectados na zona relativa a esta classe de compostos (trioleína) (mg);

$m$  – massa da toma de amostra (mg).

O teor de glicerol total, foi dado por:

$$G_T(\% m/m) = G + 0,255 \times MG + 0,146 \times DG + 0,103 \times TG$$

onde:

$G$  – teor de glicerol livre (% m/m);

$MG$  – teor em monoglicéridos (% m/m);

$DG$  – teor em diglicéridos (% m/m);

$TG$  – teor em triglicéridos (%m/m).

#### 2.5.4 Ponto de inflamação

O ponto de inflamação num biodiesel é determinado segundo a norma europeia EN ISO 3679. O método, designado por método rápido de equilíbrio em reactor fechado, aplica-se à caracterização de tintas, vernizes, solventes, adesivos, petróleo e produtos relacionados com

pontos de inflamação na gama de -30 °C a 300 °C. Quando para este método se usa um detector de inflamação a norma é aplicável a ésteres metílicos de ácidos gordos (biodiesel). O método consiste na colocação de uma porção teste, de volume definido, no reactor a uma temperatura previamente estimada. Após um intervalo de tempo determinado, aplica-se uma chama e observa-se a ocorrência ou não de ignição. Vários testes a diferentes temperaturas e com novas porções de amostra são executados até determinar o ponto de inflamação com a sensibilidade necessária.

Entende-se por ponto de inflamação, a menor temperatura, corrigida para uma pressão barométrica de 101,3 kPa, à qual a aplicação de uma chama causa ignição da amostra com propagação através de toda a superfície do líquido.

### Procedimento

Ligou-se o aparelho (Petrotest 30.000), verificou-se o nível de gás e a limpeza do compartimento da amostra, tendo-se fechado bem este último. Programou-se a temperatura. Encheu-se a seringa limpa e seca, com 2 ml de amostra, tendo o cuidado de fechar imediatamente o recipiente contendo a amostra, para minimizar a perda de compostos voláteis. Transferiu-se a amostra da seringa para o compartimento de análise, através do orifício de enchimento. Abriu-se a válvula de controlo de gás e acendeu-se as chamas piloto e de teste. Esperou-se que o aparelho atingisse a temperatura programada, após o que se accionou o dispositivo de contagem de tempo (1 min).

Ao ouvir um sinal sonoro, aplicou-se a chama de teste, abrindo a cobertura uniforme e lentamente durante 2 a 3 s. Em caso de não ter ocorrido inflamação, repetiu-se o procedimento com uma nova porção de amostra, usando uma temperatura 5 °C acima. Continuou-se a repetir, aumentando a temperatura com intervalos de 5 °C, até que houvesse inflamação.

### **2.5.5 Teor de Metanol**

O teor de metanol do biodiesel foi determinado por cromatografia gasosa após volatilização, segundo a norma europeia EN 14110, sendo a quantidade deste composto expressa em percentagem de peso. O método especificado nesta norma permite a determinação de teores de metanol, numa gama de concentrações entre 0,01% e 0,5% (m/m), em amostras de ésteres metílicos de ácidos gordos para utilização como biodiesel.

### Reagentes

1. *Metanol* com grau de pureza superior a 99,5 %;
2. 2-Propanol com grau de pureza a 99,5 % (padrão interno);

### Procedimento

Pesou-se cerca de 5 g de amostra, em duplicado, para *vials de headspace*, e adicionou-se 5 µl de padrão interno. Os *vials* foram de seguida selados e agitados. A amostra foi aquecida a 80 °C durante 45 min, para permitir a passagem do metanol para a fase gasosa. Procedeu-se à amostragem de 500 µl dessa fase, que foi injectada num cromatógrafo gasoso (HP 5890) equipado com detector de ionização à chama e coluna de enchimento (Carbopack 80-120 BDA, 1% trimesil acid + 4% CW 20M; 2m x 1/8'). As condições operacionais foram as seguintes:

Temperatura da coluna – 110 °C

Temperatura do injectador – 150 °C

Temperatura do detector – 200 °C

O teor de metanol ( $C_m$ ) foi dado por:

$$C_m (\% m / m) = \frac{F \times S_m \times C_i}{S_i}$$

onde:

F é o factor de calibração (não determinado no âmbito deste trabalho)

$S_m$  é o valor da área do pico do metanol

$C_i$  é o teor em 2-propanol adicionado à amostra, expresso em % (m/m)

$S_i$  é o valor da área do pico do 2-propanol

#### **2.5.6 Índice de acidez**

O índice de acidez do biodiesel foi determinado de acordo com o método descrito na norma EN 14104, que é idêntico ao descrito na secção 2.3.2.

#### **2.5.7 Estabilidade à oxidação**

A estabilidade à oxidação do biodiesel foi determinada conforme descrito na secção 2.3.6.

#### **2.5.8 Temperatura limite de filtrabilidade**

A temperatura limite de filtrabilidade (CFPP – cold filter plugging point) num biodiesel é determinada segundo a norma europeia EN 116. O método é utilizado para estimar a temperatura mínima à qual a amostra passa do estado líquido ao estado sólido.

### Procedimento

O início do ensaio deu-se com a preparação prévia do equipamento, ligando-se a unidade de refrigeração com antecedência de modo a que esta atingisse a temperatura máxima do banho antes do início do ensaio. Ligou-se o aparelho e identificou-se a amostra no mostrador da unidade, bem como a temperatura de início do ensaio.

Preparou-se a amostra a analisar, filtrando-se cerca de 50 ml através de papel de filtro qualitativo com poros de  $5 \pm 1 \mu\text{m}$ . Encheu-se um vaso de ensaio seco e limpo até à marca com a amostra filtrada. Colocou-se o vaso de ensaio, cheio até à marca, dentro da protecção na unidade de medida e baixou-se a “cabeça”, verificou-se se o termómetro e o sistema de filtração estavam colocados no fundo do vaso de ensaio.

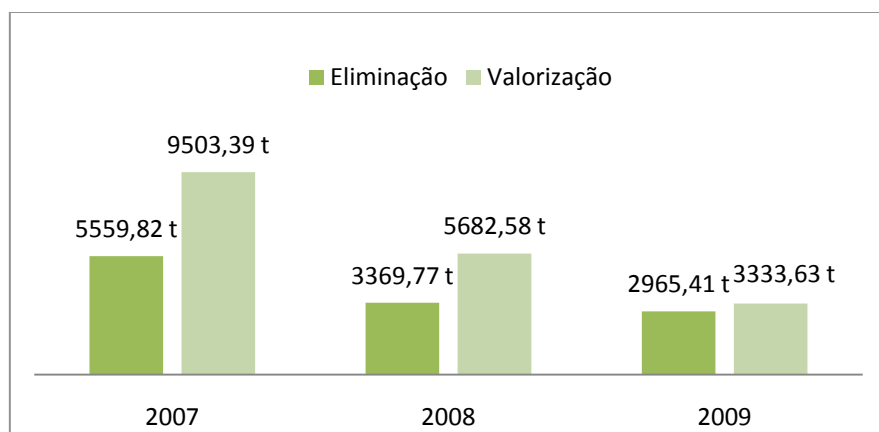
Quando atingida a temperatura seleccionada para início do ensaio, teve início o processo de sucção da amostra, bem como a medição do tempo, sendo este que determina a temperatura limite de filtrabilidade. Conforme a temperatura aumentou deu-se a sucção até ao ponto em que a amostra ficou no estado sólido. Este é o valor do CFPP, quando a amostra passa do estado líquido para o estado sólido.

### Capítulo 3 – Resultados e Discussão de Resultados

#### 3.1 Disponibilidade de resíduos do sector avícola em Portugal

Numa primeira fase deste trabalho fez-se um levantamento da disponibilidade, em Portugal, de matéria-prima do sector avícola passível de ser utilizada como fonte de glicéridos para produção de biodiesel.

De acordo com informação prestada pela Avibom, em Portugal apenas os subprodutos de origem animal da categoria 3 são encaminhados para valorização. Na figura 3.1 são apresentados alguns dados recolhidos relativamente à quantidade de resíduos produzidos em estabelecimentos com CAE 10120 (Abate de aves – produção de carne) encaminhados para operações de valorização ou eliminação nos anos 2007, 2008 e 2009.



**Figura 3.1 – Quantidade (t) de resíduos produzidos em estabelecimentos com CAE 10120 encaminhados para operações de valorização ou eliminação nos anos 2007 a 2009 (Fonte: dados registados no Mapa Integrado de Registo de Resíduos (MIRR) através do sistema Integrado de Registo da Agência Portuguesa do Ambiente (SIRAPA)).**

Em Portugal existem 19 estabelecimentos industriais de tratamento de subprodutos de aves (Quadro 3.1), com CAE 10120 (Abate de aves – produção de carne).

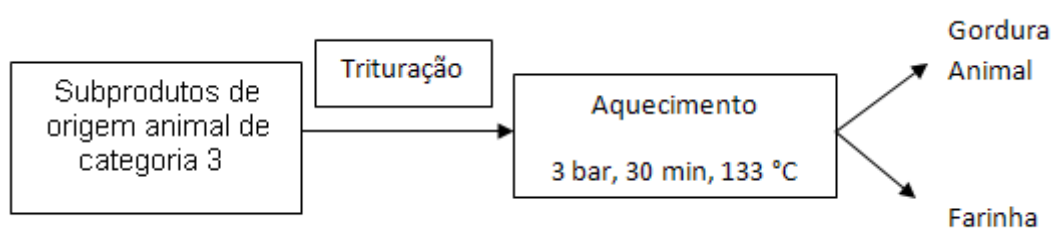
De entre os estabelecimentos mencionados, a empresa Avibom foi visitada no âmbito deste trabalho. É uma das maiores empresas portuguesas de processamento de aves, pertencendo ao Grupo Valouro, S.G.P.S, S.A., o maior grupo económico nacional do sector agro-alimentar. Este matadouro encontra-se apetrechado com o mais moderno equipamento e tem capacidade para abater 15.000 frangos/h, 1.500 patos/h e 1.500 perus/h, o que o torna no maior centro de abate de aves da Península Ibérica.

**Quadro 3.1 – Estabelecimentos industriais licenciados em abate de aves – produção de carne (MADRP).**

<b>Empresa</b>	<b>Actividade</b>	<b>Concelho</b>
AVI-PERDIGÃO - SOC. AGRO-PECUÁRIA, LDA.	Abate, preparação, preparados de carne e carne picada, de aves	Lourinhã
AVIÁRIO DAS CORTIÇADAS, LDA.	Abate de codornizes	Caldas da Rainha
AVIÁRIO DO PINHEIRO, S.A.	Abate, preparação, preparados de carne, de aves	Cadaval
AVIBOIÇA - SOC. DE TRANSF. E COMERC. DE AVES, S.A.	Abate, preparação e preparados de carne, de aves	Cadaval
AVIBOM AVÍCOLA, S.A.	Abate, preparação e preparados de carne, de aves	Torres Vedras
AVICUCO - ABATE E COMERCIALIZAÇÃO DE AVES, LDA.	Abate e preparação de carnes de aves	Mafra
AVIPRONTA - PRODUTOS ALIMENTARES, S.A	Abate, preparação e preparados de carne, de aves	Azambuja
CITAVES - PRODUÇÃO E ABATE DE AVES, S.A.	Abate, preparação e preparados de carnes, de aves	Tomar
COMAVE DO ZÊZERE - IND. E COMERC. DE AVES, S.A.	Abate, preparação de carnes, de aves	Ferreira Zêzere
INTERAVES, S.A.	Abate de aves com acond. e embalagem e preparados de carne	Alenquer
JOÃO CARLOS ALEXANDRE ESTEVES	Abate de aves	Sobral M. Agraço
MANUEL LOURO MIGUEL, HERDEIROS, LDA.	Abate, preparação e congelação de codornizes, perdizes e faisões	Caldas da Rainhas
MARIA AURORA DA PURIFICAÇÃO	Abate de aves, preparação, embalagem e preparados de carne	Torres Vedras
MARINHAVE - SOCIEDADE AGRO-AVÍCOLA, S.A.	Abate e preparação de patos	Benavente
NUTRIAVES - ABATE E TRANSFORMAÇÃO DE AVES, LDA.	Abate, preparação, preparados de carne; de aves e coelhos	Óbidos
PERUGEL - SOC. COMERCIAL DE CARNES, S.A.	Abate, preparação, preparados de carne; de aves	Torres Vedras
TRIPERÚ - SOC. DE PRODUÇÃO E COMERC. DE AVES, S.A.	Abate de perús, preparação e preparados de carne.	Lourinhã
VIRGIAVES - PROD., TRANSF. E COMÉRCIO DE AVES, LDA	Abate, preparação e acondicionamento de aves	Sobral M. Agraço
AVIMAT - SOCIEDADE AGRO - PECUÁRIA, LDA.	Abate de aves e entreposto frigorífico	Mafra

Na Avibom, os subprodutos de categoria 1 e 2 associados à actividade são encaminhados para unidades de tratamento externas, enquanto os subprodutos de categoria 3 são tratados na própria empresa.

O processo utilizado para o tratamento dos subprodutos de categoria 3 está esquematicamente representado na Figura 3.2. Estes subprodutos de origem animal são inicialmente reduzidos a partículas de pequena dimensão, as quais são depois sujeitas a um processo de aquecimento sob pressão de modo a ser extraída a gordura animal. Como resultado dessa extracção obtém-se a farinha, que é encaminhada para outra unidade de processamento do grupo, a Valouro, onde é feita a extracção da gordura remanescente antes da farinha ser utilizada para rações (*petfood*). A gordura extraída em todo este processamento pode ter vários destinos, entre eles o aproveitamento como matéria-prima para a produção de biodiesel.



**Figura 3.2 – Processo de tratamento de subprodutos de categoria 3, realizado na empresa Avibom.**

### 3.2. Caracterização físico-química das matérias-primas

As diferentes matérias-primas, farinhas obtidas após extracção da gordura de subprodutos de categoria 3 (secção 2.1), gordura extraída no laboratório a partir dessa farinha (secção 2.2.2) e gordura extraída directamente dos subprodutos de categoria 3 (secção 2.1), foram analisadas em termos físico-químicos. Os valores referentes à caracterização das mesmas em termos de teor de água e matérias voláteis, teor de gordura, composição em ácidos gordos, índice de acidez, índice de iodo e índice de saponificação (métodos descritos no capítulo 2) são apresentados nos Quadros 3.2 e 3.3.

**Quadro 3.2 – Caracterização da farinha sem e com penas, resultante do processamento de subprodutos de categoria 3.**

Parâmetro	Farinha Sem Penas	Farinha Com Penas
Teor de água e matérias voláteis (%)	8,06	17,32
Teor de gordura (% base seca)	24,5	28,3

**Quadro 3.3 – Caracterização da gordura extraída da farinha sem e com penas, e da gordura extraída directamente do processamento de subprodutos de categoria 3.**

Parâmetros	Gordura extraída da farinha		Gordura animal	
	sem penas	com penas		
Teor de humidade (%)	n.d.	n.d.	0,36	
Composição em Ácidos Gordos (%)	C <sub>14:0</sub>	0,05	0,006	0,73
	C <sub>16:0</sub>	25,70	28,95	20,55
	C <sub>16:1</sub>	0,50	3,65	4,36
	C <sub>18:0</sub>	8,01	9,50	5,42
	C <sub>18:1</sub>	42,10	38,21	43,89
	C <sub>18:2</sub>	8,61	4,15	19,40
	C <sub>18:3</sub>	0,33	0,15	1,26
	C <sub>20:0</sub>	n.i.	0,10	0,09
	C <sub>22:0</sub>	0,23	0,44	0,04
	C <sub>24:0</sub>	0,10	0,28	0,09
	Outros	13,63	13,70	3,71
	Saturados	34,09	39,28	26,92
	Insaturados	52,28	47,02	69,37
Índice de Acidez (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	11,60	29,94	13,81	
Índice de Iodo (gl <sub>2</sub> /100g)	63	47	83	
Índice de Saponificação (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	210	231	193	
Peso Molecular (g.mol <sup>-1</sup> )	802,77	728,26	871,57	
Estabilidade à Oxidação (h)	n.d.	n.d.	6,81	

n.d. – não determinado

n.i. – não identificado

Como se pode observar no Quadro 3.2, os valores obtidos para as duas amostras de farinha mostram que existe uma diferença significativa entre elas, apresentando a farinha com penas um teor de água e matérias voláteis, assim como um teor de gordura, mais elevado. Tal facto pode ser justificado pela composição da própria matéria-prima, visto que a farinha que apresenta valores mais elevados derivou do tratamento de subprodutos de categoria 3 incluindo as penas (que têm sempre agarradas alguma pele e gordura), enquanto a outra amostra de farinha resultou do processamento dos mesmos subprodutos mas aos quais não foram adicionadas as penas. Para a diferença no teor de água e matérias voláteis pode também ter contribuído um diferente tempo de armazenagem.

Relativamente à gordura extraída destas farinhas, com e sem penas, os valores obtidos para os diferentes parâmetros em que foram caracterizadas apresentaram diferenças significativas (Quadro 3.3), que diferiram igualmente dos obtidos para a gordura animal resultante directamente do processamento dos subprodutos de categoria 3.

Em termos de índice de acidez, o valor mais elevado (~ 30 mg KOH/g) foi observado para a gordura extraída da farinha com penas, provavelmente como resultado de alguma degradação dos triglicéridos devido a um maior tempo de armazenagem. Também o elevado teor de água nesta farinha pode ter provocado hidrólise de triglicéridos, com consequente formação de ácidos gordos. Este parâmetro, que traduz a quantidade de ácidos gordos livres presente na gordura, é de extrema importância para a definição do processo a utilizar para a conversão da gordura em biodiesel. Em face dos valores obtidos (Quadro 3.3), qualquer uma das matérias-primas em estudo terá de ser sujeita a um processo de pré-tratamento de modo a reduzir o elevado teor de ácidos gordos livres para valores aceitáveis ( $< 1\% \text{ m/m} \Leftrightarrow < 2 \text{ mg KOH/g}$ ), que permitam realizar de modo eficiente o passo seguinte de transesterificação, com a menor perda possível em termos de rendimento mássico.

Relativamente ao índice de iodo, parâmetro que reflecte o grau de insaturação da gordura isto é, o número de ligações duplas acessíveis para hidrogenação e oxigenação e, consequentemente, para a formação de hidroperóxidos, o valor mais elevado foi observado para a gordura obtida directamente do processamento. Este valor encontra-se de acordo com os valores encontrados na literatura para este tipo de gordura (Quadro 3.4). De qualquer modo, em todos os casos, o valor obtido é bastante inferior ao valor especificado na norma EN 14214 para biodiesel ( $120 \text{ g I}_2/100 \text{ g}$ ). Este facto abona a favor da utilização das gorduras animais como matéria-prima para a produção deste biocombustível, uma vez que a presença de peróxidos aumenta o risco de polimerização e acidificação e o aparecimento de sedimentos, que podem levar à formação de depósitos e ao entupimento de filtros (Fernando *et al.*, 2003). Quanto mais insaturada for a gordura (índice de iodo elevado) mais sensível é à oxidação e mais incompleta será a sua combustão.

O índice de iodo está, como mencionado, intimamente relacionado com a insaturação da gordura, o que foi confirmado pelos resultados obtidos em termos da composição em ácidos gordos das gorduras em estudo (Quadro 3.3). De facto, a gordura que apresentou a maior percentagem de ácidos gordos insaturados (68,9 %) foi aquela onde se observou um valor mais elevado para o índice de iodo.

**Quadro 3.4 – Caracterização de gorduras de aves, índice de iodo, índice de saponificação e índice de acidez.**

Parâmetros	Bhatti <i>et al.</i> ,	Dias <i>et al.</i> ,	Canakci <i>et al.</i> ,
	2008	2009	2010
Índice de Iodo ( $\text{gl}_2 \cdot 100\text{g}^{-1}$ )	130	79	-
Índice de Saponificação ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	251,23	-	-
Índice de Acidez ( $\text{mgKOH} \cdot \text{g}^{-1}$ )	-	14,57	26,89

No caso do índice de saponificação, o valor obtido para a gordura animal resultante directamente do processamento dos subprodutos é a que mais se afasta do geralmente referido para gorduras de aves (Quadro 3.4), facto que pode ser atribuído ao elevado teor de ácidos gordos livres presente neste caso. A determinação deste parâmetro permitiu constatar que as gorduras caracterizadas apresentam uma capacidade molar para esterificação ligeiramente diferente.

Dado que este parâmetro expressa a quantidade de hidróxido de potássio (mg) necessária para saponificar todos os ácidos gordos e triglicéridos contidos em uma grama de amostra de gordura, o seu valor pode ser utilizado para determinar, aproximadamente, o peso molecular, através da expressão:

$$PM(\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}) = \frac{56.000 \times 3}{IS}$$

Os pesos moleculares das matérias-primas em estudo variaram entre 728 e 872  $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$  (Quadro 3.3), dados que são importantes para a realização posterior de cálculos (razão molar metanol/gordura) aquando do processo de transesterificação básica.

Em relação à estabilidade à oxidação, a gordura caracterizada apresentou um valor que permitirá obter um biodiesel com este parâmetro dentro das especificações da norma EN 14214 (>6h), sem necessidade de recurso a aditivos melhoradores da estabilidade como muitas vezes acontece quando se usam outro tipo de resíduos (por exemplo, óleos alimentares usados) para a produção deste biocombustível substituto do gasóleo.

A caracterização das diferentes gorduras em termos de composição em ácidos gordos (Quadro 3.3) permite constatar que o ácido oleico ( $\text{C}_{18:1}$ ) e o ácido palmítico ( $\text{C}_{16:0}$ ) são os principais constituintes destas matérias-primas, tendo o ácido linoleico ( $\text{C}_{18:2}$ ) também uma contribuição significativa no caso da gordura extraída directamente dos subprodutos. Neste caso, os

resultados não se afastam muito dos referidos na literatura para gordura animal, em particular de aves (Quadro 3.5).

Como se pode verificar, os valores da gordura animal analisada neste trabalho que mais diferem dos referidos por outros autores dizem respeito ao ácido esteárico ( $C_{18:0}$ ) e ao ácido linoleico ( $C_{18:2}$ ). O menor valor observado para o ácido esteárico na gordura estudada sugere, neste caso, uma menor oxidação dos ácidos gordos insaturados o que pode estar associado com o tempo de armazenagem decorrido entre o processamento da gordura e a sua caracterização e/ou com as próprias condições de armazenagem. Esta justificação é também válida para a interpretação dos resultados obtidos em termos de ácidos gordos nas gorduras extraídas das farinhas, onde se observou uma diminuição da percentagem de ácidos gordos insaturados relativamente à outra gordura (Quadro 3.3). Dado que todas as gorduras analisadas são resultantes do processamento do mesmo tipo de subprodutos, originários da mesma empresa, as diferenças observadas na composição em ácidos gordos pode ter origem no facto das farinhas das quais se extraiu a gordura se encontrarem armazenadas para posterior processamento.

De referir ainda que a percentagem de ácido linolénico ( $C_{18:3}$ ) presente em todas as gorduras analisadas é bastante baixa, e muito inferior ao limite especificado na norma EN 14214 (< 12 % m/m), o que permitirá obter um biodiesel de qualidade no que respeita a este parâmetro.

**Quadro 3.5 – Composição em ácidos gordos de gorduras animais.**

Ácido Gordo	Estrutura	Gordura Animal	Dias <i>et al.</i> , (2008)	Jeong <i>et al.</i> , (2009)	Karmakar <i>et al.</i> , (2010)
Palmítico	16:0	20,6	23,7	26,4	28
Palmitoleico	16:1	4,4	2,2	-	-
Esteárico	18:0	5,4	12,9	12,1	12
Oleico	18:1	43,9	41,4	44,7	40
Linoleico	18:2	19,4	15,0	12,7	13
Linolénico	18:3	1,3	1,0	1,0	1,0

### 3.3. Efeito do armazenamento no índice de acidez das gorduras

Toda a matéria-prima (farinhas e gordura) foi acondicionada no frio, a temperatura de  $\pm 8$  °C, ao longo de todo o trabalho experimental.

De modo a estudar a influência do armazenamento no índice de acidez, foram realizados ensaios à chegada das matérias-primas ao laboratório e ao fim de determinados períodos de tempo (Quadro 3.6).

**Quadro 3.6 – Índice de acidez das matérias-primas ao longo do tempo.**

IA (mgKOH/ g)	Fev. 2011	Mar. 2011	Mai. 2011	Jun. 2011
Gordura extraída da farinha sem penas	11,60	-	-	-
Gordura extraída da farinha com penas	29,94	-	-	88,76
Gordura Animal	-	13,81	19,88	-

De acordo com os valores do Quadro 3.6 verifica-se que a utilização deste tipo de resíduos deve ter em atenção o tempo e as condições de armazenamento dado que, por exemplo, se verificou um aumento do índice de acidez bastante significativo no caso da gordura extraída da farinha com penas, num período de 4 meses. De salientar que este período correspondeu a armazenagem da farinha, tendo a gordura sido extraída na altura em que se estabeleceu fazer a determinação do índice de acidez.

Este estudo permitiu simular o que poderá acontecer aos resíduos de gordura animal provenientes de estabelecimentos de abate que não tenham unidades de processamento de subprodutos de categoria 3. Nestes casos, os resíduos são armazenados em câmaras frigoríficas até serem recolhidos e levados para a unidade de processamento para extracção das gorduras animais. O tempo de armazenamento pode ser o suficiente para se atingirem valores de índice de acidez muito elevados, que poderão implicar a necessidade de um passo de pré-tratamento mais dispendioso no processo de produção de biodiesel.

#### **3.4. Transesterificação de gorduras animais por catálise ácida e básica**

Tendo em vista a produção de biodiesel, e dado o elevado teor de ácidos gordos livres presentes nas matérias-primas utilizadas, foi necessário realizar um pré-tratamento por catálise ácida de modo a reduzir o índice de acidez para valores que permitam a posterior transesterificação básica (IA < 2 mgKOH/g), sem perda de rendimento. Este pré-tratamento bem como a catálise básica foram realizadas utilizando apenas a gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3, isto porque foi a matéria-prima que apresentou um teor de ácidos gordos mais baixo.

Assim, recorreu-se a um desenho composto central para determinar as condições óptimas para a reacção de esterificação ácida. Após este estudo realizou-se a catálise básica da gordura pré-tratada.

### 3.4.1 Catálise ácida

Para a optimização da reacção de esterificação dos ácidos gordos livres presentes na gordura extraída directamente dos subprodutos de categoria 3, utilizando ácido sulfúrico como catalisador, recorreu-se a um desenho composto central (secção 2.4.1). A partir da matriz (Quadro 2.1) realizaram-se 27 ensaios de esterificação ácida, 25 dos quais em condições reaccionais diferentes (Quadro 3.7). Para cada ensaio avaliou-se, ao fim do tempo correspondente e após separação de fases, o índice de acidez e o teor de ésteres na fase orgânica (Quadro 3.7). De salientar que os valores de índice de acidez considerados para este estudo foram os obtidos após lavagem, com água, de cada fase orgânica.

**Quadro 3.7 – Índice de acidez e teor de ésteres obtidos no desenho composto central.**

Nível -1/+1						
Ensaio	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	IA (mgKOH/g)	Ésteres (%m/m)
1	50	41	20	30:1	1,68	5,63
2	60	41	20	30:1	5,80	3,72
3	50	94	20	30:1	1,27	6,48
4	60	94	20	30:1	0,84	6,56
5	50	41	40	30:1	2,15	5,63
6	60	41	40	30:1	1,42	6,34
7	50	94	40	30:1	1,35	6,61
8	60	94	40	30:1	0,32	7,43
9	50	41	20	50:1	1,50	5,75
10	60	41	20	50:1	1,75	6,34
11	50	94	20	50:1	0,92	6,33
12	60	94	20	50:1	0,42	6,10
13	50	41	40	50:1	1,27	6,15
14	60	41	40	50:1	0,44	5,93
15	50	94	40	50:1	1,33	6,96
16	60	94	40	50:1	0,91	6,50
Nível -2/+2						
Ensaio	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	IA (mgKOH/g)	Ésteres (%m/m)
1	45	68	30	40:1	1,98	5,32
2	65	68	30	40:1	0,43	8,93
3	55	15	30	40:1	6,28	3,80
4	55	120	30	40:1	0,56	7,27
5	55	68	10	40:1	2,24	5,75
6	55	68	50	40:1	1,18	8,28
7	55	68	30	20:1	1,05	7,67
8	55	68	30	60:1	1,64	6,40

Pontos Médios						
Ensaio	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (%)	RM	IA (mgKOH/g)	Ésteres (%m/m)
PM1	55	68	30	40:1	1,89	6,24
PM2	55	68	30	40:1	0,49	6,93
PM3	55	68	30	40:1	0,44	6,58

Os resultados obtidos foram analisados através do programa Statistica 8.0 da Stat soft, Inc., de modo a se perceber quais as variáveis com efeitos significativos na catálise ácida da gordura animal. No Quadro 3.8 apresentam-se os valores dos efeitos lineares (L) e quadráticos (Q), das variáveis testadas, a partir dos quais foram seleccionados os efeitos significativos para a redução do índice de acidez e produção de ésteres metílicos (biodiesel).

**Quadro 3.8 – Efeitos e interações dos factores independentes na reacção de esterificação ácida da gordura extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.**

Factores	Índice de Acidez		Ésteres Metílicos	
	Efeitos	p	Efeitos	p
Média	0,95961	0,153834	<i>6,576325</i>	<i>0,000000</i>
Temperatura (L)	-0,21839	0,632979	0,549108	0,194973
Temperatura (Q)	-0,02943	0,951326	0,099681	0,818035
Razão Molar(L)	-0,43051	0,353153	-0,070124	0,863771
Razão Molar(Q)	0,04057	0,932961	0,054681	0,899487
tempo (L)	<i>-1,67264</i>	<i>0,002815</i>	<i>1,206935</i>	<i>0,010908</i>
tempo (Q)	<i>1,08768</i>	<i>0,042852</i>	-0,706139	0,127347
Catalisador(L)	-0,59715	0,205131	0,808762	0,066085
Catalisador(Q)	0,22307	0,645140	0,044681	0,917787
Temperatura x Razão Molar	-0,42875	0,447411	-0,002500	0,996012
Temperatura x tempo	-0,65388	0,254050	0,141823	0,777145
Temperatura x Catalisador	-0,80625	0,165421	0,290000	0,564888
Razão Molar x tempo	0,74296	0,198469	-0,510238	0,318166
Razão Molar x Catalisador	0,46375	0,412184	-0,325000	0,519640
tempo x Catalisador	0,73925	0,200567	-0,068184	0,891617

Como se pode verificar pelos valores obtidos (Quadro 3.8), o efeito que tem maior influência na redução do índice de acidez é o tempo de reacção, linear e quadrático, com valores de  $p \leq 0,05$ . Em termos de interacção entre factores, as mais significativas correspondem às interacções lineares Temperatura x Catalisador, tempo x Catalisador e Razão Molar x tempo, embora com valores de  $p > 0,05$  (consideraram-se valores que apresentaram  $p \leq 0,2$ ).

Em termos da produção dos ésteres metílicos, o efeito que tem mais influência é o tempo linear, com um valor de  $p \leq 0,05$ , podendo-se também considerar importante a influência do catalisador linear, com um  $p \leq 0,1$ .

A redução do índice de acidez e a produção de ésteres metílicos pode ser descrita por superfícies de resposta (Figuras 3.3 a 3.8). Como se pode observar, os valores mais baixos de índice de acidez correspondem aos mais elevados de ésteres metílicos. De facto, os ésteres metílicos são produzidos a partir da esterificação dos ácidos gordos livres com metanol, na presença do catalisador ácido.

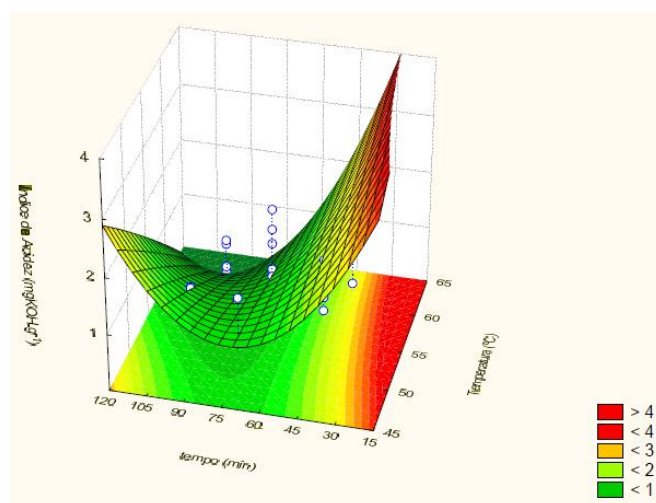
As equações polinomiais dos modelos ajustados aos pontos experimentais e os respectivos coeficientes de regressão,  $R^2$ , para o sistema em estudo estão apresentados no Quadro 3.9. Os valores obtidos para  $R^2$  revelam algum desajuste entre o modelo e os dados experimentais, mais significativo no caso da produção de ésteres. De qualquer modo, as funções polinomiais foram utilizadas para calcular o valor da resposta máxima ou mínima predita pelo modelo (secção 3.4.1).

**Quadro 3.9 – Equações dos modelos ajustados aos valores experimentais de redução do índice de acidez e de produção de ésteres metílicos.**

Equação polinomial do modelo	$R^2$
Índice de acidez = $-13,3805+0,6228T+0,0339RM-0,0983t+0,1598C-0,0043TRM-0,0025Tt-0,0081TC+0,0014RMt+0,0023RMC+0,0014tC-0,0006T^2+0,0002RM^2+0,0008t^2+0,0011C^2$	0,73
Ésteres = $7,2316-0,2865T+0,0897RM+0,1036t-0,0588C-0,000025TRM+0,00054Tt+0,0029TC-0,00096RMt-0,0016RMC-0,00013tC+0,0020T^2+0,0003RM^2-0,0005t^2+0,0002C^2$	0,64

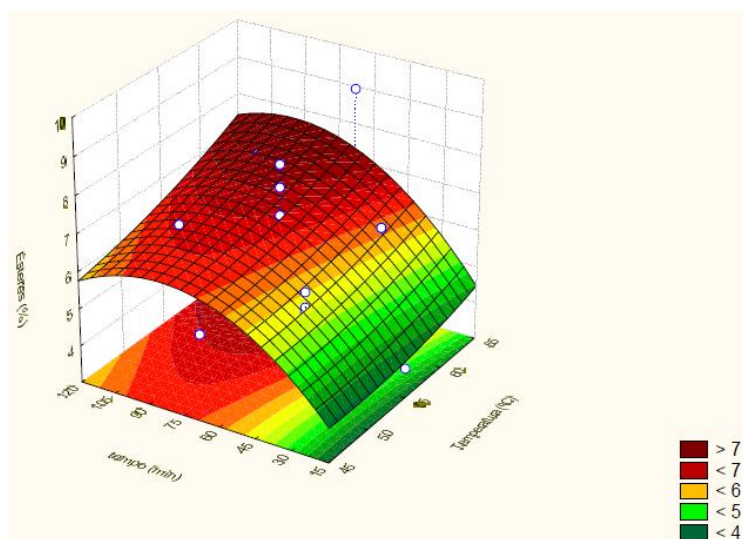
T – temperatura; RM – razão molar; t – tempo; C – quantidade de catalisador.

A análise das superfícies de resposta relativas ao efeito dos vários factores em estudo na reacção de esterificação dos ácidos gordos livres presentes na gordura animal (Figuras 3.3 a 3.8) permite fazer algumas considerações:

i. **Influência da temperatura e do tempo de reacção.**

**Figura 3.3 – Influência da temperatura e do tempo de reacção no índice de acidez para uma razão molar de 40:1 e quantidade de catalisador de 30 %.**

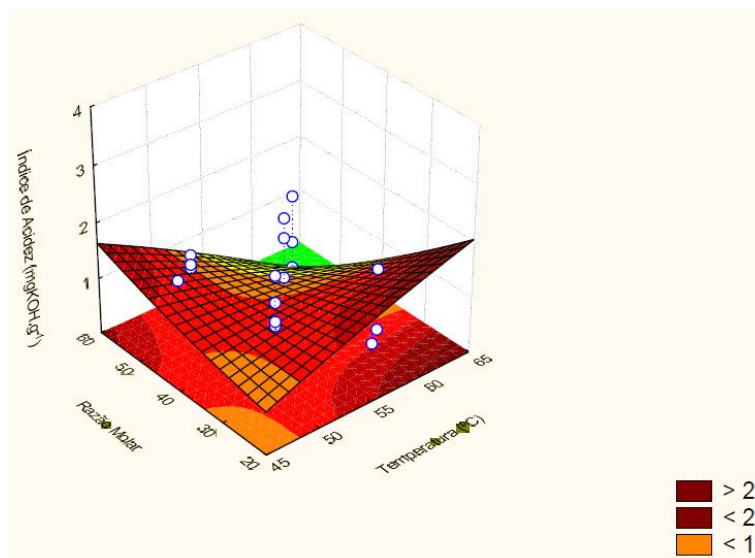
A superfície de resposta relativa à influência da temperatura e do tempo de reacção no valor do índice de acidez (Figura 3.3) permite verificar que se consegue obter um índice de acidez inferior a 2 mgKOH/g para toda a gama de temperaturas, se se considerarem tempos de reacção entre os 45 e os 100 min. Essa diminuição no índice de acidez é tanto mais acentuada quanto mais elevada a temperatura. Nesta situação, verifica-se um comportamento inverso quando se contabiliza a quantidade de ésteres formada (Figura 3.4), dado que a formação destes aparece associada à esterificação dos ácidos gordos livres presentes na gordura.



**Figura 3.4 - Influência da temperatura e do tempo de reacção na produção de ésteres metílicos para uma razão molar de 40:1 e quantidade de catalisador de 30 %.**

## ii. Influência da temperatura e da razão molar

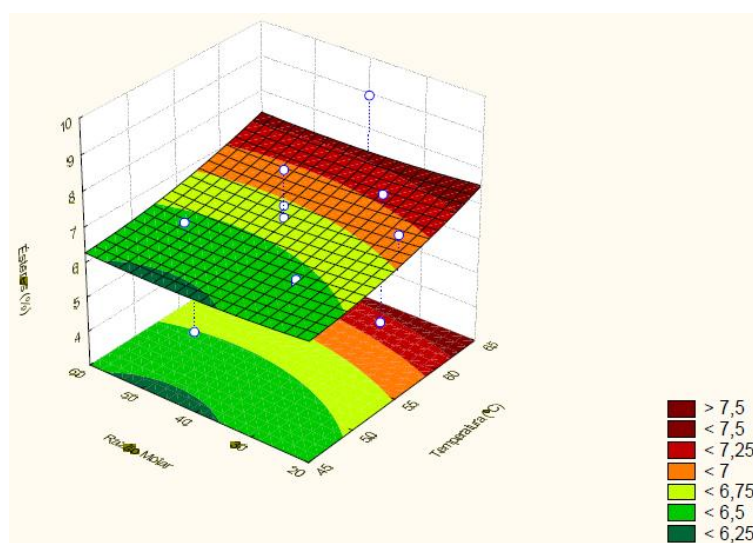
Quando se analisa o efeito da temperatura e da razão molar (Figuras 3.5 e 3.6) observa-se que um índice de acidez inferior a 2 mgKOH/ g é conseguido para baixas temperaturas (45 – 50 °C) e uma baixa quantidade de metanol (RM de inferior a 30:1). De uma maneira geral pode-se observar uma diminuição no índice de acidez à medida que se diminuí a razão molar.



**Figura 3.5 – Influência da temperatura e da razão molar no índice de acidez para um tempo de reacção de 60 min e quantidade de catalisador de 30 %.**

Relativamente à produção de ésteres metílicos, verifica-se que o aumento da temperatura conduz a uma maior produção de ésteres, para qualquer uma das razões molares estudadas.

Balat et al. (2010), estudaram o efeito da razão molar, em reacções de catálise ácida de óleos vegetais e gorduras animais, concluindo que estas requerem uso de elevadas razões molares de modo a se obterem bons rendimentos em tempos de reacção aceitáveis.



**Figura 3.6 – Influência da temperatura com razão molar na produção de ésteres metílicos para um tempo de reacção de 60 min e quantidade de catalisador de 30 %.**

### iii. Influência da Temperatura e Quantidade de catalisador

A quantidade de catalisador é um factor que tem alguma influência na redução do índice de acidez, podendo-se observar (Figura 3.7) que praticamente para toda a gama de ácido sulfúrico estudada se consegue atingir o objectivo pretendido de baixar o índice de acidez para valores inferiores a 2 mg KOH/g. Verifica-se, no entanto, que para temperaturas acima de 55°C ocorre uma menor redução do índice de acidez, principalmente para as quantidades de catalisador mais baixas, com conseqüente baixa produção de ésteres (Figura 3.8).

Canakci *et al.* (2001), estudaram o efeito da quantidade de catalisador na redução da acidez de uma mistura com 41,33 mgKOH/g. Após uma primeira catálise ácida, sem adição de catalisador, o índice de acidez baixou para 33,38 mgKOH/g; no entanto, com a presença de catalisador, houve uma redução imediata na acidez da matéria-prima para 1,77mgKOH/g e 0,54 mgKOH/g utilizando, respectivamente, 5% e 25 % de catalisador (ácido sulfúrico).

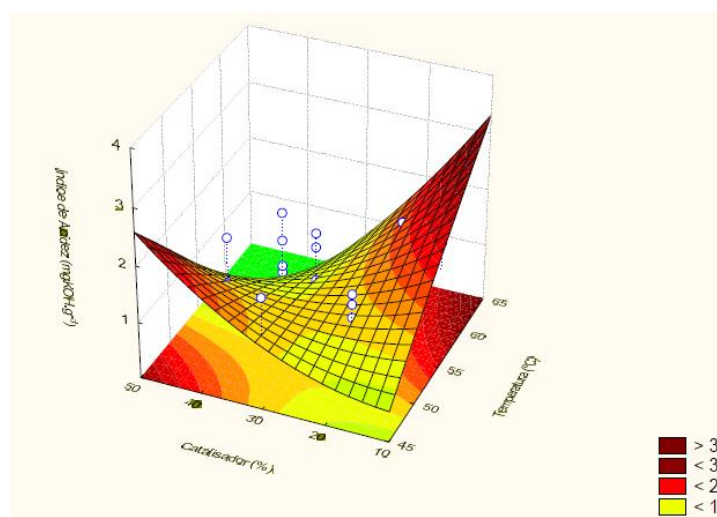


Figura 3.7 – Influência da temperatura e quantidade de catalisador no índice de acidez para um tempo de reacção de 60 min e razão molar de 40:1.

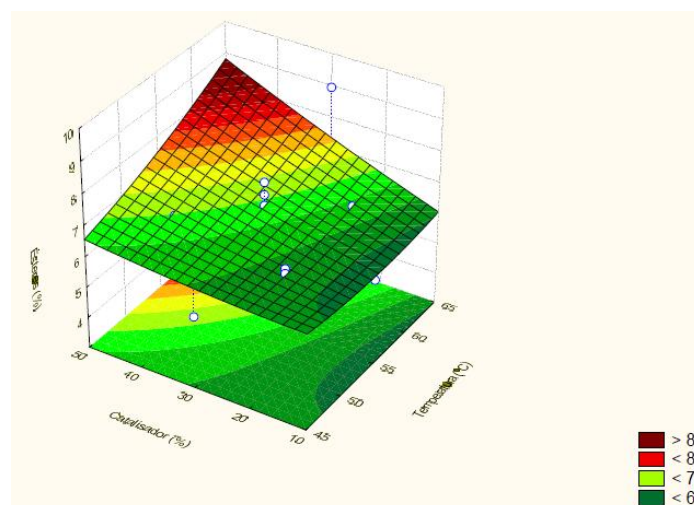


Figura 3.8 – Influência da temperatura e quantidade de catalisador na produção de ésteres metílicos para um tempo de reacção de 60 min e razão molar de 40:1.

### 3.4.1.1 Condições óptimas e sua validação

As condições óptimas, que conduzam a uma redução do valor do índice de acidez da gordura animal para valores que permitam a realização subsequente da catálise básica, foram determinadas pelo programa Statistica, com base nas equações polinomiais. Os valores obtidos encontram-se no Quadro 3.10.

**Quadro 3.10 – Valores óptimos de temperatura, tempo, quantidade de catalisador e razão molar encontrados para a redução do índice de acidez.**

Variáveis	Unidade	Condições óptimas
Temperatura	°C	53
Tempo de reacção	min	94
Quantidade de catalisador, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	% (m/m)	19,4
Razão molar Metanol: Ácidos Gordos Livres	-	40:1
Mínimo estimado	mgKOH/g	0,718

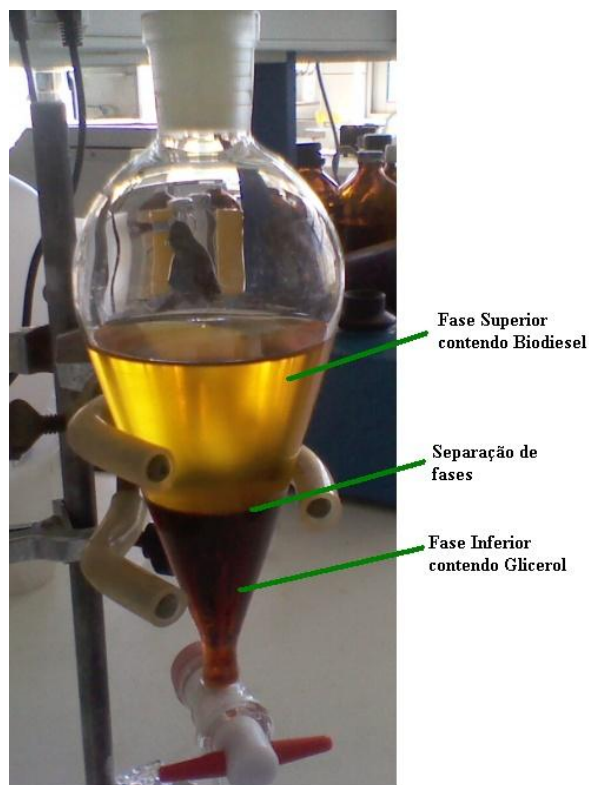
Para validação dos valores óptimos encontrados, realizou-se um ensaio laboratorial (secção 2.4.1) nas condições óptimas para a redução do índice de acidez, preditas pelo modelo (Quadro 3.10). O valor obtido para o índice de acidez foi de 0,62 mg KOH/g, resultado que cumpre o objectivo pretendido. Este valor está ligeiramente abaixo do valor predito pelo modelo (Quadro 3.10), o que comprova a validade do mesmo.

### 3.4.2 Catálise básica

Antes de se proceder à reacção de transesterificação básica, a gordura foi sujeita a um pré-tratamento por catálise ácida, realizado nas condições estabelecidas no ponto anterior (Quadro 3.10). Nessas condições obteve-se um índice de acidez de 0,62 mgKOH/ g, bastante inferior aos 2 mgKOH/ g aconselhados pela literatura, e uma percentagem de ésteres de 5,71% (m/m). A gordura pré-tratada foi então submetida ao processo de catálise básica, nas condições referidas na secção 2.4.2, tendo-se obtido ao fim de 4 h de reacção uma amostra homogénea, que ficou em repouso durante a noite, numa ampola de decantação, para separação de fases.

Como se pode observar na Figura 3.9, a separação de fases permitiu obter uma fase superior respeitante ao biocombustível (ésteres metílicos) e uma fase inferior correspondente ao glicerol. Esta fase é muito mais densa do que a fase dos ésteres ficando, portanto, no fundo da ampola de decantação, não tendo sido aproveitada no âmbito deste trabalho.

A fase dos ésteres metílicos foi, após purificação (secção 2.4.2), caracterizada em termos de alguns parâmetros da norma EN 14214 de modo a se avaliar a sua viabilidade como biocombustível substituto do gasóleo.



**Figura 3.9 – Produto obtido por catálise básica da gordura pré-tratada.**

### 3.4.3 Caracterização do Biodiesel

O biodiesel obtido a partir da gordura animal foi caracterizado segundo a norma EN 14214. Esta caracterização permitiu verificar se o biodiesel se encontrava dentro dos parâmetros exigidos pela norma e, portanto, apto a poder ser utilizado como biocombustível substituto do gasóleo. Os valores obtidos, quando comparados com os limites permitidos, facultaram uma noção da qualidade do biocombustível e quais as modificações que deveriam ser inseridas no seu processo de produção e/ou purificação.

Os parâmetros de caracterização e respectivos valores, encontram-se descritos no Quadro 3.11, e foram determinados segundo os métodos de ensaio indicados no Quadro 1.1.

**Quadro 3.11 – Comparação dos parâmetros de caracterização do biodiesel produzido com os da norma EN 14214:2008.**

Parâmetro	Unidade	Limite	Biodiesel Gordura Animal
Teor de ésteres	% (m/m)	>96,5	96,6
Ponto de Inflamação	°C	>110	84
Teor em água	mg/ kg	<500	1060
Estabilidade à oxidação, 110°C	h	>6	6,81
Índice de acidez	mgKOH/ g	<0,5	0,27
Índice de iodo	gI <sub>2</sub> /100g	<120	83
Éster metílico do ácido linolénico	% (m/m)	<12	1,26
Teor de metanol	% (m/m)	<0,2	0,26
Teor de monoglicéridos	% (m/m)	<0,8	0,9
Teor de diglicéridos	% (m/m)	<0,2	0,04
Teor de triglicéridos	% (m/m)	<0,2	0,008
Glicerol livre	% (m/m)	0,02	0,009
Glicerol total	% (m/m)	<0,25	0,24
Temperatura limite filtrabilidade	°C	-	>-2

O teor de ésteres é um parâmetro de extrema importância, já que permite avaliar a pureza do biocombustível. Este parâmetro depende da quantidade de matéria saponificável presente na matéria-prima e das condições de produção (tempo, temperatura, teor de água e de ácidos gordos livres, razão molar álcool:gordura). O biocombustível produzido contém 96,6 % de ésteres metílicos satisfazendo, portanto, este requisito da norma (Quadro 3.11).

Na Figura 3.10 apresenta-se um dos cromatogramas obtidos para a contabilização do teor de ésteres, onde se podem ver os picos correspondentes aos ésteres metílicos de ácidos gordos presentes neste biocombustível derivado da gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.

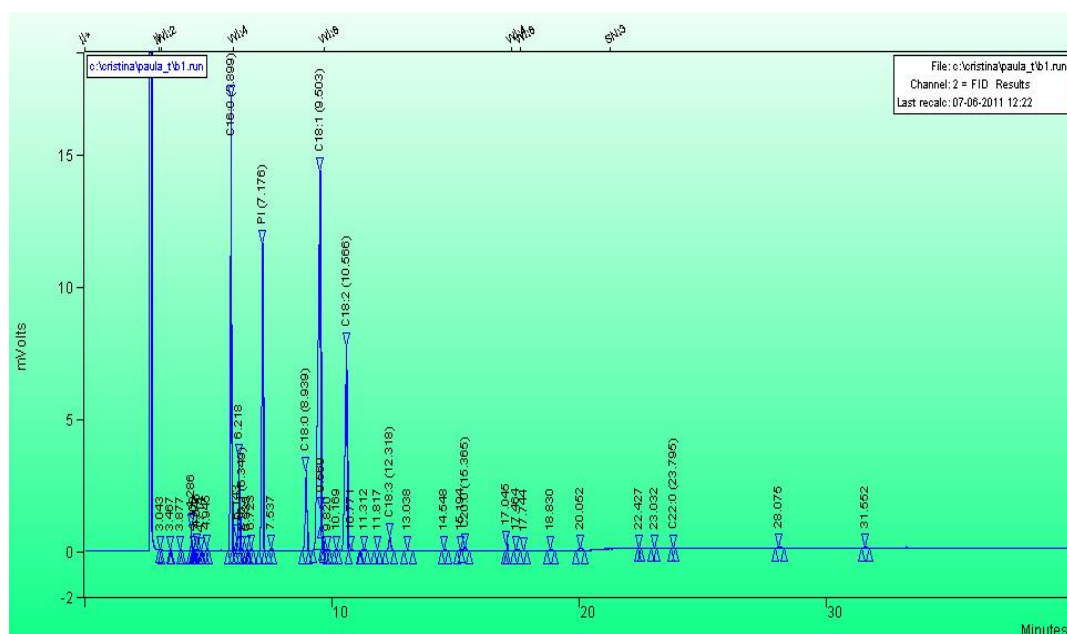


Figura 3.10 – Cromatograma do biodiesel de gordura animal.

De acordo com os dados do cromatograma (Figura 3.10) verifica-se que ácidos gordos presentes neste biodiesel em maior quantidade são o ácido oleico ( $C_{18:1}$ ) - 43,30 %, o ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ) - 21,51 % e o ácido linoleico ( $C_{18:2}$ ) - 19,15 %, valores análogos, como seria de esperar, aos observados na matéria-prima (Quadro 3.3).

Bhatti et al. (2008), fizeram um estudo também com gordura de aves, obtendo um produto final com valores semelhantes aos observados neste trabalho: 45,18 % para o ácido oleico ( $C_{18:1}$ ) e 24,65 % para o ácido palmítico ( $C_{16:0}$ ).

Relativamente ao éster metílico do ácido linolénico, o seu teor está associado à composição da matéria-prima e, no caso das gorduras animais estudadas encontra-se muito abaixo do limite especificado para biodiesel. Este parâmetro em valor elevado (> 12 % (m/m)) pode causar a corrosão e ruptura dos elastómeros.

O ponto de inflamação, parâmetro que corresponde à temperatura à qual uma fonte de ignição aplicada fará os vapores do combustível inflamarem ou seja, à facilidade de um combustível formar uma mistura inflamável com o ar, apresentou um valor bastante abaixo do mínimo exigido para o biodiesel (Quadro 3.11). Este baixo valor pode ser indicativo da presença excessiva de metanol, sendo desfavorável a utilização deste biocombustível em motores de ignição pois pode provocar uma combustão prematura, causando *timings* irregulares, um excesso da explosão do combustível na câmara de combustão e consequente aumento das emissões e desgaste de todos os componentes do motor (Silva, 2009).

Como verificado (Quadro 3.11), o teor de metanol encontra-se ligeiramente acima do valor especificado na norma, o que pode ter contribuído para o valor observado para o ponto de

inflamação (84 °C). Um modo de melhorar o produto em termos destes parâmetros é sujeitar o biocombustível a um novo processo de evaporação, de modo a eliminar o metanol e, consequentemente, aumentar o ponto de inflamação.

O teor de água é um parâmetro que, quando em excesso, pode provocar o aumento da acidez – por hidrólise dos ésteres – influenciando assim a estabilidade do biodiesel (Ramos *et al.*, 2003). No biocombustível obtido foi detectado um excesso de água (Quadro 3.11), o que evidencia que um passo adicional de evaporação / secagem seria necessário. A presença de água conduz também a um desempenho do motor muito reduzido, já que dificulta a combustão, e a um aumento do consumo. Além disso, provoca a oxidação de componentes metálicos, leva ao desgaste prematuro da bomba injectora, permite o aparecimento de microrganismos (que vivem no meio aquoso e que se alimentam de combustível) e pode originar a formação de sabão e glicerina (por reacção da água com o óleo ainda presente no biodiesel, mesmo que em proporções vestigiais) (Silva, 2009).

O índice de acidez é também um parâmetro de extrema importância, visto que dá indicação do teor de ácidos gordos livres presentes no biodiesel. Uma acidez elevada poderá ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, provocando a rotura dos mesmos. Também poderá levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível ou a diminuição da pressão do mesmo, e originar corrosão de diferentes partes metálicas (Silva, 2009). No biodiesel obtido o valor do índice de acidez encontra-se dentro dos parâmetros exigidos pela norma.

O índice de iodo é uma propriedade importante que influencia a estabilidade à oxidação do biodiesel e traduz o grau de insaturação dos ésteres metálicos dos ácidos gordos. Segundo Canakci *et al.*, (1999) o biodiesel oxidado torna-se mais viscoso. O processo de oxidação, que só ocorre se existir oxigénio ou se o biodiesel não estiver saturado, dá origem a peróxidos, os quais polimerizam, ou seja, ligam-se a carbonos para criar uma molécula longa e estável, um polímero. Estes formam uma camada de resina nas diferentes partes do motor e bombas. A polimerização ocorre principalmente após um período de carga máxima do motor, seguida de uma paragem prolongada.

No presente trabalho, dada a matéria-prima em estudo, o índice de iodo cumpre sem problemas as especificações da norma (Quadro 3.11).

Os mono- e diglicéridos presentes no biocombustível, são produtos intermediários do processo que não terminaram de reagir. A sua presença pode provocar depósitos nos injectores e nos anéis do cilindro. O teor de monoglicéridos obtido encontra-se ligeiramente acima do máximo exigido (Quadro 3.11), o que pode resultar nalguma cristalização devido ao seu elevado ponto de fusão e à sua baixa solubilidade.

No caso dos di- e triglicéridos, os seus teores encontram-se dentro dos valores requeridos. Quando tal não acontece, correspondem a produtos que não foram transesterificados e conduzem a um aumento da viscosidade do biodiesel, provocando depósitos nos cilindros e nas válvulas (Silva, 2009).

O glicerol livre apresentou um valor inferior ao limite da norma, o que significa que o processo de purificação foi eficiente. Isto porque uma das causas do aparecimento de glicerol livre no biodiesel pode ser uma lavagem deficiente, em que não há uma separação eficaz da glicerina do biodiesel. A sua presença origina depósitos no injector, entupimento do filtro e formação de sedimentos na armazenagem e no tanque de combustível.

O glicerol total corresponde à soma dos valores do glicerol livre e da contribuição dos mono-, di- e triglicéridos em termos de glicerol, e permite verificar se a reacção de esterificação foi completa. O não cumprimento da especificação para este parâmetro pode conduzir à formação de sedimentos (restos da glicerina) no injector, entupindo os injectores, o filtro e as bombas. O entupimento dos injectores provoca uma má combustão, formando-se resíduos carbonosos no sistema. Verificou-se que este parâmetro também cumpre o limite da norma.

A temperatura limite de filtrabilidade (CFPP – Cold Filter Plugging Point) é um parâmetro de extrema importância dado que dá indicação da temperatura a que um líquido deixa de fluir. Assim, esta temperatura corresponde ao limite mínimo para a utilização do biodiesel, ocorrendo a temperaturas inferiores entupimento do filtro do combustível. Esta especificação é definida por cada país, sendo dependente das condições climatéricas, e consta de um anexo nacional à norma EN 14214. As classes adoptadas em Portugal, para a utilização de biodiesel a 100%, são as apresentadas no Quadro 3.12, onde se indica também a temperatura limite de filtrabilidade correspondente.

**Quadro 3.12 – Classes adoptadas em Portugal, e CFPP correspondente, para biodiesel.**

Período	Classes	CFPP (°C)
1 de Abril a 14 de Outubro	B	0
1 de Março a 31 de Março e de 15 de Outubro a 30 de Novembro	C	-5
1 de Dezembro a 28/29 de Fevereiro	D	-10

O valor de CFPP obtido para o biodiesel de gordura animal ( $> -2$  °C) é indicativo de que haveria certamente problemas na sua utilização em motores. Eventualmente poderia ser utilizado no período de Abril a meados de Outubro, mas nos restantes períodos do ano não seria de todo adequada a sua utilização.

#### 3.4.4 Eficiência global do processo

Ao longo do processo de produção do biocombustível, que compreendeu o pré-tratamento por catálise ácida e a transesterificação por catálise básica, ocorreram algumas perdas de material que, conseqüentemente, conduziram a uma redução do rendimento mássico.

No passo de pré-tratamento foi realizada uma centrifugação da mistura após o tempo de reacção pretendido e, embora se tenha obtido uma boa visualização da separação de fases, com a fase superior contendo uma mistura do ácido e do álcool que ficaram por reagir e a fase inferior contendo a gordura e o éster produzido, verificou-se alguma dificuldade na extracção da fase inferior sem retirar parte da fase superior. Assim, não só houve uma pequena contaminação como existiram algumas perdas. De modo a resolver o problema da contaminação, procedeu-se à lavagem da fase orgânica, após o que se determinou o índice de acidez. Este mesmo procedimento foi realizado em todos os ensaios do desenho composto central para optimização da catálise ácida tendo-se verificado, em todos os casos, que nos ensaios sem lavagem o índice de acidez era superior ao obtido depois da lavagem, devido à presença de algum catalisador (ácido sulfúrico).

No passo da catálise básica também ocorreram algumas perdas na separação de fases após a centrifugação, e na lavagem.

Contabilizando a quantidade de biocombustível obtido relativamente à gordura processada para a sua produção pode-se constatar que, para o processo global, se obteve um rendimento mássico na ordem dos 62 %. Este valor sugere a necessidade de optimização de alguns dos procedimentos envolvidos neste processo de produção, nomeadamente os relacionados com uma eficiente separação de fases.

#### 3.4.5 Utilização de mistura de gorduras animais como matéria-prima

Dado que do processamento dos subprodutos de categoria 3 se obtém gordura, quer extraída directamente dos subprodutos quer extraída posteriormente das farinhas (Figura 3.2), realizou-se um ensaio de produção de biodiesel utilizando como matéria-prima uma mistura dessas duas gorduras. Assim, testou-se uma mistura contendo 80 % da gordura extraída directamente dos subprodutos com 20 % da gordura extraída da farinha com penas. Escolheu-se a gordura extraída da farinha com penas visto ser, das gorduras extraída das farinhas, a que apresentava um maior índice de acidez - 29,94 mgKOH/ g (Quadro 3.3).

O pré-tratamento por catálise ácida, realizado nas condições optimizadas (Quadro 3.10), levou à redução do valor do índice de acidez da mistura para 1,19 mgKOH/g. De referir, no entanto, que as quantidades de catalisador e de álcool necessárias ao processo não foram calculadas com base no valor do índice de acidez inicial da mistura, mas sim usando o valor obtido para a gordura presente em maior quantidade na mistura (19,88 mgKOH/g).

Após o pré-tratamento realizou-se a catálise básica, obtendo-se um biocombustível que, pelo menos em termos de índice de acidez e de teor de ésteres, não cumpria as especificações da

norma EN 14214 (Quadro 3.13), pelo que não se procedeu à caracterização noutros parâmetros.

**Quadro 3.13 – Índice de acidez e teor de ésteres do biocombustível obtido a partir de mistura de gorduras animais.**

Parâmetro	Unidade	Limite	Biodiesel (mistura gorduras)
Teor de ésteres	% (m/m)	>96,5	94,9
Índice de acidez	mgKOH/ g	<0,5	0,79

Os resultados obtidos para a mistura em estudo (80 % gordura extraída dos subprodutos / 20 % gordura extraída da farinha com penas) poderiam, certamente, ser melhorados por utilização de diferentes proporções das duas gorduras, nomeadamente pela diminuição da quantidade da gordura que apresentava um maior índice de acidez (a extraída da farinha).

### 3.5 Melhoramento das propriedades de frio do biodiesel de gorduras animais

Embora o processo utilizado para a produção de biodiesel a partir da gordura animal, extraída directamente dos subprodutos de categoria 3, tenha permitido obter um biocombustível com muitos dos parâmetros analisados dentro dos limites especificados na norma EN 14214 (Quadro 3.11), o valor obtido para a temperatura limite de filtrabilidade é elevado, especialmente se se pretender utilizar este biocombustível em períodos do ano em que a temperatura é relativamente baixa (de 14 de Outubro a 31 de Março).

De modo a apresentar uma alternativa a esta limitação, foram realizadas misturas do biodiesel de gordura animal (BGA) com biodiesel obtido a partir de óleos vegetais (BOV), em duas proporções: 95% BOV / 5% BGA e 90% BOV / 10% BGA. As amostras de biodiesel (BGA e BOV) e as misturas foram caracterizadas em termos do teor de ésteres, da composição em ácidos gordos e da temperatura limite de filtrabilidade (CFPP) (Quadro 3.14).

Verificou-se que, em qualquer dos casos, se obtém um teor de ésteres dentro do limite exigido pela norma (> 96,5 %). No entanto, a composição em ácidos gordos do biodiesel obtido a partir de óleos vegetais e, conseqüentemente a das misturas, apresenta diferenças relativamente à composição do biodiesel de gordura animal. Os valores dos ácidos gordos obtidos no biodiesel de óleos vegetais são indicativos que a matéria-prima terá sido, na sua maioria, óleo de soja, apresentando um teor de ácidos gordos saturados (14,56 %) inferior ao das gorduras animais (27,41 %). O valor do éster metílico do ácido linolénico cumpre, em todos os casos, a especificação da norma EN 14214.

**Quadro 3.14 – Caracterização das amostras de biodiesel - BGA, BOV e misturas.**

Biodiesel	Ésteres (% m/m)	CFPP (°C)	Ácidos Gordos Livres (%)						
			C <sub>16:0</sub>	C <sub>16:1</sub>	C <sub>18:0</sub>	C <sub>18:1</sub>	C <sub>18:2</sub>	C <sub>18:3</sub>	
de gordura animal (BGA)	96,6	>-2	21,51	4,26	5,90	43,30	19,15	1,26	
de óleos vegetais (BOV)	100,7	-7	11,30	n.d.	3,26	38,91	37,45	6,00	
Mistura BOV/BGA (%)	95/5	97,9	-7	12,27	0,40	3,42	38,98	36,30	5,69
	90/10	98,0	-6	12,56	0,59	3,56	39,33	35,52	5,49

n.d. – não detectado

A diferente composição em ácidos gordos é o factor responsável pelos valores obtidos para a temperatura limite de filtrabilidade. Como se pode verificar (Quadro 3.14), o valor deste parâmetro é mais baixo para o biodiesel de óleos vegetais (-7 °C) do que para o de gorduras animais (> -2 °C), que apresenta um teor de ácido palmítico (C<sub>16:0</sub>) cerca de 2 vezes superior.

Os valores da temperatura limite de filtrabilidade para as misturas testadas, à semelhança do verificado para o biodiesel de óleos vegetais, já permitiriam a utilização deste biocombustível durante grande parte do ano, à excepção do período compreendido entre 1 de Dezembro e 28/29 de Fevereiro.

Estes ensaios mostram a viabilidade de utilização de gorduras animais como uma componente da matéria-prima para a produção de biodiesel.

## Capítulo 4 – Conclusões

Este trabalho teve como principal objectivo o aproveitamento de resíduos do sector avícola para a produção de um biocombustível, recorrendo a processos químicos (catálise ácida e básica).

Um levantamento inicial das empresas nacionais do sector (CAE 10120, Abate de aves – produção de carne) mostrou haver matéria-prima disponível passível de ser utilizada como fonte de glicéridos para a produção de biodiesel. Foram recolhidas algumas amostras de gordura animal, sob a forma de farinhas e de gordura, obtidas após extracção de subprodutos de categoria 3, tendo-se procedido à sua caracterização química.

Desta caracterização concluiu-se que, face ao teor de ácidos gordos livres presentes (valor mais elevado de índice de acidez ~30 mgKOH/g), ambas as matérias-primas teriam de sofrer um pré-tratamento como forma de diminuir o valor deste parâmetro e permitir, assim, a realização da reacção de transesterificação sem grande perda de rendimento mássico. A composição em ácidos gordos revela que as propriedades físicas das gorduras se encontravam associadas às diferentes percentagens de ácidos gordos saturados e insaturados, sendo estas gorduras líquidas à temperatura ambiente, visto possuírem uma maior composição em ácidos gordos insaturados. O grau de insaturação de cada gordura é também o factor responsável pelos valores de índice de iodo obtidos. Os ácidos gordos predominantes nas diferentes gorduras foram o ácido oleico (C<sub>18:1</sub>), o ácido palmítico (C<sub>16:0</sub>) e o ácido esteárico (C<sub>18:0</sub>), encontrando-se dentro dos valores da literatura consultada.

Foi também estudada a estabilidade das gorduras animais, tendo-se verificado uma variação no índice de acidez ao longo do tempo de armazenagem a uma temperatura de ±8 °C. A gordura extraída da farinha com penas apresentou um aumento de 196 % (29,94 mgKOH/g para 88,76 mgKOH/g), tendo-se observado um aumento menor 44 % para a gordura extraída directamente dos subprodutos (de 13,81 mgKOH/g para 19,88 mgKOH/g). Estes dados mostram, mais uma vez, a necessidade de um pré-tratamento por catálise ácida, para esterificação dos ácidos gordos livres, que anteceda a transesterificação básica, para conversão dos triglicéridos.

Efectuou-se o estudo de optimização do processo de catálise ácida através de um desenho composto central, com posterior análise dos resultados recorrendo a um programa estatístico que permitiu determinar os valores óptimos de temperatura, de tempo de reacção, de razão molar e de quantidade de catalisador para a reacção em estudo, 53 °C, 94 min, 40:1 e 19,4 %, respectivamente. Nestas condições obteve-se um índice de acidez de 0,62 mgKOH/g e uma percentagem de ésteres metílicos de 5,71 % (m/m), utilizando como matéria-prima a gordura extraída dos subprodutos.

A gordura pré-tratada foi sujeita a um processo de catálise básica, obtendo-se um biocombustível que foi caracterizado em alguns parâmetros da norma EN 14214. Os parâmetros dependentes do processo reaccional cumpriram as especificações (teor de ésteres de 96,6 %, teor de di e triglicéridos de 0,04 e 0,008 %(m/m), respectivamente) enquanto que os associados ao passo de purificação apresentaram problemas (ponto de inflamação de 84 °C, teor de água de 1060 mg/kg , teor de metanol 0,26 %).

Atendendo ao valor obtido relativamente às propriedades de frio (CFPP > -2°C), o biocombustível produzido não poderia ser utilizado directamente como alternativa ao gasóleo, sugerindo-se a sua mistura com um biodiesel de matéria-prima de outra proveniência como, por exemplo, de óleos vegetais.

De futuro seria importante otimizar o processo de pré-tratamento no que diz respeito às perdas existentes aquando do passo de centrifugação / separação, de forma a não haver diminuição acentuada do rendimento mássico. A mesma questão se põe em relação ao passo de lavagem / secagem que é necessário realizar ao produto obtido tanto após a catálise ácida como após a catálise básica.

**Capítulo 5 – Referências Bibliográficas**

- Balat, M., Balat H. (2010) *Progress in biodiesel processing*, Applied Energy, 87, 1815-1835.
- Bhatti, H., Muhammad A. H., Mohammad Q., Ata-ur-Rehman (2008) *Biodiesel production from waste tallow*, Fuel, 87, 2961-2966.
- Biodiesel Handling and Use Guidelines*, U.S. Department of Energy, DOE/GO-102006-2358, Set. 2006
- Biofuels Barometer 2011*.
- Canakci, M., Ertan A. (2010) *Optimization of pretreatment reaction for methyl ester production from chicken fat*, Fuel, 89, 4035-4039.
- Canakci, M., Gerpen J. (1999) *Biodiesel production via Acid Catalysis*. American Society of Agricultural, 42, 1203-1210.
- Canakci, M., Gerpen J. (2001) *Biodiesel production from oils and fats with free fatty acids*, American Society of Agricultural, 44, 1429-1436.
- Canoira, L., Rodrigues, G., Querol, M., E., Alcântara, R., Lapuerta, M., Oliva, F. (2008) *Biodiesel from tallow-grade animal fat: production process assessment and biodiesel properties characterization*, Inf. Eng. Chem. Res. 47, 7997-8004.
- Chang, Raymond, (1994). Química, 5ª Edição, Lisboa, Mc Graw Hill.
- Decreto-lei nº 381/2007, Nomenclatura das Actividades Económicas da Comunidade Europeia.
- Decreto-lei nº 141/2010 de 31 de Dezembro, Metas nacionais de utilização de energia renovável.
- Demirbas, A. (2008) *Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats*, Energy Conversion & Management, 49, 125-130.
- Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M. C. M., Almeida, M.F. (2008) *Mixtures of vegetable oils and animal fat for biodiesel production: influence on product composition and quality*, Energy Fuel, 22, 3889-3893.
- Dias, J. M., Maria, C. M., Alvim F., Manuel F. A. (2009) *Production of biodiesel from waste lard*, Bioresource Technology, 100, 6355-6361.
- Directiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 23 de Abril de 2009.
- Fernando, N. S., Prata, A.S., Teixeira, J.S. (2003) *Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilization in diesel bus engine*, Energy Conversion and Management, 44, 857-878.
- Firestone, D. (1990) *Oils and fats in Official Methods of Analysis of the Association of official Analytical Chemists*, 951-986.
- Freedman, B., Pryde, E.H., Mounts T.L. (1984) *Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 61, 1638-1643.
- Han, M., Yi, W., Wu, Q., Liu, Y., Hong, Y., Wang, D. (2009) *Preparation of biodiesel from waste oils catalysed by a Bronsted acidic ionic liquid*, Bioresour. Technol. 100, 2308-2310.
- Helwani, Z., Othman, M.R., Aziz, N., Kim, J., Fernando, W.J.N. (2009) *Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: a review*, Appl Catal A: Gen, 363, 1-10.

- International Standard, ISO 659 (1998) *Determination of oil content*.
- Jeong, G., Hee-Seung, Y., Don-Hee, P. (2009) *Optimization of transesterification of animal fat ester using response surface methodology*, Bioresource Technology, 100, 25-30.
- Karmakar, A., Subrata, K., Souti, M. (2010) *Properties of various plants and animals feedstock's for biodiesel production*, Bioresource Technology, 101, 7201-7210.
- Lebedevas, S., Vaicekauskas, A., Lebedeva, G., Makareviciene, V., Janulis, P., Kazancev, K. (2006) *Use of waste fats of animal and vegetable origin for the production of biodiesel fuel: quality, motor properties, and emissions of harmful components*, Energy Fuel. 20, 2274-2280.
- Lee, KY., Kim, HJ., Kang, BS., Kim, MJ., Park, YM., Kim, DK., Lee, JS. (2004) *Transesterification of vegetable oil to biodiesel using heterogeneous base catalyst*, Catal Today, 93-95:315-20.
- Leung, Y.C., Wu, X., Leung, M. K. H. (2010) *A review on biodiesel production using catalysed transesterification*, Applied Energy, 87, 1083-1095.
- Ma, F., Hanna, M. A. (1999) *Biodiesel production: a review*, Bioresour Tecnol. 70, 1-15.
- Meneghetti, PSM., Meneghetti, MR., Wolf, CR., Silva, EC., Lima, GES., Coimbra, DA. (2006) *Ethanolysis of castor and cottonseed oil: a systematic study using classical catalysts*, J. Am. Oil. Chem. Soc., 83, 819-22.
- Metin, G., Atilla, K., Ozer, C., Can, Ç., Fatih, S. (2010) *Biodiesel production from waste chicken fat based sources and evaluation with Mg based additive in a diesel engine*, Renewable Energy. 35, 637-643.
- Mittelbach, M., Tritthart, P., Junek, H. (1985) *Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester*, Energy in Agriculture, 4, 207-215.
- Neto, R., Costa, R., Luciano, F. S. (1999) *Produção de Biocombustível alternativo ao óleo diesel através da transesterificação de óleo de soja usado em frituras*.
- Ngo, H. L., Zafiropoulos, N. A., Foglia, T. A. (2008) *Efficient two-step synthesis of biodiesel from grease*, Energy Fuel. 22, 626-634.
- Nogueira, A. H. (2010) *Does biodiesel make sense?* Energy, 1-8.
- Norma EN 116 (2008), *Determinação da temperatura limite de filtrabilidade (TLF)*.
- Norma EN 14103 (Julho 2009), *Fat and oil derivatives - Fatty Acid Methyl Esters (FAME) - Determination of ester and linolenic acid methyl ester contents*, AFNOR, pp 11.
- Norma EN ISO 12937 (Novembro 2000), *Petroleum products – Determination of water – Coulometric Karl Fischer titration method*, AFNOR, pp 11.
- Norma europeia EN 14110; *Determinação do teor de metanol no biodiesel*.
- Norma europeia EN 14111 (2003, *Fatty acid methyl ester (FAME) – Determination of iodine value*, AFNOR, pp 6.
- Norma europeia EN ISO 3670 (Setembro 2004), *Determination of flash point – rapid equilibrium closed cup method*, AFNOR, pp 18.
- Norma europeia EN ISO 5509 (Abril 2000), *Préparation des esters méthyliques de acides gras – Corps gras d'origines animale et végétale*. AFNOR. pp. 25.

- Norma europeia NF EN 14112 (Julho 2003), *Determination de la stabilité à l'oxidation (essay d'oxidation accéléré) – esters méthyliques d'acides grãs (EMAG)*. AFNOR. pp.13.
- Norma internacional ISO 661 (Maio 2003), *Animal and vegetable fats and oils – Preparation of test sample*. AFNOR, Pp.2.
- Norma NP EN 14214 (2008), *Biodiesel standards specifications*.
- Norma NP EN ISO 663 (2005), Óleos e gorduras de origem animal e vegetal – Determinação do teor de impurezas insolúveis.
- Norma portuguesa NP EN ISO 5508 (1996), Análise por cromatografia em fase gasosa de ésteres metílicos de ácidos gordos em óleos e gorduras de origem animal e vegetal. Portaria nº 203/96 de 5/12/1996), pp. 14.
- Norma portuguesa NP EN ISO 665 (2002), *Oilseeds –Determination of moisture and volatile matter content*.
- Norma portuguesa NP-903 (1972), Determinação do índice de acidez em gordura e óleos comestíveis. Portaria nº 288/72 de 22/5/72, pp. 3.
- Norme française NFT 60-704 (Março 1997), *Détermination de la teneur en glycérol libéré et total, mono-, di- et triglycérides – Esters méthyliques d'huiles vegetables*, AFNOR, pp 12.
- Oliveira, A. C., Rosa M. F. (2006) *Enzymatic Transesterification of sunflower oil in a Aqueous-Oil Biphasic System*, JAOCS, 81, 21-25.
- Ramos, L. P., Kucek K. T., Domingos A. K., Wilhelm H. M. (2003), Biodiesel – um projeto de sustentabilidade económica e sócio-ambiental para o Brasil, *Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento*, 3, 28-37.
- Regulamento CE 1774 (Outubro 2002), estabelece regras sanitárias relativas aos subprodutos animais não destinados ao consumo humano.
- Senzikiene, E., Makareviciene, V., Janulis, P. (2005) *Oxidation stability of biodiesel fuel produced from fatty wastes*, Pol. J. Environ. Stud. 14, 335-339.
- Silva, Saul do Corgo, (2009), *Breve Enciclopédia do Biodiesel*. Vida Económica, 3ª Edição, Editorial SA, Porto.
- SIRAPA – Sistema integrado de resíduos da agência portuguesa do ambiente, dados registados no Mapa Integrado do Registo de Resíduos (MIRR),.
- Solomons & Fryhle, (2004). *Organic Chemistry*, 8ª Edição. Wiley International Edition, EUA.
- Srivastava, A., Prasad, R. (2000) *Triglycerides-based diesel fuels*, Ren. Sust. Energy Ver. 4, 111-133.
- <http://espirogiras.blogspot.com>, consultado a 30/03/2011.
- [http://europa.eu/legislation\\_pt](http://europa.eu/legislation_pt), 30/03/2011.
- <http://pt.wikipedia.org/wiki/Biodiesel>, 31/03/2011.
- <http://www.pme.online.pt>, consultado a 31/01/2011.
- <http://www.apambiente.pt>, consultado a 31/03/2011.
- <http://www.dgge.pt>, consultado a 23/08/2011.
- <http://www.ionline.pt>, consultado a 23/08/2011

**ANEXOS**

**Anexo 1 – Cromatografia gasosa capilar: resultados**

**1.1 Derivatização - análise dos ésteres de ácidos gordos**

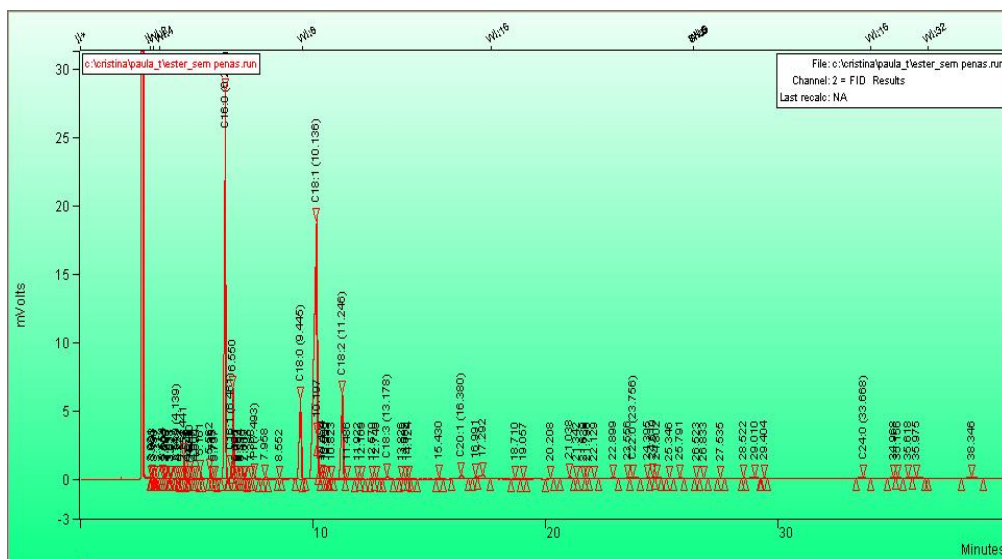


Figura A1 - Derivatização da gordura extraída da farinha animal sem penas.

Quadro A1 – Análise do cromatograma da gordura extraída da farinha animal sem penas.

Nome Pico	Área do Pico	Éster Metílico (%m/m)
C14:0	231	0,053
C16:0	111990	25,683
C16:1	2271	0,521
C18:0	34925	8,009
C18:1	183507	42,084
C18:2	37549	8,611
C18:3	1438	0,330
C20:1	3227	0,740
C22:0	990	0,227
C24:0	455	0,104
Total	436049	86,383

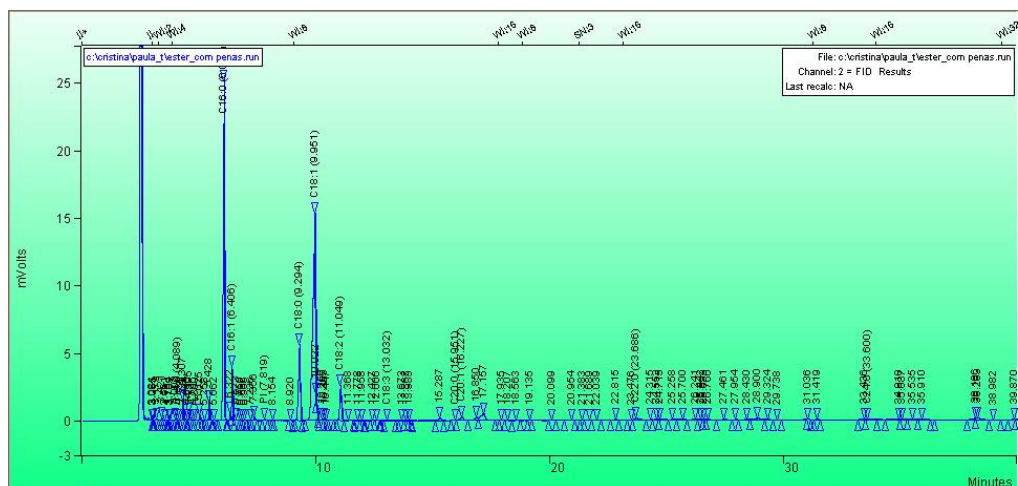


Figura A2 - Derivatização da gordura extraída da farinha animal com penas.

Quadro A2 – Análise do cromatograma da gordura extraída da farinha animal com penas.

Nome Pico	Área do Pico	Éster Metílico (%m/m)
C14:0	20	0,006
C16:0	97853	28,950
C16:1	12332	3,648
C18:0	32125	9,504
C18:1	129158	38,211
C18:2	14037	4,153
C18:3	495	0,146
C20:0	340	0,101
C20:1	2894	0,856
C22:0	1478	0,437
C24:0	929	0,275
Total	338011	86,287

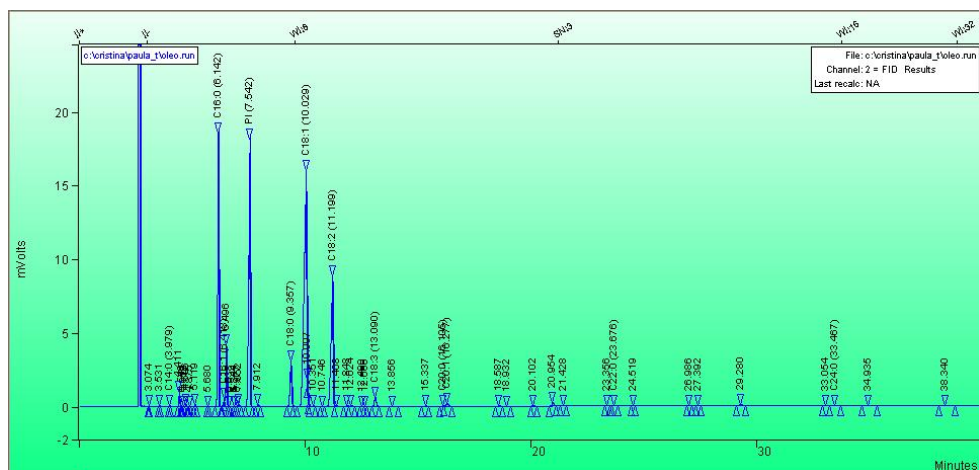


Figura A3 – Derivatização da gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.

Quadro A3 – Análise do cromatograma da gordura animal extraída directamente dos subprodutos de categoria 3.

Nome Pico	Área do Pico	Éster Metílico (%m/m)
C14:0	2208	0,7273
C16:0	62391	20,5513
C16:1	13226	4,3566
C18:0	16456	5,4205
C18:1	133239	43,8882
C18:2	58887	19,3971
C18:3	3840	1,2649
C20:0	262	0,0863
C20:1	1410	0,4644
C22:0	114	0,0376
C24:0	276	0,0909
PI	89396	
<b>Total</b>	<b>392983</b>	<b>96,285</b>

## 1.2 Teor de Ácidos Gordos na farinha animal

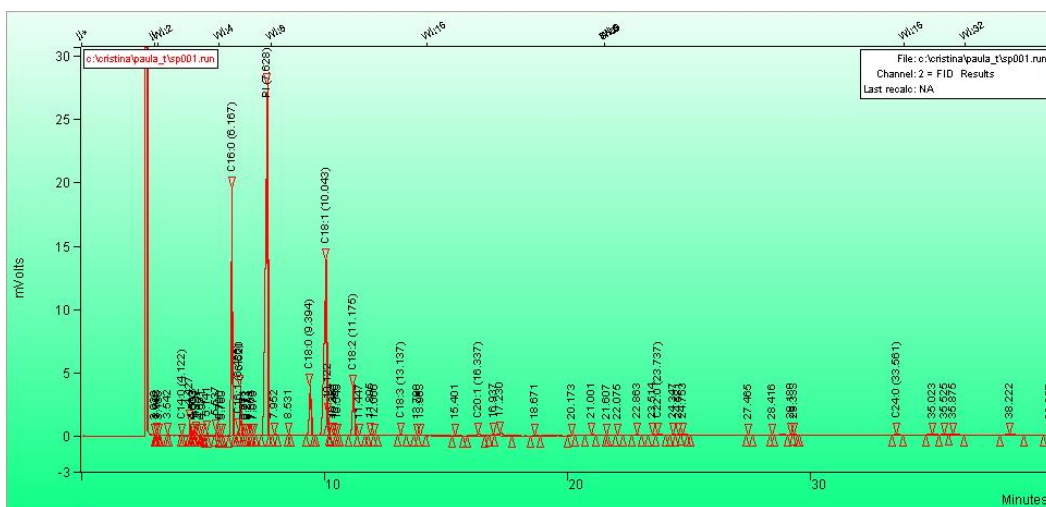


Figura A4 – Teor de ácidos gordos na farinha animal sem penas.

Quadro A4 – Análise do cromatograma do teor de ácidos gordos na farinha animal sem penas.

Nome Pico	Área do Pico
C14:0	2453
C16:0	66209
C16:1	1329
C18:0	20176
C18:1	104315
C18:2	21578
C18:3	830
C20:1	1936
C22:0	569
C24:0	281
PI	179051
Total	436049
Ésteres (%)	81,292

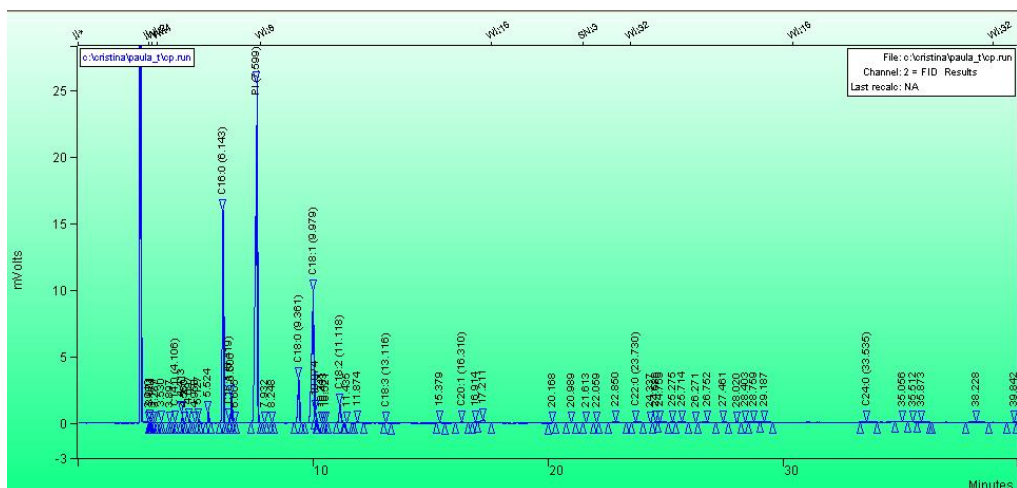


Figura A5 – Teor de ácidos gordos na farinha animal com penas.

Quadro A5 – Análise do cromatograma do teor de ácidos gordos na farinha animal com penas.

Nome Pico	Área do Pico
C14:0	225
C16:0	51813
C16:1	823
C18:0	16092
C18:1	64002
C18:2	7111
C18:3	225
C20:1	1131
C22:0	779
C24:0	635
PI	155987
Total	327673
Ésteres (%)	65,096

**Anexo 2 – Esterificação / Transesterificação: Cálculos e Resultados****2.1 Catálise ácida da gordura animal**

Partindo do índice de acidez inicial da gordura animal, realizaram-se os cálculos para determinação da quantidade de catalisador ( $H_2SO_4$ ) e quantidade de álcool ( $CH_3OH$ ) a usar na reacção de esterificação ácida.

**2.1.1 Quantidade de catalisador**

Para o índice de acidez inicial de  $13,81 \text{ mgKOH.g}^{-1}$ , calculou-se o teor de ácidos gordos livres ou seja, a acidez (% ácido oleico) da gordura animal:

$$\text{Acidez (\%)} = \frac{IA (\text{mgKOH.g}^{-1}) * 282,45}{56,11 * 10} = \frac{13,81}{2} = 6,9$$

Onde:

282,45 – massa equivalente do ácido oleico (g/eq);

56,11 – massa equivalente de hidróxido de potássio (g/eq);

10 – factor de conversão para percentagem.

Sabendo que a %  $H_2SO_4$  (m/m) é igual a  $H_2SO_4/100\text{g}$  ácidos gordos livres, e que se analisaram em cada ensaio 20 g de gordura animal:

$$\text{Quantidade de á.c. go. livres (g)} = \frac{(\text{Acidez(g)} \times m^{GA})}{100 \text{ (g)}} = 1,381$$

Cálculo da massa do catalisador.

$$m^{H_2SO_4}(\text{g}) = \frac{(\% H_2SO_4 \times \text{quantidade á.c. go. li. (g)})}{100}$$

Sabendo que a densidade do ácido sulfúrico é  $1,84 \text{ g.cm}^{-3}$ , obtém-se o volume do catalisador (Quadro A2.1).

**Quadro A2.1 – Quantidade de catalisador ácido.**

	%	$m^{H_2SO_4}$ (g)	$V^{H_2SO_4}$ (ml)	$V^{H_2SO_4}$ ( $\mu$ l)
<b>H2SO4</b>	10	0,1381	0,078	78
	20	0,2762	0,156	156
	30	0,4143	0,235	235
	40	0,5524	0,313	313
	50	0,6905	0,391	391

### 2.1.2 Quantidade de álcool

Calculou-se a quantidade de álcool necessária com base na quantidade de ácidos gordos livres presente em 100 g de gordura animal (acidez).

Assim, o nº de moles de ácidos gordos livres por 100 g de gordura é dado por:

$$n_{\text{ác.go.li./100g GA}} = \frac{m_{\text{ác.go.li.}}(g)}{M_{GA}(g \cdot \text{mol}^{-1})}$$

Para uma razão molar álcool: ácidos gordos livres de 20:1, calculou-se o número de moles de álcool necessárias:

$$n_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{(20 \times n_{\text{ác.go.li./100g GA}})}{1}$$

Sabendo que a massa molar do  $\text{CH}_3\text{OH}$  é  $32,04 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ , calculou-se a massa de metanol em 100 g de gordura animal:

$$m_{\text{CH}_3\text{OH}/100 \text{ g GA}} = \frac{(20 \times m_{\text{CH}_3\text{OH}}(g))}{100}$$

#### Quadro A2.2 – Quantidade de álcool.

	Razão Molar	$n_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (mol)	$m_{\text{CH}_3\text{OH}}$ (g)	$m_{\text{CH}_3\text{OH}}/100\text{góleo}$
<b>Met:AGL</b>	20	0,4889	15,6655	3,13
	30	0,7334	23,4983	4,70
	40	0,9779	31,3310	6,27
	50	1,2223	39,1638	7,83
	60	1,4668	46,9965	9,40

### 2.1.3 Condições experimentais para a catálise ácida

Recorreu-se ao desenho composto central (nível -1/+1) com expansão (nível -2/+2) para estudar o efeito da temperatura, do tempo de reacção, da quantidade de catalisador e da razão molar álcool/ácidos gordos livres na reacção de esterificação. Nos Quadros A.2.3 e A.2.4 estão apresentadas as condições estudadas em cada ensaio e os resultados obtidos em termos de índice de acidez e de teor de ésteres.

**Quadro A2.3 – Desenho composto central nível -1/+1.**

Ensaio	Nível -1/+1				Valores a ensaiar				Quantidades		IA (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	Ésteres (%)
	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RM	Temperatura (°C)	tempo (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RM	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (µl)	RM (g <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )		
1	-	-	-	-	50	41	20	30:1	156	4,70	1,68	5,63
2	+	-	-	-	60	41	20	30:1	156	4,70	5,80	3,72
3	-	+	-	-	50	94	20	30:1	156	4,70	1,27	6,48
4	+	+	-	-	60	94	20	30:1	156	4,70	0,84	6,56
5	-	-	+	-	50	41	40	30:1	313	4,70	2,15	5,63
6	+	-	+	-	60	41	40	30:1	313	4,70	1,42	6,34
7	-	+	+	-	50	94	40	30:1	313	4,70	1,35	6,61
8	+	+	+	-	60	94	40	30:1	313	4,70	0,32	7,43
9	-	-	-	+	50	41	20	50:1	156	7,83	1,50	5,75
10	+	-	-	+	60	41	20	50:1	156	7,83	1,75	6,34
11	-	+	-	+	50	94	20	50:1	156	7,83	0,92	6,33
12	+	+	-	+	60	94	20	50:1	156	7,83	0,42	6,10
13	-	-	+	+	50	41	40	50:1	313	7,83	1,27	6,15
14	+	-	+	+	60	41	40	50:1	313	7,83	0,44	5,93
15	-	+	+	+	50	94	40	50:1	313	7,83	1,33	6,96
16	+	+	+	+	60	94	40	50:1	156	7,83	0,91	6,50
PM1	0	0	0	0	55	68	30	40:1	235	6,27	1,89	6,24
PM2	0	0	0	0	55	68	30	40:1	235	6,27	0,49	6,93
PM3	0	0	0	0	55	68	30	40:1	235	6,27	0,44	6,58

Quadro A2.4 – Desenho composto central nível -2/+2.

Ensaio	Nível -2/+2				Valores a ensaiar				Quantidades		IA (mgKOH.g <sup>-1</sup> )	Ésteres (%)
	T (°C)	t (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RM	Temperatura (°C)	Tempo (min)	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	RM	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (μl)	RM (g <sub>CH<sub>3</sub>OH</sub> )		
1	-2	0	0	0	45	68	30	40:1	234,54	6,27	1,98	5,32
2	+2	0	0	0	65	68	30	40:1	234,54	6,27	0,43	8,93
3	0	-2	0	0	55	15	30	40:1	234,54	6,27	6,28	3,80
4	0	+2	0	0	55	120	30	40:1	234,54	6,27	0,56	7,27
5	0	0	-2	0	55	68	10	40:1	78,18	6,27	2,24	5,75
6	0	0	+2	0	55	68	50	40:1	390,91	6,27	1,18	8,28
7	0	0	0	-2	55	68	30	20:1	234,54	3,13	1,05	7,67
8	0	0	0	+2	55	68	30	60:1	234,54	9,40	1,64	6,40

## 2.2 Catálise Básica da gordura animal

A catálise básica foi realizada utilizando como catalisador 1% (m/m) de hidróxido de sódio. O cálculo da quantidade de catalisador básico (NaOH) foi feito com base na quantidade de gordura animal a processar, ou seja, para uma quantidade de 65 g de gordura animal utilizou-se 0,65 g de NaOH.

A razão molar álcool:gordura animal considerada foi de 6:1 em todos os ensaios de catálise básica. Com base no valor do peso molecular da gordura animal, anteriormente calculado pela expressão.

$$PM(g.mol^{-1}) = \frac{56.000 \times 3}{\text{Índice de Saponificação}}$$

Calculou-se a quantidade de álcool necessária em cada caso:

$$m_{CH_3OH}/100 g GA = \frac{n_{GA} \times m_{GA}}{PM_{GA}}$$

**Quadro A2.5 – Quantidades de reagentes na catálise básica.**

Amostras	$m_{NaOH}$ (g)	RM	n gordura animal	$m_{CH_3OH}/100g$ óleo
B1	0,6000	6	192,2400	13,23
B2	3,0177	6	192,2400	66,56
B3	0,3800	6	192,2400	8,38