

**UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA**



**Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização
de ácidos gordos livres residuais**

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Marta Diana de Almeida Rebelo

Dissertação orientada por:

Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino (FCUL)

2015

**UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA**



**Ciências
ULisboa**

**Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização
de ácidos gordos livres residuais**

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Marta Diana de Almeida Rebelo

Dissertação orientada por:

Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino (FCUL)

2015

Agradecimentos

À minha orientadora Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino, da Unidade de Bioenergia do LNEG. O meu obrigado pela orientação ao longo de todo o trabalho laboratorial e escrita da dissertação, como também, pela sua disponibilidade e pelos conhecimentos que me transmitiu.

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

À Avibom Avícola, S.A., pelo fornecimento da matéria-prima utilizada ao longo do trabalho.

Finalmente por último, e não menos importante, agradecer à minha família, por tudo o que me tem proporcionado ao longo da vida, por sempre acreditar em mim, pelo constante apoio e compreensão e por sempre me ajudar na minha formação académica.

Abstract

This work aimed to produce biodiesel from poultry fat integrating the use of crude glycerin obtained in biodiesel production, in particular the free fatty acids present as soaps.

The animal fat was characterized in terms of moisture and volatile matter content (0.08 % w/w), acid value (7.4 mg KOH/g), iodine value (92 gI₂/100 g), saponification value (189 mg KOH/g), unsaponifiable matter (2.7 % w/w) and insoluble impurities (2.8 % w/w) contents. It is also analyzed the variation of the acid value with time, and it was observed that this parameter increased with storage.

Several biodiesel production processes were performed - basic transesterification, neutralization+basic transesterification and acid esterification+basic transesterification - in order to assess the most suitable for the raw material used in this study. The obtained results in terms of mass yield and methyl esters content were compared. The most satisfactory result was obtained when the pre-treatment with H₂SO₄ was performed.

The recovery of free fatty acids (FFA) from an industrial crude glycerin was studied before undertaking the recovery of FFA present in the crude glycerin obtained from animal fat transesterification process, and their conversion into methyl esters (biodiesel). The best results with a 73% recovery were obtained for the acidification of glycerin at pH 5 with HCl.

Then, a basic transesterification of animal fat was carried out followed by the FFA recovery and conversion into methyl esters, in order to increase the final biodiesel yield. The analysis of the products showed that, at least in what concerns the analyzed parameters, they were according to the European standard EN 14214.

Keywords: Animal fat, biodiesel, glycerin, free fatty acids, methyl esters of fatty acids

Resumo

Este trabalho teve como objetivo a produção de biodiesel a partir de gordura animal do sector avícola, integrando a utilização da glicerina bruta obtida na produção de biodiesel, em particular os ácidos gordos livres nela presentes sob a forma de sabões, como matéria-prima para produção deste biocombustível.

A gordura animal foi caracterizada em termos de teor de humidade e matérias voláteis (0,08 % m/m), índice de acidez (7,4 mg KOH/g), índice de iodo (92 gI₂/100 g), índice de saponificação (189 mg KOH/g), teor de matéria insaponificável (2,7 % m/m) e teor de impurezas insolúveis (2,8 % m/m). Analisou-se, ainda, a variação do índice de acidez ao longo do tempo, tendo-se verificado um aumento deste parâmetro com a armazenagem.

Realizaram-se vários processos de produção de biodiesel - transesterificação básica, neutralização+transesterificação básica e esterificação ácida+transesterificação básica - de modo a avaliar o mais adequado para a matéria-prima em estudo. Compararam-se os resultados obtidos em termos de rendimento mássico e de teor de ésteres metílicos, tendo o resultado mais satisfatório sido obtido para o processo em que se utilizou o pré-tratamento com H₂SO₄.

Antes de se proceder à recuperação dos ácidos gordos livres (FFA) presentes na glicerina bruta obtida do processo de transesterificação da gordura animal, e sua conversão em ésteres metílicos (biodiesel), estudou-se a recuperação dos FFA presentes numa glicerina bruta industrial. Os melhores resultados foram obtidos para a acidificação da glicerina bruta a pH 5 com HCl, que conduziu a 73% de FFA recuperados.

Realizou-se então uma transesterificação básica da gordura animal, seguida da recuperação dos FFA e sua conversão em ésteres metílicos, de forma a aumentar o rendimento em biodiesel. A análise ao biodiesel produzido em ambos os processos mostrou que, pelo menos nos parâmetros analisados, se obtinham produtos de acordo com a norma europeia de qualidade EN 14214.

Palavras-chave: Gordura animal, biodiesel, glicerina, ácidos gordos livres, ésteres metílicos de ácidos gordos

Lista de abreviaturas e símbolos

EET - Encefalopatia Espongiforme Transmissível

EN – Norma Europeia

FAME - Fatty Acid Methyl Ester (Ésteres metílicos de ácidos gordos)

FFA - Free Fatty Acids (Ácidos gordos livres)

IA – Índice de acidez

II – Índice de iodo

IS – Índice de saponificação

ISO - International Organization for Standardization

LNEG - Laboratório Nacional de Energia e Geologia

MONG - Matéria Orgânica Não Glicerol

n.d. – não detetado

NP – Norma Portuguesa

UB/LNEG – Unidade de Bioenergia/Laboratório Nacional de Energia e Geologia

Índice

Agradecimentos.....	III
Abstract	IV
Keywords:	IV
Resumo.....	V
Palavras-chave:	V
Lista de abreviaturas e símbolos	VI
Índice de tabelas	IX
Índice de figuras	XI
1. Introdução	1
1.1 Enquadramento geral.....	1
1.2 Biocombustíveis	2
1.3 Biodiesel.....	3
1.3.1 Matérias-primas.....	3
1.3.2 Processos de produção	5
1.3.3 Propriedades/ Qualidade	9
1.4 Glicerol.....	11
1.4.1 Glicerina não refinada como matéria-prima para biodiesel	12
2. Materiais e Métodos	13
2.1 Materiais.....	13
2.1.1 Resíduos glicéricos.....	13
2.1.2 Reagentes	13
2.1.3 Equipamentos	13
2.2 Caracterização da Matéria-Prima	13
2.2.1 Gordura animal.....	14
2.2.2 Glicerina bruta.....	22
2.2.3 Teor de MONG	25

2.3	Produção de biodiesel.....	25
2.3.1	Matéria-prima: Gordura animal do setor avícola	25
2.3.2	Matéria-prima: ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta	26
2.3.3	Matéria-prima: gordura avícola e ácidos gordos livres da glicerina bruta	27
2.3.4	Caracterização do biodiesel.....	28
3.	Resultados	32
3.1	Caracterização da matéria-prima.....	32
3.2	Efeito do armazenamento no índice de acidez da gordura	34
3.3	Produção de biodiesel.....	35
3.3.1	Matéria-prima: Gordura animal do setor avícola	35
3.3.2	Matéria-prima: ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta	38
3.3.3	Matéria-prima: gordura avícola + ácidos gordos livres da glicerina bruta.....	42
4.	Conclusão e trabalhos futuros	46
5.	Bibliografia	47
	Anexo I – Reagentes químicos.....	52
	Anexo II – Equipamentos.....	54

Índice de tabelas

Tabela 1.1- Origem das matérias-primas na UE para a produção de biodiesel (adaptado de http://www.enmc.pt).....	4
Tabela 1.2- Especificações da norma europeia de qualidade do biodiesel - EN14214:2012.....	10
Tabela 2.1 Fatores de multiplicação para cada ácido gordo (EN 16300:2012).....	17
Tabela 3.1 - Caracterização da gordura animal do setor avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.....	32
Tabela 3.2 - Composição em ácidos gordos da gordura avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.....	34
Tabela 3.3 – Efeito do tipo de catalisador no processo de transesterificação básica. Condições reacionais: razão molar metanol: gordura de 6:1; 1% de catalisador; 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.....	35
Tabela 3.4– Efeito do pré-tratamento de neutralização no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: neutralização (7,5 mL de NaOH e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1 e 1% de catalisador); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.....	36
Tabela 3.5- Efeito do pré-tratamento por catálise ácida no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: catálise ácida (19,4% resina Amberlyst 70, razão molar de metanol: FFA de 40:1 e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.....	37
Tabela 3.6- Efeito do pré-tratamento por catálise ácida no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: catálise ácida (19,4% H ₂ SO ₄ , razão molar de metanol: FFA de 40:1 e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.....	38

Tabela 3.7 - Caracterização da glicerina bruta proveniente de um processo industrial de produção de biodiesel. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	39
Tabela 3.8 – Composição em ácidos gordos dos ésteres presentes na fase dos FFA (provenientes do processo industrial de produção de biodiesel) e dos FFA recuperados após acidificação (HCl, pH 5) da glicerina bruta. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	41
Tabela 3.9 - Caracterização da fase rica em FFA, obtida após acidificação da glicerina bruta (pH 5, HCl). Os resultados representam a média de determinações em duplicado.....	42
Tabela 3.10 - Alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido por catálise básica	43
Tabela 3.11- Parâmetros da qualidade da glicerina obtida por catálise básica. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	43
Tabela 3.12 - Alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido por esterificação ácida dos FFA recuperados da glicerina bruta. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	44

Índice de figuras

Figura 1.1- Consumo de energia final (%) por setor, 2012 (adaptado do site da DGEG).....	1
Figura 1.2- Produção de biocombustíveis no mundo (adaptado de http://www.bp.com)	2
Figura 1.3- Matérias-primas utilizadas em Portugal (adaptado de http://www.enmc.pt).....	5
Figura 1.4- Esquema geral da reacção de transesterificação (adaptado de Silva et al, 2011)	6
Figura 1.5- Mecanismo da transesterificação por catálise básica dos óleos vegetais (adaptado de Balat <i>et al</i> , 2010).	7
Figura 1.6- Transesterificação por catálise ácida de um monoglicérido (adaptado de Schuchardt <i>et al</i> , 1997).	8
Figura 1.7- Etapas de produção de biodiesel (http://www.tnsustentavel.com.br/biodiesel)	9
Figura 1.8- Fórmula química do glicerol.....	11
Figura 1.9- Esquema de diferentes aplicações do glicerol (adaptado de Arruda, 2007).	11
Figura 2.1- Gordura animal do setor avícola estudada ao longo do trabalho.....	13
Figura 2.2-Montagem utilizada na preparação da amostra para determinação do teor de matéria insaponificável	19
Figura 2.3- Montagem utilizada no método do trifluoreto de boro.....	21
Figura 2.4- Exemplo de um cromatograma.....	22
Figura 2.5- Transesterificação básica da gordura animal num reator de 5L	27
Figura 2.6- Aparelho de Karl Fischer coulométrico.....	31
Figura 2.7- Aparelho para determinação do ponto de inflamação	31
Figura 3.1- Efeito do tempo de armazenamento no índice de acidez da gordura avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	34
Figura 3.2 – Redução do índice de acidez da gordura avícola após catálise ácida com Amberlyst 70 durante 5 e 16 h de reacção (19,4% resina, 55°C, 200 rpm).). Os resultados representam a média de determinações em duplicado.	37
Figura 3.3- Separação de fases após acidificação da glicerina bruta	39

Figura 3.4 - Influência do pH na recuperação de ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta e na quantidade de ésteres. Acidificação realizada com (A) HCl e (B) H₂SO₄. (--- mmoles de FFA na glicerina bruta; mmoles de ésteres presentes na fase rica em FFA - livres e obtidos por conversão dos FFA; mmoles de FFA recuperados). Os resultados representam a média de dois ensaios independentes. 40

Figura 3.5- Foto da gordura avícola, biodiesel obtido por transesterificação básica e biodiesel produzido por ação dos ácidos gordos livres residuais (da esquerda para a direita respectivamente) 45

1. Introdução

1.1 Enquadramento geral

O aumento da população global, a busca de conforto, as atividades do dia-a-dia, o crescimento industrial, o aumento do poder de compra e o consumo pessoal são fatores que contribuem para o aumento do consumo de energia e fazem com que exista um incremento dos problemas ambientais, bem como a formação de resíduos. A preocupação crescente com o meio ambiente, o aumento das emissões de gases com efeito de estufa e das chuvas ácidas, associados ao aumento de preço e escassez de petróleo, têm estimulado a investigação na procura de combustíveis renováveis que possam reduzir o consumo ou mesmo substituir completamente os combustíveis derivados do petróleo (Canesin *et al*, 2014).

Atualmente, estes combustíveis fósseis são amplamente utilizados na indústria, na agricultura e nos transportes; por outras palavras, o petróleo é uma fonte de combustível essencial para os seres humanos (Shahid, 2008). A constante redução das reservas mundiais e do possível esgotamento destas, somados aos custos mais elevados de emissões de extração e de poluição, principalmente com enxofre, faz com que a necessidade de combustíveis alternativos tenha vindo a ganhar cada vez mais importância ao longo da última década (Demirbas, 2006).

Sendo o setor dos transportes um dos principais responsáveis pelo elevado consumo mundial de petróleo (Figura 1.1), foi necessário atuar neste setor. Os biocombustíveis surgiram como uma das alternativas, e a sua produção a nível mundial tem vindo a aumentar de forma constante nestes últimos dez anos, crescendo de 16 mil milhões de litros no ano 2000 para aproximadamente 110 mil milhões de litros no ano 2013. Estima-se que a produção de biocombustíveis em 2018, deverá chegar a cerca de 140 mil milhões de litros (<http://www.enmc.pt>).

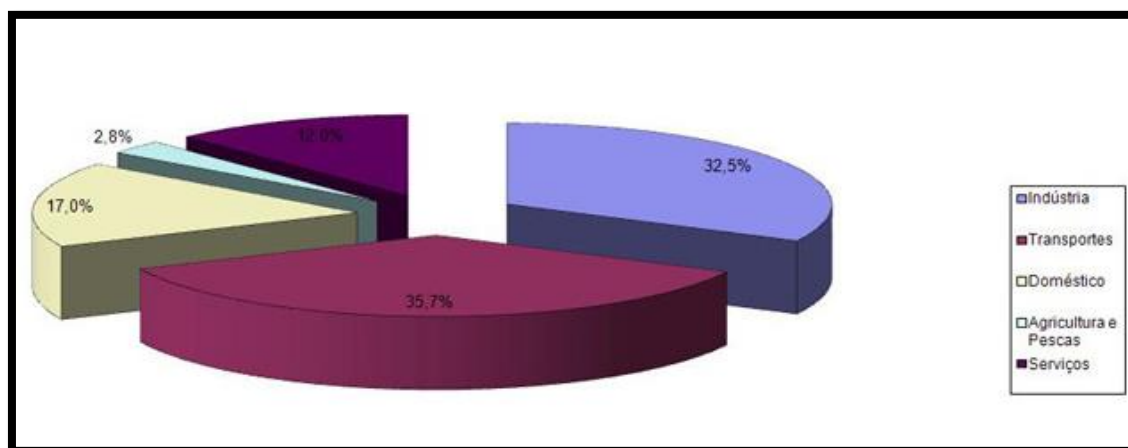


Figura 1.1- Consumo de energia final (%) por setor, 2012 (adaptado do site da DGEG)

Vários mercados têm impulsionado o crescimento da indústria em termos de biocombustíveis. Os Estados Unidos, a União Europeia e a Ásia foram os três maiores mercados de biocombustíveis em 2014 (Figura 2).

O biodiesel é também o mais importante biocombustível na UE, o que numa base energética corresponde a 80% do total do mercado de biocombustíveis no setor dos transportes (<http://www.enmc.pt>).

Este biocombustível - biodiesel (ésteres metílicos de ácidos gordos) é conhecido como um substituto adequado ao combustível para motores *diesel*. Em comparação com este, o biodiesel

tem emissões mais baixas de CO₂ devido a uma melhor combustão, um melhor efeito lubrificante nos motores, e não tem emissões de enxofre. (Khan *et al*, 2007; Haas *et al*, 2006; Yang *et al*, 2007).

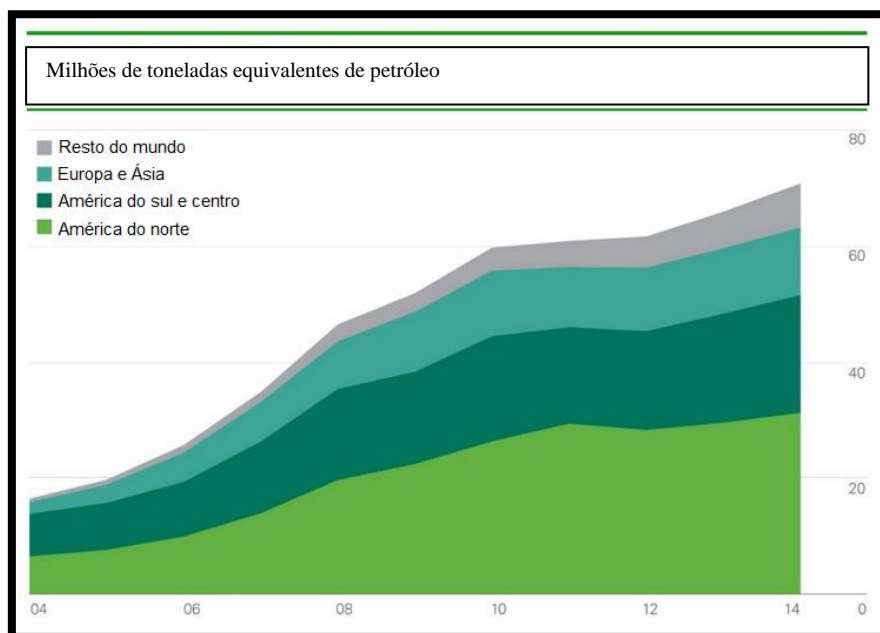


Figura 1.2- Produção de biocombustíveis no mundo (adaptado de <http://www.bp.com>)

A produção de biocombustíveis no mundo aumentou em média, cerca de 7,4% em 2014 (Figura 1.2). A produção global de etanol aumentou 6,0%, sendo o segundo ano consecutivo de crescimento, liderado pela América do Norte e do Sul, América Central e Ásia. A produção de biodiesel aumentou 10,3% em 2014, apesar de um declínio na produção na América do Norte.

A Europa produziu 9,187 milhões de toneladas de biodiesel em 2012, representando um aumento anual médio de 57% ao longo dos últimos 5 anos. O líder na produção de biodiesel europeu em 2012 foi a Alemanha, com uma produção de 2,492 milhões de toneladas (<http://www.ebb-eu.org>). Em 2014, os Estados Unidos e a Alemanha estiveram entre os maiores produtores de biodiesel do mundo, num total de cerca de 4,7 e 3,4 bilhões de litros, respetivamente (<http://www.statista.com>).

1.2 Biocombustíveis

Os biocombustíveis podem ser denominados de primeira, segunda ou terceira geração. As diferenças essenciais entre estes três tipos de biocombustíveis estão associadas com o impacto que têm em determinados parâmetros como a origem da matéria-prima e o método usado para a sua produção.

Um biocombustível de 1ª geração é geralmente definido como aquele que para a sua produção utiliza matéria-prima alimentar.

Os biocombustíveis de 2ª geração incluem os produtos que são produzidos mediante uma grande diversidade de matérias-primas, que podem ser desde matérias lenhocelulósicas a resíduos sólidos urbanos. Normalmente, os biocombustíveis de 2ª geração, em particular no caso do biodiesel, reportam-se a biocombustíveis que são produzidos a partir de matéria residual (ex: óleos alimentares usados e gordura animal), sendo matérias-primas de menor custo e a sua

valorização energética reduz os efeitos de deterioração e degradação ambiental resultantes da sua deposição em aterros ou do seu lançamento nas redes de esgotos.

Os biocombustíveis de 3ª geração são aqueles que estão relacionados com a biomassa de algas, com a conversão microbiana e ainda podem estar relacionados com a utilização de CO₂ como matéria-prima (Ahmad *et al*, 2011).

1.3 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável que é produzido principalmente a partir de óleos vegetais e gorduras animais. Os regulamentos ambientais têm vindo a desenvolver enorme interesse no biodiesel como combustível alternativo, com o principal objetivo de reduzir as emissões associadas ao setor dos transportes (Kiss *et al*, 2006).

Como já referido, o biodiesel é um combustível *diesel* alternativo que tem na sua composição mono-ésteres alquilo de ácidos gordos, derivados de matérias-primas glicéricas nomeadamente de óleos vegetais ou de gorduras animais. É um biocombustível produzido, maioritariamente, por meio de uma via catalítica básica que envolve a transesterificação do óleo ou gordura com álcoois de cadeia curta (Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP), 2013).

1.3.1 Matérias-primas

A literatura abrange centenas de referências de produção de biodiesel a partir de uma enorme diversidade de matérias-primas. Nos dias de hoje, as matérias-primas predominantes são o óleo de soja nos EUA, o óleo de colza na Europa e o óleo de palma na Ásia (Hoekman *et al*, 2009; Houston *et al*, 2008). No entanto, as gorduras animais (particularmente o sebo de bovino) e os óleos alimentares usados, têm vindo a representar importantes oportunidades no mercado para a produção do biodiesel. Outros óleos vegetais com potencial interesse comercial incluem camelina, canola, coco, milho, pinhão-manso, cártamo e girassol (Tabela 1.1). Também tem havido um grande interesse em desenvolver e utilizar lípidos de algas, como matéria-prima, para a produção de biodiesel (Ahmad, 2011).

O incremento da produção de biodiesel fez com que a procura por matérias-primas lipídicas também aumentasse, constituindo estas, em geral, entre 70-85% do custo de produção de biodiesel (Kargbo, 2010; Mandala *et al*, 2009). Esta situação, aliada ao facto das matérias-primas tradicionais para a produção deste biocombustível competirem diretamente com as culturas alimentares levou à busca de matérias-primas mais baratas para a sua produção como, por exemplo, materiais residuais incluindo subprodutos de origem animal (gordura animal) (Bhatti *et al*, 2008), óleos alimentares usados (Hossain *et al*, 2010) e lípidos presentes em efluentes (Dufreche *et al*, 2007; Huynh *et al*, 2010).

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

Tabela 1.1- Origem das matérias-primas na UE para a produção de biodiesel (adaptado de <http://www.enmc.pt>)

País	Matérias-Primas							Total
	Óleo de Colza	Óleo de Soja	Óleo de Palma	Óleo de Girassol	Gordura	Óleos Vegetais Usados	Outros	
EU	5.095	386		133	477	932	99	7.121 (61,24%)
Indonésia	1	-	1.367				24	1.392
Argentina	11	1.345					1	1.357
Austrália	364						1	364
Canadá	261	32					1	294
Malásia	2	2	207				5	216
Ucrânia	132	15						147
EUA	33	57			3		32	127
Rússia	105	21					1	127
Brasil		112					2	115
África do Sul		66					1	68
Outros	127	90	9				55	300
Total	6.129	2.172	1.583 (13,6%)	133	481	1.056	119	11.628

Origem das matérias-primas utilizadas na UE para a produção de biodiesel (Kton) em 2012 (Ecofys, 2015)

Para além dos resíduos serem matérias-primas de menor custo, a sua valorização energética reduz os efeitos de deterioração e degradação ambiental resultantes da sua deposição em aterros ou do seu lançamento nas redes de esgotos.

O Regulamento CE 1774/2002 emprega regras sanitárias rigorosas relativamente à utilização de subprodutos de origem animal, para que seja garantida a saúde humana e ambiental. Segundo este regulamento os resíduos animais são diferenciados em 3 categorias distintas:

Categoria 1: inclui os subprodutos animais presumíveis de estarem infetados, ou que estejam realmente infetados, com EET (encefalopatia espongiiforme transmissível); também inclui matérias de risco, quando suscetíveis de transmitir um agente infeccioso; igualmente, abarca produtos animais, aos quais tenha sido administradas substâncias proibidas ou que contenham produtos perigosos para o ambiente; também abrange misturas de matérias das várias categorias;

Categoria 2: inclui os seguintes subprodutos animais: chorume e interior do aparelho digestivo, contém todas as matérias animais com exceção das que pertencem à categoria 1 e recolhidas quando houve o tratamento de águas residuais em matadouros; também inclui produtos de proveniência animal que tenham resíduos de medicamentos veterinários e contaminantes cujas concentrações transcendam os limites comunitários; igualmente abarca produtos de origem animal, com exceção das matérias da categoria 1, importados de países que não satisfaçam os requisitos veterinários comunitários; além disso, inclui animais não pertencentes à categoria 1 que não tenham sido abatidos para consumo humano; e também, misturas de matérias das várias categorias;

Categoria 3: inclui os seguintes subprodutos animais: parte de animais abatidos, adequada ao consumo humano mas que, por razões de âmbito comercial, não se destinam a esse consumo; também inclui partes de animais abatidos, inapropriadas para o consumo humano, e que não estejam afetadas por quaisquer sinais de doenças transmissíveis; igualmente abarca restos de

grupos alimentícios de proveniência animal, como também restos alimentares, que já não se destinem ao consumo humano; além disso, inclui cascas de ovos provenientes de animais que não apresentem sinais clínicos de qualquer doença transmissível; e também, sangue, couros, peles e penas originários de animais saudáveis.

À semelhança de muitos outros países, em Portugal as matérias-primas mais utilizadas para a produção de biodiesel têm sido a colza, a soja e a oleína de palma (Figura 1.3). No entanto, a introdução de matérias-primas residuais tem vindo a aumentar, dada a sua contribuição para a quota de energia proveniente de fontes renováveis ser considerada como tendo duas vezes o seu teor energético (Directiva 2015/1513 de 9 de setembro).

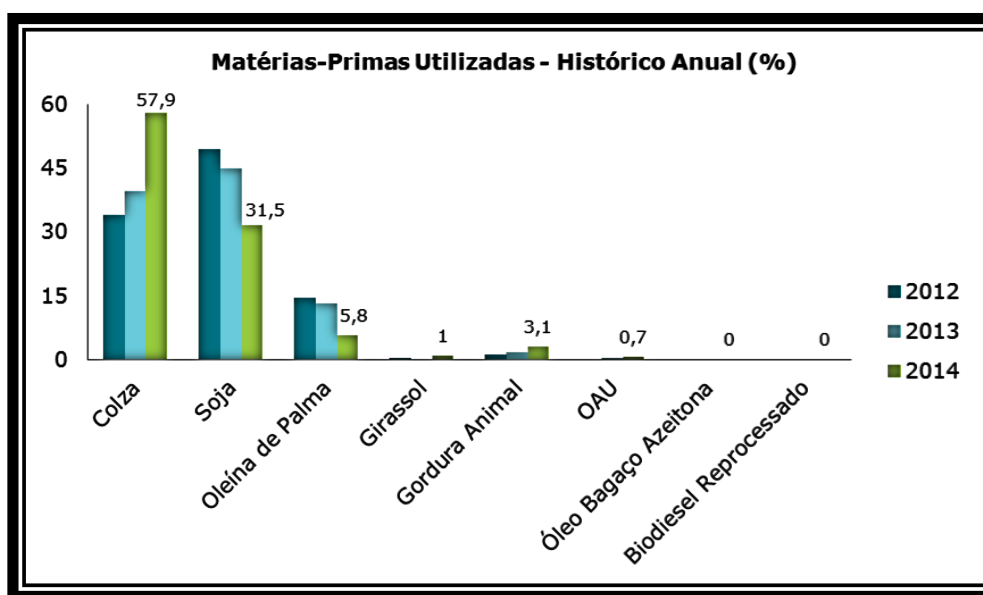


Figura 1.3- Matérias-primas utilizadas em Portugal (adaptado de <http://www.enmc.pt>)

Embora de acordo com a Directiva Europeia apenas as gorduras animais classificadas como de categorias 1 e 2 sejam consideradas para a bonificação acima referida, a nível nacional também as gorduras animais de categoria 3 se encontram contempladas (Portaria nº 8/2012 de 8 de janeiro). Para além destas e dos óleos alimentares usados, outras matérias-primas podem igualmente usufruir do benefício acima mencionado, entre elas a glicerina não refinada proveniente, por exemplo, de um processo de produção de biodiesel.

1.3.2 Processos de produção

O principal processo para a produção de biodiesel em larga escala, é a transesterificação (Figura 1.4) (Andrade *et al*, 2010), que consiste numa reação de um óleo ou gordura com um álcool, geralmente na presença de um catalisador para formar ésteres e glicerol.

O processo global de transesterificação pode ser representado por uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, nas quais mono e diglicéridos são formados como produtos intermédios, sendo que na reação estequiométrica existe uma mole de triglicérido para três moles de álcool. No entanto, uma vez que a reação é reversível, um excesso de álcool é necessário para deslocar o equilíbrio no sentido da formação do produto (Fangrui *et al*, 1999) e

assim aumentar o rendimento em ésteres alquílicos de ácidos gordos, para além de facilitar a separação entre a fase do glicerol e a dos ésteres.

Existem ainda outros fatores, tais como o tipo e quantidade de catalisador, a temperatura, o tempo de reação e os teores de ácidos gordos livres e de humidade, que influenciam a reação de transesterificação (Schuchardt, 1997).

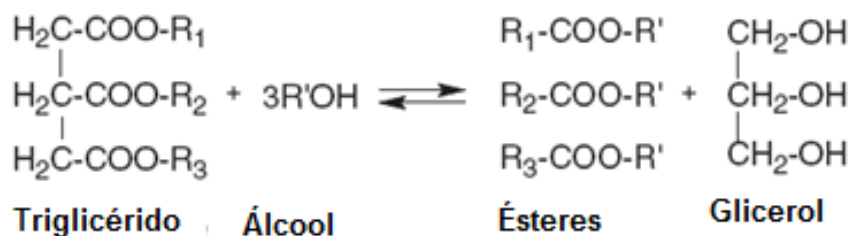


Figura 1.4- Esquema geral da reação de transesterificação (adaptado de Silva et al, 2011)

Vários estudos têm mostrado que a presença de água ou de ácidos gordos livres (FFA) atuam como uma espécie de “veneno” para o catalisador (Klass, 1998; Kemp, 2006), prejudicando a reação catalítica.

Também a quantidade de catalisador deve ser otimizada, uma vez que se a quantidade deste for insuficiente, pode haver uma incompleta conversão dos triglicéridos em ésteres metílicos de ácidos gordos. Normalmente o rendimento atinge o valor ótimo quando a concentração do catalisador é de 1,5% (m/m) (Dennis *et al*, 2010).

A temperatura também influencia claramente a reação e o seu rendimento, devendo esta ser inferior ao ponto de ebulição do álcool, para assim reduzir a sua evaporação (Dennis *et al*, 2010).

1.3.2.1 Transesterificação básica

A transesterificação básica é o mecanismo mais usual para a produção de biodiesel, pois apresenta geralmente taxas de conversão bastante elevadas (98%).

O processo de transesterificação básica ocorre em duas fases (Figura 1.5): primeiramente, forma-se o metóxido de sódio através da reação de um álcool (metanol ou etanol) com uma base forte (ex: hidróxido de sódio ou de potássio). Na segunda fase, ocorre a transesterificação propriamente dita, em que o metóxido de sódio reage com os triglicéridos, convertendo-os em ésteres (Balat *et al*, 2010).

Os catalisadores alcalinos que são mais utilizados são o hidróxido de sódio (NaOH), o metilato de sódio (CH₃ONa) e o hidróxido de potássio (KOH) (Vicente *et al*, 2004) que, no entanto, apresentam algumas desvantagens.

A presença de água na reação pode dar origem à hidrólise de uma parte do éster produzido, o que leva à formação de sabões. Esta reação de saponificação indesejável reduz os rendimentos em ésteres e dificulta substancialmente a recuperação do glicerol, devido à formação de emulsões. Esta situação também se verifica aquando da presença de ácidos gordos livres, onde a reação destes com o catalisador hidróxido leva a uma diminuição do rendimento mássico do processo. Se o teor de ácidos gordos livres é muito elevado, esta não deve ser a solução mais adequada a utilizar, devendo-se primeiro fazer um pré-tratamento por catálise ácida, que permita a conversão dos ácidos gordos livres em ésteres (Schuchardt *et al*, 1997).

Nos dias de hoje, os processos industriais para a produção de biodiesel utilizam catalisadores homogêneos fortemente básicos (hidróxido de sódio ou hidróxido de potássio dissolvido em metanol). Ambos, além de serem nefastos para o ambiente têm, como referido, a desvantagem

de hidrolisarem os triglicéridos, fazendo com que ocorra a formação de sabões e, conseqüentemente, emulsões persistentes (Schuchardt *et al*, 1997). A utilização de catalisadores heterogêneos como, por exemplo, resinas (Peterson *et al*, 1984) e zeólitos (Hara, 2009) podem ser uma alternativa a considerar, de modo não só a reduzir/eliminar a formação de sabões, mas também a possibilitar a reutilização do catalisador e, assim, diminuir os gastos económicos associados ao processo global.

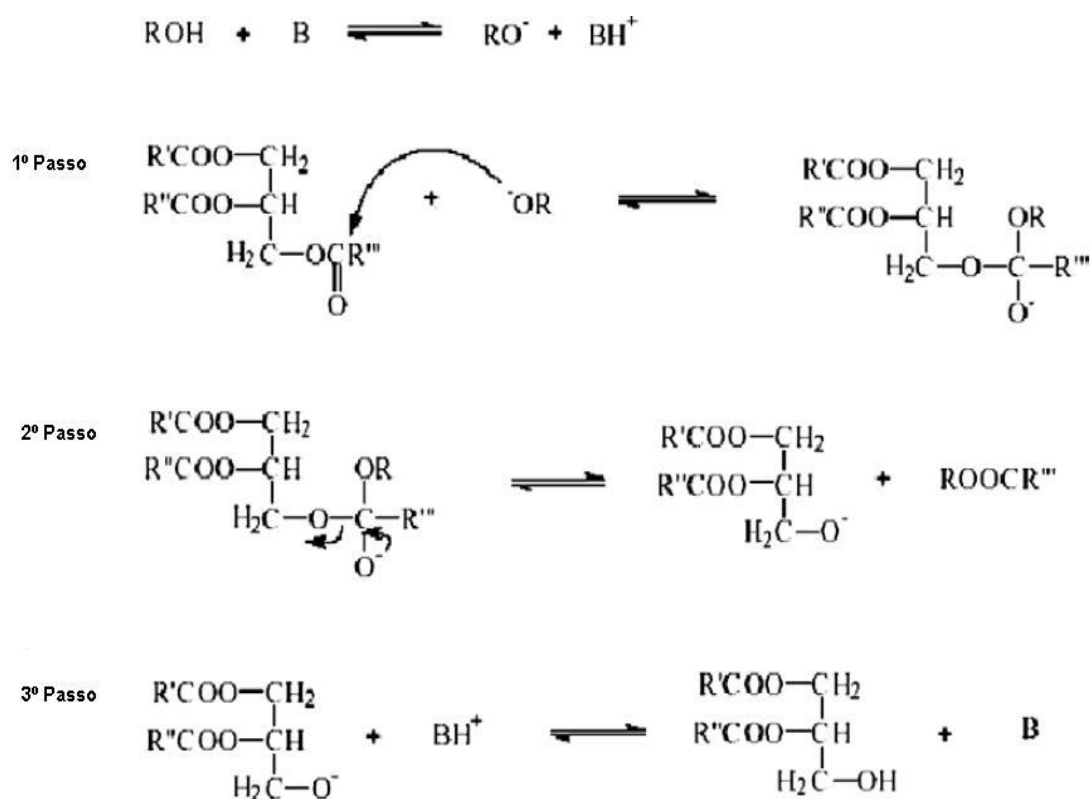


Figura 1.5- Mecanismo da transesterificação por catálise básica dos óleos vegetais (adaptado de Balat *et al*, 2010).

1.3.2.2 Transesterificação ácida

Na transesterificação ácida, normalmente é utilizado como catalisador um ácido inorgânico, geralmente o ácido sulfúrico. O processo de transesterificação ácida carece de temperaturas elevadas e de grande quantidade de álcool e mesmo sendo catalisado, apresenta uma reduzida velocidade de reação, pelo que não tem sido utilizado a nível industrial (Helwani *et al*, 2009).

Na seguinte figura 1.6 pode-se observar a reação de transesterificação por catálise ácida de um monoglicérido, processo que pode também ser estendido a diglicéridos e a triglicéridos (Schuchardt *et al*, 1997).

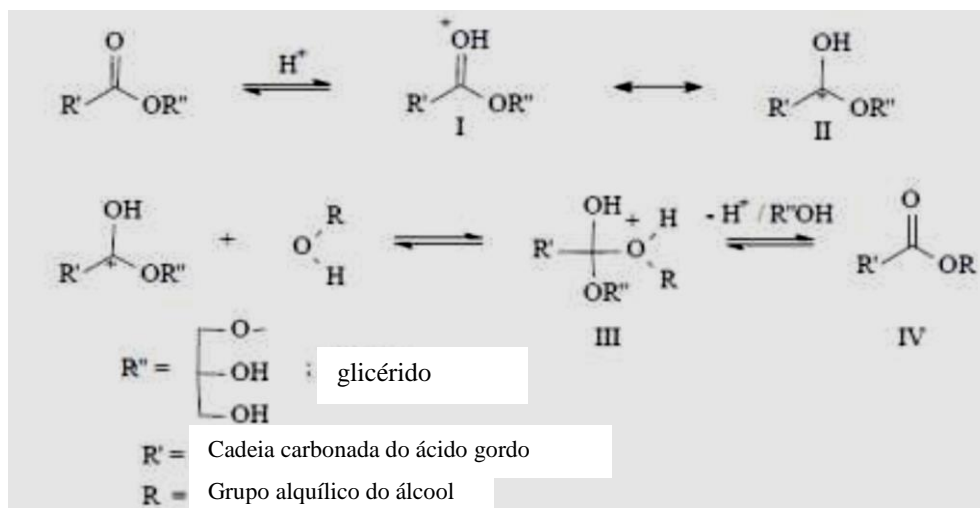


Figura 1.6- Transesterificação por catálise ácida de um monoglicérido (adaptado de Schuchardt *et al*, 1997).

Esta reação de transesterificação ácida deve ser executada na ausência de água, a fim de evitar a formação competitiva de ácidos carboxílicos que, por sua vez, reduzem o teor de ésteres alquílicos (Schuchardt *et al*, 1997).

Uma das principais vantagens dos catalisadores ácidos é poder-se produzir diretamente biodiesel a partir de lípidos que se encontrem em matérias-primas de baixo custo, geralmente associadas a elevadas concentrações de ácidos gordos livres (FFA), tais como óleo alimentar usado e outras gorduras, que podem apresentar níveis de FFAs > 6% (Edgar *et al*, 2005).

Este processo de esterificação / transesterificação ácida tem vindo a ter ótimos resultados em óleos que contêm grandes quantidades de ácidos gordos livres, já que os mesmos também são transformados em biodiesel. Mesmo assim, a baixa velocidade com que ocorre a reação, faz com que este método seja muito menos utilizado, quando comparado com a transesterificação básica (Silva, 2009).

A realização de uma catálise ácida, para reduzir o teor de ácidos gordos livres através da sua esterificação, seguida de uma catálise básica, para conversão dos glicéridos pode ser uma opção viável na utilização de matérias - primas residuais para a produção de biodiesel.

Na produção de biodiesel, a primeira etapa é a conversão dos triglicéridos em diglicéridos, depois a conversão dos diglicéridos em monoglicéridos e por último a conversão destes últimos em ésteres e glicerol (Díaz *et al*, 2012).

A reação de transesterificação leva à formação de produtos que se separam em duas fases líquidas. Além dos produtos essenciais, o biodiesel e a glicerina, as duas fases contêm várias impurezas que carecem ser purificadas.

A purificação do biodiesel baseia-se, nas etapas de lavagem e secagem do produto. A etapa de purificação é feita com a adição de água ao biodiesel. A água é responsável pela remoção da maior parte das impurezas existentes no biocombustível, como sabões, álcool, restos de catalisador, e outros produtos hidrossolúveis. A etapa de secagem baseia-se na remoção da água do biocombustível, em que o produto é aquecido a temperaturas superiores a 100°C, ou a temperaturas inferiores e pressão reduzida, de modo a que a água evapore (Grace, 2007).

Na figura 1.7 encontra-se uma representação esquemática das principais etapas associadas a um processo de produção de biodiesel.

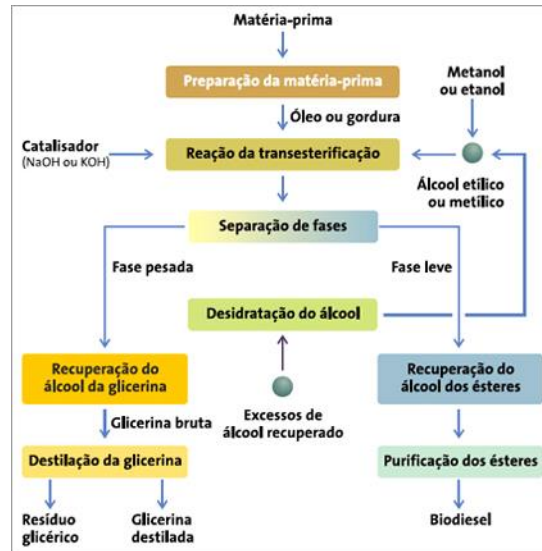


Figura 1.7- Etapas de produção de biodiesel (<http://www.tnsustentavel.com.br/biodiesel>)

1.3.3 Propriedades/ Qualidade

O biodiesel pode ser produzido a partir de diversas matérias-primas, consoante as limitações geográficas existentes e o preço de cada matéria-prima, originando assim um produto final com diferentes propriedades (Roman *et al*, 2011).

A qualidade e as propriedades do biodiesel, tal como as de qualquer outro combustível, são de enorme importância, pois um produto que tenha má qualidade pode causar uma série de problemas no veículo em que for utilizado. Sendo assim, para que se possa garantir a qualidade do biodiesel, este tem de cumprir determinadas especificações. Na Europa, a norma EN 14214 (Tabela 1.2), estabelece os limites para os vários parâmetros físicos e químicos e descreve quais as normas de ensaio a serem utilizadas para a avaliação desses mesmos parâmetros.

Tabela 1.2- Especificações da norma europeia de qualidade do biodiesel - EN14214:2012

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

A norma EN 14214 define parâmetros de qualidade e métodos para que a comercialização do biodiesel ocorra sem problemas para o consumidor. Um biodiesel que não tenha boa qualidade pode ocasionar consequências drásticas, por isso, a análise deste é de enorme importância para a prevenção de possíveis problemas (Corgo, 2009).

O não cumprimento das especificações definidas pela norma EN 14214 pode causar problemas no motor e noutros componentes do sistema do combustível.

Por exemplo, a presença de glicerol no biodiesel pode acarretar problemas como a formação de depósitos, entupimento de injetores, além dos problemas relacionados com emissões (Chaves, 2011). Um teor de água e um índice de acidez elevado pode provocar problemas de corrosão (Mittelbach, 1985).

1.4 Glicerol

O glicerol ou glicerina, foi descoberto em 1779, por Scheele, durante o processo de saponificação de azeite (Arruda, 2007).

Na sua forma natural, o glicerol apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce. O glicerol funde aos 17,8 °C, ferve com decomposição aos 290 °C e é miscível com água e metanol. A sua fórmula química é apresentada na figura 1.8 (Naresh *et al*, 2006).

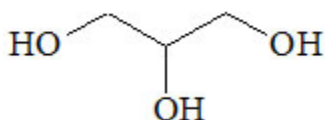


Figura 1.8- Fórmula química do glicerol

O glicerol é um poliálcool, o qual é representativo de diferentes espécies, incluindo protistas unicelulares e mamíferos. Contudo, é difícil encontrarmos o glicerol na sua forma “livre” nesses organismos, pois normalmente, o glicerol encontra-se como um triglicérido combinado como, por exemplo, os ácidos: oleico, palmítico e esteárico.

Devido às suas características físicas e químicas e ao facto de ser inócuo, o glicerol puro tem sido utilizado em diferentes aplicações, desde a indústria farmacêutica e de cosmética, ao fabrico de resinas e aditivos e à indústria alimentar (Figura 1.9).

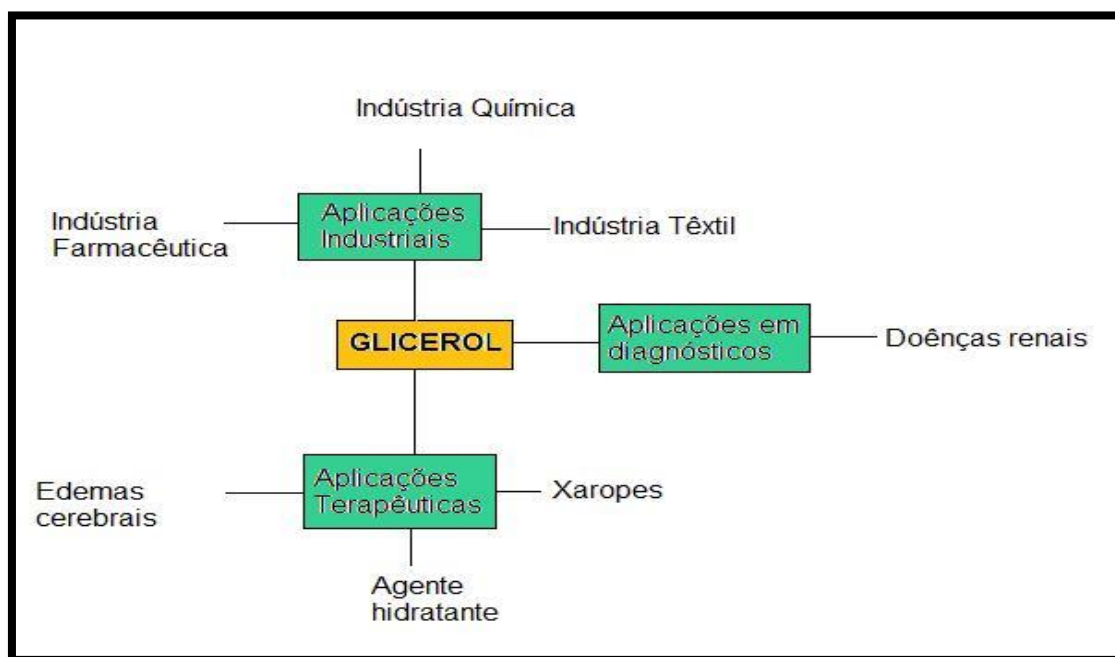


Figura 1.9- Esquema de diferentes aplicações do glicerol (adaptado de Arruda, 2007).

Para além de ser obtido por processos químicos, o glicerol é um subproduto do processo de produção de biodiesel (Figura 1.4), resultante da transesterificação de triglicéridos com um álcool (metanol ou etanol). A fase da glicerina proveniente diretamente do processo tem vários componentes dissolvidos, tais como: sabões, sais, ácidos gordos, álcool e ésteres, o que faz com que esta tenha baixo valor comercial. Sendo assim, há um enorme interesse em que se faça a purificação do glicerol obtido por esta via, para que aumente o seu valor comercial. (Juan *et al*, 2008).

Se o glicerol for destinado ao uso alimentar, cosméticos e medicamentos, a sua purificação tem que ter em conta algumas etapas necessárias como branqueamento e remoção de odores e de vestígios de impurezas. Mesmo assim, a purificação do glicerol, a esse nível, é muito onerosa e usualmente fora do alcance da viabilidade para a sua produção, tanto em pequenas como em médias indústrias (Naresh *et al*, 2006).

A fase da glicerina quando é purificada é uma matéria-prima de alto valor, uma vez que pode ser utilizada numa imensa variedade de produtos como cosméticos, fármacos, indústria têxtil, tintas, alimentos, entre outros. No entanto, estas aplicações dependem do grau de pureza da glicerina, que se deve situar acima de 95%. A maior ou menor presença de impurezas depende de vários fatores como a natureza das oleaginosas / gorduras e o tipo de catálise utilizada no processo de produção do biodiesel (Lopes *et al*, 2014). A purificação da fase da glicerina pode ser realizada por destilação seguida de um tratamento com carvão ativado. Em alguns casos esta refinação é efetuada por processos de troca iónica (Lopes *et al*, 2014).

Nos últimos anos, o incremento da produção de biodiesel fez com que o mercado ficasse saturado com glicerina, e houve necessidade de se arranjar novas aplicações para este material residual. Assim, existem diversos estudos que têm como principal objetivo, a descoberta de novos processos para a aplicação do glicerol não refinado como matéria-prima (<http://www.incbio.com>).

Uma alternativa é o emprego do glicerol como fonte de carbono em processos fermentativos (Silva *et al*, 2009). Outra alternativa é a aplicação do glicerol como sabão para lavagens de automóveis, tanques, camiões, comboios, entre outros (Hoogendoorn *et al*, 2009).

1.4.1 Glicerina não refinada como matéria-prima para biodiesel

A glicerina não refinada resultante do processo de produção de biodiesel contém, muitas vezes, um teor de sabões considerável, como resultado da reação de saponificação entre o catalisador e os ácidos gordos livres aquando do processo de transesterificação básica ou devido à presença de água nas gorduras e óleos utilizados como matéria-prima (Leung *et al*, 2010).

Estes sabões provenientes da produção de biodiesel por transesterificação básica podem ser transformados em ácidos gordos livres. Estes ácidos gordos livres podem ser separados do glicerol, mediante a redução do pH por adição de um ácido forte como ácido sulfúrico (H₂SO₄) ou ácido clorídrico (HCl). Estes ácidos gordos livres podem ser utilizados para a produção de biodiesel através de um processo de esterificação.

O objetivo principal deste trabalho foi precisamente estudar a utilização dos ácidos gordos livres provenientes da glicerina bruta obtida na produção de biodiesel para a formação de biodiesel aumentando assim o rendimento deste.

2. Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Neste capítulo serão descritas as matérias-primas, os catalisadores, os reagentes e os equipamentos utilizados ao longo deste trabalho.

2.1.1 Resíduos glicerídicos

Como matéria-prima para a produção de biodiesel utilizou-se gordura de origem animal proveniente do setor avícola, a qual se encontrava no estado líquido, como se pode observar pela figura abaixo (Figura 2.1). Este resíduo foi cedido pela empresa Avibom Avícola, S.A.



Figura 2.1- Gordura animal do setor avícola estudada ao longo do trabalho

Também se utilizou como fonte de matéria-prima uma glicerina bruta proveniente de um processo industrial de produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e a glicerina bruta proveniente do processo de produção de biodiesel estudado neste trabalho utilizando a gordura do setor avícola.

2.1.2 Reagentes

A lista dos reagentes utilizados neste trabalho encontra-se no Anexo I.

2.1.3 Equipamentos

A lista dos equipamentos utilizados neste trabalho encontra-se no Anexo II.

2.2 Caracterização da Matéria-Prima

Para avaliar a adequabilidade da matéria-prima para a produção de biodiesel, fez-se a caracterização físico-química da gordura animal em termos de teor de humidade e matérias voláteis (NP EN ISO 662:2004), de índice de acidez (NP EN ISO 660:2002), de índice de saponificação (ISO 3657:2002), de índice de iodo (NP EN ISO 3961:2003), do perfil de ácidos gordos (EN ISO 5509:2000), do teor de matéria insaponificável (NP EN ISO 3596:2003) e do teor de impurezas insolúveis (NP EN ISO 663:2005).

A glicerina proveniente do processo industrial, assim como a obtida do processo de transesterificação realizado no laboratório, a utilizar como matéria-prima para obtenção de ácidos gordos livres, foi caracterizada nos teores de glicerol (Ea 6-51, AOCS), metanol, água

(EN ISO 12937), sabões (Wolf, 1968), cinzas (NF T 60-364) e MONG (matéria orgânica não glicerol) (NF T 60-368).

Apresenta-se a seguir uma descrição dos métodos utilizados nas diferentes determinações, para cada uma das matérias-primas em estudo.

2.2.1 Gordura animal

2.2.1.1 Teor de humidade e matérias voláteis

O teor de humidade e matérias voláteis foi determinado com base na norma NP EN ISO 662:2004, através do método B.

Procedimento

- I. Pesaram-se, em duplicado, 5 g de amostra para caixas de petri, previamente secas em estufa, a 103°C durante 1h, e taradas;
- II. Colocaram-se as caixas de petri com a amostra na estufa a 103°C durante 1h;
- III. Deixou-se arrefecer até à temperatura ambiente, no exsicador, e pesou-se;
- IV. Repetiu-se os processos de aquecimento em estufa, arrefecimento em exsicador e pesagem, até que a diferença entre duas pesagens consecutivas não excedesse os 2 mg.

Cálculo dos resultados:

O teor de humidade e matérias voláteis, w, é expresso em percentagem mássica e foi calculado usando a seguinte equação:

$$W(\%) = \frac{m_1 - m_2}{m_1 - m_0} \times 100 \quad (1)$$

m_0 - massa, em gramas, da caixa de petri;

m_1 - massa, em gramas, da caixa de petri e da toma da amostra antes da secagem;

m_2 - massa, em gramas, da caixa de petri e da toma da amostra depois da secagem.

2.2.1.2 Índice de acidez

O índice de acidez foi determinado segundo a norma NP EN ISO 660:2002 para óleos e gorduras animais e vegetais. O método consiste na neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres contidos na toma de amostra.

Entende-se por índice de acidez, a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos contidos num grama de gordura ou óleo.

Reagentes:

- a) Solução alcoólica de hidróxido de potássio (0,1 N) – dissolveu-se cerca de 0,3 g de hidróxido de potássio (KOH) em 50 mL de etanol;
- b) Mistura dissolvente – misturou-se volumes iguais de etanol a 95% e éter etílico. Esta solução foi neutralizada com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N ou 0,01 N, conforme a solução a utilizar na titulação, na presença de solução alcoólica de fenolftaleína;

c) Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v).

Procedimento:

- I. Pesou-se, em triplicado, para frascos *erlenmeyer* uma toma de amostra de cerca de 5 g;
- II. Adicionou-se a cada frasco o volume de mistura dissolvente definido para cada toma de amostra (50 mL de éter etílico com 50 mL de etanol) e 4 gotas de solução alcoólica de fenolftaleína;
- III. Procedeu-se à titulação com solução alcoólica de hidróxido de potássio 0,1 N.

Cálculo dos resultados

A normalidade da solução padronizada é calculada por:

$$N_{KOH} (N) = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}} \quad (2)$$

N_{HCl} - normalidade da solução padrão de HCl (N);

V_{HCl} – volume da solução padrão de HCl (mL);

V_{KOH} – volume da solução de KOH gasto na padronização (mL).

O índice de acidez é calculado por:

$$IA \text{ (mg KOH/g)} = \frac{V_{KOH} \times N_{KOH} \times 56,11}{m} \quad (3)$$

V_{KOH} - volume da solução de KOH gasto na titulação da amostra (mL);

N_{KOH} - normalidade da solução de KOH (N);

m - massa da toma de amostra (g);

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

2.2.1.3 Índice de saponificação

O índice de saponificação é determinado por titulação de acordo com a norma ISO 3657:2002.

Entende-se por índice de saponificação a massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar os ácidos gordos e glicéridos contidos em um grama de amostra de gordura ou óleo.

Reagentes:

- a) Solução alcoólica de hidróxido de potássio – num almofariz juntou-se 40 g de hidróxido de potássio (KOH) e 45 g de óxido de cálcio (CaO), e reduziu-se a pó. Adicionou-se 100 mL de etanol ao almofariz. O volume foi transferido para um balão de 1 L, lavando-se o almofariz várias vezes com porções de etanol. Deitou-se no balão o

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

restante etanol e deixou-se sob agitação magnética durante um bocado, e depois em repouso durante a noite. No dia seguinte filtrou-se a solução;

- b) Solução padrão de ácido clorídrico (0,5 N);
- c) Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v).

Procedimento:

- I. Pesou-se em duplicado, para balões esmerilados, tomas de amostra de 2 g;
- II. Adicionou-se 25 mL de solução alcoólica de hidróxido de potássio e 4 pérolas de vidro reguladoras de ebulição a cada balão;
- III. Procedeu-se a destilação em refluxo durante 30 minutos, até completa saponificação da gordura. Deixou-se arrefecer até ficar morno;
- IV. Adicionaram-se 4 gotas de fenolftaleína a cada balão e fez-se a titulação com solução padrão de ácido clorídrico 0,5 N;
- V. Em paralelo efetuou-se um ensaio branco, sem amostra.

O índice de saponificação é calculado por:

$$IS \text{ (mg KOH/g)} = \frac{(Vb - Va) \times N \times 56,11}{m} \quad (4)$$

Vb - volume de ácido clorídrico gasto no ensaio em branco (mL);

Va - volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra (mL);

N - normalidade do ácido clorídrico (N);

56,11- massa equivalente do KOH (g/eq);

m - massa da toma da amostra (g);

2.2.1.4 Índice de iodo

O índice de iodo indica o grau de insaturação da amostra e a sua determinação foi feita com base na norma NP EN ISO 3961:2003.

Reagentes:

- a) Solução de iodeto de potássio (100 g/L) - dissolver 10,03 g de KI, livre de iodato e iodo, para 100mL com água destilada;
- b) Indicador de cozimento de amido – dissolver 0,51 g de amido em 3 mL de água fria até fazer pasta; adicionar 100 mL de água a ferver; ferver 3 minutos e deixar arrefecer;
- c) Solvente – misturar de igual modo ciclo hexano e ácido acético glacial;
- d) Solução Wijs;
- e) Solução de tiosulfato de sódio (0,1 M).

Procedimento:

- I. Pesou-se, em triplicado, para corredores de pesagem de vidro, tomas de 0,13 g a 0,15 g e transferiu-se para um frasco *erlenmeyer* de 500 mL com 20 mL de solvente;

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

- II. Adicionou-se 25 mL do reagente Wijs, tapou-se, agitou-se levemente e colocou-se num local escuro em repouso durante 1 hora;
- III. Adicionou-se 20 mL da solução de iodeto de potássio e 150 mL de água;
- IV. Procedeu-se à titulação com a solução de tiosulfato de sódio até adquirir cor amarelo claro;
- V. Adicionou-se 0,5 mL da solução de cozimento de amido e continuou-se a titular até desaparecer a cor azul sob agitação forte;
- VI. Executou-se um ensaio em branco, sem amostra.

O índice de iodo é calculado por:

$$II \text{ (g I}_2\text{/100g)} = \frac{((V_b - V_a) \times C \times 12,69)}{m} \quad (5)$$

V_b - Volume de tiosulfato de sódio gasto no ensaio em branco (mL);

V_a - Volume de tiosulfato de sódio gasto na titulação da amostra (mL);

C - Concentração de tiosulfato de sódio (N);

m - massa da amostra utilizada (g).

Foi também determinado o índice de iodo teórico, através do perfil de ácidos gordos da gordura, mais precisamente, da percentagem mássica de ésteres metílicos de ácidos gordos existentes na amostra, de acordo com a norma EN 16300:2012. A percentagem de cada um dos ésteres de ácidos gordos insaturados é multiplicada por um fator (Tabela 2.1), que é tanto maior quanto maior for o número de ligações duplas, sendo o índice de iodo da amostra dado pelo somatório de todas as parcelas.

Tabela 2.1 Fatores de multiplicação para cada ácido gordo (EN 16300:2012)

Éster metílico	Fator
C16:1	0,950
C18:1	0,860
C18:2	1,732
C18:3	2,616

2.2.1.5 Teor de matéria insaponificável

A avaliação do teor de matéria insaponificável é realizada segundo a norma NP EN ISO 3596:2003. O método consiste na saponificação da amostra seguida de extração da fração insaponificável que é constituída por lípidos neutros não glicerídicos, insolúveis em água após saponificação da gordura mas que podem ser extraídos por um solvente não polar. Esta classe de substâncias inclui, por exemplo, esteróis, carotenóides, vitaminas, hidrocarbonetos e álcoois.

Reagentes:

- a) Solução alcoólica de hidróxido de potássio (1 M);

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

- b) Éter dietílico;
- c) Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,5 M);
- d) Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v);
- e) Acetona.

Procedimento:

- I. Pesou-se 5 g da amostra, em duplicado, para balões de refluxo e adicionou-se 50 mL de solução alcoólica KOH (1M);
- II. Levou-se à ebulição em refluxo durante 1 h com reguladores de ebulição (Figura 2.2);
- III. Realizou-se em simultâneo um ensaio em branco;
- IV. Transferiu-se a solução saponificada para uma ampola de extração;
- V. Lavou-se o balão com 100 mL de água destilada e transferiu-se para a ampola à qual se adicionou 100 mL de éter dietílico, procedendo-se à extração sob forte agitação;
- VI. Deixou-se separar as duas fases e retirou-se a parte de baixo (aquosa) para o balão de saponificação original e despejou-se a ampola por cima para outra ampola de extração;
- VII. Extraiu-se a camada aquosa mais duas vezes com porções de 100 mL de éter dietílico, reunindo os três extratos etéreos na segunda ampola;
- VIII. Lavou-se o extrato etéreo combinando alternadamente três vezes com 40 mL da solução aquosa KOH e outras três vezes com 40 mL de água destilada;
- IX. Continuou-se a lavar com porções de 40 mL de água destilada até que as frações saíssem neutras (verificado com papel indicador de pH);
- X. Transferiu-se o extrato etéreo para um balão de rotavapor de 500 mL, lavando com éter dietílico e levou-se a evaporar o solvente;
- XI. Dissolveu-se o resíduo com acetona (6 mL) e transvasou-se para um balão mais pequeno previamente desengordurado, seco e tarado, lavando o balão maior com um pouco mais de acetona;
- XII. Evaporou-se a acetona e levou-se o balão à estufa a 100 °C durante 30 minutos;
- XIII. Após arrefecer em exsiccador, pesou-se o balão;
- XIV. Secou-se e pesou-se repetidamente até que duas pesagens sucessivas não diferissem mais de 1 mg.

O teor de matéria insaponificável é calculado por:

$$\text{Matéria insaponificável (\%)} = \frac{100(m_1 - m_2 - m_3)}{m_0} \quad (6)$$

m_1 - é a massa do resíduo (g);

m_2 - é a massa do resíduo obtido no ensaio em branco (g);

m_0 - massa da toma de amostra (g);

m_3 - é a massa dos ácidos gordos livres (g), presentes, e que igualam $0,28 \cdot V \cdot C$ onde V é o volume da solução etanólica padrão de hidróxido de potássio utilizada na titulação (mL) e C a concentração exata da solução etanólica padrão de hidróxido de potássio (mol/L).



Figura 2.2-Montagem utilizada na preparação da amostra para determinação do teor de matéria insaponificável

2.2.1.6 Teor de Impurezas insolúveis

Para se determinar o teor de impurezas insolúveis presentes na gordura animal recorreu-se à norma NP EN ISO 663:2005.

Procedimento:

- I. Pesou-se aproximadamente 10 g de amostra para um frasco *erlenmeyer*;
- II. Secou-se o papel de filtro (Whatman GF/D) e a caixa de petri com a tampa, na estufa a 103 °C;
- III. Depois colocou-se no exsiccador até arrefecer e pesou-se;
- IV. Adicionou-se 200 mL de n-hexano à amostra pesada, rolhou-se e agitou-se;
- V. Deixou-se em repouso à temperatura ambiente durante 30 minutos;
- VI. Filtrou-se sob vácuo;
- VII. Removeu-se o papel de filtro que se colocou na caixa de petri;
- VIII. Evaporou-se ao ar e completou-se a evaporação na estufa a 103 °C;
- IX. Retirou-se da estufa e colocou-se no exsiccador até arrefecer;
- X. Por fim, pesou-se.

O teor de impurezas insolúveis é calculado por:

$$W_i(\%) = \frac{m_2 - m_1}{m_0} \times 100 \quad (7)$$

m_2 - massa (g) da caixa de petri com a tampa e o papel de filtro contendo o resíduo seco;

m_1 - massa (g) da caixa de petri com a tampa e o papel de filtro;

m_0 - massa (g) da amostra inicial.

2.2.1.7 Composição em ácidos gordos

A. Preparação de ésteres metílicos

Para fazer a avaliação qualitativa e quantitativa da composição de uma gordura em termos de ácidos gordos é feita uma análise cromatográfica após preparação da amostra com base na norma EN ISO 5509:2000. O procedimento inclui a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol, seguida da conversão dos sabões em ésteres metílicos por reação com um complexo de trifluoreto de boro.

Reagentes:

- a) Solução metanólica de hidróxido de sódio (0,5 M) – dissolveu-se 2 g de hidróxido de sódio em 100 mL de metanol;
- b) Solução saturada de cloreto de sódio – adicionou-se, a água destilada, cloreto de sódio em excesso;
- c) Solução metanólica de trifluoreto de boro (15%);
- d) Iso-octano para cromatografia;
- e) Sulfato de sódio anidro p.a..

Procedimento:

- I. Pesou-se, em duplicado, 150 mg de amostra para balões de destilação de 50 mL;
- II. Adicionou-se 4 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio e 6 pérolas de vidro reguladoras de ebulição;
- III. Adaptou-se o refrigerante ao balão, tendo este sido colocado no banho termostático previamente aquecido a 85 °C;
- IV. Levou-se à ebulição com refluxo (Figura 2.3) durante 10 minutos, agitando levemente de minuto a minuto, para evitar a formação de um anel de hidróxido de sódio à volta do balão;
- V. Adicionou-se, através do refrigerante, 5 mL de trifluoreto de boro e prosseguiu-se a ebulição durante 30 minutos;
- VI. Em seguida, através do refrigerante, adicionou-se 3 mL de iso-octano;
- VII. Retirou-se o balão do banho e, ainda quente, adicionou-se através do refrigerante 20 mL da solução saturada de cloreto de sódio;
- VIII. Separou-se o balão do refrigerante, tapou-se e agitou-se fortemente durante cerca de 15 segundos;
- IX. De seguida, adicionou-se mais solução saturada de cloreto de sódio até o nível do líquido estar junto ao pescoço do balão;
- X. Após a separação de fases, transferiu-se a camada superior de iso-octano para um frasco, passando por filtro de sulfato de sódio anidro, o que permitiu eliminar vestígios de água.



Figura 2.3- Montagem utilizada no método do trifluoreto de boro

B. Análise cromatográfica

As amostras preparadas como descrito na secção 2.2.1.7A foram analisadas por cromatografia em fase gasosa de acordo com a norma EN ISO 5508:2000. A percentagem relativa de cada um dos ácidos gordos foi determinada com base nas áreas dos picos obtidos no cromatograma, como descrito na norma EN 14103:2003, tendo a identificação dos mesmos sido feita por comparação com o obtido para uma solução padrão, analisada nas mesmas condições cromatográficas.

De modo a se quantificar também o teor de matéria saponificável presente na amostra ou seja, aquela que é convertida em ésteres metílicos, as análises foram efetuadas na presença de um padrão interno.

Procedimento:

- I. Pesou-se 15 mg de padrão interno heptadecanoato de metilo (C 17:0), para tubo de vidro rolhado;
- II. Adicionou-se 1,5 mL da amostra derivatizada e filtrada (secção 2.2.1.7A);
- III. Agitou-se a mistura em agitador de vórtice e analisou-se por cromatografia em fase gasosa.

Condições cromatográficas:

O cromatógrafo Varian CP-3800 GC estava equipado com amostrador automático, detetor de ionização à chama (com ar e hidrogénio) e coluna capilar (Supelcowax 10, comprimento de 30 m, diâmetro interno de 0,32 mm e espessura de filme de 0,25 μ m). A análise das amostras foi realizada nas seguintes condições:

- Temperatura inicial da coluna – 60 °C (2 min);
- Taxa de aquecimento de 10 °C/min até 200 °C; seguida de taxa de aquecimento de 5 °C/min até 240 °C (7 min);
- Temperatura do injetor – 250 °C;
- Temperatura do detetor – 250 °C;
- Pressão do gás de arrasto (Hélio (N50)) – 6,0 psi;
- Volume de injeção – 1 μ L.

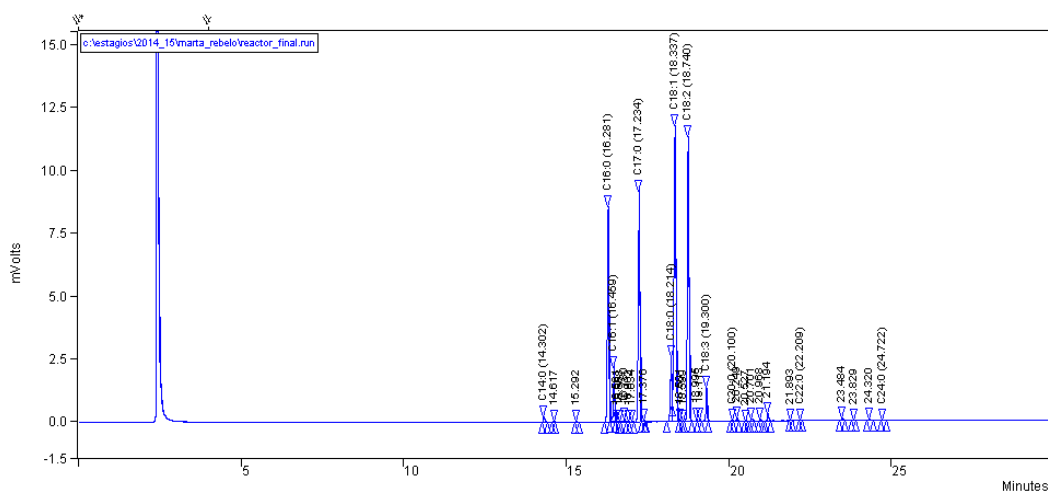


Figura 2.4- Exemplo de um cromatograma

A percentagem relativa de cada um dos ésteres (% (m/m)) é calculado por:

$$\text{Éster (\% m/m)} = \frac{A_p}{A_T \times A_{PI}} \times 100 \quad (8)$$

A_p - área do pico do éster;

A_T - área total dos picos dos ésteres metílicos (de C₁₄ a C_{24:1});

A_{PI} - área do pico do padrão interno.

O teor total de ésteres de ácidos gordos, é dada por:

$$\text{Ésteres (\% m/m)} = \frac{A_T - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{m_{PI}}{(m_{amostra})} \times 100 \quad (9)$$

A_T - área total dos picos dos ésteres metílicos (de C_{14:0} a C_{24:1});

A_{PI} - área do pico correspondente ao padrão interno (heptadecanoato de metilo);

m_{PI} - massa de padrão interno (mg);

$m_{amostra}$ - massa de amostra.

2.2.2 Glicerina bruta

2.2.2.1 Teor de sabões

O teor de sabões foi determinado com base no método descrito em Wolf (1968). Para esta determinação, em termos de grama de oleato de potássio por grama, adicionou-se 5 g de glicerina bruta a 100 mL de acetona (com 2% de H₂O), e titulou-se com HCl (0,5 N) até ficar de cor verde, tendo-se adicionado primeiro fenolftaleína (para detetar a neutralização do catalisador) e depois azul de bromofenol (para detetar a neutralização dos sabões).

O teor de sabões (g oleato de potássio/g) foi calculado por:

$$\text{Teor de sabões (g oleato de potássio/g)} = \frac{(V_{\text{HCl}} \times N_{\text{HCl}} \times 320,56)}{(1000 \times m_{\text{amostra}})} \quad (10)$$

V_{HCl} – volume de ácido clorídrico gasto na titulação (mL), após adição do azul de bromofenol;

N_{HCl} – normalidade do ácido clorídrico (N);

320,56 – massa equivalente do oleato de potássio (g/eq);

m_{amostra} – massa de amostra.

2.2.2.2 Teor de glicerol

O teor de glicerol na glicerina bruta foi determinado segundo o método Ea 6-51 da *American Oil Chemists Society*. O método consiste na oxidação do glicerol por periodato de sódio em meio ácido, formando aldeídos e ácido fórmico. Este último é uma medida do teor de glicerol da amostra, sendo doseado por titulometria ácido-base após destruição do excesso de periodato com etilenoglicol.

Reagentes:

- Solução de periodato de sódio (NaIO_4) - dissolver 60 g de periodato de sódio em água destilada contendo 60 mL de ácido sulfúrico 0,2 N e perfazer para um volume total de 1 L;
- Solução de hidróxido de sódio (0,125 N) – dissolver 5 g de NaOH em água destilada para um volume total de 1 L;
- Solução de hidróxido de sódio (0,05 N) – dissolver 1 g de NaOH em água destilada para um volume total de 500 mL;
- Solução de ácido sulfúrico (0,2 N) – diluir 5,5 mL de ácido sulfúrico concentrado em água destilada para um volume total de 1 L;
- Solução indicadora de azul de bromotimol (0,1% p/v) – dissolver 0,1 g de azul de bromotimol em 16 mL de NaOH 0,01 N em almofariz; transferir para um balão aferido de 100 mL e completar o volume com água destilada;
- Solução de etilenoglicol (50%) – misturar volumes iguais de etilenoglicol e água destilada.

Procedimento:

- Pesar em duplicado tomas de amostras adequadas para frascos de *erlenmeyer*;
- Pesar uma toma de cerca de 75% da considerada como adequada;
- Se a toma da amostra for inferior a 50 mL, completar este volume com água destilada;
- Fazer um ensaio em branco com 50 mL de água destilada e sem amostra;
- Adicionar a cada frasco 5 a 7 gotas de azul de bromotimol e acidificar com H_2SO_4 (0,2 N) até aparecimento de cor verde ($\text{pH} \leq 3$);
- Neutralizar com NaOH 0,05 N até cor azul ($\text{pH} 8,1 \pm 0,1$);
- Adicionar 50 mL da solução de NaIO_4 , agitar, cobrir e deixar 30 min em repouso no escuro e á temperatura ambiente;

- VIII. Adicionar 10 mL da solução de etilenoglicol e deixar em repouso 20 min;
- IX. Transferir para um frasco de 600 mL, lavando o *erlenmeyer* mais pequeno com água destilada a juntar ao líquido transvasado, e perfazer com água destilada para um volume total de 300 mL;
- X. Titular com NaOH 0,125 N até obter $\text{pH} = 8,1 \pm 0,1$ para as amostras e $\text{pH} = 6,5 \pm 0,1$ para o branco.

Entende-se por teor de glicerol, a quantidade de glicerol, expressa em percentagem de peso, presente numa amostra.

$$\text{Glicerol (\%m/m)} = ((V_a - V_b) * N * 92,09) / (m * 10) \quad (11)$$

Onde,

V_a- volume de NaOH gasto na titulação da amostra (mL)

V_b- Volume de NaOH gasto no ensaio em branco (mL)

N-normalidade do NaOH (N)

m-massa da toma de amostra de glicerina (g)

92,09-massa equivalente do glicerol (g/eq)

2.2.2.3 Teor de cinzas

A determinação do teor em cinzas de amostras de glicerina, realizou-se segundo a norma NF T 60-364.

Procedimento

- I. Pesou-se em duplicado para cadinhos de platina previamente calcinados e tarados, tomas de 10g de amostra;
- II. Aqueceu-se lentamente à chama, até inflamação dos vapores;
- III. Deixou-se queimar até obtenção de carvão;
- IV. Deixou-se arrefecer durante 1 minuto, e levou-se à mufla a calcinar a 550°C, até obtenção de cinzas isentas de carbono;
- V. Deixou-se arrefecer e pesou-se.

O teor de cinzas foi calculado por:

$$\text{Teor de cinzas (\% m/m)} = \frac{m_f}{m_i} \times 100 \quad (12)$$

m_f – massa (g) de cinzas obtida após o material ser retirado da mufla;

m_i – massa (g) de amostra utilizada no ensaio.

2.2.2.4 Teor de MONG

O teor de matéria orgânica não-glicerol (MONG) é determinado segundo a norma francesa T 60-368 de 1980.

Entende-se por teor de MONG de uma amostra de glicerina bruta, o valor da diferença obtida subtraindo a 100 os valores dos teores de glicerol, água e cinzas da amostra, expressos em percentagem de peso.

$$\text{MONG (\% m/m)} = 100 - (A + B + C) \quad (13)$$

onde,

A-Teor de glicerol

B-Teor de cinzas

C-Teor de água

2.3 Produção de biodiesel

2.3.1 Matéria-prima: Gordura animal do setor avícola

Após a caracterização da gordura animal, procedeu-se à realização de ensaios com vista à produção de biodiesel.

Dado o valor do índice de acidez da matéria-prima, realizaram-se várias abordagens com o objetivo de diminuir o teor de ácidos gordos livres, antes de se prosseguir para uma reação de transesterificação por catálise básica. Procedeu-se, em todos os casos, à contabilização da quantidade de produto obtido nas diferentes fases do processo, de modo a se poder determinar rendimentos mássicos.

2.3.1.1 Transesterificação básica direta

A conversão da gordura avícola foi realizada por transesterificação via catálise básica, tendo-se utilizado uma razão molar metanol: gordura de 6:1 e testados como catalisadores o hidróxido de sódio (NaOH) e o hidróxido de potássio (KOH). A quantidade de catalisador foi de 1% (m/m) em relação à quantidade de gordura, acrescida da quantidade necessária para neutralizar os ácidos gordos livres. Os ensaios foram realizados numa incubadora orbital a 200 rpm e a uma temperatura de 55°C, em frascos de vidro com tampa de rosca de 20 mL contendo 50 g de gordura. Foram recolhidas amostras ao fim de 4h de tempo de reação, as quais foram centrifugadas (ou deixadas a separar em ampola) para separação de fases. A fase orgânica foi lavada duas vezes com 20 mL água/kg de gordura, a 55°C durante 10 min. Procedeu-se depois a uma secagem em evaporador rotativo, seguida de ida à estufa a 103°C durante 30 min.

2.3.1.2 Transesterificação básica com neutralização prévia

Procedeu-se a uma neutralização prévia da gordura com NaOH, utilizando 7,5 mL de NaOH para 50 g de gordura. Os ensaios foram realizados, em duplicado, numa incubadora orbital a 200 rpm e a uma temperatura de 55 °C, em frascos de vidro de 20 mL, contendo 50 g de gordura. Foram retiradas amostras para tempos de reação de 1 e 2h, que foram centrifugadas durante 10

min a 12000 rpm para separação de fases. A fase orgânica foi analisada em termos de índice de acidez.

A gordura sujeita ao processo de neutralização foi depois utilizada como matéria-prima no processo de transesterificação, como descrito na secção 2.3.1.

2.3.1.3 Transesterificação básica antecedida de esterificação ácida

Para reduzir o teor de ácidos gordos livres presentes na gordura, realizaram-se dois ensaios de esterificação ácida, um utilizando um catalisador homogéneo - ácido sulfúrico (H_2SO_4), para um tempo de reação de 90 minutos, e outro utilizando um catalisador heterogéneo - Amberlyst 70, para um tempo de reação de 21 h.

Nestes ensaios utilizou-se uma percentagem de catalisador de 19,4 % (m/m), em relação aos ácidos gordos livres e uma razão molar metanol: ácidos gordos livres de 40:1.

Os ensaios foram realizados numa incubadora orbital a 200 rpm e a 55 °C, em frascos de 20 mL contendo 50 g de gordura. No final de cada ensaio, procedeu-se à centrifugação para separação de fases e à análise da fase orgânica em termos de índice de acidez.

Realizaram-se outros 2 ensaios nas mesmas condições em que se utilizou como catalisador a resina Amberlyst 70, mas para tempos de reação de 5 e 16h, e comparou-se os resultados obtidos em termos de índice de acidez.

A gordura pré-tratada por esterificação ácida foi depois sujeita a uma reação de transesterificação, nas condições descritas na secção 2.3.1.

2.3.2 Matéria-prima: ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta

Antes de se proceder à recuperação dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta obtida após o processo de transesterificação da gordura animal, e sua conversão em ésteres metílicos (biodiesel), realizaram-se alguns estudos utilizando uma glicerina bruta proveniente de um processo industrial de produção de biodiesel, dado se ter disponível no laboratório uma quantidade apreciável desta matéria residual.

Pretendeu-se, com esses estudos prévios estabelecer as condições mais adequadas para a separação dos ácidos gordos livres existentes na fase da glicerina bruta, sob a forma de sabões.

Na glicerina bruta, procedeu-se também à determinação do teor de metanol, por gravimetria, levando a amostra à estufa a 70 °C, durante 2 horas.

2.3.2.1 Separação dos ácidos gordos livres

A separação dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta foi realizada através da acidificação da mesma de modo a haver precipitação com a base presente nos sabões e consequente libertação dos FFA.

De modo a estabelecer as melhores condições, utilizou-se ácido clorídrico - HCl - ou ácido sulfúrico - H_2SO_4 - para baixar o pH da glicerina bruta (pH final de 1, 2, 3, 4 e 5). A amostra acidificada foi colocada numa ampola de decantação para separação de fases (3 fases).

Da fase superior, que contém os ácidos gordos livres, retirou-se 2g para determinação do índice de acidez, conforme descrito na secção 2.2.1.2.

2.3.2.2 Esterificação dos ácidos gordos livres

Após se estabelecer qual o ácido e o pH mais adequado para a recuperação dos ácidos gordos livres presentes na fase da glicerina bruta, realizou-se um processo de catálise ácida utilizando um catalisador homogéneo - ácido sulfúrico (H_2SO_4). Nestes ensaios utilizou-se uma

percentagem em termos de catalisador de 19,4% m/m (em relação aos ácidos gordos livres) e uma razão molar metanol: ácidos gordos livres de 40:1.

Ao fim de 3h a reação foi dada por terminada, procedendo-se a uma centrifugação para separação de fases e, posteriormente, analisou-se a fase orgânica em termos de teor de ésteres metílicos (secção 2.2.1.7).

Também se analisaram outros parâmetros de qualidade do biodiesel como o índice de acidez (secção 2.2.1.2), os teores de glicerol livre e total e de mono-, di- e triglicéridos (secção 2.3.4.2), o teor de água (secção 2.3.4.3), o ponto de inflamação (secção 2.3.4.4) e o teor de metanol.

2.3.3 Matéria-prima: gordura avícola e ácidos gordos livres da glicerina bruta

Realizou-se um ensaio de transesterificação básica da gordura animal num reator de 5 L, utilizando-se 1,5 kg de gordura, uma razão molar metanol-gordura de 6:1 e 1% de catalisador básico (NaOH), para um tempo de reação de 17 h (Figura 2.5). Ao fim deste tempo, separou-se a parte superior contendo os ésteres, da parte inferior contendo sabões e glicerina.

A fase orgânica foi lavada, duas vezes, com 20 mL de água/kg de gordura, durante 10 min a 55°C. Posteriormente fez-se uma secagem em evaporador rotativo, seguida de ida à estufa a 103°C durante 30 min. Armazenou-se a amostra para posterior caracterização.



Figura 2.5- Transesterificação básica da gordura animal num reator de 5L

A fase aquosa, contendo glicerol, sabões, metanol e catalisador foi tratada de modo a se recuperarem os ácidos gordos nela presentes, sob a forma de sabões. Para tal, e dado o pH da glicerina bruta ser de aproximadamente 10, procedeu-se à diminuição do pH, até ao valor considerado mais adequado com base nos estudos previamente realizados (secção 2.3.2.1).

A diminuição do pH permite a transformação dos sabões presentes no glicerol em ácidos gordos livres e conseqüente separação destes da fase de glicerol.

Deixou-se repousar até separação das fases, e retirou-se a fase superior contendo os ácidos gordos livres, na qual se determinou o índice de acidez de modo a estabelecer qual a quantidade de catalisador a utilizar no passo seguinte de esterificação ácida.

Procedeu-se à catálise ácida dos FFA na presença de metanol e H_2SO_4 , para obtenção de biodiesel.

Por fim, fez-se a análise ao produto obtido relativamente a alguns parâmetros de qualidade para biodiesel. Assim, determinou-se o teor de ésteres metílicos, o índice de acidez, o teor de glicerol

livre e total e de mono-, di- e triglicéridos, o teor de água, o ponto de inflamação e o teor de metanol, de acordo com os métodos descritos para cada um destes parâmetros.

2.3.4 Caracterização do biodiesel

2.3.4.1 Teor de ésteres metílicos

A determinação do teor de ésteres foi realizada de acordo com a metodologia descrita na secção 2.2.1.7.

O teor de ésteres metílicos foi calculado pela expressão:

$$\text{Ésteres (\%m/m)} = \frac{A_T - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{m_{PI}}{m} \times 100 \quad (14)$$

A_T - área total dos picos dos ésteres metílicos (de C14:0 a C 18:3)

A_{PI} -área do pico correspondente ao padrão interno (heptadecanoato de metilo)

m_{PI} -massa de padrão interno (mg)

m - massa da toma de amostra (mg)

2.3.4.2 Teor de glicerol livre e total e de mono-, di- e triglicéridos

A determinação do teor de glicerol livre e total, e de mono-, di- e triglicéridos é feita por cromatografia em fase gasosa, de acordo com o descrito na norma europeia EN 14105:2011.

Os glicéridos são transformados em derivados silanizados mais voláteis, na presença de piridina e MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), para que seja possível a análise cromatográfica.

Reagentes

- n-Heptano;
- MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida);
- Piridina;
- Solução mãe de padrões de glicéridos (2,5 mg/mL) – pesou-se de cada um dos glicéridos de referência, mononadecanoato, dinonadecanoato e trinonadecanoato, cerca de 50 mg num balão volumétrico de 20 mL e aferiu-se com tetrahidrofurano.
- Solução de 1,2,4- butanotriol (1 mg/mL)- Dissolveu-se 50 mg de 1,2,4- butanotriol em piridina, para um volume final de 50 mL.

Procedimento

- Pesou-se, em duplicado, 100 mg de amostra para tubos de vidro rolhados;
- Adicionou-se 80 µl da solução de 1,2,4-butanotriol (1 mg/mL), padrão interno para a determinação da percentagem do glicerol;

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

- III. Juntou-se 200 µl da solução mãe de padrões de glicéridos (2,5 mg/mL);
- IV. Adicionou-se 200 µl de piridina;
- V. Juntou-se 200 µl de MSTFA;
- VI. Homogeneizou-se no 'vortex', e deixou-se em repouso durante 15 minutos;
- VII. Adicionou-se 8 mL de heptano, homogeneizou-se e a solução ficou preparada para ir ao cromatógrafo.

Análise cromatográfica

As amostras foram analisadas num cromatógrafo Varian com uma coluna capilar com comprimento de 15 m, diâmetro interno de 0,53 mm e espessura de filme de 0,1 µm.

As condições de análise foram:

- temperatura da coluna 50°C durante 1 min, sendo em seguida programada até aos 180°C a 15°C/min, de seguida até aos 230°C a uma taxa de 7°C/min e por fim até aos 320°C a 10°C/min temperatura que se manteve durante 10 min;
- temperatura do detetor: 320°C
- temperatura do injetor: 300°C
- gás de arraste: hélio

Resultados:

A função de calibração do glicerol é dada pela expressão seguinte:

$$\frac{M_g}{M_{PI}} = a_g \times \frac{A_g}{A_{pi}} + b_g \quad (15)$$

M_g - massa de glicerol (mg)

M_{PI} - massa de padrão interno 1, 2, 4-butanotriol (mg)

A_g - área do pico de glicerol

A_{pi} - área do pico do padrão interno 1, 2, 4-butanotriol

a_g, b_g - coeficientes de regressão da função de calibração para o glicerol

O teor de glicerol livre (G) em % (m/m) é dado por:

$$G(\%m/m) = \left[a_g \times \frac{A_g}{A_{pi}} + b_g \right] \times \frac{M_{pi}}{m} \times 100 \quad (16)$$

A_{pi} - área do pico do padrão interno 1, 2, 4-butanotriol

M_{pi} - massa de padrão interno 1, 2, 4-butanotriol

m - massa da toma de amostra (mg).

O teor em mono, di e triglicéridos em % (m/m) é calculado por:

$$M(\%m/m) = \frac{A_{Mono}}{A_{MonoC19}} \times \frac{M_{MonoC19}}{m} \times 100 \quad (17)$$

$$D(\%m/m) = \frac{A_{Di}}{A_{DiC38}} \times \frac{M_{DiC38}}{m} \times 100 \quad (18)$$

$$T(\%m/m) = \frac{A_{Tri}}{A_{TriC57}} \times \frac{M_{TriC57}}{m} \times 100 \quad (19)$$

M, D, T- concentração de mono-, di- e triglicéridos na amostra

A_{Mono} , A_{Di} , A_{Tri} – somas das áreas dos picos de mono-, di- e triglicéridos

$A_{MonoC19}$ - área de pico do padrão interno Mono C19

$M_{MonoC19}$ – massa de padrão interno Mono C19 (mg)

A_{DiC38} – área do pico do padrão interno Di C38

M_{DiC38} – massa do padrão interno Di C38 (mg)

A_{TriC57} – área do pico do padrão interno Tri C57

M_{TriC57} – massa do padrão interno Tri C57 (mg)

m - massa da amostra (mg).

A percentagem de glicerol total (GT) em % (m/m) foi calculado por:

$$GT (\% m/m) = G + 0,255M + 0,146D + 0,103T \quad (20)$$

G - teor de glicerol livre (% m/m);

M - teor de monoglicéridos (% m/m);

D - teor de diglicéridos (% m/m);

T - teor de triglicéridos (% m/m).

2.3.4.3 Teor de água

O teor de água do biodiesel, foi determinado pela norma EN ISO 12937, em que se realiza o doseamento segundo a reação de Karl Fischer. O método consiste na injeção da amostra, no recipiente de titulação de um aparelho de Karl Fischer coulométrico (Figura 2.6). Neste aparelho o iodo necessário à reação é gerado coulometricamente no ânodo. Após titulação de toda a água presente na amostra, a libertação de iodo em excesso é detetada por um detetor eletrométrico, terminando a titulação. De acordo com a estequiometria da reação, 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.



Figura 2.6- Aparelho de Karl Fischer coulométrico

2.3.4.4 Ponto de inflamação

O ponto de inflamação corresponde à temperatura à qual um combustível inflama, variando inversamente à sua volatilidade.

Analizou-se o ponto de inflamação do biodiesel produzido de acordo com a norma EN ISO 2719, no equipamento mostrado na figura 2.7.



Figura 2.7- Aparelho para determinação do ponto de inflamação

3. Resultados

3.1 Caracterização da matéria-prima

A matéria-prima utilizada, nomeadamente a gordura cedida pelo setor avícola, foi estudada e caracterizada em termos das suas propriedades físico-químicas. Estas propriedades são de extrema importância para o processo de conversão desta gordura em biodiesel.

Os valores referentes à sua caracterização em termos de teor de humidade e matérias voláteis, índice de acidez, índice de iodo, índice de saponificação, teor de resíduo insaponificável e teor de impurezas insolúveis, encontram-se na tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Caracterização da gordura animal do setor avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Parâmetro	Resultado
Teor de humidade e matérias voláteis (% m/m)	0,08
Índice de acidez (mgKOH/g)	7,4
Índice de saponificação (mgKOH/g)	189
Índice de iodoexperimental (g I ₂ /100g)	92
Índice de iodoteórico (gI ₂ /100g)	87,2
Teor de matéria insaponificável (% m/m)	2,7
Teor de impurezas insolúveis (% m/m)	2,8

Vários estudos da literatura que se referem ao índice de acidez, indicam que se este for inferior a 1 mg KOH/g a conversão da matéria-prima em ésteres não necessita de uma etapa prévia de neutralização (Candeia, 2008). Se este índice for superior a 1mg KOH/g, este valor irá afetar a reação de transesterificação provocando a formação de reações indesejáveis como, por exemplo, a saponificação. Outros estudos indicam que o índice de acidez deverá ser menor que 2 mg KOH/g (Leung, 2010), situação em que o ainda baixo teor de ácidos gordos livres permite que o processo de transesterificação seja realizado de modo eficiente, com a menor perda possível relativamente ao rendimento mássico. Deste modo, como o índice de acidez da gordura de aves é de 7,4 mg KOH/g (Tabela 3.1), superior aos valores acima referidos, ter-se-á de recorrer a um tratamento prévio da amostra para que no processo de transesterificação básica não se verifique a formação de sabões.

Em relação ao teor de humidade e matérias voláteis, que nesta amostra tem o valor de 0,08% (m/m), é um valor aproximado ao citado por Encinar *et al* (2011), que indica teores de humidade e matérias voláteis com valores a variar de 0,08 a 0,13% (m/m) para vários tipos de gordura animal. Este é um parâmetro a que deve ser dada especial atenção uma vez que a presença de água promove hidrólise e oxidação da gordura e, conseqüentemente, aumento do teor de ácidos gordos livres. Nesses casos deve-se proceder a um passo prévio de secagem da matéria-prima antes de se iniciar a sua conversão em ésteres, o que não foi necessário no presente trabalho dado o baixo teor de humidade e matérias voláteis presente na gordura animal do setor avícola.

Relativamente ao índice de saponificação, Bhatti *et al* (2008) indicam como aceitável para índice de saponificação de uma gordura o valor de 251,23 mg KOH/g, valor acima do observado na gordura em estudo, com um valor de 189 mg KOH/g. No entanto, Encinar *et al*

(2011), encontrou valores de índice de saponificação que variavam desde 186 a 189 mg KOH/g para variados tipos de gordura, sendo estes valores idênticos ao valor determinado neste estudo. Este parâmetro é indicativo da capacidade molar da matéria-prima para esterificação, e permite a determinação do peso molecular da mesma.

No que respeita ao índice de iodo, este parâmetro indica o grau de insaturação da amostra estudada, isto é, o número de ligações duplas disponíveis para hidrogenação e oxigenação e, conseqüentemente, para formação de peróxidos e hidroperóxidos. Este parâmetro não pode ultrapassar o valor de 120 gI₂/100g para um biodiesel de qualidade e, como se pode observar na tabela 3.1, a gordura de aves apresenta um valor, determinado experimentalmente, de 92 gI₂/100g. Assim, a utilização desta gordura animal para a produção de biodiesel é favorável atendendo à sua reduzida propensão para sofrer oxidação. A importância deste parâmetro prende-se com o facto da presença de peróxidos aumentar o risco de polimerização e acidificação do biodiesel e o aparecimento de sedimentos, que podem conduzir à formação de depósitos e ao entupimento de filtros aquando da utilização deste biocombustível num veículo automóvel (Fernando, 2003).

Ainda no que diz respeito ao índice de iodo, fez-se a comparação do valor obtido experimentalmente com o obtido teoricamente através do perfil de ácidos gordos (Tabela 3.2), por aplicação de um fator de multiplicação (secção 2.2.1.4). Os valores obtidos são, como esperado, da mesma ordem de grandeza (92 e 87 gI₂/100g para, respetivamente, índice de iodo experimental e teórico).

O teor de matéria insaponificável, parâmetro que inclui substâncias (ex: álcoois alifáticos, esteróis, ceras, pigmentos e hidrocarbonetos) que se encontram dissolvidas na gordura mas que não são saponificáveis ou seja, não são convertíveis em ésteres, apresenta um valor de 2,7 % (m/m) (Tabela 3.1), semelhante ao presente em matérias-primas comumente utilizadas na produção de biodiesel, tais como óleo de soja bruto ou óleo alimentar usado (Morales, 2011).

A presença de algumas impurezas (2,8 % (m/m)) na gordura avícola está certamente relacionada com o processo de obtenção desta matéria-prima, a qual pode conter pequenas partículas de osso e/ou penas e gomas.

Para além destes parâmetros, a gordura avícola foi também caracterizada em termos de composição em ácidos gordos. Como se pode observar na tabela 3.2, esta matéria-prima é essencialmente constituída por ácido oleico (C18:1 – 35,9 % m/m). No entanto, também existe uma percentagem significativa de ácido linoleico (C18:2 – 27,1 % m/m) e de ácido palmítico (C16:0 – 20,4 % m/m). Este perfil está de acordo com o referido na bibliografia para este tipo de gordura animal (Alptekin, 2011). O teor de ácido linolénico (C18:3 – 2,3 % m/m) encontra-se dentro dos limites definidos, para biodiesel, pela norma europeia EN 14214 e é coerente com os valores descritos por Alptekin e Canakci (2011) para gorduras animais do mesmo tipo.

Tabela 3.2 - Composição em ácidos gordos da gordura avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Éster metílico	Ácidos gordos [% (m/m)]
C14:0	0,4
C16:0	20,4
C16:1	3,5
C18:0	6,2
C18:1	35,9
C18:2	27,1
C18:3	2,3
C20:0	0,1
C22:0	0,04
Saturados	27,3
Insaturados	68,8

3.2 Efeito do armazenamento no índice de acidez da gordura

De modo a avaliar se o tempo de armazenamento da gordura avícola tinha influência no índice de acidez da mesma, determinou-se este parâmetro ao longo do tempo, neste caso entre fevereiro e setembro (Figura 3.1). De referir que a gordura se encontrou durante esse tempo à temperatura ambiente.

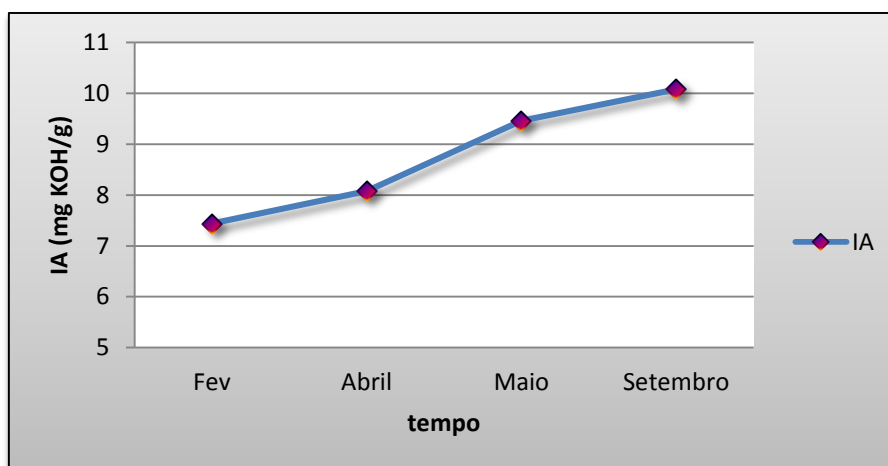


Figura 3.1- Efeito do tempo de armazenamento no índice de acidez da gordura avícola. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Como se pode ver pelo gráfico da figura 3.1, o índice de acidez teve um aumento gradual ao longo do tempo, e o valor mais elevado foi de aproximadamente 10 mg KOH/g., o que é indicativo de degradação dos triglicéridos por efeito do armazenamento. Assim, deve-se evitar elevados tempos de armazenamento deste tipo de matérias-primas, dado que se poderão atingir

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.

3.3 Produção de biodiesel

3.3.1 Matéria-prima: Gordura animal do setor avícola

Tendo em vista a produção de biodiesel, a gordura avícola foi sujeita a diferentes processos de pré-tratamento de modo a reduzir o teor de ácidos gordos livres para teores que permitissem a realização da transesterificação básica sem grande perda de rendimento. Em todos os casos – neutralização, esterificação ácida e transesterificação básica - calculou-se o rendimento mássico, e o teor de ésteres metílicos.

3.3.1.1 Transesterificação básica direta

Numa primeira fase, a gordura animal foi sujeita a um processo de transesterificação básica, tendo-se avaliado o efeito do tipo de catalisador no rendimento mássico e no teor de ésteres metílicos. Como se pode ver na Tabela 3.3, um rendimento mássico mais elevado foi obtido quando se usou KOH como catalisador, uma vez que a utilização de NaOH levou à formação de uma elevada quantidade de sabões e, conseqüentemente, a uma diminuição do rendimento.

Tabela 3.3 – Efeito do tipo de catalisador no processo de transesterificação básica. Condições reacionais: razão molar metanol: gordura de 6:1; 1% de catalisador; 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.

Catalisador	Rendimento mássico (% m/m)	Teor de ésteres (% m/m)
KOH	40,9	95,8
NaOH	29,5	96,1

Neste processo catalítico, o elevado teor de ácidos gordos livres (>2 mg KOH/g) foi o principal responsável pela elevada formação de sabões. Também a água produzida no sistema por reação do hidróxido com o álcool pode ter originado alguma hidrólise dos ésteres produzidos, com conseqüente reação de saponificação. Para além disso, uma das etapas fundamentais para que seja possível alcançar um elevado rendimento mássico é a etapa da purificação do biodiesel que, ao ser realizada por lavagem com água, pode levar à formação de emulsões, que dificultam a separação de fases e fazem com que o rendimento diminua.

Em relação ao teor de ésteres metílicos, os resultados obtidos por utilização do KOH ou do NaOH mostram valores da mesma ordem de grandeza para este parâmetro, mas ligeiramente inferiores ao especificado na norma de qualidade do biodiesel, EN 14214 (96,5 % m/m).

3.3.1.2 Transesterificação básica com neutralização prévia

Uma outra abordagem foi a realização de um passo prévio de neutralização de modo a reduzir o teor de ácidos gordos livres na gordura avícola, evitando a reação de saponificação aquando do processo de transesterificação básica. Esta neutralização, com NaOH, foi realizada para dois tempos de reação – 1 e 2 h.

Na tabela 3.4 encontram-se os valores obtidos para a redução do índice de acidez e o rendimento mássico relativos ao passo de neutralização, assim como o teor de ésteres metílicos e o rendimento mássico relativo à reação de transesterificação básica e o rendimento global do processo de produção de ésteres metílicos.

Tabela 3.4– Efeito do pré-tratamento de neutralização no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: neutralização (7,5 mL de NaOH e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1 e 1% de catalisador); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.

Neutralização			Transesterificação		Processo global
Tempo (h)	Redução do IA (%)	Rendimento mássico (%m/m)	Ésteres metílicos (%m/m)	Rendimento mássico (%m/m)	Rendimento mássico (%m/m)
1	90	77,4	97,7	75,4	58,3
2	89	75,1	98,8	76,6	57,5

Como se pode observar (Tabela 3.4), o pré-tratamento de neutralização conduz a uma redução bastante significativa do índice de acidez, fazendo com que a gordura avícola possa ser convertida em ésteres metílicos num passo seguinte de transesterificação básica, com reduzida formação de sabões. Os resultados da neutralização mostram ainda que a eficiência do processo é independente do tempo de neutralização, uma vez que os valores de rendimento mássico obtidos para uma e duas horas de reação foram semelhantes.

A transesterificação da gordura neutralizada permitiu obter um teor de ésteres metílicos dentro das especificações da EN 14214 (> 96,5% m/m), superior ao previamente obtido (secção 3.3.1.1) provavelmente devido à remoção de alguns contaminantes para a fase dos sabões, e um rendimento mássico bastante satisfatório quando comparado com o processo em que não se realizou a neutralização prévia (Tabela 3.3).

Em termos de rendimento global deste processo, os valores obtidos foram de 58,3 (% m/m) para 1h de reação e de 57,5 (% m/m) para 2h de reação (Tabela 3.4). Estes devido ao facto de não terem quase formação de sabões alcançaram em termos de rendimento mássico global, valores mais elevados do que no processo de transesterificação básica direta.

3.3.1.3 Transesterificação básica antecedida de esterificação ácida

Foi também estudada a influência do pré-tratamento por catálise ácida, com catalisadores heterogéneo (resina Amberlyst 70) e homogéneo (ácido sulfúrico), na redução do índice de acidez da gordura avícola, e comparados os rendimentos mássicos obtidos.

Os valores alcançados após catálise ácida utilizando como catalisador heterogéneo a resina Amberlyst 70, para um tempo de reação de 5 e 16 h de reação (Figura 3.2), mostram que foi possível reduzir o índice de acidez da gordura para 5,87 mg KOH/g e 2,98 mg KOH/g, respetivamente. Assim, pode-se deduzir que é possível baixar o índice de acidez de uma amostra de gordura se, para tal, for feita uma catálise ácida, sendo que o valor deste índice diminui com o tempo de reação.

Com base nestes resultados, determinou-se o rendimento mássico deste pré-tratamento para uma gordura sujeita a 21h de esterificação, a qual foi utilizada no passo seguinte de transesterificação básica para conversão dos glicéridos em ésteres metílicos (Tabela 3.4).

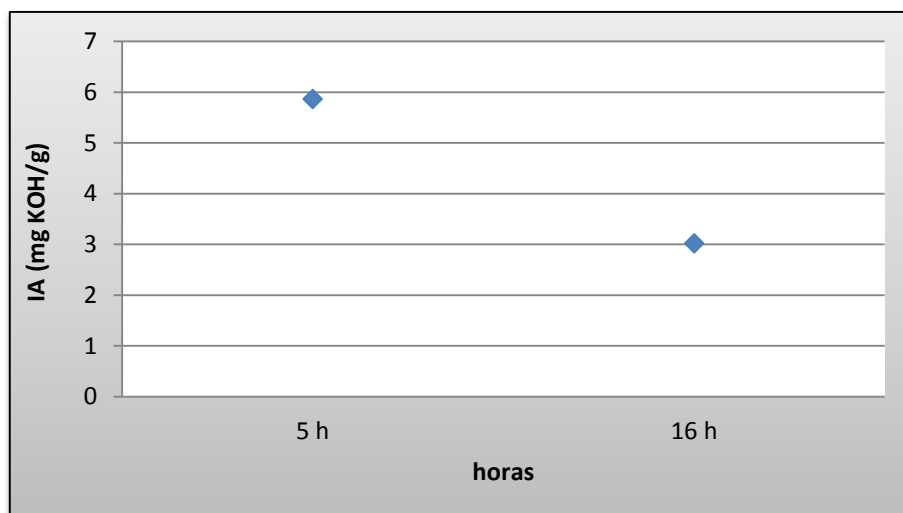


Figura 3.2 – Redução do índice de acidez da gordura avícola após catálise ácida com Amberlyst 70 durante 5 e 16 h de reação (19,4% resina, 55°C, 200 rpm). Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Para este processo catalítico ácido obteve-se um rendimento mássico da mesma ordem de grandeza do observado para a neutralização. No entanto, na presença do catalisador ácido ocorre esterificação dos ácidos gordos livres, sendo estes contabilizados na produção de biodiesel a partir da matéria-prima em estudo.

Tabela 3.5- Efeito do pré-tratamento por catálise ácida no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: catálise ácida (19,4% resina Amberlyst 70, razão molar de metanol: FFA de 40:1 e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.

Catálise ácida (resina - Amberlyst 70)			Transesterificação		Processo global
Tempo (h)	Redução do IA (%)	Rendimento mássico (% m/m)	Ésteres metílicos (% m/m)	Rendimento mássico (% m/m)	Rendimento mássico (% m/m)
21	70	80,2	97,4	51,2	40,9

A transesterificação da gordura pré-tratada por catálise ácida heterogénea permitiu, mais uma vez, obter um teor de ésteres metílicos de acordo com os requisitos exigidos pela norma europeia, mas com um reduzido rendimento mássico.

Ainda perante os resultados da tabela 3.4, verifica-se que o pré-tratamento de catálise ácida utilizando como catalisador heterogéneo a resina Amberlyst 70, conduz a uma redução bastante significativa do índice de acidez, fazendo com que a gordura avícola possa ser convertida em ésteres metílicos numa etapa de transesterificação básica, fazendo com que a formação de sabões seja mínima.

Com a utilização do catalisador homogéneo, ácido sulfúrico (H₂SO₄), os resultados obtidos encontram-se na tabela abaixo (Tabela 3.5).

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

Os resultados apresentados na tabela 3.5, indicam que utilizando como catalisador homogéneo, ácido sulfúrico (H_2SO_4), consegue-se uma redução do índice de acidez mais baixa do que quando se utiliza a resina Amberlyst 70, no entanto, muito significativa e valores elevados em termos de rendimento mássico e ésteres metílicos.

Tabela 3.6- Efeito do pré-tratamento por catálise ácida no rendimento mássico e na conversão em ésteres metílicos da gordura avícola. Condições reacionais: catálise ácida (19,4% H_2SO_4 , razão molar de metanol: FFA de 40:1 e 50 g de gordura); transesterificação (razão molar de metanol: gordura de 6:1); 55°C e 200 rpm. Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.

Catálise ácida (H_2SO_4)			Transesterificação		Processo global
Tempo (min)	Redução do IA (%)	Rendimento mássico (% m/m)	Ésteres metílicos (% m/m)	Rendimento mássico (% m/m)	Rendimento mássico (% m/m)
90	40	93,7	96,8	55,3	51,8

Da comparação dos vários processos estudados verifica-se que os melhores resultados em termos de rendimento mássico foram conseguidos quando se utilizou o pré-tratamento de neutralização. Também se pode verificar que se obteve melhores resultados quando se realizou o pré-tratamento de esterificação ácida do que só com transesterificação básica. Bhatti *et al* (2008) estudou a produção de biodiesel a partir de gordura de galinha usando como reagente ácido H_2SO_4 para a catálise ácida e usando KOH na transesterificação básica. Os resultados mostraram que a catálise ácida conseguiu resultados mais elevados em termos de rendimento mássico. No entanto, tem que se ter em conta que diversos parâmetros como o tipo de gordura utilizada (nomeadamente o índice de acidez e o teor de água), a quantidade de catalisador, a temperatura, a razão molar metanol/gordura e o tempo de reação afetam a produção de biodiesel e por conseguinte o seu rendimento mássico.

3.3.2 Matéria-prima: ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta

Antes de se realizar a reação de conversão dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta sob a forma de sabões, foi necessário estabelecer quais as melhores condições operacionais para a separação / recuperação dessa matéria-prima.

3.3.2.1 Separação dos ácidos gordos livres

Como referido anteriormente (secção 2.3.2), utilizou-se uma glicerina bruta de um processo industrial de produção de biodiesel como matéria-prima para o estudo das condições mais adequadas para a separação / recuperação dos ácidos gordos livres nela presentes sob a forma de sabões.

Na tabela 3.7 encontra-se a caracterização desta glicerina bruta, podendo-se observar que a mesma é formada por uma mistura contendo o glicerol produzido na reação de transesterificação, o metanol que não reagiu, os ácidos gordos livres sob a forma de sabões, e outros contaminantes. A partir do teor de sabões pode-se verificar que em 100 g de glicerina bruta estão presentes 0,0693 moles de ácidos gordos livres.

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

Tabela 3.7 - Caracterização da glicerina bruta proveniente de um processo industrial de produção de biodiesel. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Parâmetro	Resultado
Teor de glicerol (% m/m)	35,9
Teor de metanol (% m/m)	10,0
Teor de água (% m/m)	3,05
Teor de sabões (FFA) (% m _{oleato de potássio} /m)	22,3
Teor de sais (% m/m)	5,03
pH	8,5

Dado que a redução do pH da glicerina bruta permite a conversão dos sabões em ácidos gordos livres e a separação destes, realizaram-se vários ensaios de forma a estabelecer o ácido e o valor de pH mais adequado para o fim em vista. Assim, fez-se uma comparação entre a utilização de ácido clorídrico (HCl) e de ácido sulfúrico (H₂SO₄), tendo-se testado várias quantidades dos mesmos de forma a obter diferentes valores de pH na glicerina bruta. Nestes ensaios observou-se a formação de 3 fases (Figura 3.3). De notar que as diferentes fases não foram alvo de caracterização no presente trabalho. Apenas a fase superior foi analisada em termos de índice de acidez e de teor de ésteres metílicos.

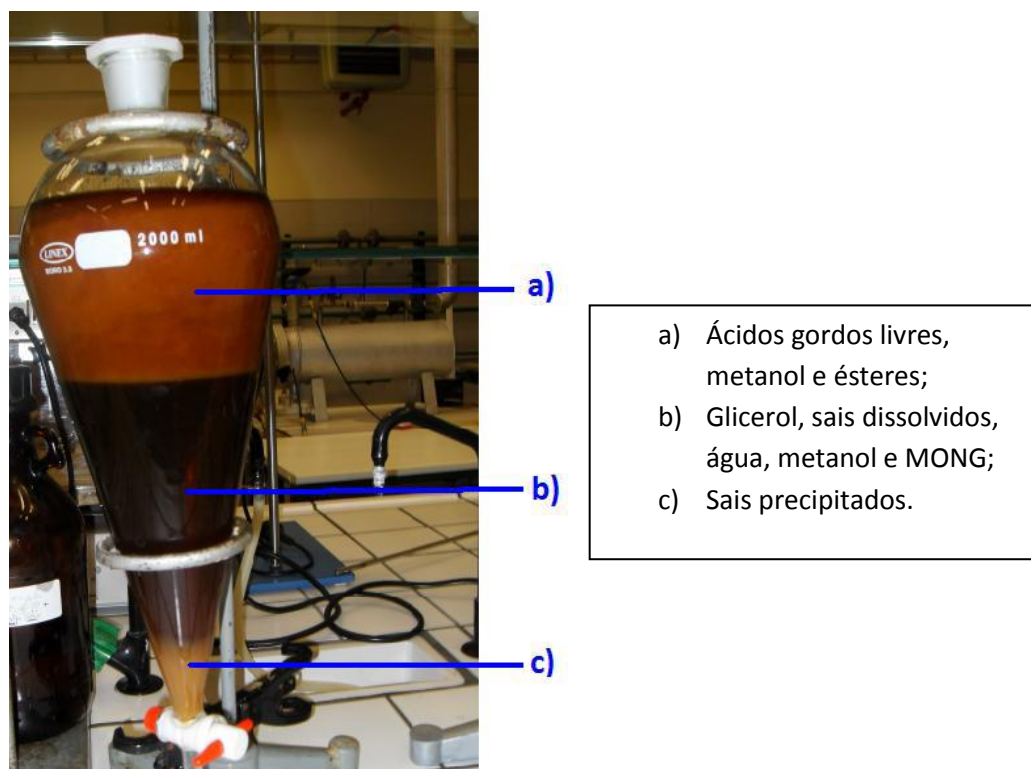


Figura 3.3- Separação de fases após acidificação da glicerina bruta

Com base nos resultados obtidos, verificou-se que a percentagem da fase rica em ácidos gordos livres variava com o ácido utilizado e com o valor de pH, obtendo-se valores médios de 21 e 37% em massa, relativamente ao valor inicial, quando se utilizou ácido sulfúrico e ácido clorídrico, respetivamente.

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

A relação entre o pH da glicerina bruta e as moles de ácidos gordos livres que é possível recuperar, determinado com base nos valores do índice de acidez da fase rica em FFA, encontra-se apresentada na figura 3.4. Os valores obtidos por utilização de qualquer um dos ácidos é inferior às moles de FFA presentes na glicerina bruta, correspondendo a um valor médio de 41% no caso do H_2SO_4 (Figura 3.4 (B)) e 73% no caso do HCl (Figura 3.4 (A)). Também as moles de ésteres que é possível obter variam com o ácido utilizado para acidificação, sendo observado valores muito inferiores quando se utiliza ácido sulfúrico. Nesta contabilização dos ésteres está incluída uma fração proveniente do processo de produção de biodiesel e presente na glicerina bruta, e a fração que é possível obter por conversão dos ácidos gordos livres recuperados, que se encontravam na glicerina bruta sob a forma de sabões. Como se pode observar na figura 3.4, com a utilização do HCl obteve-se um valor médio de 20 mmoles de ésteres, sendo cerca de 50% provenientes dos FFA recuperados e o restante correspondendo a ésteres presentes na glicerina bruta. Quando se utilizou H_2SO_4 o valor obtido para os ésteres foi muito inferior, uma vez que também a recuperação dos FFA não foi tão eficiente.

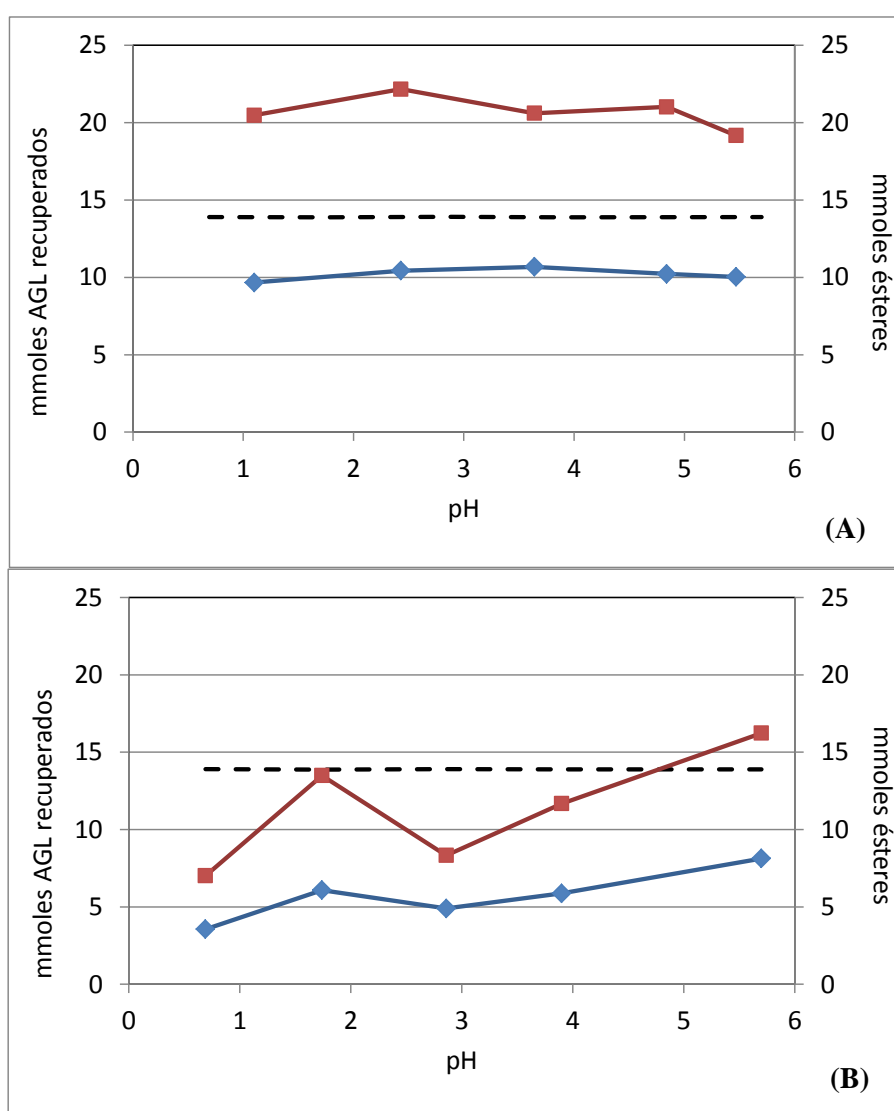


Figura 3.4 - Influência do pH na recuperação de ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta e na quantidade de ésteres. Acidificação realizada com (A) HCl e (B) H_2SO_4 . (--- mmoles de FFA na glicerina bruta; ■ mmoles de ésteres presentes na fase rica em FFA - livres e obtidos por conversão dos FFA; ▲ mmoles de FFA recuperados). Os resultados representam a média de dois ensaios independentes.

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

Perante estes resultados, decidiu-se que o processo de acidificação a considerar para trabalho posterior será a utilização de HCl. Dado que neste caso os resultados obtidos para os diferentes valores de pH foram semelhantes (Figura 3(A)), selecionou-se o pH 5 como o valor a considerar para a recuperação dos FFA, na medida em que se utiliza uma menor quantidade de ácido e, portanto, terá um menor custo associado.

Para a situação considerada como mais adequada (HCl, pH5), apresenta-se na tabela 3.8 uma comparação da composição em ácidos gordos dos FFA recuperados por acidificação da glicerina bruta e dos ésteres metílicos provenientes do processo de produção de biodiesel e presentes na fase dos FFA.

Tabela 3.8 – Composição em ácidos gordos dos ésteres presentes na fase dos FFA (provenientes do processo industrial de produção de biodiesel) e dos FFA recuperados após acidificação (HCl, pH 5) da glicerina bruta. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Ácidos gordos	% (m/m)	
	FFA recuperados da glicerina bruta	Ésteres provenientes da produção de biodiesel
C14:0	n.d.	0,3
C16:0	11,9	0,03
C16:1	n.d.	0,3
C18:0	4,2	4,0
C18:1	37,2	35,9
C18:2	42,5	43,2
C18:3	0,8	0,04
C20:0	0,5	0,2
C22:0	0,6	0,1
Saturados	17,2	4,7
Insaturados	80,5	79,4

A composição em ácidos gordos dos FFA obtidos após acidificação da glicerina bruta com HCl (pH5) é semelhante à observada para os ésteres metílicos presentes na fase dos FFA e provenientes do processo industrial de produção de biodiesel. Verifica-se que os FFA são essencialmente constituídos por ácido linoleico (C18:2 - 42,5 % m/m), ácido oleico (C18:1 - 37,2 % m/m) e também por uma percentagem significativa de ácido palmítico (C16:0 - 11,9 % m/m), e que o processo de acidificação não provoca alteração na composição em ácidos gordos. O valor do éster metílico do ácido linolénico (C18:3) cumpre a especificação da norma EN 14214.

3.3.2.2 Esterificação ácida dos ácidos gordos livres

A fase rica em ácidos gordos livres obtida após acidificação da glicerina bruta a pH 5 com HCl foi sujeita a um processo de catálise ácida para conversão dos mesmos em ésteres. As condições reacionais foram estabelecidas de acordo com trabalhos anteriormente realizados na UB/LNEG. Assim, a reação foi realizada na presença de ácido sulfúrico (19,4%), como catalisador, e de metanol: FFA (40:1), tendo as quantidades a adicionar de cada um destes reagentes tido em atenção a caracterização desta fase (Tabela 3.9).

Tabela 3.9 - Caracterização da fase rica em FFA, obtida após acidificação da glicerina bruta (pH 5, HCl). Os resultados representam a média de determinações em duplicado

Parâmetro	Resultado
Índice de acidez (mg KOH/g)	72,8
Acidez (% em ácido oleico)	36,4
Teor de metanol (% m/m)	4,9

Como resultado do ensaio de esterificação obteve-se um rendimento mássico de 69 % (g fase orgânica obtida / g fase rica em FFA inicial) e um produto final (fase orgânica) contendo cerca de 83 % (m/m) de ésteres metílicos. Embora este valor seja inferior ao especificado na norma EN 14214 para biodiesel (96,5 % m/m), a purificação desta fase levaria certamente à obtenção de um valor mais elevado.

3.3.3 Matéria-prima: gordura avícola + ácidos gordos livres da glicerina bruta

3.3.3.1 Transesterificação básica

Para a gordura de aves utilizada neste trabalho, e como se pode verificar dos resultados anteriormente apresentados, obtém-se em termos de rendimento mássico valores mais elevados quando se usa um pré-tratamento de esterificação ácida do que na transesterificação básica direta. No entanto, quando se fez a produção de biodiesel em reator optou-se por fazer a transesterificação básica, uma vez que este é o processo mais utilizado a nível industrial e porque se pretendia que existisse formação de sabões de modo a, no final, se recuperar os ácidos gordos livres neles presentes para utilização como matéria-prima para biodiesel.

As fases orgânica (superior) e aquosa (inferior), separadas após o término da reação de transesterificação básica, foram caracterizadas de modo a se avaliar a sua qualidade como biodiesel e o seu potencial como fonte de ácidos gordos, respetivamente.

(a) Fase orgânica

Começou-se por analisar a fase orgânica, após lavagem com água e secagem, em termos dos teores de ésteres metílicos, glicerol livre e total, mono-, di- e triglicéridos, água e metanol, do ponto de inflamação e do índice de acidez, cujos resultados se encontram na tabela 3.10.

Estes parâmetros foram os selecionados para garantir a qualidade de biodiesel, pois são os mais relevantes, tanto a nível da pureza e da conversão, como do desempenho na injeção e na combustão em motor.

Tabela 3.10 - Alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido por catálise básica

Parâmetro	Resultado	Limite da EN14214
Teor de ésteres metílicos (%m/m)	96,5	>96,5
Éster metílico do ácido linolénico (%m/m)	2,6	<12,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,38	<0,50
Teor de água (mg/kg)	959	<500
Ponto de inflamação (°C)	>120	>101
Teor de metanol (% m/m)	0,09	<0,20
Monoglicéridos (% m/m)	0,27	<0,70
Diglicéridos (% m/m)	0,05	<0,20
Triglicéridos (% m/m)	0,001	<0,20
Glicerol livre (% m/m)	0,013	<0,02
Glicerol total (% m/m)	0,08	<0,25
Índice de iodo (g I ₂ / 100 g)	90,7	<120

Perante estes resultados de qualidade do biodiesel, observa-se que a conversão foi praticamente completa, uma vez que os teores de ésteres metílicos e de mono-, di- e triglicéridos se encontram dentro dos limites fixados pela norma europeia EN 14214. Relativamente aos parâmetros relacionados com a etapa de purificação do produto, verifica-se que o índice de acidez, o ponto de inflamação e os teores de glicerol livre e de metanol também cumprem as especificações requeridas. O teor de água ultrapassa o valor mínimo fixado pela norma, que seria de 500 mg/kg; no entanto, esta situação poderia ser facilmente resolvida com mais um passo de secagem.

(b) Fase aquosa

Analisou-se a fase da glicerina bruta através dos teores de metanol, sabões, MONG (matéria orgânica não-glicerol) e glicerol (Tabela 3.11).

Tabela 3.11- Parâmetros da qualidade da glicerina obtida por catálise básica. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Parâmetro	Resultado
Teor de metanol (% m/m)	12,5
Teor de sabões (% m _{oleato} de K/m)	10,4
MONG (% m/m)	88,6
Glicerol (% m/m)	8,4

Como se pode observar, o teor de MONG (matéria orgânica não-glicerol) é o que representa uma maior percentagem nesta glicerina bruta proveniente da gordura de aves.

O teor de glicerol tem valores dentro dos valores descritos por Lopes *et al.* (2014) para glicerina bruta de óleo de frango. No entanto, esta reduzida percentagem de glicerol revela uma baixa qualidade da glicerina bruta.

3.3.3.2 Esterificação ácida

Foi realizada uma esterificação ácida dos FFA recuperados da glicerina bruta, após redução do pH desta para um valor de 5, com ácido clorídrico. Para a conversão dos FFA foi tida em consideração a quantidade de metanol presente na fase e o índice de acidez da mesma (64,9 mg KOH/g). Após 3h de reação a fase dos ésteres foi caracterizada, como anteriormente, em termos de vários parâmetros (Tabela 3.12), após purificação por lavagem com água e secagem.

Tabela 3.12 - Alguns parâmetros de qualidade do biodiesel produzido por esterificação ácida dos FFA recuperados da glicerina bruta. Os resultados representam a média de determinações em duplicado.

Parâmetro	Resultado	Limite da EN14214
Teor de ésteres metílicos (%m/m)	97,6	>96,5
Éster metílico do ácido linolénico (%m/m)	2,3	<12,0
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,67	<0,50
Teor de água (mg/kg)	464	<500
Ponto de inflamação (°C)	>120	>101
Teor de metanol (% m/m)	0,20	<0,20
Monoglicéridos (% m/m)	0,28	<0,70
Diglicéridos (% m/m)	0,05	<0,20
Triglicéridos (% m/m)	0,001	<0,20
Glicerol livre (% m/m)	0,013	<0,02
Glicerol total (% m/m)	0,08	<0,25
Índice de iodo (g I ₂ /100 g)	88,5	<120

Perante estes resultados, pode-se observar que à exceção do índice de acidez todos os outros parâmetros analisados se encontram dentro dos limites fixados pela norma europeia EN 14214. O índice de acidez do biodiesel ultrapassa um pouco o valor mínimo especificado, que é de 0,50 mg KOH/g.

3.3.3.3 Rendimento global do processo

Relativamente ao rendimento mássico do biodiesel produzido através dos dois processos descritos acima - transesterificação básica da gordura animal e esterificação ácida dos ácidos gordos livres existentes na glicerina bruta procedeu-se, em ambos os casos, à contabilização da quantidade de biodiesel obtido. O rendimento mássico do biodiesel produzido por transesterificação básica da gordura animal foi de aproximadamente 18%, um valor bastante reduzido devido à elevada formação de sabões.

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

O rendimento mássico obtido do biodiesel conseguido através da recuperação dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta obtida após o processo de transesterificação da gordura animal e a sua conversão em ésteres foi de aproximadamente 65%.

Perante estes resultados, pode-se observar que reutilizando a glicerina bruta para a produção de biodiesel, consegue-se um aumento do teor de ésteres metílicos (biodiesel) e, portanto, também um aumento do rendimento mássico do biodiesel produzido por ação destes ácidos gordos livres residuais, conseguindo-se assim obter uma maior produção de biodiesel (Figura 3.5).



Figura 3.5- Foto da gordura avícola, biodiesel obtido por transesterificação básica e biodiesel produzido por ação dos ácidos gordos livres residuais (da esquerda para a direita respetivamente)

4. Conclusão e trabalhos futuros

O objetivo deste trabalho era o de aumentar o rendimento da produção de biodiesel a partir de gordura animal do setor avícola, integrando a utilização da glicerina bruta obtida na produção de biodiesel, em particular os ácidos gordos livres nela presente sob a forma de sabões.

Os resíduos avícolas foram caracterizados quanto ao teor de humidade e matérias voláteis (0,08% m/m), índice de acidez (7,4 mg KOH/g), índice de saponificação (189 mg KOH/g), índice de iodo (92 gI₂/100g), resíduo insaponificável (2,7% m/m) e impurezas insolúveis (2,8% m/m). Verificou-se que o teor de ácidos gordos livres presentes na amostra de gordura estudada era elevado e que o mesmo aumentava com o tempo de armazenamento da gordura. Os resultados obtidos do perfil de ácidos gordos mostraram que o C18:1 (ácido oleico) é o principal constituinte da gordura animal do setor avícola utilizada (35,9 % m/m) e que o baixo valor (2,3 % m/m) do C18:3 (ácido linolénico) permitiria obter um biodiesel de qualidade no que respeita a este parâmetro.

Dos diferentes processos estudados para conversão da gordura avícola em ésteres metílicos (biodiesel) verificou-se que a transesterificação básica direta conduz a baixos rendimentos mássicos, embora mais elevado quando se utiliza KOH como catalisador, do que quando se usa NaOH, devido à menor formação de sabões. A introdução de um passo de pré-tratamento, de modo a reduzir o teor de ácidos gordos livres presentes na gordura e facilitar assim o processo de transesterificação básica, mostrou ser uma boa opção, nomeadamente no caso da esterificação ácida, com H₂SO₄, onde se obtiveram resultados satisfatórios quer em termos de rendimento mássico (51,8 % (m/m)) quer de teor de ésteres metílicos (96,8 % (m/m)).

Também se conclui, do trabalho realizado, que é possível fazer a separação dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta, resultante do processo de produção de biodiesel, através da acidificação da mesma, de modo a haver precipitação com a base presente nos sabões e consequente libertação dos ácidos gordos livres. A acidificação com HCl, a pH 5, mostrou ser a condição mais vantajosa, permitindo a recuperação para posterior catálise ácida de 73% dos ácidos gordos livres presentes na glicerina bruta.

Verificou-se, ainda, que a qualidade do biodiesel, tanto o produzido por transesterificação básica da gordura animal como o obtido da conversão dos ácidos gordos livres residuais, cumpre os limites especificados pela norma europeia EN 14214, pelo menos no que respeita aos parâmetros analisados. A integração do processo de catálise básica da gordura avícola com a reutilização da glicerina bruta ou seja, com a catálise ácida dos ácidos gordos livres nela presentes, permitiu aumentar o rendimento mássico em ésteres metílicos (biodiesel). Pode-se, portanto, concluir que este resíduo pode ser usado como um substituto de combustíveis fósseis, valorizando assim um produto que é considerado como um resíduo sem valor comercial se não for sujeito a processos de purificação.

Quanto a trabalho futuro, deve-se tentar procurar que o processo de produção de biodiesel seja aperfeiçoado relativamente às perdas significativas aquando da centrifugação, separação e lavagens, processos necessários efetuar ao produto obtido, de modo a obter rendimentos mássicos mais elevados.

Também algumas unidades de produção de biodiesel deveriam ser adaptadas de modo a poderem processar novas matérias, em particular matérias-primas residuais com elevado teor em ácidos gordos livres, para atender aos requisitos da Directiva Europeia sobre biocombustíveis.

5. Bibliografia

- Agência Nacional do petróleo, Gás Natural e Biocombustíveis (ANP). - Janeiro 2013.
- Ahmad A.L., Yasin, N.H.M., Derek, C.J.C., Lim, J.K. Microalgae as a sustainable energy source for biodiesel production: A review. *Renew. Sustain. [Report]*. - [s.l.] : *Energy Rev.* 15, 584–593., 2011.
- Alptekin E., Canakci, M. Optimization of transesterification for methyl ester production from chicken fat. [Report]. - [s.l.] : *Fuel* 90, 2630–2638. doi:10.1016/j.fuel.2011.03.042, 2011.
- Andrade J. E A review of bio-diesel production processes [Report]. - [s.l.] : *Biomass and Bioenergy* 1008-1020 doi:10.1016/j.biombioe.2010.12.037, 2010.
- Arruda Priscila V., Rodrigues, Rita, Felipe, Maria Glicerol: um subproduto com capacidade industrial e metabólica [Report]. - [s.l.] : *Revista Analytica* n. 26, p. 56-62, 2007, 2007.
- Ayhan. Demirbas Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines. [Report]. - [s.l.] : London: Springer. doi: 10.1007/978-1-84628-995-8, 2008.
- Balat M. Production of biodiesel from vegetable oils: a survey [Report]. - [s.l.] : *Energ Source Part A* doi:10.1080/00908310500283359, 2007.
- Balat M., Balat H. Progress in biodiesel processing [Report]. - [s.l.] : *Applied Energy*, 87, 1815-1835., 2010.
- Bhatti HN Hanif MA, Qasim M, Ata-ur-Rehman. Biodiesel production from waste tallow. [Report]. - [s.l.] : *Fuel*, 87, 2961-2966., 2008.
- Bornova Izmir Ege University Solar Energy Institute [Report]. - Turkey : [s.n.], 2013.
- Brown LM Zeiler KG Aquatic biomass and carbon dioxide trapping [Report]. - [s.l.] : *Energy Conversion and Management*. 1005–1013, 1993.
- Candeia R. A. Biodiesel de Soja: Síntese, Degradação e Misturas Binárias. [Report]. - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB. : Tese de Doutorado em Química., 2008.
- Canesin [et al.] characterization of residual oils for biodiesel production [Report]. - [s.l.] : *Electronic Journal of Biotechnology*.39-45. doi:10.1016/j.ejbt.2013.12.007, 2014.
- Chaves E. S. et al Contaminantes em Biodiesel e Controle de Qualidade de Quadros [Report]. - [s.l.] : *Rev. virtual Quim.* doi:10.5935/1984-6835.20110042, 2011.
- Corgo Silva e Breve enciclopédia do biodiesel [Report]. - [s.l.] : Maia: Vida Económica, 2009.

Demirbas A Biodiesel production via non-catalytic SCF method and biodiesel fuel characteristics [Report]. - [s.l.] : Energy Convers Manag. doi:10.1016/j.enconman.2005.11.019, 2006.

Dennis Y. C. Leung Xuan Wu, M. K. H. Leung A review on biodiesel production using catalyzed transesterification [Report]. - [s.l.] : Applied Energy 87, 1083–1095. doi:10.1016/j.apenergy.2009.10.006, 2010.

Díaz M. E. Borges e L. “Recent developments on heterogeneous catalysts for biodiesel production by oil esterification and transesterification reactions: A review,” [Report]. - [s.l.] : Renewable and Sustainable Energy Reviews 16, 2839–2849. doi:10.1016/j.rser.2012.01.071, 2012.

Dufreche S. R. Hernandez , T. French, D. Sparks, M. Zappi, E. Alley Extraction of Lipids from Municipal Wastewater Plant Microorganisms for Production of Biodiesel. [Report]. - [s.l.] : J Amer Oil Chem Soc. 181-187. doi:0.1007/s11746-006-1022-4, 2007.

Edgar L Liu Yijun, Lopez Dora E, Suwannakarn Kaewta, Bruce David A, Goodwin James G. Synthesis of biodiesel via acid catalysis. [Report]. - [s.l.] : Ind Eng Chem Res 44 (14), pp 5353–5363, 2005.

Encinar J.M., Sánchez, N., Martínez, G., García, L. Study of biodiesel production from animal fats with high free fatty acid content. [Report]. - [s.l.] : Bioresour. Technol. 102, 10907–14. doi:10.1016/j.biortech.2011.09.068, 2011.

Fangrui Ma Hanna Milford A. Biodiesel production: a review. [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol, 70, 1-15. doi:10.1016/S0960-8524(99)00025-5, 1999.

Fernando N. S., Prata, A.S., Teixeira, J.S. Technical feasibility assessment of oleic sunflower methyl ester utilization in diesel bus engine [Report]. - [s.l.] : Energy Conversion and Management, 44, 857-878., 2003.

Freedman B Pryde EH, Mounts TL. Variables affecting the yields of fatty esters from transesterified vegetable oils. [Report]. - [s.l.] : JAOCS 1984, 1984.

Giridhar M. Chandana K., Rajnish K. Synthesis of biodiesel in supercritical fluids [Report]. - [s.l.] : Fuel. 2029-2033 doi:10.1016/j.fuel.2004.03.014, 2004.

Grace Division Sílicas e Adsorventes - Biodiesel [Report]. - 2007.

Haas MJ McAloon AJ, Yee WC, Foglia T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol. 671–678, 2006.

Hanna F. Ma M.A. Biodiesel production: a review [Report]. - [s.l.] : Bioresour. Technol. 1-15, 1999.

Hara M. Environmentally benign production of biodiesel using heterogeneous catalysts. [Report]. - [s.l.] : ChemSusChem doi: 10.1002/cssc.200800222, 2009.

Helwani Z. et al. Solid heterogeneous catalysts for transesterification of triglycerides with methanol: A review. [Report]. - [s.l.] : Appl. Catal., A: General 363, 1–10. doi:10.1016/j.apcata.2009.05.021, 2009.

Hideki F. Akihiko K., Hideo N. Biodiesel fuel production by transesterification of oils. [Report]. - [s.l.] : J Biosci Bioeng 405–416, 2001.

Hoekman SK Gertler A, Broch A, Robbins C Investigation of biodistillates as potential blendstocks for transportation fuels [Report]. - [s.l.] : Report no. CRC AVFL, 2009.

Hoogendoorn et al. A Glycerine purification via bio-catalysis and column adsorption for highquality applications. [Report]. - [s.l.] : Ingenia Consultants & Engineers., 2009.

Hossain ABMS Mekhled MA. Biodiesel fuel production from waste canola cooking oil as sustainable energy and environmental recycling process [Report]. - [s.l.] : AJCS 543-549, 2010.

Houston TX Biodiesel 2020: global market survey, feedstock trends and forecasts, 2nd ed [Journal] // Emerging Markets Online. - 2008.

Huynh L-H Kasim NS, Ju Y-H. Extraction and analysis of neutral lipids from activated sludge with and without subcritical water pre-treatment. [Report]. - [s.l.] : Biores Technol 101(22):8891-6. doi: 10.1016/j.biortech.2010.06.135., 2010.

Ibeto CN Ofoefule AU, Ezeugwu HC. Fuel quality assessment of biodiesel produced from groundnut oil (*Arachis hypogea*) and its blend with petroleum diesel. [Report]. - [s.l.] : Food Technol 798-803, 2011.

Juan D.R Boutros Fouad Sarroub, Rodolfo Fiorilo, Silvio Silvério da Silva Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel [Report]. - [s.l.] : Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento, 2008.

Kargbo DM Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. [Report]. - [s.l.] : Energy & Fuels. doi:10.1016/j.rser.2010.11.029, 2010.

Kargbo DM. Biodiesel Production from Municipal Sewage Sludges. [Report]. - [s.l.] : Energy & Fuels, 2010.

Kemp WH. Biodiesel basics and beyond: A comprehensive guide to production and use for the home and farm. [Report]. - Ontario, Canada : Azttext Press, 2006.

- Khan MI Chhetri AB, Islam MR. Analyzing Sustainability of Community Based Energy Technologies. [Report]. - [s.l.] : Energy Sources doi:10.1080/15567240600814896, 2007.
- Kiss A.A Alexandre Dimian C, Rothenberg Gadi Solid acid catalysts for biodiesel production-towards sustainable energy [Report]. - [s.l.] : Adv Synth Catal doi:10.1002/adsc.200505160, 2006.
- Klass L.D Biomass for Renewable Energy [Report]. - [s.l.] : Fuels and Chemicals 978-0-12-410950-6, 1998.
- Knothe Gerhard Van Gerpen Jon, Krahl Jon Van. The biodiesel handbook [Report]. - [s.l.] : AOCS Publication, 2005.
- Koc A. Bulent Ultrasonic monitoring of glycerol settling during transesterification of soybean oil. [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol. 19-24 doi:10.1016/j.biortech.2008.05.037, 2009.
- Leung Y.C., Wu, X., Leung, M. K. H. A review on biodiesel production using catalysed transesterification [Report]. - [s.l.] : Applied Energy, 87, 1083-1095., 2010.
- Lopes A. P. et al Purificação de glicerina residual obtida na produção de biodiesel a partir de óleos residuais [Report]. - [s.l.] : Rev. Virtual Quim 1564-1582, 2014.
- Mandala A Liang K, Toghiani H, Hernandez R, French T. Biodiesel production by in situ transesterification of municipal primary and secondary sludges [Report]. - [s.l.] : Biores Technol doi: 10.1016/j.biortech.2008.08.020, 2009.
- Meher LC Vidya Sagar D, Naik SN. Technical aspects of biodiesel production by transesterification-a review [Report]. - [s.l.] : Renew Sust Energy Rev 248-268, 2006.
- Mittelbach M., Tritthart, P., Junek, H. Diesel fuel derived from vegetable oils, II: emission tests using rape oil methyl ester [Report]. - [s.l.] : Energy in Agriculture, 4, 207-215., 1985.
- Mohamad Al-Widyan I Al-Shyoukh Ali O. Experimental evaluation of the transesterification of waste palm oil into biodiesel. Bioresour Technol 2002 [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol 253–256, 2002.
- Morales G et al Low-grade oils and fats: effect of several impurities on biodiesel production over sulfonic acid heterogeneous catalysts [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol.;102(20):9571-8, 2011.
- Naresh Pachauri Brian He Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities [Report]. - [s.l.] : American society of Agricultural and Biological Engineers, 2006.

Peterson G.R Modern heterogeneous catalysts for biodiesel production: A comprehensive review. [Report]. - [s.l.] : Oil Chem. 4378-4399 doi:10.1016/j.rser.2011.07.112, 1984.

Roman M. Baladin Ekaterina I. Lomakina, Ravilya Z. Safieva Neuroal network approach to biodiesel analysis: analysis of biodiesel density, kinetic viscosity, methanol and water contents using near infrared spectroscopy [Report]. - [s.l.] : Fuel 90, 2011.

Schuchardt U., Sercheli, R., Vargas, R. Transesterification of Vegetable Oils: a Review, Braz. [Report]. - [s.l.] : Chem. Soc.,199-210, 1997.

Shahid EM Jamal Y A review of biodiesel as vehicular fuel [Report]. - [s.l.] : Renew sust energy rev 2484–2494 doi:10.1016/j.rser.2007.06.001, 2008.

Silva G.F. Fuel Processing Technology [Report]. - 2011. - pp. 407–413.

Silva G.P., Mack M. and Contiero J. Glycerol: A promising and abundant carbon source for industrial microbiology [Report]. - [s.l.] : Biotechnology Advances, 27:30-39, 2009.

Silva Saul do Corgo Breve Enciclopédia do Biodiesel. Vida Económica [Report]. - Porto : Vida Económica, 3ª Edição, Editorial SA, 2009.

Vicente Gemma Martinez Mercedes, Aracil Jose. Integrated biodiesel production: a comparison of different homogeneous catalysts systems. [Report]. - [s.l.] : Bioresour Technol 297–305 doi:10.1016/j.biortech.2003.08.014, 2004.

Wolff J.-P. Manuel D'Analyse des Corps Gras. [Report]. - [s.l.] : Azoulay, Ed., 1968.

Yang HH Chien SM, Lo MY, Lan JCW, Lu WC, Ku YY. Effects of biodiesel on emissions of regulated air pollutants and polycyclic aromatic hydrocarbons under engine durability testing [Report]. - [s.l.] : Atmospheric Environment 7232–7240 doi:10.1016/j.atmosenv.2007.05.019, 2007.

Sites consultados:

<http://www.bp.com/en/global/corporate/energy-economics/statistical-review-of-world-energy/renewable-energy/biofuels-production.html>, acedido a 20/11/2015

<http://www.ebb-eu.org/stats.php>, acedido a 26-2-2015

<http://www.enmc.pt/pt-PT/atividades/biocombustiveis/benchmarking>, acedido a 14-10-2015

http://www.incbio.com/pt/destilacao_biodiesel_glicerina.html, acedido a 15/11/2015

<http://www.statista.com/statistics/271472/biodiesel-production-in-selected-countries>, acedido a 22/11/2015

Anexo I – Reagentes químicos

Nome	Fórmula	Peso Molecular [g/mol]	Pureza	Marca	Método
1,2,4-butanotriol	C ₄ H ₁₀ O ₆	106,12	95	Merck	GC
Acetona	C ₃ H ₆ O	58,08	99,5	Sigma-Aldrich	TI
Ácido acético glacial	C ₂ H ₄ O ₂	60,05	99,8	Fluka	II
Ácido clorídrico (0,1 N)	HCl	36,46	–	Fluka	IA
Ácido clorídrico (0,5 N)	HCl	36,46	–	Fluka	IS
Ácido sulfúrico (0,5 N)	H ₂ SO ₄	98,08	95-97	Sigma-Aldrich	TF
Azul de bromofenol	–	–	–	Merck	TS
Ciclohexano	C ₆ H ₁₂	84,16	–	Merck	II
Cloreto de sódio	NaCl	58,44	99,5-100,5	Absolve	BF ₃
Amido	C ₆ H ₁₀ O ₅	162	–	Merck	II
Etanol	C ₂ H ₅ OH	46,07	99,9	Scharlau	IA, IS
Éter etílico	C ₂ H ₅ OC ₂ H ₅	74,12	99,5	Absolve	IA
Etilenoglicol	HOCH ₂ CH ₂ OH	–	–	–	TG
Heptadecanoato de metilo	C ₁₈ H ₃₂ O ₂	284,48	99,5	Sigma-Aldrich	BF ₃
Hidróxido de potássio	KOH	56,11	86	Absolve	IA, IS
Hidróxido de sódio	NaOH	40	98	Absolve	BF ₃
Iodeto de potássio	KI	166,01	99	Panreac	II
Iso-octano	C ₈ H ₁₈	114,23	99,5	Panreac	BF ₃
Metanol	CH ₃ OH	32,04	99,8	Fluka	BF ₃
MSTFA	C ₆ H ₁₂ F ₃ NOSi	199,25	–	Sigma-Aldrich	MDT
n-Heptano	CH ₃ (CH ₂) ₅ CH ₃	100,2	99	Carlo E. Reagents	FAME, MDT
Nonadecanoato de metilo	C ₂₀ H ₄₀ O ₂	–	–	Fluka	MDT
Óxido de cálcio	CaO	56,08	–	Sigma-	IS

Produção de biodiesel: aumento do rendimento por utilização de ácidos gordos livres residuais

				Aldrich	
Periodato de sódio	NaIO_4	213,89	–	–	TG
Piridina	$\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$	79,101	–	Merck	MDT
Solução alcoólica de fenolftaleína (1% p/v)	$\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$	318,33	–	Panreac	IA, IS
Solução metanólica de trifluoreto de boro	$\text{C}_2\text{H}_8\text{BF}_3\text{O}_2$	131,89	13-15	Riedel-de-Haën	BF_3
Sulfato de sódio anidro	Na_2SO_4	142,04	96	M&B (aker)	BF_3
Tetrahidrofurano	$\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$	–	–	–	MDT
Tiosulfato de sódio	$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$	158,11	–	Fixanal	II
Wijs	–	–	–	Riedel-de-Haën	II

Anexo II – Equipamentos

Os equipamentos utilizados nos métodos deste estudo assim como as marcas são apresentados na lista abaixo:

- Agitador de vórtice (*Janke & Kunkel*, VF2).
- Balança de precisão (*Kern*, 572);
- Balança de precisão (*Mettler Toledo*, AB204-S);
- Banho termostaticado (*P selecta*, Precistern);
- Centrífuga (*Thermo Scientific*, Multifuge 3SR+);
- Cromatógrafo (*Varian*, CP-3800);
- Cromatógrafo com injetor automático (*Varian*, CP-3800 e CP-8410, respetivamente);
- Estufa com ventilação (*Memmert*, ULE500);
- Estufa sem ventilação (*Memmert*, B40);
- Incubadora orbital (*Lab-Line*, Orbit Environ-Shaker);
- Montagem de placas de aquecimento (*Gerharhdt*);
- Placa de agitação magnética (*OVAN*, Minimix MN02E);
- Placa de aquecimento (*VWR*, VMS-C7);
- Rotavapor (*Büchi*, R-200) com controlador (*Büchi*, V-800), banho termostaticado (*Büchi*, B-490) e bomba de vácuo (*Büchi*, V-500);
- Sistema de purificação de água (*Millipore*, Elix S);