

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



Viabilidade de utilização de mafurra (*Trichilia emética*)
para a produção de biodiesel

Diana Marta Barreiro Simões

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

2013

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



LISBOA

UNIVERSIDADE
DE LISBOA

Viabilidade de utilização de mafurra (*Trichilia emética*)
para a produção de biodiesel

Diana Marta Barreiro Simões

Dissertação

Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Orientadores:

Doutora Ana Cristina Ramos de Oliveira Justino (FCUL)

2013

Agradecimentos

Em primeiro lugar gostaria de agradecer à minha orientadota, Doutora Cristina Oliveira , não só pela oportunidade de realização do estágio na unidade de Bioenergia do LNEG, mas também pelo constante apoio, aconselhamento, orientação, motivação, disponibilidade e conhecimentos transmitidos ao longo da realização deste trabalho, tanto na parte laboratorial como durante a realização da parte escrita.

À Doutora Paula Passarinho, pela disponibilidade, apoio e aconselhamento durante toda a realização deste trabalho.

Aos professores do Mestrado Integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, pelos conhecimentos transmitidos durante o curso, fundamentais para que pudesse chegar a esta fase, e em especial ao Doutor Jorge Maia Alves, coordenador de curso, por ter sempre uma porta aberta e constante disponibilidade para os seus alunos.

Ao Engenheiro Luiz Gonzalez, pelo fornecimento da matéria prima que permitiu a realização deste trabalho.

Às técnicas de laboratório Graça Gomes e Natércia Santos pelo auxílio em muitos dos procedimentos laboratoriais efectuados durante este trabalho.

A todos os que conheci e com os quais convivi durante o estágio na Unidade de Bioenergia do LNEG, em especial aos colegas de gabinete, pelos momentos de companheirismo e de mútua ajuda.

Gostaria ainda de agradecer aos meus pais pelo constante suporte, apoio e encorajamento durante todo o meu percurso académico.

Abstract

The present work aimed to study the feasibility of producing biodiesel out of “mafura” seeds, namely using the oil and the fat extracted, respectively, from the fleshy seed envelope (aryl) and kernel (almond).

Different seeds batches from the same tree, received at different dates, showed some variations in the aryl / almond ratio and moisture and oil contents, which was attributed to fruit maturation phase at the harvesting time and to seeds drying process. Some parameters, namely moisture and oil content, showed to be influenced by the storage time of the seeds. However, no significant changes were observed in the fatty acid composition. The acid value of the aryl oil, for all the samples, was higher (1.93 to 13.26 mg KOH /g) than the one observed for almond fat (1.63 to 3.13 mg KOH /g). This parameter was affected by the sample storage time.

The basic transesterification of the almond fat ($AV_i = 1.97$ mg KOH/g) using different catalysts, showed that the best result (96.5%) was obtained with NaOH, with extracted fat after a 3 days separation time from the corresponding aryl. The effect of the amount of catalyst, the molar ratio of methanol: fat and the reaction time were studied using a central composite design. From this study, the catalyst and molar ratio showed to have greater influence on esters conversion.

Biodiesel production from aryl oil was performed by basic transesterification in three distinct ways: direct, preceded by acid esterification and preceded by neutralization. The higher methyl ester content (97.9 %) was obtained in the process with oil pre-treated by acid esterification, in which the free fatty acids were converted into FAME.

Keywords: oil, fat, biodiesel, mafurra, transesterification

Resumo

Este trabalho teve como objetivo o estudo da viabilidade da produção de biodiesel a partir de sementes de mafurra, provenientes de Moçambique, em particular a partir do óleo e da gordura extraídos do arilo e a da amêndoa, respetivamente.

Diferentes lotes de sementes provenientes da mesma árvore, recebidos em alturas diferentes, apresentaram algumas variações na relação arilo/amêndoa e nos teores de humidade e de óleo, o que foi atribuído à fase de maturação do fruto na altura da colheita e ao processo de secagem da semente. Verificou-se que o tempo de armazenamento das sementes provocou alterações nos valores de alguns dos parâmetros de caracterização, nomeadamente, nos teores de humidade e de óleo, não se tendo observado variações significativas na composição em ácidos gordos. O óleo do arilo apresentou, para todas as amostras, um índice de acidez superior (1,93–13,26 mgKOH/g) ao da gordura da amêndoa (1,63–3,13 mgKOH/), tendo este parâmetro sofrido alteração com o tempo de armazenamento da amostra.

Os ensaios de transesterificação básica da gordura da amêndoa (IA=1,97 mg KOH/g), com diferentes catalisadores, mostraram que o melhor resultado (96,5%) era obtido com NaOH, para a gordura extraída de amêndoas com 3 dias de separação dos arilos respetivos. O efeito da quantidade de catalisador, da razão molar metanol: gordura e do tempo de reacção foi estudado através de um desenho composto central, tendo os dois primeiros parâmetros mostrado ter uma maior influência na conversão em ésteres.

A produção de biodiesel a partir do óleo do arilo foi realizada por transesterificação básica, de três modos diferentes: direta, precedida de esterificação ácida e precedida de neutralização. O teor mais elevado de ésteres metílicos (97,9%) foi obtido no processo em que o óleo foi sujeito a um pré-tratamento de esterificação ácida, o qual permitiu a conversão dos ácidos gordos livres em FAME.

Palavras-chave: óleo, gordura, biodiesel, mafurra, transesterificação

Índice Geral

Agradecimentos	ii
Abstract	iii
Resumo	iv
Índice de Figuras	vii
Índice de Tabelas	ix
Enquadramento do trabalho.....	xi
1. Introdução.....	1
1.1 Evolução Mundial da Utilização da Energia	1
1.1.1 Panorama Económico e Energético Moçambicano	2
1.2 Óleos vegetais como combustível.....	3
1.3 Do óleo vegetal ao biodiesel	3
1.4 Biodiesel.....	5
1.4.1 Panorama mundial.....	5
1.4.2 Panorama Moçambicano	6
1.4.3 Matérias-primas.....	7
1.4.4 Processo - Transesterificação.....	7
1.4.4.1 Catálise ácida.....	7
1.4.4.2 Catálise Básica.....	8
1.5 <i>Trichilia emética</i> (Mafurreira).....	9
1.5.1 Aspetos Geográficos e Botânicos.....	9
1.5.2 Uso tradicional	11
1.5.3 Propriedades físico-químicas	12
1.5.4 Propriedade farmacológicas.....	12
1.5.5 Valor Nutricional	13
1.5.6 Toxicidade	13
1.5.7 Potenciais usos	13
1.5.8 Processamento do fruto	14
2. Materiais e Métodos	15
2.1 Matéria-Prima	15
2.2 Reagentes.....	15
2.3 Equipamento	15
2.4 Métodos de caracterização das sementes.....	15
2.4.1 Peso médio e percentagem mássica dos constituintes	16
2.4.2 Teor de água e matérias voláteis	16
2.4.3 Teor de óleo	17
2.5 Métodos de caracterização do óleo / gordura.....	18
2.5.1 Índice de Acidez.....	18
2.5.2 Índice de saponificação.....	19

2.5.3	Teor de matéria insaponificável	20
2.5.4	Índice de iodo	21
2.5.5	Teor de fósforo	22
2.5.6	Composição em ácidos gordos	23
2.6	Métodos de produção de biodiesel a partir do óleo e gordura de mafurra	25
2.6.1	Transesterificação básica da gordura extraída da amêndoa	25
2.6.2	Transesterificação básica do óleo extraído do arilo	26
2.6.2.1	Pré-tratamento do óleo	26
2.6.2.2	Transesterificação básica do óleo pré-tratado	27
2.6.2.3	Transesterificação básica direta	27
2.7	Métodos de caracterização do biodiesel	27
2.7.1	Teor de ésteres metílicos	27
2.7.2	Teor de glicerol livre e total, de mono-, di- e triglicéridos	28
3.	Resultados e discussão	30
3.1	Caracterização das sementes de mafurra	30
3.2	Caracterização do óleo / gordura de mafurra	33
3.2.1	Composição em ácidos gordos	33
3.2.2	Índice de acidez, de saponificação e de iodo	37
3.3	Produção de biodiesel a partir do óleo e gordura de mafurra	39
3.3.1	Transesterificação básica da gordura extraída da amêndoa	39
3.3.1.2	Otimização das condições reacionais	40
3.3.2	Transesterificação básica do óleo extraído do arilo	45
3.3.2.1	Pré-tratamento do óleo	45
3.3.2.2	Transesterificação básica do óleo pré-tratado	47
3.3.2.3	Transesterificação básica direta	49
4.	Conclusões	50
5.	Revisões Bibliográficas	52
	Anexo I	54
	Anexo II	57
	Anexo III	59
	Anexo IV	62

Índice de Figuras

Figura 1.1- Evolução do consumo de energia, entre 2000-2010 (http://spp.revues.org/1256).....	1
Figura 1.2- Evolução da eletrificação dos distritos de Moçambique (Elettricidade de Moçambique, 2012).....	2
Figura 1.3- Exemplos de dois ácidos gordos (Adaptado de http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0312lipidos.html).	4
Figura 1.4- Formação de uma molécula de triglicérido (Adaptado de http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0312lipidos.html).	4
Figura 1.5- Reação de transesterificação (Adaptado de http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/biodiesel/biodiesel-7.php)	5
Figura 1.6-Consumo de biodiesel no sector dos transportes na União Europeia (EurObserv'ER, 2013)	6
Figura 1.7- Transesterificação por catálise ácida de um monoglicérido (Schuchardt et al., 1997).	8
Figura 1.8- Transesterificação de um triglicérido para produção de biodiesel (Adaptado de Salamatinia et al., 2012).....	8
Figura 1.9- Equação geral de formação de sabões (Adaptado de Badday et al., 2012).	9
Figura 1.10- Distribuição mundial da <i>Trichilia emetica</i> (Orwa et al., 2009).....	10
Figura 1.11- <i>Trichilia emetica</i> : A – árvore; B –folhas; C - flor.....	11
Figura 1.12- <i>Trichilia emetica</i> : A – fruto (mafurra); B - semente.	11
Figura 1.13- Sementes de mafurra a secar ao sol (Matakala et al., 2005).....	14
Figura 2.1- Diferentes lotes de sementes de mafurra, importados de Moçambique.	15
Figura 2.2- Sementes de mafurra: (A) arilo e amêndoa separados; B - amêndoa.....	15
Figura 2.3- Montagem para extração Soxhlet.....	17
Figura 3.1- Amostras de sementes de mafurra, importadas de Moçambique, em diferentes datas: amostra 1 - 15/2/2012; amostra 2- 19/03/2012; amostra 3 – 2/04/2012.....	30
Figura 3.2- Amostra de sementes de mafurra, proveniente de Moçambique em 2009.	33
Figura 3.3- Composição em ácidos gordos da gordura da amêndoa, analisada em 2012 e em 2013. ...	34
Figura 3.4- Composição em ácidos gordos do óleo de arilo, analisado em 2012 e em 2013.	35
Figura 3.5- Composição em ácidos gordos das sementes das diferentes amostras de mafurra (2013)..	36
Figura 3.6-Composição em ácidos gordos da amostra A em 2009 e 2013.	36
Figura 3.7- Composição em ácidos gordos do óleo de palma (adaptado de Ebong et al., 1999).	37
Figura 3.8- Efeito da quantidade de catalisador e da razão molar metanol: gordura no teor de ésteres metílicos, para um tempo de reacção de 195 minutos.....	42
Figura 3.9- Efeito da quantidade de catalisador e do tempo de reacção de transesterificação no teor de ésteres metílicos, para uma razão molar metanol: gordura de 5,5:1.	43
Figura 3.10- Efeito do tempo de reacção e da razão molar metanol: gordura no teor de ésteres metílicos, para uma quantidade de catalisador de 1,3% (m/m).	44

Figura 3.11- Influência do tempo de neutralização, utilizando uma solução NaOH 2M, no índice de acidez do óleo do arilo.	46
Figura 3.12- Influência do volume da solução de NaOH 2M, para um tempo de neutralização de 2h, no índice de acidez do óleo parcialmente neutralizado.....	46
Figura 3.13- Influência do volume da solução de NaOH 2N no índice de acidez do óleo, para um tempo de neutralização de 2h.	47

Índice de Tabelas

Tabela 1.1- Nomenclatura de alguns ácidos gordos.	4
Tabela 1.2- Algumas Propriedades do Gasóleo e do Biodiesel (Adaptado de Souza <i>et al.</i> , 2009).....	5
Tabela 1.3- Características físico-químicas do óleo de mafurra (Adaptado de Vermaak <i>et al.</i> , 2011)...	12
Tabela 1.4- Propriedades farmacológicas de diferentes partes da <i>Trichilia emética</i> (Adaptado de Komane <i>et al.</i> , 2011).....	13
Tabela 2.1- Ésteres metílicos e respetivos fatores de multiplicação (EN 14214:2012).....	21
Tabela 2.2- Ácidos gordos e respetivos tempos de retenção.....	24
Tabela 2.3- Parâmetros analisados no processo de otimização da produção de biodiesel com gordura de mafurra, e valores definidos para os diferentes níveis.....	26
Tabela 3.1- Percentagem (m/m) de arilo e de amêndoa nas diferentes amostras de sementes de mafurra, em 2012 e 2013.....	30
Tabela 3.2- Teor de água e matérias voláteis no arilo e na amêndoa das diferentes amostras de sementes de mafurra, em 2012 e 2013.	31
Tabela 3.3- Teor de óleo / gordura da semente de mafurra e dos seus constituintes, amêndoa e arilo, em base seca, em 2012 e 2013.....	31
Tabela 3.4- Peso médio de 100 sementes de mafurra.	32
Tabela 3.5- Percentagem (m/m) de arilo e de amêndoa e peso de 100 sementes de uma amostra proveniente de Moçambique em 2009 (amostra A).....	33
Tabela 3.6- Teor de água e matérias voláteis de uma amostra de sementes de mafurra proveniente de Moçambique em 2009 (amostra A).	33
Tabela 3.7- Composição da gordura/óleo da amêndoa, do arilo e da semente inteira, em termos de ácidos gordos saturados e insaturados, para as diferentes amostras (2013).	35
Tabela 3.8- Caracterização do óleo/gordura extraído da semente, da amêndoa e do arilo, em termos de índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice teórico de iodo (II).	38
Tabela 3.9- gordura extraído da amêndoa e do arilo da amostra 3 em termos de teores de fósforo (P) e de matéria insaponificável (MI).....	38
Tabela 3.10- Influência do tipo de catalisador no teor de ésteres metílicos e de mono-, di-, e triglicéridos. Condições reacionais: 1% (m/m) de catalisador, razão molar 6:1, tempo de reacção de 4 h.	39
Tabela 3.11- Influência do tempo de armazenamento da amêndoa, após a separação amêndoa /arilo, no teor de ésteres metílicos. Condições reacionais: 1,3% (m/m) de catalisador (NaOH), razão molar 6:1, tempo de reacção de 4 h.	39
Tabela 3.12- Teores de ésteres metílicos obtidos para os ensaios definidos no desenho composto central.....	40
Tabela 3.13- Estimativas dos efeitos dos parâmetros e interações entre os mesmos no teor de ésteres metílicos, determinado pelo <i>Statistica</i> 8.	41

Tabela 3.14- Verificação das condições ótimas de transesterificação para a gordura extraída da amêndoa.	44
Tabela 3.15- Teor de ésteres metílicos, glicerol livre e total, mono-, di-, e triglicéridos e rendimento mássico do processo de transesterificação, realizado com 20 gramas de gordura extraída da amêndoa.	45
Tabela 3.16-Influência do catalisador ácido e do tempo de reacção no índice de acidez do óleo de mafurra.	47
Tabela 3.17- Índice de acidez e rendimento mássico do pré-tratamento do óleo do arilo realizado durante 15 minutos.....	48
Tabela 3.18- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e total, mono-, di-, e triglicéridos e rendimento mássico do processo de transesterificação alcalina precedido de neutralização.	48
Tabela 3.19- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e mono-, di-, e triglicéridos resultantes do processo de transesterificação alcalina precedido de esterificação ácida.	48
Tabela 3.20- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e mono-, di-, e triglicéridos resultantes do processo de transesterificação alcalina direta.	49
Tabela I.1-Reagentes e correspondentes propriedades.	55
Tabela I.2- Equipamentos e respetivas marcas.....	56
Tabela II.1- Níveis e os valores criados pelo sistema, para as diferentes variáveis.	57
Tabela II.2- Níveis dos diferentes ensaios criados pelo sistema, para o desenho central.	57
Tabela II.3- Valores correspondentes aos níveis do desenho central.....	57
Tabela II.4- Níveis dos diferentes ensaios criados pelo sistema, para a expansão.	57
Tabela II.5- Valores correspondentes aos níveis do desenho da expansão.	58
Tabela IV.1- Efeito da razão molar metanol: óleo e da % massa por massa de catalisador, na percentagem de ésteres metílicos, para um tempo de reacção de transesterificação de 195 minutos.	62
Tabela IV. 2- Efeito da % massa por massa de catalisador e do tempo de reacção, na percentagem de ésteres metílicos, para uma razão molar metanol: óleo de 5,5:1.	62
Tabela IV.3- Efeito do tempo de reacção e da razão molar metanol: óleo, na percentagem de ésteres metílicos, para uma % massa por massa de catalisador de 1,18%.	62

Enquadramento do trabalho

A utilização de biocombustíveis no setor dos transportes rodoviários é um assunto cada vez mais na ordem do dia, por razões que se prendem com a menor dependência energética do exterior e da importação de petróleo, com benefícios ambientais e com vantagens socioeconómicas. O biodiesel é um dos biocombustíveis mais utilizado a nível mundial, podendo ser usado como substituto ou aditivo do gasóleo, sendo os seus benefícios ambientais tanto mais evidentes quanto maior a percentagem de biodiesel na mistura, e incluem a diminuição de emissões para a atmosfera de CO, SO_x, hidrocarbonetos e partículas.

A elevada procura de matéria-prima para a produção deste biocombustível, produzido por transesterificação de glicéridos com metanol ou etanol, e tradicionalmente obtido a partir de culturas como a colza, a soja ou o girassol, fez com que a investigação se tenha direcionado na busca de novos materiais disponíveis e adequados para a sua produção. Culturas como a de *Jatropha curcas*, de cardo e de *euphorbias* têm sido estudadas como potenciais fontes de óleo apresentando como vantagens, entre outras, o facto de serem culturas adequadas para terrenos secos e marginais e não competirem com culturas alimentares. Em países menos desenvolvidos, a utilização de matérias-primas endógenas não alimentares, como é o caso da *Jatropha curcas*, pode ser uma mais-valia não só em termos de contributo energético mas também de criação de emprego e de melhoramento da qualidade de vida das populações rurais. Em Moçambique, a utilização da *Trichilia emética* como fonte de óleo poderá ter uma oportunidade de aplicação na produção de biodiesel, de modo a contribuir para a meta de incorporação obrigatória deste biocombustível no gasóleo comercializado no país.

A presente dissertação pretende focar-se no estudo da viabilidade de utilização do óleo/gordura extraído de sementes de mafurra (*Trichilia emética*) provenientes de Moçambique, como matéria-prima para a produção de biodiesel.

1. Introdução

1.1 Evolução Mundial da Utilização da Energia

À medida que a população mundial vai crescendo e evoluindo, também as suas necessidades energéticas vão aumentando e evoluindo de acordo com os diversos modelos de civilização (APREN 2013).

Primeiramente o homem começou por utilizar a energia animal, quer para a agricultura quer para se deslocar, a energia hidráulica para fazer mover os moinhos de água, a energia geotérmica para banhos e a energia solar para aquecer a água. Mais tarde, e com a descoberta do fogo, a madeira passou a ser a maior fonte de energia. Com a revolução industrial e o aparecimento da máquina a vapor e do comboio, a utilização do carvão passou a predominar, sem que houvesse preocupações com os efeitos que este tinha para com o meio ambiente. Em meados do século XX, com o aumento da aquisição de veículos e o aparecimento de cada vez mais companhias aéreas comerciais, o petróleo passou a dominar o panorama mundial da energia. Mais recentemente passou-se também a utilizar o gás natural como fonte de energia (Exxonmobil, 2013; APREN, 2013).

Apesar destas matérias-primas fósseis ainda existirem em quantidades consideráveis, têm-se vindo a consumir a uma taxa bastante superior à sua taxa de formação. Além disso, ao serem queimados para produzir eletricidade ou usados nos transportes, estes combustíveis produzem grandes quantidades de substâncias poluidoras que são responsáveis, entre outros, pelo efeito de estufa, que tanto tem contribuído para o aumento da temperatura média do nosso planeta. É neste sentido que tem surgido uma cada vez maior aposta nas energias de fontes renováveis (figura 1.1) bem como na criação de legislação que limita a produção de gases com efeito de estufa. Como exemplo tem-se o protocolo de Kyoto, que determinou que os países industrializados signatários do mesmo, reduzissem em cerca de 5% as suas emissões de gases com efeito de estufa até 2012, comparativamente às suas emissões em 1990, e de 2013 até 2020 diminuíssem essas emissões em, pelo menos, 18% (UNFCCC, 2013; Greenpeace, 2013).

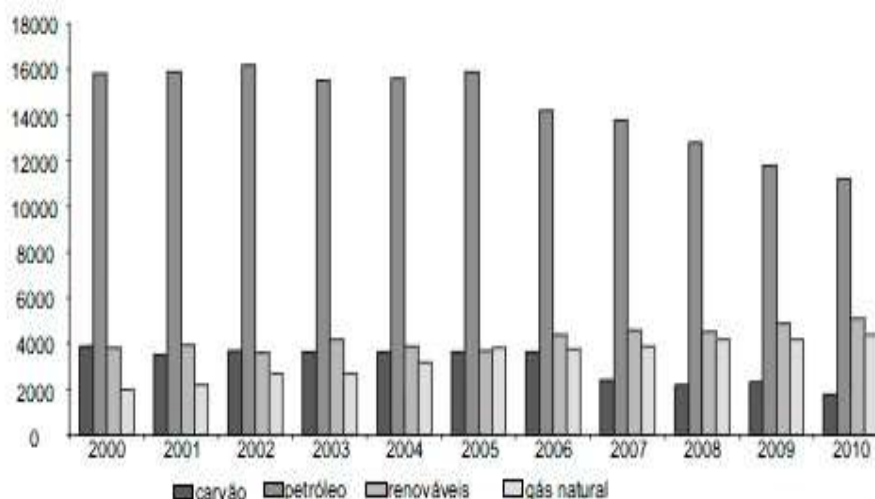


Fig. 1.1- Evolução do consumo de energia, entre 2000-2010 (<http://spp.revues.org/1256>).

Para contribuir para esta crescente aposta nas energias renováveis, têm vindo a ser desenvolvidos combustíveis alternativos para o sector dos transportes, que substituam os derivados do petróleo, bem como tem sido criada legislação para promover essa utilização. Atualmente, os biocombustíveis são colocados no centro da agenda energética mundial como sendo parte da resolução para o problema das alterações climáticas e da dependência energética (Abreu *et al.*, 2010). Ao nível europeu, foram publicadas nos últimos 10 anos diretivas (2003/30/CE, 2009/28/CE) que impulsionaram a produção /

consumo de biocombustíveis através, por exemplo, do estabelecimento de uma incorporação de, pelo menos, 10% de biocombustíveis e outros combustíveis obtidos de fontes renováveis no sector dos transportes, até 2020 (Diário da Republica, 2010).

1.1.1 Panorama Económico e Energético Moçambicano

Embora seja notória a evolução económica de Moçambique nos últimos anos, este continua a ser um país com uma elevada taxa de pobreza, bastante rural e vulnerável quer a desastres naturais como a crises económicas, onde são bastante visíveis as diferenças socioeconómicas entre as populações urbanas e rurais. Ainda que tenham surgido alguns surtos de crescimento nos sectores do gás, telecomunicações, extração e transformação de minérios, o país continua muito dependente de apoios externos para minimizar os desequilíbrios económicos que se fazem sentir (Econergy International Corporation *et al.*, 2008).

O ramo energético desempenha e continuará a desempenhar um papel fulcral para o futuro da economia moçambicana. O desenvolvimento de grandes empreendimentos de produção de energia hidroelétrica (Hidroelétrica de Cahora Bassa), a prospeção de exploração de hidrocarbonetos (gás natural e petróleo), a exploração de carvão, entre outros, desempenharam um papel bastante importante não só na diminuição da dependência energética de Moçambique como também contribuirão para a evolução do país nas próximas décadas. Em 2011 e primeiros meses de 2012 foram sucessivas as descobertas de gás natural, de grandes dimensões no *offshore* de Moçambique. Tendo em conta a qualidade e a quantidade de gás natural descoberto, Moçambique poder-se-á tornar no segundo maior exportador deste recurso de África, ficando apenas atrás da Nigéria. Também o sector do carvão desempenha um papel bastante importante na economia moçambicana, uma vez que este é considerado um dos países com maior potencial mundial nesta área, podendo vir a ser bastante relevante na exportação deste minério (International Support Kit of Oppurtunities, 2012).

No sector das energias renováveis tem-se sentido uma evolução notória em Moçambique, principalmente no sector hidroelétrico, uma vez que este é o segundo país na África Austral com grande potencial hídrico, cerca de 12 000 MW por explorar dos quais 10 000 MW se encontram na província de Tete. O Vale do Zambeze tem um potencial de mais de 5 000 MW, contudo apenas 2075 MW estão em exploração (Cahora Bassa) assegurando cerca de 90% da energia do país. Sendo Moçambique um país bastante extenso e com falta de recursos, a sua eletrificação torna-se difícil, embora vários esforços sejam feitos neste sentido. Na figura 1.2 é possível observar a diferença entre o número de distritos eletrificados em 2005 e 2011 (Eletricidade de Moçambique, 2012).

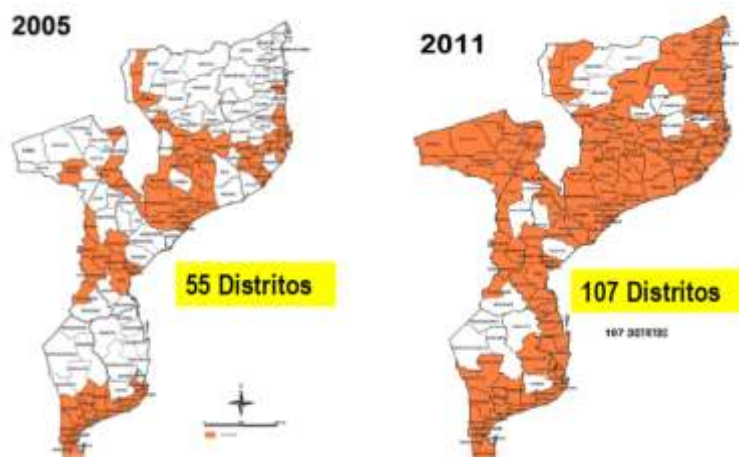


Fig. 1.2- Evolução da eletrificação dos distritos de Moçambique (Eletricidade de Moçambique, 2012).

1.2 Óleos vegetais como combustível

Apesar de apenas recentemente ter surgido uma aposta na utilização de combustíveis alternativos, nomeadamente de biodiesel, a verdade é que a utilização de óleos vegetais e gorduras animais já tinha estado na ordem do dia na década de 70 e início dos anos 80 devido à crise energética da altura. Contudo, essa não foi a primeira vez que se manifestou interesse na utilização de matérias-primas não derivadas de petróleo no sector dos transportes. Rudolf Diesel, inventor do motor diesel revela, no seu livro 'Liquid Fuels', ter visto durante a exposição de Paris de 1900, um motor da companhia francesa Otto, que funcionou com óleo de amendoim. O motor, que tinha sido construído para operar a gásóleo funcionou com óleo de amendoim sem que este tivesse sofrido qualquer tipo de alteração. A ideia de se utilizar óleo de amendoim partiu do governo francês, uma vez que este abundava nas suas colónias africanas, e assim estas poderiam ser fornecidas com energia da sua própria indústria, sem que fosse necessário importar carvão ou combustíveis líquidos (Knothe, 2005).

É possível encontrar na literatura, até 1940, o uso de óleo de amendoim para fornecer as colónias tropicais europeias com um certo grau de autossuficiência, especialmente em África. Também o óleo de palma foi muitas vezes considerado para motores diesel. A maioria dos grandes países europeus com colónias em África, tais como França, Itália, Reino Unido e Bélgica, com Portugal a fazer a exceção, tiveram diferentes interesses em combustíveis de óleo vegetal na época (Knothe, 2005).

A chegada da segunda guerra mundial, e a diminuição das trocas comerciais sentidas na altura, fez com que muitos países começassem a procurar alternativas aos derivados de petróleo, e encarassem os próprios recursos como uma mais-valia. O Brasil, por exemplo, proibiu a exportação de óleo de algodão, para que este substituísse o gásóleo importado. Motivados pelos acontecimentos da segunda guerra mundial, investigadores na Índia alargaram as suas pesquisas para a utilização de óleos vegetais como combustíveis para o desenvolvimento nacional. Também nos Estados Unidos a escassez de combustíveis derivados de petróleo fez com que se investigasse sobre a possibilidade da utilização do óleo da semente de algodão, do óleo de milho e das suas misturas com gásóleo. Contudo, quando o preço dos derivados do petróleo diminuiu todos os estudos foram abandonados (Knothe, 2005).

1.3 Do óleo vegetal ao biodiesel

Embora os óleos vegetais tenham sido considerados como uma alternativa ao gásóleo, a sua utilização apresenta algumas limitações relacionadas, nomeadamente, com a sua elevada viscosidade.

Os óleos vegetais, assim designados por se extraírem de plantas e frutos, são maioritariamente constituídos por triglicéridos (TG) podendo também existir ácidos gordos livres (figura 1.3) na sua constituição. Quimicamente, os TG são compostos por ésteres de ácidos gordos e glicerol (figura 1.4). Assim, cada ácido gordo, cadeia carbonada do triglicérido, liga-se através de um átomo de oxigénio e um grupo carbonilo à molécula de glicerol, formando o triglicérido. Como diferentes ácidos gordos se podem ligar à molécula de glicerol, também diferente será a composição em ácidos gordos do óleo vegetal e, como estes têm diferentes propriedades físicas e químicas, o perfil de ácidos gordos torna-se no parâmetro de maior influência nas propriedades de um óleo vegetal (Knothe, 2005).

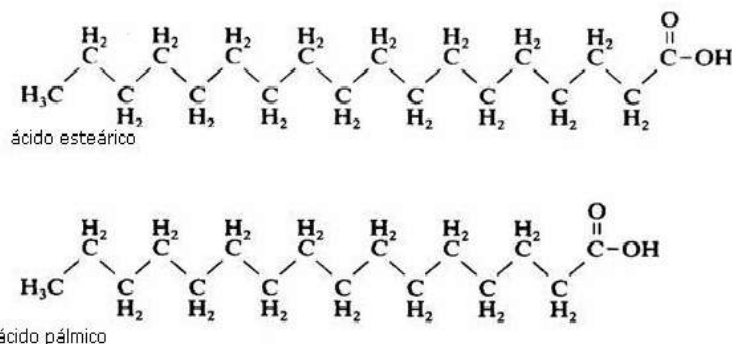


Fig. 1.3- Exemplos de dois ácidos gordos (Adaptado de <http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0312lipidos.html>).

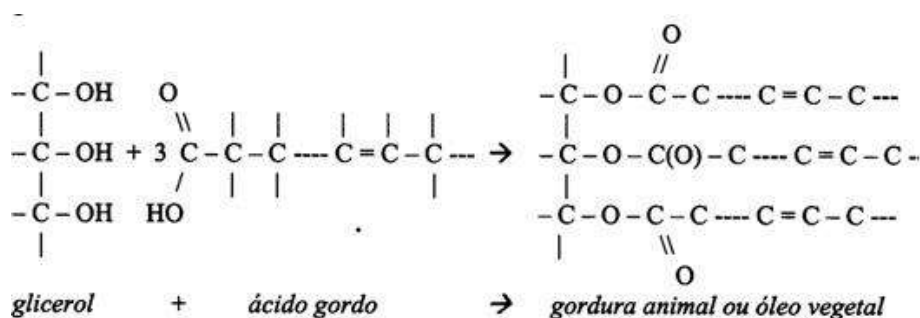


Fig. 1.4- Formação de uma molécula de triglicérido (Adaptado de <http://www.daanvanalten.nl/quimica/module12/cap0312lipidos.html>).

Na tabela 1.1 apresenta-se a nomenclatura de alguns ácidos gordos que formam a cadeia carbonada do triglicérido.

Tabela 1.1- Nomenclatura de alguns ácidos gordos.

Nome	Número de Carbonos: Número de ligações duplas
Ácido láurico	12:0
Ácido mirístico	14:0
Ácido miristoleico	14:1
Ácido palmítico	16:0
Ácido palmitoleico	16:1
Ácido esteárico	18:0
Ácido oleico	18:1
Ácido linoleico	18:2
Ácido linolénico	18:3
Ácido eicosanóico	20:0
Ácido beénico	22:0

A conversão dos TG presentes nos óleos vegetais em compostos de menor viscosidade tem sido considerada como uma alternativa viável para a obtenção de um biocombustível com propriedades semelhantes ao gasóleo podendo, portanto, ser utilizado como aditivo ou substituto deste combustível fóssil. Esse biocombustível, denominado biodiesel, é obtido a partir de uma reação química conhecida como transesterificação. Nesta reação o óleo vegetal é feito reagir, na presença de um catalisador, com um álcool (normalmente metanol), originando assim os ésteres alquílicos, biodiesel, e como subproduto o glicerol (Knothe, 2005).

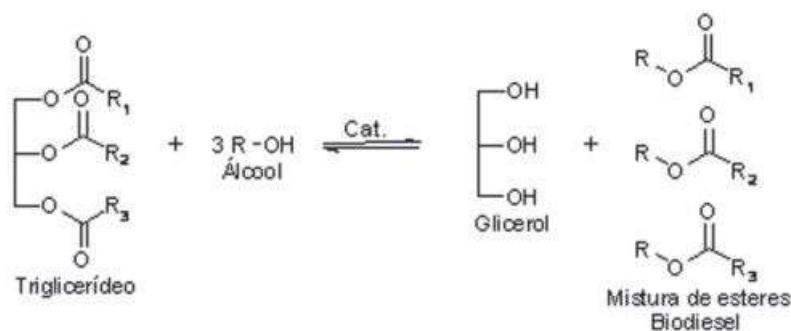


Fig. 1.5- Reação de transesterificação (Adaptado de <http://www.portalsaofrancisco.com.br/alfa/biodiesel/biodiesel-7.php>).

Dado que o biodiesel é miscível, em qualquer proporção, com o gasóleo, muitos países começaram a utilizar misturas, em vez de biodiesel puro. O combustível resultante dessa mistura é indicado, por exemplo, pela sigla B20, que corresponde à incorporação de 20% de biodiesel no gasóleo. O metanol é o álcool mais utilizado na produção de biodiesel, por se tratar do álcool mais barato, apesar de álcoois como o propanol ou o etanol produzirem um biodiesel com melhores propriedades de combustível (Knothe, 2005).

Comparativamente aos derivados do petróleo, o biodiesel tem várias vantagens tais como o facto de ser biodegradável, de reduzir as emissões de gases com efeito de estufa, de ter um ponto de inflamação superior (armazenamento e manuseamento mais seguro) entre outras (tabela 1.2). Em termos de desvantagens tem-se o seu preço, que é mais elevado, a sua estabilidade quando exposto ao ar e as propriedades de fluidez a frio (Knothe, 2005).

Tabela 1.2- Algumas Propriedades do Gasóleo e do Biodiesel (Adaptado de Souza *et al.*, 2009).

Propriedade	Gasóleo	Biodiesel
Densidade a 20/4°C, g/cm ³	0,838	0,882
Viscosidade cinemática 40°C, cSt	3,50	4,32
Ponto de inflamação °C	71	175
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,53	0,8
Energia de combustão, MJ/Kg	50,99	42,61
Teor de enxofre total (% m/m)	0,134	0,000

1.4 Biodiesel

1.4.1 Panorama mundial

Em 2012 a produção de biodiesel nos Estados Unidos foi de 3,7 bilhões de litros, ultrapassando a produção de 2011 em 0,5 bilhões de litros. Este valor representa um novo recorde deste biocombustível. Em janeiro de 2013, foi novamente concedido um subsídio nesta área, o que leva a crer que a indústria americana de biodiesel poderá manter ou aumentar a sua produção nos próximos anos. Em 2012 a produção de biodiesel na Argentina igualou a produção de 2011, com 2,8 bilhões de litros de biodiesel, ficando assim em segundo lugar no que toca à produção mundial deste biocombustível (EPE,2013).

Em contraste à indústria americana, a indústria europeia de biodiesel enfrentou diversos problemas, fruto da crise económica sentida, tais como o aumento do preço das matérias-primas, as incertezas quanto aos incentivos políticos e económicos e a importação de biodiesel mais competitivo de outros países. Ainda de referir que algumas instalações dos maiores produtores (Espanha e Alemanha) fecharam portas (EPE,2013). O consumo deste biocombustível no sector dos transportes na União Europeia, entre 2002 e 2012, pode ser observado na figura.1.6.

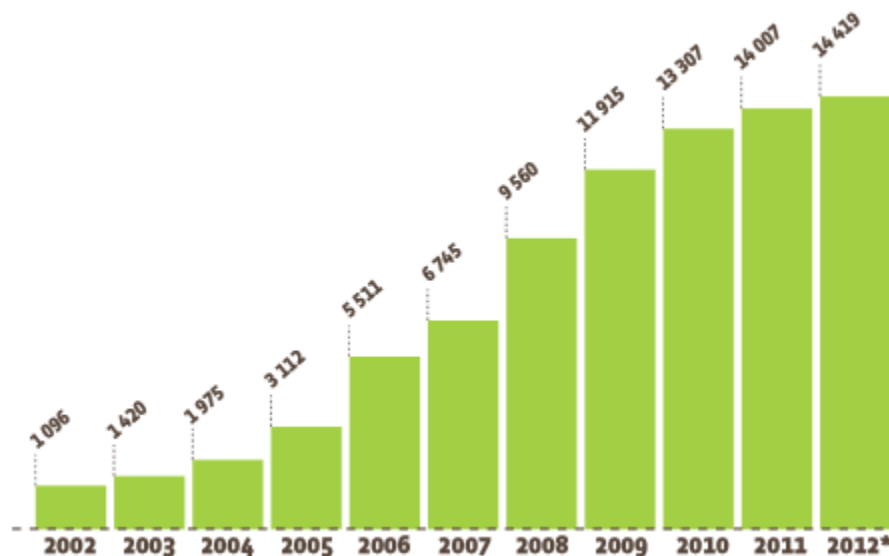


Fig. 1.6-Consumo de biodiesel no sector dos transportes na União Europeia (EurObserv'ER, 2013)

1.4.2 Panorama Moçambicano

Atualmente Moçambique importa grande parte da energia fóssil que consome. Trata-se de um mercado de pequena dimensões, cuja utilização do gás natural no sector doméstico é realizada com restrições, uma vez que a maior parte deste combustível é destinada ao sector industrial. O custo destas importações, tal como o preço do petróleo, tem aumentado significativamente, e é pago com metade dos lucros provenientes dos rendimentos do mercado de exportações (Econergy International Corporation *et al.*, 2008).

Em 2009 o governo moçambicano aprovou a Estratégia de Energia, a Política de Desenvolvimento das Energias Renováveis e a Política e Estratégia dos Biocombustíveis, que estabeleceram os princípios e objetivos para o desenvolvimento sustentável dos biocombustíveis. Para tal foram escolhidas quatro culturas para a produção de biocombustíveis sem que se entrasse em conflito com a produção de bens alimentares - o coco, a jatropha, a cana-de-açúcar e a mapira doce (Portal do Governo de Moçambique, 2011).

Por forma a minimizar as importações de combustíveis fósseis, em 2012 a mistura de biocombustíveis na gasolina e no gasóleo tornou-se obrigatória em Moçambique, uma vez que o país dispunha de reservas suficientes para garantir o estipulado. O decreto lei 58/2011 estipula que 10% de etanol seja adicionado à gasolina e 3% de biodiesel seja incorporado no gasóleo. Com a entrada em vigor deste decreto de lei, aproximadamente de 17 mil euros podem ser poupados anualmente, resultante da substituição de importações (Portal do Governo de Moçambique, 2011)

Embora em 2011 existissem cerca de 33 projetos em curso na área dos biocombustíveis, num investimento acima dos 100 milhões de dólares, para cumprir as normas estipulas para a incorporação de biodiesel no gasóleo e etanol na gasolina, a maior parte estava numa fase inicial (Portal do Governo de Moçambique, 2011)

Em 2009 um projeto da Galp Energia, assente em princípios de sustentabilidade ambiental, alcançou progressos significativos com o cultivo das primeiras parcelas experimentais de *jatropha curcas Linn*. Este projeto previa o desenvolvimento de um polo agroindustrial para a produção, comercialização e distribuição de biocombustíveis, não só através do óleo extraído da *jatropha curcas Linn* mas também do óleo de palma, duas culturas energéticas que não entram em conflito com a cadeia alimentar e promovem o aproveitamento de solos pobres com menor potencial agrícola (Galp Energia, 2013).

1.4.3 Matérias-primas

Atualmente, o biodiesel é produzido em larga escala a partir de óleos vegetais alimentares, como a soja, a colza, o girassol ou a palma. Normalmente são fatores como a geografia, o clima e a economia que determinam qual o óleo vegetal com mais interesse para ser usado para produzir biodiesel num determinado local. Por exemplo, nos Estados Unidos o óleo mais utilizado é o de soja, na Europa o de colza e o de girassol, e em países tropicais o de palma (Knothe, 2005). Em Portugal, o óleo mais utilizado tem sido o de soja, representando em 2012 cerca de 50% do total de matéria-prima para produção de biodiesel (Gírio *et al.*, 2013).

A procura de novas matérias-primas, alternativas aos óleos vegetais alimentares, tem sido objeto de investigação nos últimos anos. Culturas como a de *Jatropha curcas*, de cardo e de *euphorbias* têm sido estudadas como potenciais fontes de óleo apresentando como vantagens, entre outras, o facto de serem culturas adequadas para terrenos secos e marginais e não competirem com culturas alimentares. Em países menos desenvolvidos, a utilização de matérias-primas endógenas não alimentares, como é o caso da *Jatropha curcas*, pode ser uma mais-valia não só em termos de contributo energético mas também de criação de emprego e de melhoramento da qualidade de vida das populações rurais. Em Moçambique, a utilização da *Trichilia emetica* como fonte de óleo, poderá ter uma oportunidade de aplicação na produção de biodiesel, tendo esta sido a matéria-prima alvo de estudo neste trabalho.

1.4.4 Processo - Transesterificação

Tal como referido anteriormente, o biodiesel é produzido através de uma reação química denominada transesterificação. O processo global de transesterificação é uma sequência de três reações consecutivas reversíveis, nas quais mono e diglicéridos são formados como produtos intermédios, sendo que a reação estequiométrica exige uma mole de um triglicérido para 3 mol de álcool. No entanto, um excesso de álcool é normalmente utilizado para aumentar o rendimento dos ésteres alquílicos e facilitar a separação de fases (glicerol/ésteres). Para além deste fator existem outros aspetos, tais como o tipo e quantidade de catalisador, a temperatura, o tempo de reação e o teor de ácidos gordos livres, que influenciam a reação de transesterificação (Schuchardt *et al.*, 1997). Em termos de catalisadores, pode-se utilizar catalisadores químicos homogéneos ou heterogéneos, apresentando estes últimos a vantagem de se encontrarem numa fase distinta e, portanto, facilitarem o processo de separação, além de poderem vir a ser reutilizados em processos posteriores. Dentro dos catalisadores químicos encontram-se os ácidos e os básicos, podendo ainda o processo de conversão ser realizado na presença de catalisadores biológicos (enzimas).

Como alternativa às condições operacionais do processo de conversão utilizado a nível industrial, vários estudos têm sido realizados com recurso a ultrassons (Stavarache *et al.*, 2006), a micro-ondas (Motasemi e Ani, 2012) ou utilizando condições supercríticas (Marulanda, 2012).

Dado que o estudo desenvolvido neste trabalho tem como objetivo a aplicação em Moçambique, de preferência utilizando instalações já existentes para a produção de biodiesel e envolvendo as menores alterações possíveis, apenas se apresenta de seguida uma breve descrição dos processos que terão maior viabilidade de vir a ser utilizados - catálise ácida e básica.

1.4.4.1 Catálise ácida

O processo de transesterificação por catálise ácida homogénea usa, normalmente, como catalisadores o ácido sulfónico ou o ácido sulfúrico, uma vez que estes conduzem a um bom rendimento em ésteres alquílicos. No entanto, estas reações por catálise ácida são lentas, exigindo tipicamente temperaturas acima dos 100 °C e, normalmente, mais de 3 horas para se atingir a conversão completa. A razão molar álcool: óleo é um dos principais fatores que influencia a transesterificação ácida e embora um excesso de álcool favoreça a formação dos produtos, torna mais difícil a recuperação do glicerol. Assim, a razão álcool: óleo tem de ser estabelecida empiricamente, considerando-se cada processo individual. Na figura 1.7 pode-se observar a reação de transesterificação

por catálise ácida de um monoglicérido, processo que pode também ser estendido a diglicéridos e triglicéridos (Schuchardt *et al.*, 1997).

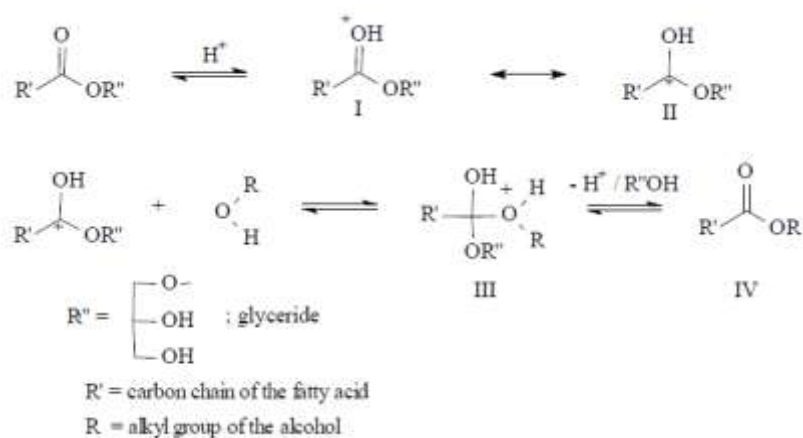


Fig. 1.7- Transesterificação por catálise ácida de um monoglicérido (Schuchardt *et al.*, 1997).

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

Quando o teor de ácidos gordos livres de uma matéria-prima é muito elevado, este tipo de catálise é muitas vezes utilizado como um passo de pré-tratamento, no qual os ácidos gordos livres são convertidos em ésteres alquílicos por esterificação (Knothe, 2005).

1.4.4.2 Catálise Básica

A transesterificação por catálise básica de óleos vegetais é um processo menos demorado que a catálise ácida o que, juntamente com o facto dos catalisadores alcalinos serem menos corrosivos que os compostos ácidos, torna este tipo da catálise mais favorável a nível industrial. A figura.1.8 ilustra uma reação de transesterificação de um óleo.

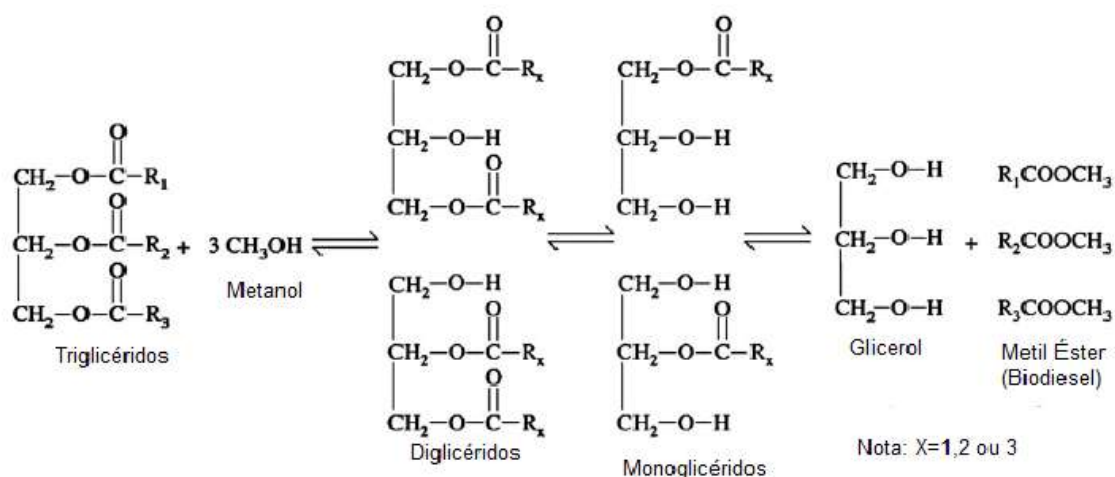


Fig. 1.8- Transesterificação de um triglicérido para produção de biodiesel (Adaptado de Salamatina *et al.*, 2012).

Os hidróxidos de metais alcalinos como o hidróxido de potássio (KOH) e o hidróxido de sódio (NaOH) são mais baratos, embora menos eficazes. Esta contrapartida pode ser facilmente superada aumentando a concentração do catalisador presente na reação. Contudo, mesmo que se realize uma

mistura álcool-óleo sem vestígios de água, esta aparece sempre como produto da reação do hidróxido com o álcool. Os alcóxidos de metais alcalinos são os catalisadores mais ativos uma vez que permitem obter rendimentos superiores a 98% em tempos de reação curtos (30 minutos), mesmo para concentrações molares baixas. Tal como os hidróxidos, também os alcóxidos requerem a ausência de água o que os torna muitas vezes inadequados para muitos dos processos industriais (Schuchardt *et al.*, 1997).

A presença de água dá 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 consideravelmente a recuperação do glicerol devido à formação de emulsões (Schuchardt *et al.*, 1997). Esta é também a situação que se verifica aquando da presença de ácidos gordos livres (figura 1.9), onde a reacção destes com o catalisador hidróxido conduz a uma diminuição do rendimento mássico do processo. Se o teor de ácidos gordos livres é muito elevado, esta não é de todo a solução mais adequada devendo-se recorrer, como referido acima, a um pré-tratamento por catálise ácida que permita a conversão dos ácidos gordos livres em ésteres (Schuchardt *et al.*, 1997).

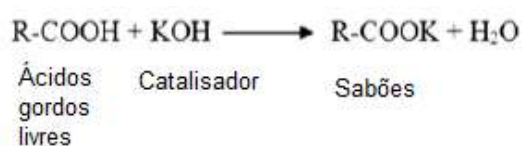


Fig. 1.9- Equação geral de formação de sabões (Adaptado de Badday *et al.*, 2012).

1.5 *Trichilia emética* (Mafurreira)

1.5.1 Aspetos Geográficos e Botânicos

A *Trichilia emetica*, a árvore da mafurra, é uma planta da família das Meliáceas de folha perene, originária de África Ocidental. Guardado (1930) reportou que se encontrava disseminada nas florestas abertas de Moçambique, principalmente na sua parte subtropical, no Senegal, Serra Leoa, Alto Nilo, Abissínia, Madagáscar, Reunião, Natal e a leste da Colónia do Cabo. Esta árvore era também encontrada na Arábia, com o nome de Elcandja. Encontrava-se ainda espalhada em grande quantidade na zona marítima de Inhambane, especialmente na zona sul. Recentemente (Vermaak *et al.*, 2011; Grundy e Campbell, 1993) o crescimento desta árvore continua a ser associado à África do Sul, Zimbabué e Uganda (figura 1.10). Em Moçambique, a *Trichilia emetica* encontra-se distribuída em quase todas as províncias do país, com exceção da província do Niassa, sendo que se encontra, maioritariamente, na região sul, no distrito de Zavala na província de Inhambane (Faiela, 2007).

Pela distribuição geográfica da planta parecem ser os climas subtropicais os mais propícios ao seu desenvolvimento. A mafurreira vegeta bem em todos os terrenos, com exceção dos apaulados. No entanto, é nos terrenos arenoargilosos bem drenados que se encontram os melhores e mais produtivos exemplares. Embora depois de adulta resista a ventos fortes, quando ainda de porte pequeno, e se plantada em sítios desabrigados, necessita de cuidados para que possa resistir. Uma das grandes vantagens desta árvore é o facto de resistir a longos períodos de seca (Guardado, 1930).

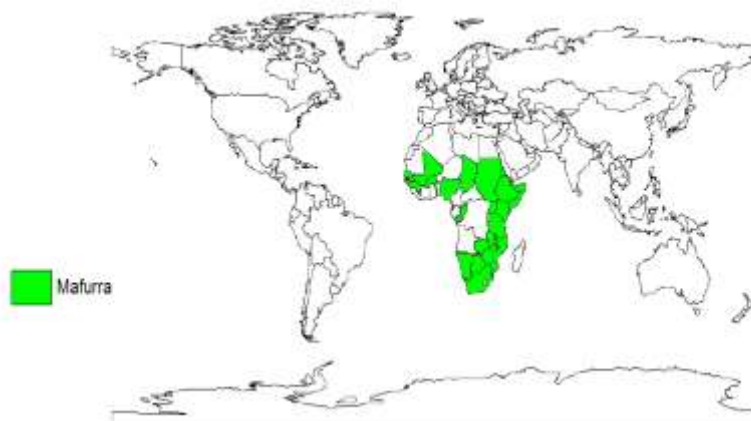


Fig. 1.10- Distribuição mundial da *Trichilia emetica* (Orwa *et al.*, 2009)

O nome genérico desta planta, '*Trichilia*' vem do grego 'tricho', referindo-se a frutos de 3 lóbulos e o epíteto '*emetica*' refere-se às propriedades eméticas da árvore (Vermaak *et al.*, 2011).

Uma árvore produz anualmente cerca de 25 quilos de semente verde, o que equivale a uns 16 a 18 quilos de produto comercializável (Guardado, 1930). A sua germinação ocorre entre 12 a 15 dias depois de aparecer a primeira raiz, a única que esta árvore terá nos seus primeiros 6 a 8 meses de vida. O primeiro rebento vem à superfície entre 15 a 30 dias depois da semente ser lançada à terra (Guardado, 1930). A sua floração ocorre de agosto a novembro e a frutificação de dezembro a abril (Matakala *et al.*, 2005). A *T. emetica* é uma árvore perene que pode atingir entre 20 a 35 metros de altura, o seu tronco tem uma cor vermelho escura e casca cinza e inchado na base, podendo com a idade ganhar pregas. Os seus ramos são eretos, ou parcialmente eretos, formando uma copa em forma de pirâmide quando jovem e oval arredondada quando madura, com um diâmetro por vezes superior a 15 metros. As folhas têm uma forma irregular e são compostas por 3 a 5 pares de folíolos mais um terminal verde-escuro brilhante na superfície superior e coberto de pelos castanhos na superfície inferior. As suas flores são pequenas, com uma tonalidade amarela pálida e perfumadas, possuindo geralmente 5 pétalas grossas com cerca de 2 cm, em torno de um centro peludo de estames (figura. 1.11) (Matakala *et al.*, 2005).

O fruto (figura. 1.12) é constituído por cachos peludos com ± 3 cm de diâmetro, cada um contendo 3 a 6 sementes alongadas, com uma camada exterior de polpa laranja gordurosa (arilo), comestível, entre 12 a 18% do peso total das sementes (Vermaak *et al.*, 2011).



Fig. 1.11- *Trichilia emetica*: A – árvore; B –folhas; C - flor.

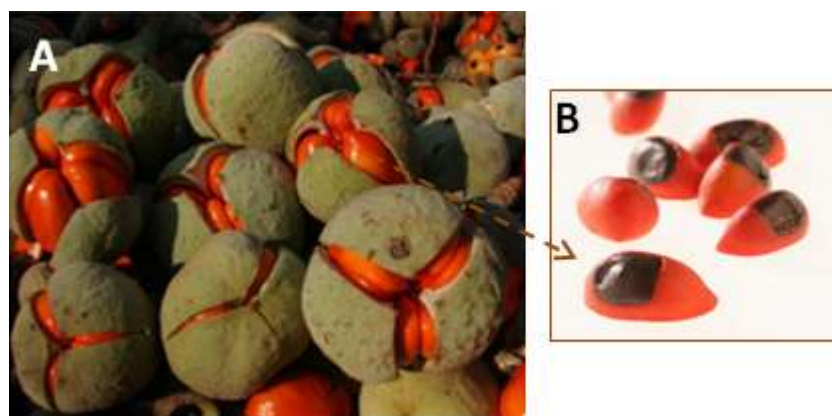


Fig. 1.12- *Trichilia emetica*: A – fruto (mafurra); B - semente.

1.5.2 Uso tradicional

A *Trichilia emética* é uma árvore bastante polivalente e por isso com muito interesse em várias áreas de aplicação.

A casca do tronco da mafurreira é utilizada para esculpir ornamentos, móveis e utensílios domésticos. No século 19 foi utilizada para a preparação de navios na região de Zulu. Numa tribo da África do Sul esta madeira era utilizada para construir a estrutura de um instrumento musical tradicional africano chamado ‘Mbila’ (Komane *et al.*, 2011). Uma infusão da casca do tronco tem sido também utilizada como fármaco (Grundy e Campbel, 1993) e uma decoação da casca utilizada numa tribo de Zulu para alívio de dores nas costas e dores renais (Komane *et al.*, 2011).

As folhas desta planta, quando colocadas na cama durante a noite, têm a capacidade de induzir o sono. Uma infusão quente destas folhas é também utilizada como loção calmante sobre contusões ou como uma mistura para a tosse. As folhas são também uma fonte importante de alimento para animais selvagens (Grundy e Campbel, 1993). Na Nigéria as folhas são ainda utilizadas para o tratamento da sífilis e no Mali como remédio para cicatrização de feridas. O néctar das flores da *Trichilia emetica* é consumido por aves, enquanto os frutos e botões florais são apreciados por macacos e babuínos (Komane *et al.*, 2011).

As sementes de *Trichilia emetica* eram utilizadas para alimentação antes da chegada dos europeus à África Oriental e também uma importante fonte de óleo. O seu sabor amargo e venenoso era removido por imersão das mesmas em água e o líquido resultante utilizado para fazer papas, enquanto as sementes esmagadas e cozidas eram misturadas com farinha de milho durante a cozedura, ou ainda com legumes (Grundy e Campbel, 1993). O óleo extraído das sementes tinha aplicação na produção de sabões, de batons e de velas. Em Moçambique e Zimbabué era utilizado para fins cosméticos e, quando combinado com outros óleos, para o tratamento da lepra. No Senegal era usado para tratar uma série de doenças de pele. A combinação de óleo de mafurra com óleo de cocô era, por vezes, feita de modo a proporcionar efeito emoliente e hidratante (Vermaak *et al.*, 2011). Do arilo pode ser extraído, após trituração, um líquido doce e leitoso, utilizado como bebida ou como molho em pratos tradicionais (Grundy e Campbel, 1993).

1.5.3 Propriedades físico-químicas

A caracterização da casca e raiz da *Trichilia emetica* revelou a presença de uma resina e uma mistura de triterpenos nesta planta. Num extrato da raiz foram encontrados limonóides, compostos que demonstraram atividade antimicrobiana contra vários agentes patogénicos (Grundy e Campbell, 1993).

Relativamente às sementes (Figura 1.12- B), estas são compostas por uma parte carnuda, de cor laranja-avermelhada (arilo), e por uma amêndoa (Van der Vossen e Mkamilo, 2007). As sementes de mafurra possuem um elevado teor de óleo sendo que, pelo processo de extração tradicional, se conseguem obter duas frações – *mafurra oil* a partir do arilo e *mafurra butter* a partir da amêndoa. No entanto, no processo de extração industrial, as duas frações oleosas acima referidas são extraídas em conjunto, obtendo-se um só produto (Van der Vossen e Mkamilo, 2007), geralmente referido na literatura como óleo de mafurra. Este óleo apresenta um ponto de fusão à volta dos 30°C sendo, portanto, sólido à temperatura ambiente, facto pelo qual é também por vezes apelidado de gordura. O teor de óleo desta oleaginosa é de 55-65% (Grundy e Campbell, 1993), valor bastante superior aos 20% das sementes de soja e aos 40-55% das sementes de girassol e de amendoim. Em termos de ácidos gordos o óleo contém, tipicamente, elevadas proporções de ácido oleico (51%) e ácido palmítico (34%), e em proporções inferiores os ácidos esteárico (3%), linolénico (0,3%) e linoleico (16%) (Komane *et al.*, 2011). Na tabela 1.3 encontram-se algumas características físico-químicas do óleo de mafurra.

Uma das primeiras utilizações do óleo de mafurra foi na catálise de lípases para a produção de manteiga de cacau (Vermaak *et al.*, 2011).

Tabela 1.3- Características físico-químicas do óleo de mafurra (Adaptado de Vermaak *et al.*, 2011).

Parâmetro	Unidade	Valor
Massa volúmica	g/cm ³ a 20°C	0,906
Acid value	mg KOH/g	3,82
Índice de peróxido	mg/Kg	12,85
Índice de saponificação	mg KOH/g	190-210
Índice de iodo	g I ₂ /100g	60,0 – 80,0

1.5.4 Propriedade farmacológicas

A multiplicidade de usos tradicionais da *Trichilia emética* levou muitos cientistas a pesquisar uma larga gama de atividades biológicas, tal como apresentado na tabela 1.4.

Tabela 1.4- Propriedades farmacológicas de diferentes partes da *Trichilia emética* (Adaptado de Komane *et al.*, 2011).

Propriedade	Parte da planta	Referência
Antibacteriana	Raíz	Germano <i>et al.</i> , 2005
Anti-inflamatória	Extrato de folhas	McGaw <i>et al.</i> , 1997
Antifúngica	Extrato de folhas	Shai <i>et al.</i> , 2008
Anti-esquistossomótica	Raíz	Sparg <i>et al.</i> , 2000
Anti convulsionante	Extrato de folhas	Bah <i>et al.</i> , 2007
Anti tripanossoma	Extracto de folhas	Hoet <i>et al.</i> , 2004
Antioxidante	Extrato de folhas	Germano <i>et al.</i> , 2006; Frum and Viljoen, 2006
Anti Cancerígena	Raíz	Traore <i>et al.</i> , 2007

1.5.5 Valor Nutricional

A desnutrição é um dos principais problemas enfrentados pelas crianças e mães africanas em áreas rurais. Por isso, e com vista a minimizar esses problemas de forma rentável, um sumo multivitamínico pode ser produzido a partir de sementes de mafurra e outras plantas nativas comestíveis. As sementes de *Trichilia emética* possuem um teor de proteína, de gordura, de fibra bruta, de água e de minerais, que revela que o valor nutricional das sementes secas por 100 g de matéria seca é de cerca de 58% do peso fresco, com um valor de energia de 1897 KJ. Foi também verificado que a semente continha proteína (17%), gordura (22,9%), fibra (8,1%) e hidratos de carbono (47,5%). Minerais como o magnésio, ferro, potássio e sódio foram também encontrados na semente (Komane *et al.*, 2011).

1.5.6 Toxicidade

Os primeiros dados que existem sobre toxicidade de plantas da família da *Trichilia emetica* são sobre a *Trichilia dregeana*, e remontam a 1899 quando uma mulher africana morreu depois de beber uma decoação da sua casca como laxante. Em 1908 foi também relatado que o óleo da semente era venenoso. A toxicidade dos extratos das folhas e da casca do caule foram estudados em linfócitos, através de um ensaio de linfoproliferação, que revelou que em comparação com a casca do caule as folhas são bastante mais tóxicas (Komane *et al.*, 2011).

Em 2009 a toxicidade do extrato de folha foi também analisado, usando diferentes solventes, contra as células do tipo macrófago murino e células de fibroplastos humanos através de um método colorimétrico. Verificou-se que o extrato de diclorometano foi ligeiramente mais tóxico que os extratos de metanol e água (Komane *et al.*, 2011). Foram ainda relatados casos em que a folha da planta da *T. emetica* causou a morte em cobaias de laboratório devido ao edema dos pulmões. Também um aldeído isolado a partir de um extrato da raiz foi relatado como citotóxico (Komane *et al.*, 2011).

1.5.7 Potenciais usos

Para além das utilizações já referidas acima (secção 1.6.4), o óleo de *T. emetica* revelou, com base num inquérito realizado, ser competitivo com os óleos comerciais disponíveis atualmente para o polimento de madeira (Grundy e Campbell, 1993).

O desenvolvimento de um método eficiente para remover o sabor amargo do óleo de mafurra poderia aumentar o seu potencial como óleo alimentar e suplemento em áreas rurais. Atualmente os resíduos das sementes são usados como fertilizante em Moçambique, e ao mesmo tempo exportados para a África do Sul (Grundy e Campbell, 1993).

A utilização de óleo de mafurra como matéria-prima para a produção de biodiesel poderá ser outra oportunidade de utilização / valorização deste óleo, com a mais-valia de contribuir para a segurança do abastecimento de populações rurais, nomeadamente em zonas menos desenvolvidas.

1.5.8 Processamento do fruto

Após a colheita do fruto, este deve ser imediatamente sujeito a um tratamento preliminar de secagem, de modo a evitar a sua deterioração por ataque de fungos e insetos. Num primeiro passo, a secagem é realizada ao sol (figura. 1.13), durante uma a duas semanas, após o que se segue uma secagem por fumaça. Depois de secos, os frutos podem então ser armazenados até processamento (Matakala *et al.*, 2005).



Fig. 1.13- Sementes de mafurra a secar ao sol (Matakala *et al.*, 2005)

Como referido, a nível comercial a semente é processada como um todo, obtendo-se apenas um óleo, não alimentar, de elevada viscosidade.

2. Materiais e Métodos

2.1 Matéria-Prima

As sementes de mafurra (*Trichilia emética*) utilizadas na realização deste trabalho foram importadas de Moçambique, onde este fruto se encontra com alguma abundância. As sementes foram trazidas em 4 porções diferentes ao longo do tempo - as amostras 1, 2 e 3 entre fevereiro e abril de 2012 (15/02, 19/03 e 02/04, respectivamente) enquanto a amostra A datava de janeiro de 2009. As sementes das amostras 1, 2 e 3 foram obtidas de frutos colhidos na mesma plantação, em fases diferentes de maturação, tendo sofrido um pré-tratamento de secagem, logo após colheita, cujas condições são desconhecidas. As sementes da amostra A desconhece-se se provinham da mesma plantação. Na figura 2.1 podem-se ver algumas sementes de cada uma das amostras.



Fig. 2.1- Diferentes lotes de sementes de mafurra, importados de Moçambique.

2.2 Reagentes

Os reagentes utilizados ao longo do trabalho encontram-se descritos na tabela I.1 do Anexo I.

2.3 Equipamento

Os equipamentos utilizados ao longo deste trabalho encontram-se na tabela I.2 Anexo I.

2.4 Métodos de caracterização das sementes

Todas as amostras de sementes de mafurra foram analisadas em termos de %, em peso, dos seus constituintes (arilo e amêndoa) (figura. 2.2), teor de água e matéria volátil e teor de óleo.



Fig. 2.2- Sementes de mafurra: (A) arilo e amêndoa separados; B - amêndoa.

2.4.1 Peso médio e percentagem mássica dos constituintes

Procedimento

Para se determinar o peso médio das sementes de mafurra, bem como a percentagem mássica dos seus constituintes, amêndoa e arilo, contabilizou-se, em triplicado, lotes de 100 sementes de mafurra de cada uma das amostras, e pesou-se. Posteriormente o arilo foi separado da amêndoa, nos 3 lotes de 100 sementes de cada uma das amostras, e pesou-se cada uma das partes.

Cálculo de Resultados

O peso médio de 100 sementes de cada uma das amostras foi calculado pela seguinte equação:

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n-1} \quad (1)$$

onde

\bar{x} - média aritmética do peso da amostra

x_i - peso de cada lote constituído por 100 frutos

n - a quantidade de frequência da amostra

A % (m/m) de arilo e amêndoa de cada um dos lotes das amostras foi calculada pela seguinte equação:

$$\%(\text{m/m}) = \frac{m_{\text{lote}} \times 100}{\bar{x}} \quad (2)$$

onde

m_{lote} - é a massa de arilo ou amêndoa do lote cuja % (m/m) se quer determinar

\bar{x} - peso médio de 100 frutos da amostra

2.4.2 Teor de água e matérias voláteis

A determinação do teor de água e matérias voláteis de uma amostra realiza-se por secagem a $103^{\circ}\text{C} \pm 2^{\circ}\text{C}$, numa estufa, à pressão atmosférica, até que o valor da massa fique constante. Esta determinação foi realizada, quer para a amêndoa quer para o arilo, de acordo com a norma EN ISO 665:2002.

Procedimento

- 1) Secou-se, durante 60 minutos, caixas de Petri e as respetivas tampas, numa estufa a 103°C .
- 2) Depois das caixas de Petri arrefecerem em exsiccador, durante 30 minutos, pesou-se as mesmas.
- 3) Pesou-se, em duplicado, 5 g de amostra, previamente partida em pedaços, para a respetiva caixa de Petri.
- 4) Colocou-se as caixas de Petri e respetivas tampas, de forma a não tapar a totalidade da caixa, durante 24 horas a 103°C , na estufa.
- 5) Arrefeceu-se as caixas de Petri, com as tampas, durante uma hora em exsiccador, e pesou-se as mesmas.

Cálculo de Resultados

O teor de água e matérias voláteis, w , foi calculado pela seguinte equação:

$$\%(\text{m/m}) = \frac{m_{\text{loste}} \times 100}{\bar{x}} \quad (3)$$

onde:

m_0 – massa da caixa de Petri e respetiva tampa (g)

m_1 – massa da caixa de Petri, respetiva tampa e amostra antes da secagem (g)

m_2 - massa da caixa de Petri, respetiva tampa e amostra depois da secagem e de arrefecer uma hora em exsiccador (g)

2.4.3 Teor de óleo

Para a determinação do teor de óleo das sementes de mafurra, quer da semente inteira quer dos seus dois constituintes (amêndoa e arilo) em separado, realizaram-se extrações em *soxhlet*, de acordo com a norma EN ISO 659:1998. Este método consiste em extrair da amostra sólida uma fração que possua alguma solubilidade no solvente escolhido, sendo as impurezas insolúveis no mesmo.

A amostra é colocada dentro de um cartucho de extração, que por sua vez é colocado num *soxhlet* ao qual se liga, por cima, um condensador, onde circula água fria, e, por baixo, um balão de destilação, onde é colocado o solvente (figura 2.3). Quando o solvente entra em ebulição vai subindo sob a forma de vapor até ao condensador e, ao condensar, vai acumulando para dentro do *soxhlet*, onde se encontra a amostra, ocorrendo a extração. O *soxhlet* possui um sifão que, quando cheio com solvente, o transborda para o balão de destilação, arrastando consigo os componentes solúveis. Dá-se então início a um novo ciclo de extração, onde o solvente é reutilizado. O processo é repetido as vezes que se acharem necessárias para extração completa.

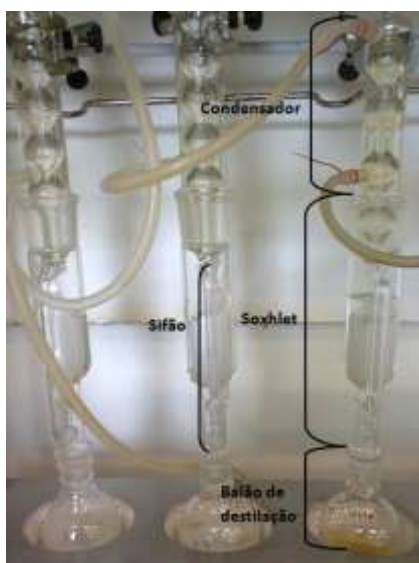


Fig. 2.3- Montagem para extração *Soxhlet*.

Procedimento

- 1) Triturou-se a amostra numa picadora.
- 2) Pesou-se cerca de 12 g de amostra, em duplicado, para o cartucho de extração de celulose (WWR, 33×100 mm), que foi tapado com algodão embebido em hexano e colocado no *soxhlet*.
- 3) Colocou-se 140 mL de hexano em balão de destilação de 250 mL.
- 4) Encaixou-se o *soxhlet* no balão de destilação e o condensador no *soxhlet*.
- 5) Ligou-se a manta de aquecimento, e procedeu-se à extração durante 4 horas.
- 6) Desligou-se a manta de aquecimento, deixou-se arrefecer durante cerca de 30 minutos, e revolveu-se a amostra.
- 7) Procedeu-se à extração durante mais uma hora.

- 8) Após a extração, filtrou-se para balões de 100 mL previamente tarados.
- 9) Evaporou-se o solvente no rotavapor a uma temperatura de 40°C e a uma pressão de 225 mbar.
- 10) Levou-se o balão contendo a amostra à estufa a 103 °C, durante uma hora.
- 11) Arrefeceu-se o balão em exsiccador e pesou-se.

Cálculo de Resultados

O teor de óleo foi calculado pela seguinte equação:

$$W_0(\%) = \frac{m_1}{m_2} \times 100 \quad (4)$$

onde:

m1- é a massa da amostra que foi colocada no cartucho (g)

m2- é a massa de óleo extraído (g)

2.5 Métodos de caracterização do óleo / gordura

Dado que na literatura a terminologia associada às frações lipídicas extraídas da amêndoa e do arilo não é por vezes muito clara, os termos óleo e gordura foram adotados no presente trabalho para referir, respetivamente, a fração extraída do arilo e a da amêndoa.

2.5.1 Índice de Acidez

O índice de acidez é definido como a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres existentes num grama de gordura ou óleo, e é determinado de acordo com a norma NP EN ISO 660:2002. O método consiste na neutralização, por titulometria ácido-base, dos ácidos gordos livres existentes na toma de gordura ou óleo.

Reagentes

- a) Mistura dissolvente – Misturou-se, em volumes iguais, etanol a 95% e éter etílico, neutralizados com a solução 0,1N de hidróxido de potássio (KOH), utilizando solução alcoólica de fenolftaleína como indicador.
- b) Solução alcoólica de hidróxido de potássio (0,1 N) – Dissolveu-se 0,281 g de KOH em etanol para um volume final de 50 mL. Foi também preparada uma solução 0,01 N (0,281g de KOH / 500 mL etanol) para casos em que a acidez esperada fosse relativamente baixa.

Procedimento

- 1) Pesou-se, em duplicado, para um frasco *erlenmeyer*, 2 g de amostra, às quais se adicionou 50 mL de mistura dissolvente e duas gotas de solução alcoólica de fenolftaleína.
- 2) Procedeu-se à titulação com KOH 0,1 N, ou 0,01 N, consoante o índice de acidez esperado, sob agitação, até ao aparecimento de uma cor rosada persistente.

Padronização do titulante

Para se determinar a concentração rigorosa do titulante utilizado, procedeu-se à padronização do mesmo. Esta padronização foi feita titulando com a solução de KOH 0,1N, ou 0,01N, em duplicado, tomas de HCl padrão 0,1 N, em presença de solução alcoólica de fenolftaleína. Para o caso da solução de KOH 0,1 N utilizaram-se tomas de 10 mL de HCl e para a solução de KOH 0,01 N utilizam-se tomas de 2 mL de HCl.

A normalidade da solução foi calculada pela seguinte equação:

$$N_{KOH} = \frac{N_{HCl} \times V_{HCl}}{V_{KOH}} \quad (5)$$

onde:

V_{KOH} - volume da solução de KOH (mL)

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

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

Cálculo de Resultados

O índice de acidez foi calculado pela seguinte equação:

$$IA(mg\ KOH/g) = \frac{V \times N \times 56,11}{m} \quad (6)$$

onde:

V - volume da solução de KOH (mL)

N - normalidade da solução de KOH (N)

M - massa da toma de amostra (g)

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

10- fator de conversão para a percentagem

2.5.2 Índice de saponificação

O índice de saponificação foi determinado de acordo com a norma ISO 3657:2013, e corresponde à massa de hidróxido de potássio, expressa em miligramas, necessária para saponificar os ácidos gordos e glicéridos contidos em um grama de amostra de óleo ou gordura.

Reagentes

- Solução alcoólica de hidróxido de potássio - Juntou-se, num almofariz, 40 g de KOH e 45 g de óxido de cálcio (CaO), reduzindo-os seguidamente a pó. De 1L de etanol adicionou-se 100 mL ao almofariz e transferiu-se para um balão, lavando o almofariz com várias porções de álcool. Deitou-se no balão o restante etanol. Agitou-se durante 5 minutos. Durante o dia inverteu-se o balão várias vezes e, no dia seguinte, filtrou-se a solução.
- Solução padrão de ácido clorídrico (0,5N).

Procedimento

- Pesou-se, em duplicado, para balões esmerilados de 250 mL, cerca de 2 g de óleo ou gordura.
- Adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de hidróxido de potássio e 3 a 4 reguladores de ebulição.
- Destilou-se em refluxo por 1 hora, para que a amostra estivesse completamente saponificada. Deixou-se arrefecer a solução.
- Titulou-se a amostra com uma solução de HCl 0,5 N (padrão Titrisol), em presença de indicador de fenolftaleína, 2 a 3 gotas, até atingir uma tonalidade amarelada.
- Paralelamente, efetuou-se um ensaio em branco, sem a presença de amostra, para aferir a quantidade de KOH utilizada na saponificação.

Cálculo de Resultados

O índice de saponificação foi calculado pela seguinte equação:

$$IS(mg\ KOH/g) = \frac{(V_b - V_a) \times N \times 56,1}{m} \quad (7)$$

onde:

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

V_b- volume de HCl gasto no ensaio em branco da amostra (mL)

N- normalidade do HCl (N)

m- massa da toma da amostra (g)

2.5.3 Teor de matéria insaponificável

O teor de matéria insaponificável é calculado através da soma dos componentes de uma amostra de óleo ou gordura que, após saponificação, podem ser extraídos da solução alcalina, formando um resíduo não-volátil quando se seca o extrato a 100°C.

A determinação do teor de matéria insaponificável é realizada de acordo com a norma NP EN ISO 3596:2003. O método consiste na saponificação da amostra seguida da extração da fração insaponificável, fração essa que é constituída por lípidos neutros não glicerídicos, insolúveis em água após a saponificação da gordura, mas que se conseguem extrair usando um solvente não polar.

Reagentes

- c) Solução alcoólica de hidróxido de potássio (1M) – Dissolveu-se 28,1g de KOH em etanol para um volume final de 500 mL.
- d) Solução aquosa de hidróxido de potássio (0,5M) – Dissolveu-se 28,1g de KOH em água destilada para um volume final de 1L.
- e) Solução alcoólica de hidróxido de potássio (0,1 N) – Dissolveu-se 0,281 g de KOH em etanol para um volume final de 50 mL.

Procedimento

- 1) Pesou-se em duplicado, para balões de refluxo, 5 gramas de óleo, e adicionou-se 50 mL da solução alcoólica de KOH 1M.
- 2) Levou-se à ebulição, em refluxo, durante 1 hora, em presença de reguladores de ebulição.
- 3) Realizou-se um ensaio em branco procedendo-se do mesmo modo, mas sem incluir a amostra.
- 4) Transferiu-se a solução saponificada, ainda morna, para uma ampola de extração.
- 5) Lavou-se o balão de refluxo com 100 mL de água destilada que foram posteriormente transferidos para a ampola de extração.
- 6) Lavou-se ainda o balão de refluxo com 100 mL de éter etílico, para garantir que não ficavam resíduos no balão, que foram também transferidos para ampola de extração.
- 7) Agitou-se fortemente a ampola de extração, e abriu-se a torneira para deixar os vapores de éter saírem.
- 8) Deixou-se a ampola em repouso para deixar separar as duas fases.
- 9) Retirou-se a parte de baixo (aquosa), para o balão de refluxo original, e despejou-se a parte de cima (extrato etéreo) pelo gargalo da ampola para uma outra ampola de extração.
- 10) Despejou-se novamente a parte aquosa para a primeira ampola de extração, adicionou-se 100 mL de éter etílico e repetiu-se as três alíneas anteriores mais duas vezes, reunindo os três extratos etéreos na segunda ampola.

- 11) Lavou-se o extrato etéreo, combinando alternadamente, com 40 mL de solução aquosa de KOH e 40 mL de água destilada, três vezes (no caso das extrações com água destilada, como se verifica mais tendência para emulsionar, a agitação foi mais suave).
- 12) Continuou-se a lavar o extrato etéreo com porções de 40 mL de água destilada até que as frações aquosas saíssem neutras, isto até, que a adição de fenolftaleína não provocasse o aparecimento de cor.
- 13) Transferiu-se o extrato etéreo para um balão de rotavapor de 500 mL, lavando a ampola com éter etílico, e levou-se a evaporar o solvente.
- 14) Dissolveu-se o resíduo com 6mL de acetona e transferiu-se para um balão de rotavapor mais pequeno, previamente tarado, lavando o balão maior com um pouco mais de acetona.
- 15) Evaporou-se a acetona, e levou-se o balão à estufa a 100°C durante 30 minutos, após os quais se deixou o balão arrefecer em exsiccador.
- 16) Pesou-se repetidamente até que duas pesagens sucessivas não diferissem mais de 1mg.

Como se considerou necessária uma correção para os ácidos gordos livres, dissolveu-se ainda o resíduo com 4 mL de éter etílico, e de seguida juntaram-se 20 mL de etanol previamente neutralizado com solução KOH 0,1 N na presença de indicador fenolftaleína. Por fim titulou-se com solução metanólica de KOH 0,1 N, na presença de indicador fenolftaleína, até ao aparecimento de uma cor rosada.

Cálculo de resultados

O teor de matéria insaponificável foi calculado pela seguinte equação:

$$\frac{100(m_1 - m_2 - m_3)}{m_0} \% \quad (8)$$

onde:

m_0 - massa da toma de amostra (g)

m_1 - é a massa do resíduo (g)

m_2 - é a massa do resíduo obtido com o ensaio em branco (g)

m_3 - é a massa dos ácidos gordos livres (g), se 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).

2.5.4 Índice de iodo

O índice de iodo é calculado teoricamente através da percentagem mássica de ésteres metílicos presentes na amostra, de acordo com o descrito no anexo B da norma europeia EN 14214:2012. A percentagem de cada um dos ésteres é multiplicada por um fator, que é tanto maior quanto maior for o número de ligações duplas ou seja, quanto maior for a insaturação do éster, e depois todos somados. Na tabela seguinte encontram-se os ésteres utilizados para o cálculo do índice de iodo teórico e os respetivos fatores de multiplicação.

Tabela 2.1- Ésteres metílicos e respetivos fatores de multiplicação (EN 14214:2012).

Éster Metílico	Fator de Multiplicação
Éster Metílico de Ácidos Gordos Saturados	0
Hexadecanoato de Metilo (C16:1)	0,950
Octadecanoato de Metilo (C18:1)	0,860
Octadecadienoato de Metilo (C18:2)	1,732
Octadecatrienoato de Metilo (C18:3)	2,616
Eicosenoato de Metilo (C20:1)	0,785
Docasenoato de Metilo (C22:1)	0,723

2.5.5 Teor de fósforo

O teor de fósforo consiste na massa de fósforo (mg), presente num quilo de amostra, e pode ser determinado colorimetricamente em amostras de óleo, após calcinação da amostra, de acordo com o método ASTM D3231-99. O fósforo encontra-se normalmente sob a forma de fosfato, ligado a espécies orgânicas e inorgânicas, daí que seja necessário libertá-lo para que seja doseado corretamente. Assim, a matéria orgânica presente na amostra é calcinada, e o resíduo obtido é posteriormente dissolvido em ácido sulfúrico. O ortofosfato libertado reage com o molibdato de amónio formando o ácido molibdofosfórico que, em contacto com um agente redutor (hidrazina), origina um composto de fósforo e molibdénio de cor azul.

Reagentes

- a) Solução de molibdato de amónio - Adicionou-se lentamente e sob agitação, 225 mL de ácido sulfúrico concentrado a 500 mL de água destilada previamente medida para um balão de 1 litro colocado em água fria. Deixou-se arrefecer à temperatura ambiente e adicionou-se 20 g de molibdato de amónio tetrahidratado. Agitou-se até dissolução completa e perpez-se o volume do balão com água destilada.
- b) Solução de sulfato de hidrazina - Dissolveu-se 1,5 g de sulfato de hidrazina num 1 litro de água destilada. Esta solução não é estável, pelo que foi armazenada num frasco escuro bem rolhado. Caso necessário deve-se preparar uma nova solução de 3 em 3 semanas.
- c) Reagente de molibdato de hidrazina - Pipetou-se 25 mL de solução de molibdato de amónio para um balão aferido de 100 mL contendo já 50 mL de água. Adicionou-se 10 mL de solução de sulfato de hidrazina e completou-se o volume do balão com água destilada. Este reagente é instável, tendo uma duração de aproximadamente 4h.
- d) Ácido sulfúrico - Adicionou-se, lentamente e sob agitação, 100 ml de ácido sulfúrico concentrado a 1 litro de água destilada previamente medida para um frasco *erlenmeyer* colocado num banho de água fria, e deixou-se arrefecer.
- e) Solução mãe de fósforo (1mg P/ mL) - Dissolveu-se cerca de 4,4 g de hidrogenofosfato de potássio, seco durante 3h a 105°C, em 150 mL da solução de ácido sulfúrico previamente preparada (d). Completou-se o volume com água destilada.
- f) Solução padrão de fósforo (10 µg P/mL) - Pipetou-se 10 mL da solução mãe de fósforo (e) para um balão aferido de 1 litro, e perpez-se o volume com água destilada.

Preparação do equipamento

Todo o material de vidro utilizado neste procedimento foi lavado com ácido e bem enxaguado com água destilada, para retirar eventuais vestígios de fosfatos deixados pelos detergentes. Os cadinhos de platina, quer os utilizados para as amostras a analisar, quer o do branco, foram fervidos durante 15 minutos com ácido clorídrico, diluído 1:2, passados por água destilada e calcinados em mufla a 750°C durante uma hora.

Procedimento

Calcinação da amostra e determinação colorimétrica

- 1) Pesou-se, para cadinhos de platina, cerca de 2 g das amostras a analisar.
- 2) Inflamou-se a toma da amostra usando a chama de um bico de *Bunsen*, e deixou-se queimar até à extinção da chama e libertação de fumos.
- 3) Colocou-se os cadinhos, que continham a amostra calcinada, numa mufla a 650°C, durante 10 minutos.
- 4) Retirou-se os cadinhos da mufla, e deixou-se arrefecer em exsiccador.
- 5) Pipetou-se 25 mL de ácido sulfúrico para os cadinhos que continham as amostras e para o cadinho do branco.
- 6) Passou-se os 25 mL de ácido sulfúrico para um balão aferido de 100 mL.

- 7) Lavou-se os cadinhos com um pouco de água destilada, que se juntou aos 25 mL de ácido sulfúrico do balão de 100 mL.
- 8) Preparou-se o reagente de molibdato e hidrazina, e adicionou-se 50 mL deste reagente a cada balão volumétrico, e agitou-se de seguida.
- 9) Completou-se o volume de cada balão com água destilada e homogeneizou-se o conteúdo.
- 10) Verteu-se o líquido para um frasco erlenmeyer rolhado e colocou-se num banho termostático, de modo a que o volume nos frascos ficasse abaixo do líquido do banho, a uma temperatura de 85°C durante 15 minutos.
- 11) Transferiu-se os frascos erlenmeyer para um banho de água fria, para arrefecimento até à temperatura ambiente.
- 12) Mediu-se a absorvância das soluções coradas a 820 nm, ajustando o zero do aparelho com água destilada.

Calibração

- 1) Mediu-se diferentes volumes (0; 0,5; 1; 1,5; 2,0; 3; 3,5 e 4 mL) de solução padrão de fósforo para balões aferidos de 100 mL.
- 2) Pipetou-se 10 mL de ácido sulfúrico e agitou-se.
- 3) Procedeu-se de acordo com os pontos 8 a 12, acima.
- 4) Com os valores obtidos para a absorvância, traçou-se uma curva de calibração relacionando concentração e leitura espectrofotométrica corrigida, tendo em conta que 1 mL de solução padrão contém 10 µg de fósforo.

Cálculo de resultados

O teor em fósforo foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Fósforo (mg/Kg)} = \frac{m_p}{V_{\text{Toma}} \times \rho} \quad (9)$$

onde:

m_p - quantidade de fósforo correspondente à leitura espectrofotométrica corrigida do valor do branco (µg).

V_{Toma} - volume da toma de amostra (mL).

ρ - densidade da amostra (g/mL).

2.5.6 Composição em ácidos gordos

(a) Preparação de ésteres metílicos de ácidos gordos

A determinação qualitativa e/ou quantitativa da composição de um óleo ou gordura em ácidos gordos, é realizada por análise cromatográfica após derivatização da amostra, segundo a norma EN ISO 5509:2000. Esta determinação inclui um processo de tratamento prévio da amostra, a saponificação dos glicéridos com hidróxido de sódio em metanol, seguida da transformação dos sabões em ésteres metílicos por reação com um complexo de trifluoreto de boro/metanol.

Reagentes

- a) Solução metanólica de hidróxido de sódio (0,5 M) – Dissolveu-se 2g de NaOH em 100 mL de metanol.
- b) Solução metanólica de trifluoreto de boro (15%), comercial.
- c) Iso-Octano para cromatografia.
- d) Solução saturada de cloreto de sódio- Dissolveu-se NaCl, em excesso, em água destilada.

Procedimento

- 1) Ligou-se o banho termostático, a 85°C e deixou-se estabilizar.
- 2) Pesou-se em duplicado, para balões de destilação de 50 mL, tomas de amostra de cerca de 150 mg.
- 3) Adicionou-se 4 mL de solução metanólica de hidróxido de sódio e 3 a 6 reguladores de ebulição.
- 4) Na *hotte*, adaptou-se o refrigerante ao balão, colocou-se o mesmo no banho e levou-se à ebulição com refluxo durante 10 minutos, agitando de minuto a minuto, para evitar a formação de um anel de hidróxido de sódio à volta do balão.
- 5) Através do refrigerante adicionou-se 5 mL de trifluoreto de boro e prosseguiu-se com a ebulição durante mais 30 minutos, agitando de minuto a minuto.
- 6) Novamente através do refrigerante, adicionou-se 3mL de iso-octano.
- 7) Retirou-se o balão do banho termostático e adicionou-se 10 mL de solução saturada de cloreto de sódio, pelo refrigerante, e outros 10 mL diretamente para o balão.
- 8) Tapou-se o balão e agitou-se fortemente durante 15 segundos.
- 9) Adicionou-se mais solução saturada de cloreto e sódio até o nível do líquido do balão ficar junto ao pescoço.
- 10) Após a separação das fases, passou-se a camada superior de iso-octano por sulfato de sódio anidro para eliminar vestígios de água.
- 11) Pesou-se cerca de 15 mg de padrão interno, heptadecanoato de metilo (C17:0), para um tubo de vidro rolhado, e adicionou-se 1,5 mL da amostra derivatizada.
- 12) A amostra foi posteriormente analisada por cromatografia gasosa de acordo com o procedimento descrito na secção 2.5.6 (b).

(b) Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi efetuada num cromatógrafo, Varian 3800, de fase gasosa, equipado com um injetor automático, um detetor de ionização à chama (FID) e uma coluna capilar (Supelcowax 10, com 30 m de comprimento, um diâmetro interno de 0,32 mm, e 0,25 µm de espessura de filme). As condições de análise foram:

- Temperatura da coluna - 200°C
- Temperatura do injetor - 250°C
- Temperatura do detetor - 250°C

Na tabela 2.2 encontram-se os tempos de retenção e os correspondentes ácidos gordos, identificados no cromatograma com base em análise prévia dos padrões respetivos.

Tabela 2.2- Ácidos gordos e respetivos tempos de retenção.

Ácido gordo	Tempo de Retenção (minutos)
C14:0	3,729
C 16:0	4,793
C 16:1	4,999
C 17:0 (Padrão Interno)	5,605
C18:0	6,823
C 18:1	7,156
C 18:2	7,835
C18:3	8,972

Cálculo de Resultados

A percentagem mássica de cada um dos picos identificados no cromatograma, presente na amostra de óleo transmetilada, foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Éster}(\% m/m) = \frac{A_i}{\sum A - A_{PI}} \times 100 \quad (10)$$

onde:

$\sum A$ - área total dos picos dos ésteres metílicos (de C14:0 a C 18:3)

A_{PI} -área do pico correspondente ao padrão interno

A_i - área do pico cuja percentagem se pretende calcular

A percentagem total de ácidos gordos presentes na amostra transmetilada, foi calculada pela seguinte equação:

$$\text{Ésteres (\% m/m)} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{m_{PI}}{\frac{m}{3}} \times 100 \quad (11)$$

onde:

$\sum A$ - área total dos picos dos ésteres metílicos (de C14:0 a C 18:3)

A_{PI} -área do pico correspondente ao padrão interno

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

m - massa da toma de amostra de óleo (mg)

2.6 Métodos de produção de biodiesel a partir do óleo e gordura de mafurra

Após a caracterização do óleo e gordura extraídos do arilo e da amêndoa, respetivamente, procedeu-se à reação de transesterificação de cada um deles, com vista à produção de biodiesel.

2.6.1 Transesterificação básica da gordura extraída da amêndoa

A conversão da gordura extraída da amêndoa foi realizada por transesterificação via catálise básica, tendo-se inicialmente utilizado uma razão molar metanol: gordura de 6:1 e testados diferentes catalisadores (1% m/m gordura) - hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio (Na (CH₃O)) e hidróxido de potássio (KOH). Os ensaios foram realizados numa incubadora orbital a 200 rpm e uma temperatura de 55°C, em frascos de vidro encapsulados de 20 mL, contendo 2 g de óleo. Realizou-se ainda um ensaio em que se aumentou a percentagem massa por massa de catalisador (NaOH) para 1,3%.

Realizaram-se dois ensaios em que se fez variar o tempo de armazenamento da amêndoa, isto é o tempo que decorria desde que esta era removida do arilo até que se extraía gordura da mesma. Assim, realizou-se um ensaio cuja gordura foi extraída da amêndoa armazenada durante dois meses, e outro com gordura extraída da amêndoa armazenada três dias. Ambos os ensaios foram realizados com 4 g de gordura em frascos encapsulados de 20 mL, com uma razão molar metanol: gordura de 6:1, uma % m/m de catalisador (NaOH) de 1,3% (mais o necessário para neutralizar a acidez da gordura), durante 4 horas, a uma temperatura de 55°C e com uma agitação de 200 rpm, numa incubadora orbital.

Após a realização destes ensaios, procedeu-se à otimização do processo reacional. Para tal recorreu-se a um desenho composto central, uma vez que através deste procedimento se consegue estudar a influência e interação de vários parâmetros, realizando poucos ensaios, na percentagem total de ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). Analisaram-se três parâmetros: tempo de reação, quantidade de catalisador e razão molar álcool:óleo. Construiu-se um desenho composto central de três variáveis a dois níveis (-1;+1), e com dois níveis de expansão (-1,682; +1,682), realizando-se também um ensaio no ponto médio (0), em triplicado. Todos os ensaios foram realizados a uma temperatura de 55°C, uma agitação de 200 rpm e utilizando 2 g de gordura e NaOH como catalisador. O intervalo de valores entre os quais os três parâmetros variou deriva do conhecimento prévio do sistema, e apresenta-se na tabela 2.3.

Tabela 2.3- Parâmetros analisados no processo de otimização da produção de biodiesel com gordura de mafurra, e valores definidos para os diferentes níveis.

Parâmetro	Níveis				
	-1,682	-1	0	1	1,682
Tempo (min.)	30	97	195	293	360
Razão molar metanol:óleo	4:1	4,6:1	5,5:1	6,4:1	7:1
% (m/m) NaOH	0,8	0,9	1,2	1,4	1,7

Após se definir entre que valores (níveis) os parâmetros a serem estudados iriam variar, estes foram distribuídos aleatoriamente, pelo sistema, criando um desenho central com oito ensaios, uma expansão com seis ensaios e três pontos médios. Todos os ensaios foram efetuados aleatoriamente e os três ensaios do ponto médio realizados em dias diferentes. Os ensaios a realizar, e os respectivos níveis, encontram-se nas tabelas II.1, II.2, II.3, II.4 e II.6 do anexo II.

No final de cada ensaio, determinou-se a percentagem de ésteres metílicos por cromatografia em fase gasosa (secção 2.4.6), por análise da fase orgânica após lavagem com água (igual volume em água), centrifugação e secagem por passagem por sulfato de sódio anidro. Com os valores do teor de ésteres obtidos nos diferentes ensaios, recorreu-se ao programa *Statistica 8*, de modo a se determinar as condições reacionais ótimas para a obtenção da maior conversão em ésteres da gordura de mafurra.

De modo a validar o modelo, realizou-se um ensaio de transesterificação nas condições ótimas encontradas pelo desenho composto central, que foi comparado com o ensaio realizado nas condições selecionadas nos estudos preliminares. Ambos os ensaios foram realizados com 2g de gordura, em frascos encapsulados de 20 mL, a uma temperatura de 55°C e com uma agitação de 200 rpm, numa incubadora orbital.

O ensaio realizado nas condições selecionadas por estudos preliminares foi trasposto para um frasco rolhado de 50 mL utilizando 20 gramas de gordura, tendo-se mantido as condições reacionais.

2.6.2 Transesterificação básica do óleo extraído do arilo

Procedeu-se à transesterificação química por catálise básica do óleo extraído do arilo, de 3 diferentes formas: a primeira precedida de neutralização, a segunda precedida de catálise ácida e a terceira apenas com adição de NaOH necessário para ocorrer a neutralização na catálise básica.

2.6.2.1 Pré-tratamento do óleo

(a) Neutralização com NaOH

Dado o valor do índice de acidez do óleo extraído do arilo, realizaram-se vários ensaios com o objetivo de baixar o teor de ácidos gordos livres, antes de se prosseguir para uma reação de transesterificação por catálise básica.

Começou-se por estudar o efeito do tempo na reação de neutralização do índice de acidez do óleo. Para tal utilizou-se uma solução de NaOH 2M, que foi adicionada ao óleo e se deixou a atuar entre 15 minutos e 6 horas. De seguida fez-se variar o volume adicionado da solução de NaOH 2M, entre 50µL e 200 µL, que se deixou atuar durante 2 horas, a um óleo já sujeito a um pré-tratamento inicial também com uma solução 2M durante 1 hora. Realizaram-se ainda alguns ensaios, em que se fez variar o volume da solução de NaOH 2M, adicionada ao óleo e deixada a atuar durante 2 horas, mas sem que este tenha sofrido qualquer pré-tratamento. Os ensaios foram realizados em frascos de vidro encapsulados de 20 mL, usando-se uma razão óleo: volume de NaOH de 1g:50µL em cada ensaio (T=55°C; 200 rpm).

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 (secção 2.5.1).

(b) Esterificação ácida

De modo a reduzir o teor de ácidos gordos livres presentes no óleo extraído do arilo, realizou-se uma esterificação ácida, utilizando H_2SO_4 como catalisador e para um tempo de reacção de 2 horas e 8 gramas de óleo, e duas esterificações utilizando um catalisador heterógeno (*Amberlyst 15*) para tempos de reacção de 1 hora e 20 horas utilizando 4 gramas de óleo. Nos três ensaios de esterificação ácida utilizou-se uma percentagem de catalisador de 19,4% e uma razão molar álcool: ácidos gordos livres de 40:1. As conversões foram realizadas em frascos de vidro encapsulados de 20 mL contendo 8 g de óleo, numa incubadora orbital a 55°C e 200 rpm. No final de cada ensaio, procedeu-se a centrifugação para separação de fases e à análise da fase orgânica em termos de índice de acidez (secção 2.5.1).

2.6.2.2 Transesterificação básica do óleo pré-tratado

Após os estudos efetuados para baixar o índice de acidez do óleo extraído do arilo procedeu-se à transesterificação básica do óleo pré-tratado. Realizou-se um ensaio de transesterificação do óleo previamente sujeito a um processo de esterificação utilizando H_2SO_4 , de acordo com o descrito na secção 2.2.2.1 (b), e um outro com o óleo sujeito a um processo de neutralização com uma solução de NaOH 2M, durante 15 minutos, usando-se uma razão óleo: volume de NaOH de 1g:50 μ L a uma temperatura de 55°C e uma agitação de 200 rpm, numa incubadora orbital. Ambos os ensaios de transesterificação do óleo pré-tratado foram realizados com uma percentagem metanol: óleo de 6:1, uma quantidade de NaOH de 1% (m/m), mais o necessário para neutralizar a acidez, durante 4 horas, a uma temperatura de 55°C e uma agitação de 200 rpm em frascos rolhados de 50 mL.

2.6.2.3 Transesterificação básica direta

Por forma a minimizar os custos da produção de biodiesel a partir do óleo extraído do arilo realizou-se um ensaio sem que este tenha sofrido qualquer tipo de pré-tratamento. O ensaio foi realizado em frascos rolhados de 50 mL, utilizando uma razão molar metanol: óleo de 6:1, como catalisador o NaOH (1% m/m óleo, mais o necessário para neutralizar a acidez do óleo), durante 4 horas, a 200 rpm e 55°C, numa incubadora orbital. A quantidade de óleo para reacção foi de 5 gramas.

2.7 Métodos de caracterização do biodiesel

2.7.1 Teor de ésteres metílicos

O teor de ésteres metílicos num biodiesel, expressa a quantidade total, em percentagem de peso, dos vários compostos derivados de ácidos gordos e com cadeias usualmente entre C14:0 e C24:0 presentes na amostra. Este parâmetro foi determinado por cromatografia gasosa de acordo com a norma EN 14103:2003.

Procedimento

- 1) Pesou-se, em duplicado, para tubos de vidro rolhados, 10 mg de padrão interno, heptadecanoato de metilo.
- 2) Pesou-se para cada um dos tubos de vidro, 50 mg da amostra a analisar.
- 3) Adicionou-se 1 mL de heptano.

Análise cromatográfica

A análise cromatográfica foi efetuada de acordo com as condições descritas na secção 2.5.6.

Cálculo de Resultados

O teor total de ésteres numa amostra de biodiesel, em fração mássica percentual, foi calculado pela seguinte equação:

$$\text{Ésteres (\% m/m)} = \frac{\sum A - A_{PI}}{A_{PI}} \times \frac{m_{PI}}{m} \times 100 \quad (12)$$

onde:

$\sum A$ - 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)

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

Os teores de mono-, di- e triglicéridos e de glicerol livre total, determinados por cromatografia gasosa de acordo com a norma EN 14105:2003, indicam a quantidade de cada um destes compostos, em percentagem de peso, presentes no biodiesel. Para que se possa realizar a análise cromatográfica, em coluna capilar, o glicerol e os glicéridos presentes na amostra são convertidos em presença de piridina e MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), em derivados silanizados mais voláteis.

Reagentes

- 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.
- Solução de tricaprina (8 mg/mL)- Dissolveu-se 80 mg de tricaprina (1,2,3-tricaproilglicerol) em piridina, para um volume final 10 mL.
- MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida)
- Heptano

Procedimento

- Pesou-se, em duplicado, 100 mg de amostra para tubos de vidro rolhados.
- Adicionou-se 80 μ l da solução de 1,2,4-butanotriol (1 mg/ml), padrão interno para a determinação da percentagem do glicerol.
- Juntou-se 100 μ l da solução de ticaprina (8 mg/mL), padrão interno para a determinação dos glicéridos.
- Adicionou-se 100 μ l de MSTFA (N-metil-N-trimetilsililtrifluoroacetamida), agente derivatizante.
- Homogeneizou-se em 'vortex', e deixou-se repousar durante 15 minutos.
- Adicionou-se 8 mL de heptano, homogeneizou-se e a solução ficou preparada para cromatografia.

Análise cromatográfica

A análise cromatográfica do glicerol e dos mono-, di- e triglicéridos foi realizada num cromatógrafo Varian 3800 equipado com detetor de ionização à chama e coluna capilar, SPB™-1 TG (15 m de comprimento, 0,53 mm de diâmetro interno e 10 μ m de espessura de filme), nas seguintes condições:

- Temperatura inicial da coluna – 50°C (1 min)
- Taxa de aquecimento da coluna – 15°C/min
- Temperatura da coluna – 180°C
- Taxa de aquecimento da coluna – 7°C/min

- Temperatura da coluna – 230°C (1 min)
- Taxa de aquecimento da coluna – 10°C/min
- Temperatura da coluna – 320°C (10 min)
- Temperatura do injetor – 300°C
- Temperatura do detetor – 320°C
- Gás de arraste – Hélio

Para uma correta contabilização dos mono-, di- e triglicéridos e do glicerol livre foi realizada uma calibração prévia com uma mistura referência contendo glicerol, monooleína, dioleína e trioleína. Nas retas de calibração fez-se corresponder ao eixo das ordenadas a massa, em mg, do glicerol ou do glicérido, e ao eixo das abcissas o produto da área do composto em análise pela concentração do padrão interno correspondente, dividido pela área do mesmo padrão. Após se injetar 1 µl no cromatógrafo, obtiveram-se então os picos e as respetivas áreas.

Para se calcular a percentagem total em monoglicéridos somou-se as áreas obtidas para a monoplamitina, mono-oleína e monoestearina, e para se determinar os diglicéridos, somou-se a área da dioleína com a área do pico anterior. A área total de triglicéridos corresponde à área da trioleína. Determinou-se assim o valor das abcissas, de acordo com a expressão atrás descrita, e com base na equação da reta determinou-se o valor das ordenadas, a massa, em mg, de cada um dos glicéridos e do glicerol livre na amostra.

Cálculo de Resultados

A percentagem total em monoglicéridos numa amostra de biodiesel foi calculada pela seguinte equação:

$$MG (\%m/m) = \frac{M_g}{m} \times 100 \quad (13)$$

onde:

M_g- valor médio da massa de monoglicéridos na amostra (mg)

m-massa da amostra (mg).

A percentagem total de di- e triglicéridos, assim como de glicerol livre, calcula-se de forma idêntica à dos monoglicéridos.

A percentagem de glicerol total foi determinada através da soma ponderada dos valores de glicerol livre e glicéridos, obtidos nos cálculos anteriores, pela seguinte equação:

$$GT(\%m/m) = GL + (0,255 \times M) + (0,146 \times DG) + (0,103 \times TG) \quad (14)$$

onde:

GL- teor de glicerol livre (% m/m)

MG- teor de monoglicéridos (%m/m)

DG- teor de diglicéridos (% m/m)

TG- teor de triglicéridos (% m/m)

3. Resultados e discussão

3.1 Caracterização das sementes de mafurra

As amostras de sementes de mafurra recebidas no laboratório (figura 3.1), embora provenientes da mesma árvore, apresentavam visualmente diferenças, que podem ser atribuídas ao facto do fruto ter sido colhido em fases diferentes de maturação, e também à secagem das sementes poder ter sido realizada em diferentes condições quer de temperatura quer de humidade. Estas diferenças não eram apenas visíveis entre amostras, mas também dentro da mesma amostra se verificava variabilidade das sementes.



Fig. 3.1- Amostras de sementes de mafurra, importadas de Moçambique, em diferentes datas: amostra 1 - 15/2/2012; amostra 2- 19/03/2012; amostra 3 – 2/04/2012.

A caracterização das diferentes amostras, em termos da percentagem de cada um dos seus constituintes, arilo e amêndoa, e dos respetivos teores de água e matérias voláteis e de óleo, foi realizada logo após receção das amostras ou seja, em 2012 (tabelas 3.1, 3.2 e 3.3).

Como se pode observar na tabela 3.1, na amostra 1 os dois constituintes encontram-se em proporção semelhante (relação amêndoa / arilo = 0,99), enquanto nas amostras 2 e 3 a percentagem de amêndoa é um pouco inferior à de arilo (relação amêndoa / arilo \cong 0,80). Esta mesma relação é verificada se se tiver em consideração o teor de água e matérias voláteis de cada um dos constituintes, embora o valor deste parâmetro apresente alteração entre amostras (tabela 3.2). Assim, a variação na quantidade de amêndoa e de arilo presente em cada semente parece estar associada ao estado de maturação do fruto, havendo uma maior alteração na constituição deste entre a 1ª (amostra 1) e a 2ª (amostra 2) amostra recebida no laboratório. As amostras 2 e 3 não apresentam diferenças significativas, indicando um estado de maturação semelhante.

Tabela 3.1- Percentagem (m/m) de arilo e de amêndoa nas diferentes amostras de sementes de mafurra, em 2012 e 2013.

Amostra	Amêndoa (% m/m)		Arilo (% m/m)	
	2012	2013	2012	2013
1	49,88	41,71 \pm 0,97	50,11	42,06 \pm 1,37
2	43,54	44,16 \pm 0,79	56,46	55,35 \pm 2,57
3	44,19	44,24 \pm 1,48	55,81	55,41 \pm 2,73

Em relação ao teor de água e matérias voláteis (tabela 3.2) verifica-se que, logo após receção das sementes de mafurra (em 2012), as amostras 2 e 3 apresentavam valores semelhantes para este parâmetro, quer na amêndoa quer no arilo. As maiores diferenças foram observadas para a amostra 1, onde o teor de humidade na amêndoa é inferior ao observado nas outras amostras e o teor no arilo é superior ao da amostra 2 e inferior ao da amostra 3. Isto sugere que, para além do processo de secagem poder ter sido diferente nas várias amostras, os constituintes apresentavam também diferente

humidade dependendo do estado de maturação do fruto. Esta constatação é baseada nos valores encontrados para a amêndoa e arilo da amostra 1, uma vez que no processo de secagem do fruto é de esperar que a parte mais seca seja o arilo, e não a amêndoa, dado este se encontrar na zona exterior e, portanto, estar mais sujeito ao efeito da temperatura.

Tabela 3.2- Teor de água e matérias voláteis no arilo e na amêndoa das diferentes amostras de sementes de mafurra, em 2012 e 2013.

Amostra	Teor de água e matérias voláteis (% m/m)					
	Amêndoa		Arilo		Semente*	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
1	4,35±0,27	4,78±0,01	8,41±0,82	8,33±0,41	6,38	6,79
2	5,24±0,08	5,38±0,01	7,12±0,06	7,43±0,50	6,30	6,49
3	5,75±0,14	5,99±0,02	7,90±0,66	8,54±0,01	6,95	7,38

*determinado, teoricamente, com base nos valores obtidos para o arilo e para a amêndoa

A caracterização das diferentes amostras em termos do teor de óleo / gordura da semente e dos seus constituintes, amêndoa e arilo, encontra-se na tabela 3.3. Como se pode observar, nas amostras analisadas pouco tempo após colheita (em 2012), a amêndoa da amostra 1 é a que apresenta maior percentagem em gordura (61,08%), cerca de mais 15% do que a observada para as amostras 2 e 3. Relativamente ao teor de óleo do arilo, as amostras 2 e 3 apresentam valores semelhantes, de cerca de 50%, enquanto a percentagem de óleo no arilo da amostra 1 é de 40%. Estes valores mostram, mais uma vez, a influência do estado de maturação do fruto nas características do arilo e da amêndoa, verificando-se semelhanças entre as amostras 2 e 3.

Tabela 3.3- Teor de óleo / gordura da semente de mafurra e dos seus constituintes, amêndoa e arilo, em base seca, em 2012 e 2013.

Amostra	Teor de Óleo (% m/m, bs)					
	Amêndoa		Arilo		Semente	
	2012	2013	2012	2013	2012	2013
1	61,08±0,28	52,60±0,37	40,80±0,78	40,87±0,04	n.d.	43,11±0,25
2	48,43±2,22	44,87±0,18	50,84±0,07	53,55±2,07	n.d.	55,47±0,50
3	46,47±1,33	53,21±0,76	47,60±1,04	41,68±0,41	n.d.	45,74±0,06

n.d. – não determinado

Uma avaliação idêntica foi realizada cerca de um ano após a receção das amostras (em 2013), podendo-se aferir, dos resultados obtidos (tabelas 3.1, 3.2 e 3.3), a influência do tempo de armazenamento nos parâmetros em análise. Assim, relativamente à proporção amêndoa / arilo nas sementes de mafurra das várias amostras (tabela 3.1) constata-se que o seu valor se manteve praticamente constante, encontrando-se as mesmas armazenadas em sacos de plástico fechados, à temperatura ambiente.

No que diz respeito ao teor de água e matérias voláteis (tabela 3.2), ambos os constituintes da semente de mafurra sofreram um aumento no valor deste parâmetro com o tempo, à exceção do arilo da amostra 1. O incremento observado pode ser atribuído às condições de temperatura e de humidade do laboratório, à abertura / fecho dos sacos onde se encontravam as sementes e à espessura dos mesmos, uma vez que não foram tidas precauções especiais no processo de armazenamento. No entanto, no caso da amostra 1 esta explicação por si só não justifica os resultados observados, na

medida em que a amostra armazenada correspondia à semente inteira e não aos seus constituintes em separado. Desse modo, a amêndoa encontrava-se protegida pelo arilo e, portanto, não diretamente sujeita a variações de humidade que possam ter ocorrido por exposição da amostra ao ar, ao passo que o arilo ao se encontrar mais exposto deveria ter tido a sua humidade aumentada, facto que não se observou para o lote de sementes caracterizado. Esta observação não pode, no entanto, ser tida como exata na medida em que, como já referido, a variabilidade de dimensões e aspeto das sementes dentro da mesma amostra era apreciável.

Também o teor de óleo / gordura presente nas diferentes amostras de sementes de mafurra variou entre as análises realizadas em 2012 e as realizadas em 2013, sendo as diferenças mais significativas observadas para a amêndoa das amostras 1 e 3, e para o arilo da amostra 3 (tabela 3.3). De acordo com um estudo realizado por Akowuah et al. (2012), com sementes de *Jatropha curcas*, o tempo de armazenamento e a manipulação indevida das sementes tem efeito na quantidade e na qualidade do óleo extraído. O mesmo estudo revela ainda que quanto maior for o período de armazenamento das sementes, menor será o teor de óleo extraído das mesmas. No presente trabalho, embora no caso da amêndoa da amostra 1 e 2 e do arilo da amostra 3 se verifique uma diminuição da percentagem de gordura/óleo extraída, no arilo da amostra 2 e na amêndoa da amostra 3 a percentagem de óleo/gordura extraída aumentou com o tempo decorrido após colheita, contrariando o que diz o estudo mencionado anteriormente. Estas diferenças podem estar relacionadas com a amostragem das sementes utilizadas para a avaliação do teor de óleo uma vez que, como já referido, havia uma elevada variabilidade nas dimensões e aspeto das sementes dentro da mesma amostra, o que pode ter levado a uma utilização de sementes que continham diferentes teores de óleo.

O teor de óleo presente nas sementes das diferentes amostras (Tabela 3.3) difere do obtido num estudo realizado por Grundy e Campbell (1993), onde o valor para este parâmetro se situava entre os 55% e os 65%. Um outro estudo (Fupi e Mork, 1981) revelou um teor de óleo no arilo da mafurra de 45%, valor este um pouco abaixo do obtido para as amostras 2 e 3. Há, no entanto, a ter em conta que os valores de teor de óleo/gordura apresentados na tabela 3.3 se encontram corrigidos do teor de água e matérias voláteis de cada uma das amostras, e tanto no estudo de Grundy e Campbell (1993) como do estudo de Fupi e Mork (1981) não é referido se os valores de teor de óleo apresentado tiveram em consideração o teor de água e matérias voláteis da semente e arilo, respetivamente.

Na caracterização das amostras realizada em 2013 (tabelas 3.1, 3.2 e 3.3), e de modo a minimizar os possíveis erros decorrentes de uma deficiente amostragem, optou-se por formar três lotes de 100 sementes, de cada uma das 3 amostras, tendo o cuidado de que cada um dos lotes fosse o mais homogéneo possível. Para cada um dos lotes foi contabilizado o seu peso (Tabela 3.4), tendo-se observado que este varia entre amostras, o que pode mais uma vez estar relacionado com o estado de maturação do fruto e a altura da colheita do mesmo. Essa diferença é mais significativa entre a amostra 1 e as restantes, na medida em que se se tiver em conta o desvio padrão, o peso de 100 sementes das amostras 2 e 3 são semelhantes. Os valores do desvio padrão confirmam a variabilidade das sementes dentro da mesma amostra, sendo essa variação mais acentuada para a amostra 3.

Tabela 3.4- Peso médio de 100 sementes de mafurra.

Amostra	Peso médio de 100 sementes (g)
1	136,96 ± 3,21
2	149,78 ± 3,94
3	153,47 ± 6,50

A influência do tempo de armazenamento foi também avaliada numa outra amostra de sementes de mafurra (amostra A – figura 3.2) que se encontrava no laboratório desde 2009, altura em que foi caracterizada nos parâmetros em estudo (tabelas 3.5 e 3.6). Tal como nos casos anteriores, o tamanho

das sementes diferia dentro da mesma amostra, o que é traduzido pelo elevado valor do desvio padrão obtido aquando da contabilização de lotes de 100 sementes (tabela 3.5).



Fig. 3.2- Amostra de sementes de mafurra, proveniente de Moçambique em 2009.

A relação amêndoa/arilo na amostra A (~1,4) é superior à encontrada para as amostras 1, 2 e 3, sendo uma característica relacionada com o estado de maturação do fruto e com o facto de estes serem provenientes de diferentes árvores, não se tendo observado alteração significativa neste parâmetro após o armazenamento em laboratório por cerca de 4 anos. Também o teor de água e matérias voláteis, assim como o teor de óleo, se manteve praticamente sem alterações durante esse período de tempo (tabela 3.6). Em relação às amostras 1, 2 e 3, a amêndoa da amostra A apresenta teores de humidade semelhantes, enquanto para o arilo esses valores são mais baixos no caso da amostra A, logo após receção da amostra (2009), indicando diferenças no processo/tempo de secagem.

Tabela 3.5- Percentagem (m/m) de arilo e de amêndoa e peso de 100 sementes de uma amostra proveniente de Moçambique em 2009 (amostra A).

	2009*	2013
Peso de 100 sementes	---	129,43 ± 9,48
Amêndoa (% m/m)	56,5	58,89 ± 5,71
Arilo (% m/m)	43,4	41,14 ± 1,60

*ensaios realizados no LNEG em 2009, após receção das sementes

Tabela 3.6- Teor de água e matérias voláteis de uma amostra de sementes de mafurra proveniente de Moçambique em 2009 (amostra A).

	Amêndoa		Arilo	
	2009*	2013	2009*	2013
Teor de água e matérias voláteis	4,23	4,49 ± 0,13	5,41	5,57 ± 0,06
Teor de óleo	48,8	45,31±4,85	49,4	48,30±0,10

*ensaios realizados no LNEG em 2009, após receção das sementes

3.2 Caracterização do óleo / gordura de mafurra

3.2.1 Composição em ácidos gordos

Os óleos e gorduras extraídos da semente, da amêndoa e do arilo, foram analisados cromatograficamente para determinar a sua composição em ácidos gordos. Como se pode observar na figura. 3.3, a composição em ácidos gordos da gordura extraída da amêndoa da mafurra não se alterou entre a análise realizada em 2012 e em 2013. Em ambos os casos, os ácidos gordos presentes em maior quantidade são o ácido palmítico (± 60%), o ácido oleico (± 30%) e o ácido linoleico (± 7%), enquanto os ácidos palmitoleico e esteárico se encontram em menor quantidade na gordura (± 1%).

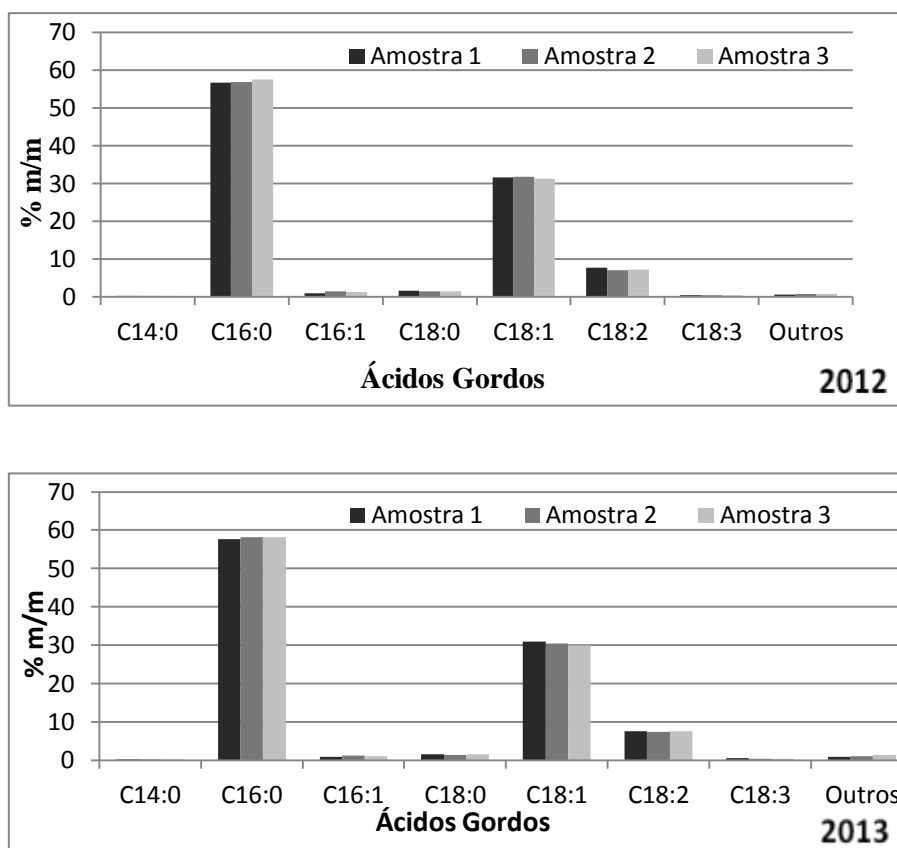


Fig. 3.3- Composição em ácidos gordos da gordura da amêndoa, analisada em 2012 e em 2013.

Pela figura 3.4 pode-se observar que a composição em ácidos gordos do arilo também não variou entre o óleo extraído em 2012 e em 2013. Tal como na gordura da amêndoa, continuam a ser os ácidos palmítico, oleico e linoleico os que existem em maior percentagem no óleo do arilo, contudo em proporções diferentes - palmítico ($\pm 45\%$), oleico ($\pm 25\%$) e linoleico ($\pm 25\%$). Os ácidos palmitoleico, esteárico, mirístico e linolénico estão presentes em menores quantidades, como na gordura da amêndoa.

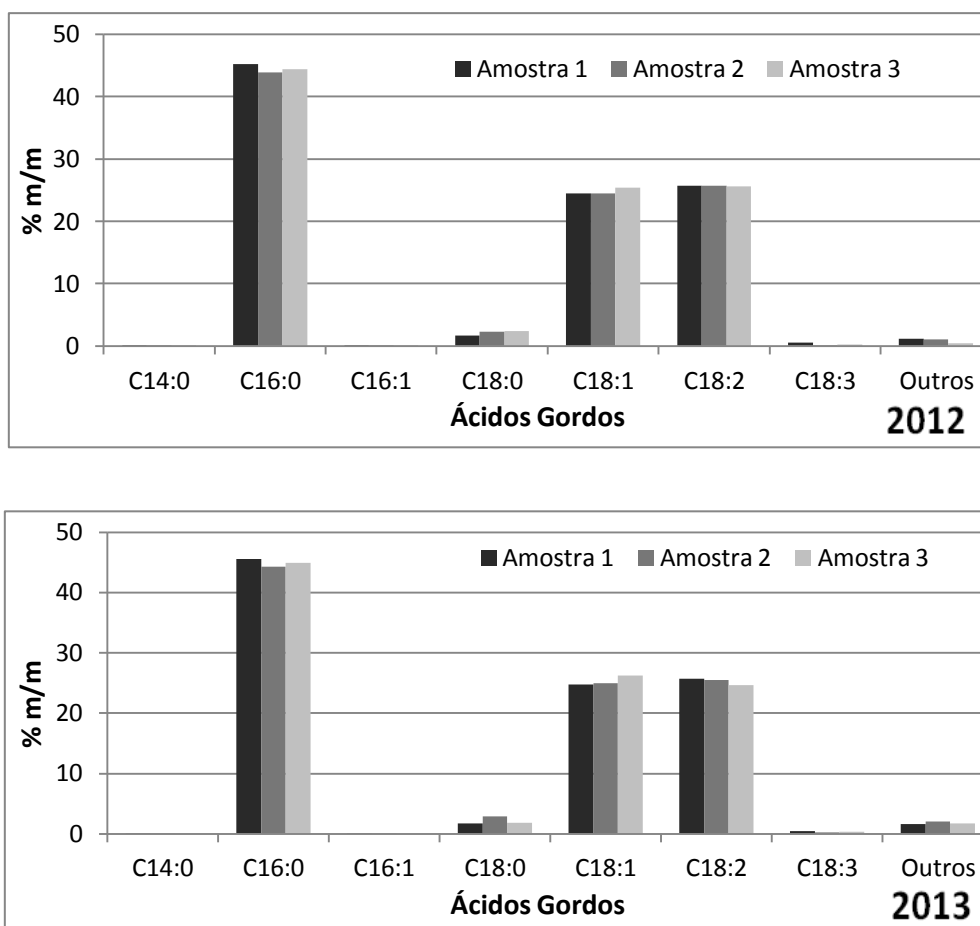


Fig. 3.4- Composição em ácidos gordos do óleo de arilo, analisado em 2012 e em 2013.

Analisando a tabela 3.7, verifica-se que o teor de ácidos gordos saturados é maior na gordura da amêndoa, cerca de 10%, comparativamente ao óleo da semente e ao óleo do arilo, o que se reflete no estado físico da matéria-prima à temperatura ambiente: a gordura da amêndoa é sólida, enquanto o óleo do arilo e da semente é líquido. As percentagens de ácidos gordos obtidas na semente (figura 3.5) diferem um pouco dos valores do estudo de Grundy e Campbel (1993), onde as maiores percentagens de ácidos gordos pertenciam ao ácido oleico (51%) e ao ácido palmítico (34%), facto que pode ser associado a se ter sementes provenientes de diferentes variedades de mafurra e/ou em estados de maturação diferentes.

Tabela 3.7- Composição da gordura/óleo da amêndoa, do arilo e da semente inteira, em termos de ácidos gordos saturados e insaturados, para as diferentes amostras (2013).

Amostra	Ácidos gordos saturados			Ácidos gordos insaturados		
	Amêndoa	Arilo	Semente	Amêndoa	Arilo	Semente
1	59,43	47,42	55,46	39,69	50,95	43,89
2	59,66	47,23	54,83	39,26	50,69	44,46
3	59,50	46,03	52,59	39,04	50,49	46,50

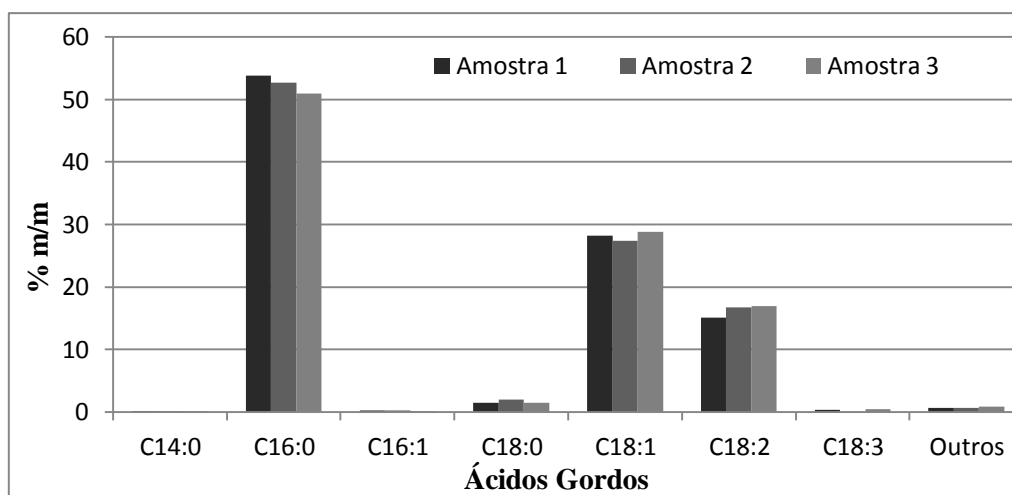


Fig. 3.5- Composição em ácidos gordos das sementes das diferentes amostras de mafurra (2013).

A análise da amostra A revelou um perfil semelhante às restantes amostras, com um teor de ácido palmítico no óleo extraído da semente da ordem dos 50% (determinação teórica com base nos teores de óleo do arilo e de gordura da amêndoa), não se tendo verificado alteração significativa no perfil de ácidos gordos do óleo/gordura, 4 anos após a colheita do fruto (figura. 3.6).

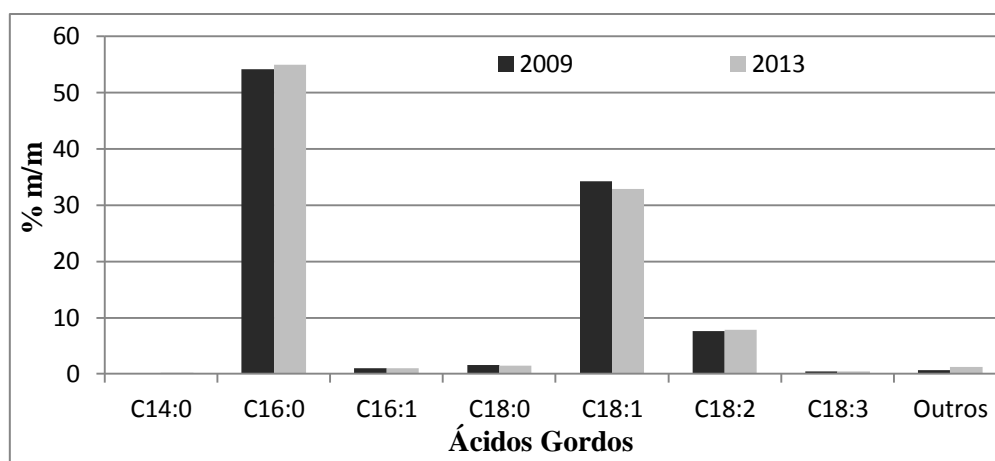


Fig. 3.6-Composição em ácidos gordos da amostra A em 2009 e 2013.

Comparando o perfil de ácidos gordo do óleo extraído da semente de mafurra com o do óleo de palma (figura 3.7), pode-se verificar que este é muito semelhante, uma vez que tal como no óleo extraído da semente de mafurra, também o óleo extraído da semente de palma os ácidos gordos presentes em maior quantidade são o ácido palmítico, o oleico e linoleico.

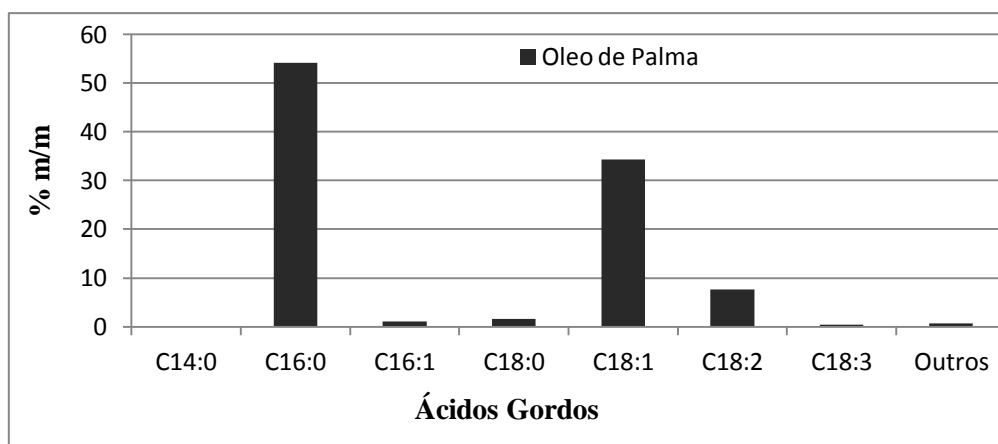


Fig. 3.7- Composição em ácidos gordos do óleo de palma (adaptado de Ebong *et al.*, 1999).

3.2.2 Índice de acidez, de saponificação e de iodo

O óleo extraído da semente e do arilo e a gordura extraída da amêndoa, das 4 amostras, foram ainda analisados quanto ao índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice de iodo (II), após um ano de armazenamento (4 anos no caso da amostra A) (tabela 3.8). O índice de acidez de cada uma das amostras foi comparado com o obtido na caracterização efetuada após receção das amostras no laboratório.

Para as amostras 1 e 2 verificou-se, como resultado do armazenamento, um aumento de cerca de 30% no valor do índice de acidez da gordura da amêndoa, enquanto para a amostra 3 não se verificou alteração no valor deste parâmetro. No caso das amostras 1, 2 e 3, mesmo após um ano de armazenamento, o valor para a gordura da amêndoa é próximo dos 2 mg KOH/g referido por alguns autores (Kai, *et al.*, 2012) como o valor limite para levar a cabo reações de transesterificação por catálise básica, sem elevada perda de rendimento mássico.

Os valores de índice de acidez obtidos para o óleo do arilo foram, em todas as amostras, superiores aos observados para a gordura da amêndoa. Da caracterização efetuada pode-se inferir que o tempo decorrido entre a colheita do fruto e o seu processamento, nomeadamente no que respeita ao óleo do arilo, é de extrema importância na definição do processo catalítico a utilizar para a sua conversão em biodiesel, atendendo à elevada presença de ácidos gordos livres. Em 2013, o valor do índice de acidez das amostras 2 e 3 aumentou cerca de 3 vezes em relação ao observado logo após receção das amostras.

Relativamente ao óleo extraído das sementes inteiras, os valores de IA são indicativos de que a utilização de um catalisador básico para a reacção de transesterificação não seria o processo catalítico mais adequado. O índice de acidez observado para a amostra 3 é idêntico ao valor de 3,82 mg KOH/g, indicado por fontes bibliográficas (Vermaak *et al.*, 2011).

Tabela 3.8- Caracterização do óleo/gordura extraído da semente, da amêndoa e do arilo, em termos de índice de acidez (IA), índice de saponificação (IS) e índice teórico de iodo (II).

Amostra		IA (mg KOH/g), em 2012	IA (% ácido oleico), em 2012	IA (mg KOH/g), em 2013	IA (% ácido oleico), em 2013	IS (mg KOH/g), em 2013	II _{Teórico} (gI ₂ /100g), em 2013
1	Semente	n.d.	n.d.	4,63±0,11	2,33±0,06	n.d.	51,6±0,21
	Amêndoa	1,63±0,05	0,82±0,04	2,11±0,09	1,06±0,05	197,3±1,32	41,4±0,19
	Arilo	3,87±0,04	0,95±0,03	4,73±0,38	2,38±0,19	193,0±1,89	67,2±0,38
2	Semente	n.d.	n.d.	6,24±0,10	3,14±0,05	n.d.	53,5±0,73
	Amêndoa	1,86±0,04	0,93±0,03	2,45±0,02	1,23±0,01	197,3±0,89	40,8±0,11
	Arilo	4,77±0,46	1,53±1,56	13,26±0,01	6,68±0,01	194,4±0,60	66,6±0,15
3	Semente	n.d.	n.d.	3,81±0,16	1,19±0,0,08	n.d.	55,6±0,18
	Amêndoa	1,78±0,59	0,89±0,04	1,75±0,04	0,99±0,12	181,0±1,69	40,4±0,11
	Arilo	1,93±0,05	0,19±0,00	5,56±0,33	2,80±0,18	200,8	66,7±0,24
A	Semente	n.d.	0,97*	5,72±0,11	2,88±0,0,06	n.d.	55,0±0,25
	Amêndoa	n.d.	n.d.	3,13±0,09	1,58±0,05	199,1±2,29	43,6±0,04
	Arilo	n.d.	n.d.	11,90±0,19	5,99±0,09	199,5±3,22	70,3±0,26

n.d.- não determinado

* determinado em 2009

O índice de acidez indica-nos a massa de hidróxido de potássio, em miligramas, necessária para neutralizar os ácidos gordos livres existentes num grama de óleo, sendo portanto necessário para determinar a quantidade de catalisador a utilizar nas reações de transesterificação básica (equações 5 a 12, Anexo III). O índice de acidez expresso em % de ácido oleico utilizou-se para os cálculos das esterificações ácidas (equações 13 a 18, Anexo III).

Os valores obtidos para o índice de saponificação (Tabela 3.8), para todas as amostras, encontram-se dentro dos referidos por outros autores, 190-210 mg KOH/g, para óleo de mafurra (Vermaak *et al.*, 2011). Foi através deste valor que se determinou o peso molecular dos óleos, necessário para calcular a quantidade de metanol nas reações de transesterificação por catálise básica (equações 1, 2, 3 e 4, Anexo III).

Para todas as amostras em estudo, o índice de iodo, parâmetro que reflete o grau de insaturação do óleo/gordura, encontra-se abaixo do limite especificado na norma de qualidade do biodiesel EN 14214 (II ≤ 120 gI₂/100g). Analisando a tabela 3.8 pode-se observar que em todas as amostras o valor do índice de iodo é sempre superior para o arilo do que para a amêndoa, o que está relacionado com o teor de ácidos gordos insaturados presente em cada um dos constituintes da semente de mafurra. Também alguns dos valores observados (tabela 3.8) são próximos do índice de iodo do óleo de palma, 47,3 gI₂/100g (Obadiah *et al.*, 2012), nomeadamente o índice de iodo da semente da amostra 1 e da amêndoa da amostra A.

A amostra 3 foi ainda analisada quanto aos teores de fósforo (P) e de matéria insaponificável (MI) (tabela 3.9), podendo-se observar que, para a amêndoa, os teores destes dois parâmetros são relativamente baixos e, portanto, não irão influenciar significativamente o processo de transesterificação e a qualidade do produto final. Em relação ao arilo, o teor de fósforo é muito superior ao permitido para biodiesel (< 4 mg/kg) e, portanto, terá de se proceder à remoção dos fosfolípidos aquando do processamento desta matéria-prima.

Tabela 3.9- gordura extraído da amêndoa e do arilo da amostra 3 em termos de teores de fósforo (P) e de matéria insaponificável (MI).

Amostra 3	P (mg/kg)	MI (% m/m)
Amêndoa	0,92	1,34
Arilo	30,01	n.d.

n.d.- não determinado

3.3 Produção de biodiesel a partir do óleo e gordura de mafurra

Após a caracterização das amostras de mafurra, optou-se por prosseguir o estudo com a produção de biodiesel a partir da amostra 3, após um ano de armazenamento, uma vez que era desta amostra que se dispunha de maior quantidade de sementes.

3.3.1 Transesterificação básica da gordura extraída da amêndoa

Tendo em conta o índice de acidez da gordura da amêndoa (< 2 mg KOH/g), todas as reações de transesterificação efetuadas com esta gordura foram realizadas por catálise básica. Na tabela 3.10 apresentam-se os resultados obtidos em três ensaios de transesterificação, em que se fez variar o tipo de catalisador e se mantiveram constantes as restantes variáveis - quantidade de catalisador (1% m/m), razão molar metanol: gordura (6:1) e tempo de reação (4 horas).

Tabela 3.10- Influência do tipo de catalisador no teor de ésteres metílicos e de mono-, di-, e triglicéridos. Condições reacionais: 1% (m/m) de catalisador, razão molar 6:1, tempo de reacção de 4 h.

Catalisador	Ésteres metílicos (% m/m)	Monoglicéridos (%m/m)	Diglicéridos (%m/m)	Triglicéridos (%m/m)
NaOH	83,9	0,21	0,01	0,02
Na(CH ₃ O)	79,5	n.d.	n.d.	n.d.
KOH	79,2	0,28	0,11	0,06

Atendendo a que as condições de transesterificação por catálise básica foram iguais para os três catalisadores usados, hidróxido de sódio (NaOH), metóxido de sódio (Na(CH₃O)) e hidróxido de potássio (KOH), verificou-se que o mais eficaz na conversão da matéria saponificável (glicéridos) em ésteres metílicos foi o hidróxido de sódio, com 83,9% (m/m) de ésteres na fase orgânica. Embora este valor se encontre muito abaixo do valor de 96,5% (m/m) exigido pela norma EN 14214 relativamente a este parâmetro, verificou-se que a reacção de transesterificação foi praticamente completa uma vez que o teor de glicéridos obtido foi bastante baixo. Um resultado semelhante foi obtido quando se aumentou a percentagem de catalisador (NaOH) para 1,3% (m/m) – teores de ésteres metílicos e de mono-, di- e triglicéridos de 86,7% (m/m) e 0,28% (m/m), respetivamente.

Dado que estes ensaios foram realizados com gordura extraída de amêndoas que se encontravam separadas dos arilos respetivos há já 2 meses, e de modo a perceber se esse tempo de exposição direta da amêndoa ao ar teria levado a alteração na sua composição, realizaram-se dois ensaios em paralelo, um com gordura de amêndoas separadas do arilo há dois meses (IA=1,75 mg KOH/g) e outro com gordura extraída de amêndoas separadas do arilo há 3 dias (IA=1,97 mg KOH/g). Estes dois ensaios foram realizados nas mesmas condições dos anteriores ou seja, razão molar metanol: gordura de 6:1, 1,3% (m/m) de hidróxido de sódio e tempo de reacção de 4 horas. Na tabela 3.11 encontra-se a percentagem de ésteres metílicos obtida a partir das duas gorduras.

Tabela 3.11- Influência do tempo de armazenamento da amêndoa, após a separação amêndoa /arilo, no teor de ésteres metílicos. Condições reacionais: 1,3% (m/m) de catalisador (NaOH), razão molar 6:1, tempo de reacção de 4 h.

Tempo de armazenamento da amêndoa	Ésteres metílicos (%m/m)
2 meses	84,4
3 dias	96,5

Com se pode observar, no caso da gordura extraída da amêndoa após 3 dias da separação amêndoa/arilo, a reacção de transesterificação permite obter um produto final com uma percentagem em ésteres metílicos de acordo com o exigido pela norma EN 14214, enquanto no caso da gordura extraída da amêndoa armazenada durante 2 meses após a separação dos constituintes, o valor obtido é inferior, tal como verificado nos ensaios anteriores. Estes resultados sugerem a existência de alterações na composição da gordura, como resultado de um contacto direto da amêndoa com o meio ambiente. Estas diferenças estão de acordo com o estudo de Akowuah et al (2012), já referido acima.

3.3.1.2 Otimização das condições reacionais

Com o objetivo de otimizar a conversão da gordura extraída da amêndoa de mafurra em ésteres metílicos procedeu-se aos ensaios de transesterificação via catálise básica, de acordo com o descrito na secção 2.6.1. Este estudo foi efetuado através de um desenho composto central a 3 variáveis, utilizando-se gordura extraída da amêndoa logo após esta ter sido separada do arilo. Realizaram-se 17 ensaios, de entre os quais 3 pontos médios, em que se fez variar a razão molar metanol: gordura, a quantidade de catalisador e o tempo de reacção (tabela 3.12). O catalisador utilizado foi o hidróxido de sódio (NaOH), uma vez que tinha demonstrado anteriormente ser o catalisador que conduzia a um maior teor de ésteres metílicos.

Tabela 3.12- Teores de ésteres metílicos obtidos para os ensaios definidos no desenho composto central.

	Ensaio	C (% m/m)	RM	t (min)	Ésteres metílicos (% m/m)
Desenho (-1/+1)	1	0,9	4,6:1	97	79,3
	2	0,9	6,4:1	97	85,5
	3	1,4	4,6:1	97	92,0
	4	1,4	6,4:1	97	89,6
	5	0,9	4,4:1	293	84,9
	6	0,9	6,4:1	293	91,0
	7	1,4	4,4:1	293	88,9
	8	1,4	6,4:1	293	93,2
	P.Médio	1,2	5,4:1	195	87,7
Expansão (- 1,682/+1,682)	#1	1,2	4,0:01	195	83,9
	#2	1,2	7,0:01	195	89,5
	#3	0,8	5,5:1	195	86,7
	#4	1,7	5,5:1	195	87,6
	# P. Médio	1,2	5,5:1	195	90,0
	#5	1,2	5,5:1	30	89,3
	#6	1,2	5,5:1	360	87,2
	# P. Médio	1,2	5,5:1	195	91,9

RM - razão molar metanol: gordura; C - quantidade de catalisador; t - tempo de reacção

Tal como já referido (secção 2.6.1), os ensaios foram realizados aleatoriamente, tendo-se verificado que a maior percentagem de ésteres foi obtida no ensaio 8. Assim, para uma quantidade de NaOH de 1,39 % (m/m), uma razão metanol: gordura de 6,4:1 e 293 minutos de tempo de reacção obteve-se um teor de ésteres metílicos de 93,2% (m/m). A menor conversão em ésteres metílicos, 79,3% (m/m), foi obtida no ensaio 1, para uma quantidade de NaOH de 0,93% (m/m), uma razão molar metanol: gordura de 4,6:1 e um tempo de reacção de 97 minutos.

Analisando os resultados dos ensaios realizados (tabela 3.12), pode dizer-se que as variáveis que mais influenciam o teor de ésteres metílicos são a percentagem de catalisador e a razão molar metanol:gordura, uma vez que para ensaios em que o tempo de reação foi o mesmo, mas as outras duas variáveis variaram, observou-se que a percentagem de ésteres também variava. Comparando a influência da quantidade de catalisador com a da razão molar metanol:gordura pode-se observar que, em quase todos os casos em que se mantém a quantidade de catalisador e se altera a razão molar, também a percentagem de ésteres sofre alteração.

Os resultados experimentais obtidos com base no desenho composto central foram também analisados com recurso ao programa “*Statistica 8*”, tendo-se avaliado o efeito de cada um dos parâmetros em estudo, bem como da interação entre os mesmos, no teor de ésteres metílicos (tabela 3.13). A análise estatística corrobora as observações acima referidas, mostrando que a quantidade de catalisador e a razão molar são os parâmetros que mais influenciam a reação de transesterificação da gordura de mafurra, uma vez que apresentam os maiores valores absolutos (quanto maior o valor absoluto, maior o impacto da variação do parâmetro no teor de ésteres) e valores de *P* inferiores a 0,05 ou seja, estatisticamente significativos.

Tabela 3.13- Estimativas dos efeitos dos parâmetros e interações entre os mesmos no teor de ésteres metílicos, determinado pelo *Statistica 8*.

Parâmetro	Estimativa do efeito	<i>P</i>
Catalisador	3,91	0,024
Razão molar metanol:gordura	3,57	0,034
Tempo	1,26	0,385
Catalisador ²	-2,03	0,103
Razão molar metanol:gordura ²	-2,17	0,193
Tempo ²	-1,04	0,515
Catalisador/razão molar	-2,57	0,191
Catalisador/tempo	-2,83	0,155
Razão molar/tempo	1,63	0,390

Foram terminados, pelo mesmo programa, os coeficientes polinomiais, que permitiram a obtenção da equação polinomial que descreve o sistema (equação 17).

% Ésteres Metílicos

$$\begin{aligned}
 &= -45,72 + 22,58 \times RM + 0,048 \times t + 99,99 \times C + 0,0009 \\
 &\times RM \times t - 6,29 \times C \times RM - 0,063 \times C \times t - 1,37 \times RM^2 \\
 &- 0,0001 \times T^2 - 19,26 \times C^2
 \end{aligned} \tag{17}$$

onde:

RM- é a razão molar metanol: gordura

t- é o tempo da reação de transesterificação em minutos

C- a percentagem massa por massa de catalisador

O coeficiente de determinação, R^2 , para o modelo é igual a 0,765, valor que evidencia alguma discrepância entre os valores experimentais e os valores previstos pelo modelo.

Com base na equação acima, construíram-se as superfícies de resposta apresentadas nas figuras 3.8, 3.9 e 3.10, que mostram o efeito entre os parâmetros independentes, razão molar metanol: gordura, tempo de reação e % (m/m) de catalisador, e a variável dependente, teor de ésteres metílicos.

Na superfície de resposta da figura 3.8, e na tabela IV.1 do anexo IV pode-se observar a influência da quantidade de catalisador e da razão molar metanol: gordura, no teor de ésteres metílicos, para um tempo de reação de 195 minutos. É notório o aumento do teor de ésteres metílicos com o aumento da quantidade de catalisador, até aproximadamente 1,4% (m/m), valor a partir do qual o teor de ésteres começa a decrescer, o que vai de encontro aos resultados obtidos na prática, uma vez que a maior percentagem em ésteres foi obtida para uma quantidade de catalisador de 1,4% (m/m). Assim, a presença de catalisador em excesso tem um efeito negativo na conversão da gordura em ésteres metílicos. Em relação ao efeito do metanol, verifica-se que o teor de ésteres tende a aumentar até uma razão molar metanol: gordura de 7:1. No entanto, para elevadas quantidades de catalisador, verifica-se uma diminuição do teor de ésteres para menores quantidades de metanol ou seja, menores razões molares (5,5:1). Nos ensaios realizados, a maior percentagem de ésteres metílicos foi obtida para uma razão molar de 6,4:1, para uma quantidade de catalisador de 1,4% (m/m).

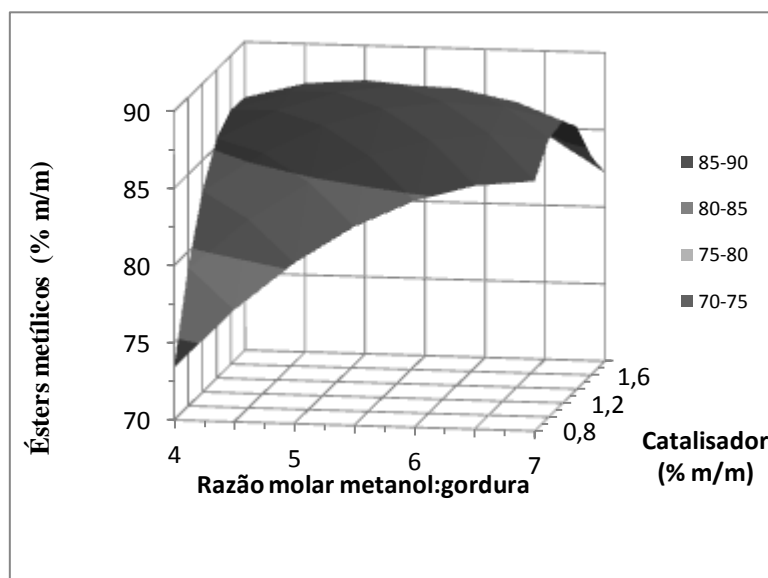


Fig. 3.8- Efeito da quantidade de catalisador e da razão molar metanol: gordura no teor de ésteres metílicos, para um tempo de reação de 195 minutos.

Na superfície de resposta da figura 3.9, e na tabela IV.2 do anexo IV, são visíveis os efeitos da quantidade de catalisador e do tempo de reação no teor de ésteres metílicos, para uma razão molar metanol: gordura de 5,5:1. Novamente se verifica que à medida que a quantidade de catalisador vai aumentando, também a percentagem em ésteres metílicos aumenta. Contudo, a partir de uma percentagem de aproximadamente 1,4% (m/m) observa-se um decréscimo no teor de ésteres, o que corrobora os resultados obtidos nos ensaios realizados. Em relação ao tempo de reação de transesterificação estas diferenças não são tão notórias ou seja, a variação do teor de ésteres metílicos não é tão influenciada pela variação do tempo de reação como pela variação da quantidade de catalisador. Também experimentalmente se tinha verificado que o tempo de reação não afetava tão significativamente o teor em ésteres, quando comparado com as outras duas variáveis.

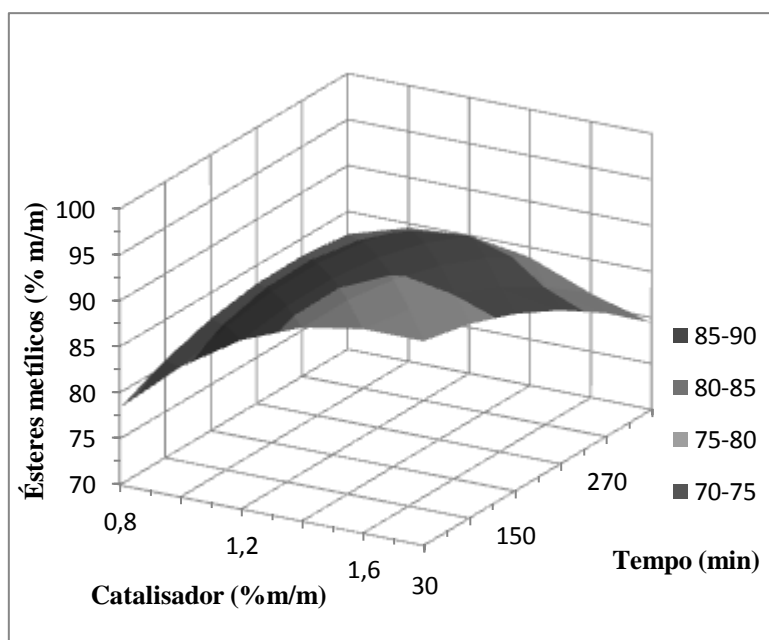


Fig. 3.9- Efeito da quantidade de catalisador e do tempo de reação de transesterificação no teor de ésteres metílicos, para uma razão molar metanol: gordura de 5,5:1.

Na superfície de resposta apresentada na figura 3.10, e na tabela IV.3 do anexo IV.II, pode-se examinar a influência da razão molar metanol: gordura e do tempo de reação de transesterificação no teor de ésteres metílicos, para uma quantidade de catalisador de 1,2% (m/m). Contrariamente ao verificado na figura 3.9 e nos ensaios experimentais observa-se, neste caso, que o tempo de reação de transesterificação influencia significativamente a percentagem em ésteres metílicos, em particular para baixas razões molares. No que diz respeito à razão molar, e tal como observado anteriormente, verifica-se um aumento do teor de ésteres metílicos com o aumento da quantidade de metanol no meio reacional. Contudo, verificou-se experimentalmente que com uma razão molar metanol: gordura de 7:1, o teor de ésteres metílicos era inferior à obtida com uma razão molar metanol: óleo de 6,4:1.

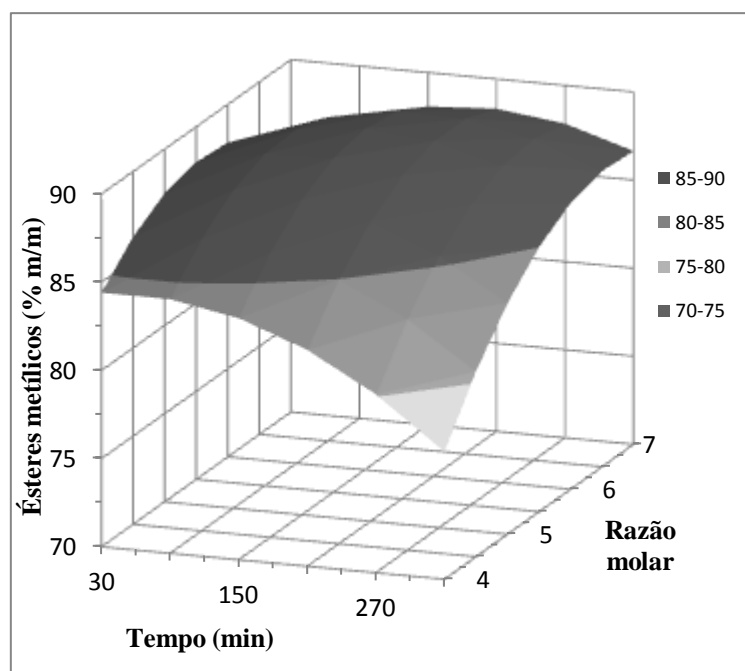


Fig. 3.10- Efeito do tempo de reação e da razão molar metanol: gordura no teor de ésteres metílicos, para uma quantidade de catalisador de 1,3% (m/m).

Após o estudo de otimização das condições reacionais com a gordura extraída de amêndoa de mafurra, e utilizando o programa “Statistica 8”, este retornou como melhores condições reacionais para obtenção do maior teor de ésteres metílicos a partir da gordura da amêndoa de mafurra, um ponto de sela correspondendo a 1,3% (m/m) de hidróxido de sódio, uma razão molar metanol: gordura de 5,8:1 e um tempo de reação de 3 horas e 16 minutos. Realizou-se então um ensaio nestas condições, que foi comparado com um realizado nas condições selecionadas nos estudos preliminares (Tabela 3.14).

Tabela 3.14- Verificação das condições ótimas de transesterificação para a gordura extraída da amêndoa.

Ensaio	Ésteres metílicos (% m/m)
Sela ¹	87,9
Ensaio preliminar ²	96,1

¹1,32% (m/m) NaOH; razão molar 5,88:1; tempo de reação 3h16min;

²1,3% (m/m) NaOH; razão molar 6:1; tempo de reação 4h.

Embora o teor de ésteres metílicos obtido experimentalmente (87,9%) não se encontre muito afastado do valor previsto pela equação analítica (91,3%), o que valida o modelo, é inferior ao especificado na norma EN 14214 para um biodiesel de qualidade (96,5%). Um valor próximo do requerido pela norma foi obtido no ensaio realizado com 1,3% (m/m) de NaOH, uma razão molar metanol: gordura de 6:1 e um tempo de reação de 4 horas (96,1%), pelo que se transpôs as condições deste ensaio para um reator de maior capacidade (50 mL utilizando 20 gramas de gordura). Os resultados obtidos encontram-se na tabela 3.15, podendo-se verificar que o processo de transesterificação básica da gordura da amêndoa levou à obtenção de uma percentagem de ésteres metílicos muito próxima dos 96,5% exigidos pela norma EN 14214. Os valores de glicerol livre, glicerol total, mono-, di- e triglicéridos encontram-se também dentro dos valores estabelecidos pela norma (0,02% para glicerol livre, 0,25% para glicerol total, 0,80% para monoglicéridos, 0,20% para diglicéridos e 0,20% para triglicéridos), o que indica que o processo de transesterificação foi completo e que o processo de purificação removeu todas as impurezas que pudessem existir no biodiesel.

Tabela 3.15- Teor de ésteres metílicos, glicerol livre e total, mono-, di-, e triglicéridos e rendimento mássico do processo de transesterificação, realizado com 20 gramas de gordura extraída da amêndoa.

Parâmetro	Unidade	Resultado
Ésteres metílicos	% (m/m)	96,1
Glicerol Livre	% (m/m)	0,01
Glicerol Total	% (m/m)	0,12
Monoglicéridos	% (m/m)	0,25
Diglicéridos	% (m/m)	0,16
Triglicéridos	% (m/m)	0,21
$\eta_{\text{mássico}}$	% ($m_{\text{fase orgânica}}/m_{\text{gordura}}$)	54,9

Relativamente ao rendimento mássico do processo, o baixo valor observado pode dever-se, em parte, à formação de sabões, durante o processo de transesterificação, que foram posteriormente removidos no processo de purificação.

3.3.2 Transesterificação básica do óleo extraído do arilo

Após a realização dos ensaios com a gordura extraída da amêndoa, efetuaram-se ensaios de transesterificação básica com o óleo extraído do arilo. Estes ensaios foram, no entanto, precedidos de alguns estudos de pré-tratamento do óleo, por forma a reduzir o índice de acidez da matéria-prima, uma vez que a presença de ácidos gordos livres num processo de transesterificação por catálise básica conduz à formação de sabões, por reação com o catalisador básico, levando à diminuição do rendimento mássico do processo e a dificuldades na separação de fases no final da reacção.

3.3.2.1 Pré-tratamento do óleo

Tendo em conta que o índice de acidez do óleo do arilo é de 5,56 mg KOH/g, efetuaram-se dois tipos de pré-tratamento de modo a baixar o teor de ácidos gordos livres do óleo em estudo - neutralização com uma solução de hidróxido de sódio e esterificação ácida, com ácido sulfúrico e com um catalisador ácido heterogéneo, *Amberlyst 15*.

(a) Neutralização com NaOH

A influência do tempo de neutralização na redução dos ácidos gordos livres presentes no óleo do arilo foi estudada utilizando uma solução de hidróxido de sódio 2M, numa razão volume de NaOH: massa de óleo de 50 μ L:1g. Analisando o gráfico da figura 3.11, pode-se observar que o índice de acidez decresce mais significativamente a partir das duas horas de neutralização. Contudo, esta descida não permitiu obter um índice de acidez inferior a 2 mg KOH/g, valor considerado como adequado para a realização da catálise básica (Kai, et al., 2012).

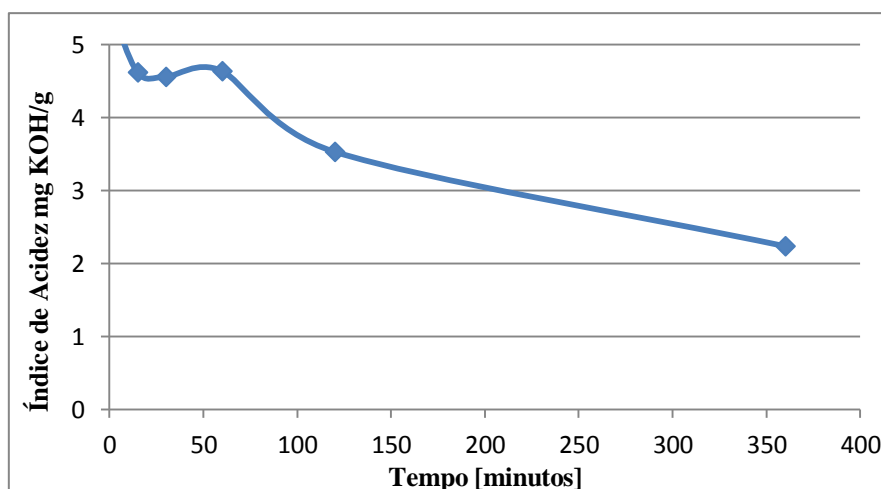


Fig. 3.11- Influência do tempo de neutralização, utilizando uma solução NaOH 2M, no índice de acidez do óleo do arilo.

Assim, o passo seguinte foi estudar a influência da adição de mais volume da solução de hidróxido de sódio 2M ao óleo do arilo, após este ter sido submetido a uma neutralização com a mesma solução básica (razão NaOH: óleo de $50\mu\text{L}:1\text{g}$) durante 1 hora. Depois de, com a primeira neutralização, o índice de acidez do óleo ter baixado para $4,94\text{ mg KOH/g}$ separou-se, por centrifugação, o óleo dos sabões formados e continuou-se com um novo passo de neutralização. Na figura 3.12 pode-se observar o efeito do volume da solução de NaOH adicionada ao óleo já parcialmente neutralizado, ao final de 2 horas.

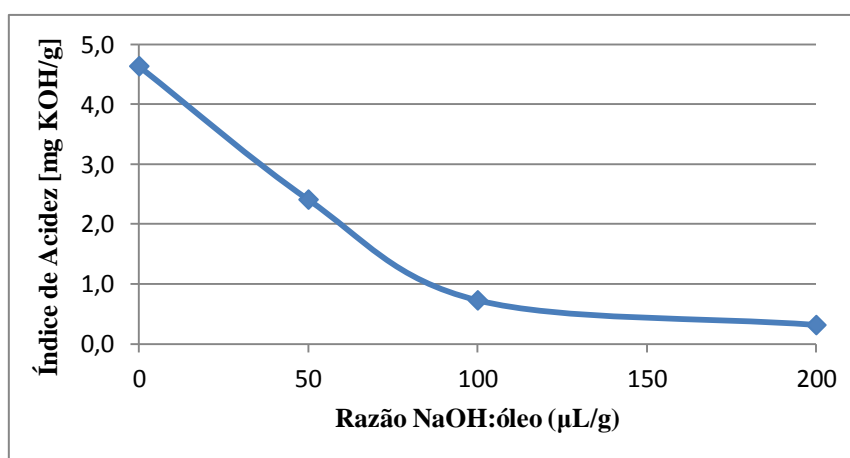


Fig. 3.12- Influência do volume da solução de NaOH 2M, para um tempo de neutralização de 2h, no índice de acidez do óleo parcialmente neutralizado.

Foi então notório que após a realização do passo de neutralização inicial ao óleo do arilo, que converteu parte dos ácidos gordos livres em ésteres e removeu a maioria dos sabões formados, o índice de acidez decresceu bastante ficando, a partir dos $100\ \mu\text{L/g}$ (NaOH:óleo), abaixo de 1 mg KOH/g . No entanto, este processo torna-se dispendioso, principalmente quando transposto para nível industrial, uma vez que se realizaram dois passos de neutralização do óleo, o que implica não só uma maior perda de matéria-prima mas também um maior gasto de todos os recursos utilizados. Para obviar estas desvantagens, estudou-se o efeito da variação do volume da solução de NaOH 2M adicionado ao óleo do arilo, para um tempo de neutralização de 2 horas, sem que este tenha sofrido qualquer passo prévio de neutralização. Observando a figura 3.13, pode-se verificar que a partir dos $150\ \mu\text{L}$ de solução de NaOH 2M por grama de óleo o índice de acidez diminui para valores próximos dos 2 mg KOH/g . Em face destes resultados poder-se-á considerar o uso deste pré-tratamento nos ensaios posteriores de transesterificação.

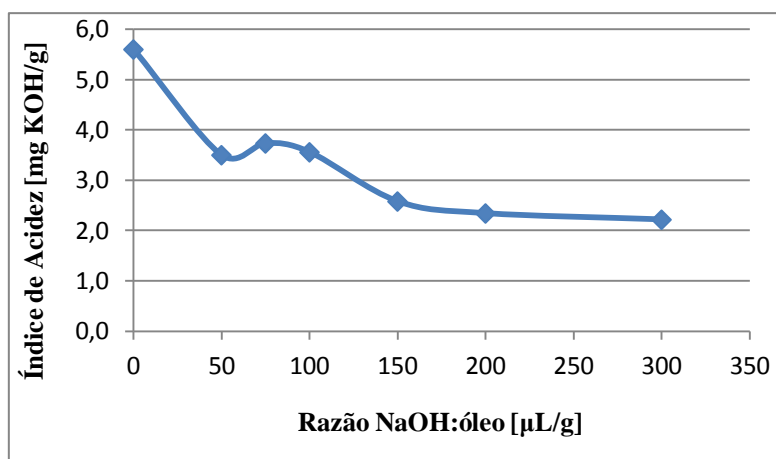


Fig. 3.13- Influência do volume da solução de NaOH 2N no índice de acidez do óleo, para um tempo de neutralização de 2h.

(b) Esterificação ácida

Com a finalidade de reduzir o teor em ácidos gordos livres existentes no óleo do arilo, realizou-se uma esterificação ácida com H_2SO_4 , para um tempo de reacção de 2h, e duas esterificações ácidas utilizando um catalisador heterogéneo, *Amberlyst 15*, para tempos de reacção de 1 hora e 20 horas (tabela 3.16). Nestes processos utilizou-se uma percentagem de catalisador de 19,4% e uma razão molar álcool: ácidos gordos livres de 40:1.

Tabela 3.16-Influência do catalisador ácido e do tempo de reacção no índice de acidez do óleo de mafurra.

Catalisador	Tempo reacção (horas)	Índice de Acidez (mg KOH/g)	Ésteres metílicos (% m/m)
H_2SO_4	2	1,56	2,72
<i>Amberlyst 15</i>	1	4,61	0,12
<i>Amberlyst 15</i>	20	3,86	0,72

Como se pode verificar pelos dados da tabela acima, o catalisador heterogéneo, *Amberlyst 15*, foi menos eficiente na conversão dos ácidos gordos livres do óleo do arilo do que o ácido sulfúrico, mesmo ao fim de 20h de reacção. No caso do catalisador ácido homogéneo, ao fim de 2 horas obteve-se uma diminuição do índice de acidez para 1,56 mg KOH/g e um teor de ésteres de 2,72 %, mostrando a viabilidade de utilização deste processo como pré-tratamento do óleo para o fim em vista.

3.3.2.2- Transesterificação básica do óleo pré-tratado

Após os ensaios para redução do índice de acidez do óleo do arilo prosseguiu-se com as reacções de transesterificação dos glicéridos. Estas foram realizadas à mesma temperatura e agitação dos ensaios de pré-tratamento (55°C, 200 rpm), na presença de metanol, numa razão molar metanol: óleo de 6:1, com 1% (m/m) de NaOH como catalisador básico (acrescido da quantidade necessária para neutralização de alguns ácidos gordos livres ainda presentes no óleo pré-tratado) e para um tempo de reacção de 4h, de modo a garantir o equilíbrio da reacção. Estas condições reacionais foram estabelecidas com base em trabalhos realizados no mesmo laboratório, de transesterificação básica de óleos vegetais.

Antes da reacção de transesterificação básica procedeu-se ao pré-tratamento da matéria-prima com solução de NaOH 2M, tendo-se observado uma redução do teor de ácidos gordos livres muito mais acentuada do que a esperada, de acordo com os resultados da secção 3.3.2.1. De facto, o índice de acidez decresceu para valores inferiores a 1 mg KOH/g, mesmo utilizando uma razão de volume de

NaOH por g de óleo de 50 μ L:1g e um tempo de reacção de 15 min (tabela 3.17), o que do ponto de vista de economia do processo é relevante. Esta situação pode ser justificada pelo aumento da superfície de contacto entre o óleo e o catalisador, como resultado da utilização de um reator de maior volume, de modo a se poder neutralizar uma maior quantidade de matéria-prima. Na tabela 3.17 é também apresentado o rendimento mássico do pré-tratamento, o qual foi de cerca de 85%.

Tabela 3.17- Índice de acidez e rendimento mássico do pré-tratamento do óleo do arilo realizado durante 15 minutos.

Índice de Acidez (mg KOH/g)	$\eta_{\text{mássico}}$ (%)
0,37	83,7

Após a neutralização da acidez do óleo do arilo prosseguiu-se então com a reacção de transesterificação. Na tabela 3.18 encontram-se os valores obtidos para os teores de ésteres metílicos, de glicerol livre e total e de mono-, di- e triglicéridos, assim como o rendimento mássico do processo.

Tabela 3.18- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e total, mono-, di-, e triglicéridos e rendimento mássico do processo de transesterificação alcalina precedido de neutralização.

Parâmetro	Resultado	Limite EN14214
Ésteres metílicos (%m/m)	94,2	96,5
Glicerol Livre (%m/m)	< 0,01	0,02
Glicerol Total (%m/m)	0,08	0,25
Monoglicéridos (%m/m)	0,27	0,80
Diglicéridos (%m/m)	0,03	0,20
Triglicéridos (%m/m)	0,04	0,20
$\eta_{\text{mássico}}$ (%)	38,7	---

Como se pode verificar, após a neutralização da acidez da gordura, a reacção de transesterificação permitiu obter um biocombustível com um teor de ésteres metílicos de 94,2%. Embora este valor se encontre um pouco abaixo do valor exigido pela norma EN 14214 (96,5%) corresponde ao máximo que se consegue obter com esta matéria-prima sujeita a pré-tratamento de neutralização, dado que os teores de glicéridos observados indicam que a reacção de transesterificação foi praticamente completa. O rendimento mássico deste processo foi bastante baixo, 38,7%, ou seja, dos 20 gramas de óleo com que se iniciou o processo de neutralização conseguiu-se apenas obter 7,75 gramas de produto final, indicando que para além das perdas associadas ao processo de neutralização, por separação dos sabões, existiram também perdas em todos os outros passos do processo.

A transesterificação básica do óleo do arilo foi também realizada após um pré-tratamento de esterificação ácida, de acordo com o descrito na secção 3.3.2.1. Na tabela 3.19 apresentam-se os resultados deste processo de transesterificação, partindo de um óleo esterificado com um índice de acidez de 1,56 mg KOH/g.

Tabela 3.19- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e mono-, di-, e triglicéridos resultantes do processo de transesterificação alcalina precedido de esterificação ácida.

Parâmetro	Resultado	Limite EN14214
Ésteres metílicos (%m/m)	97,9	96,5
Glicerol Livre (%m/m)	n.d.	0,02
Glicerol Total (%m/m)	0,07	0,25
Monoglicéridos (%m/m)	0,22	0,80
Diglicéridos (%m/m)	0,04	0,20
Triglicéridos (%m/m)	0,07	0,20

n.d.- não detetado

Como se pode observar, a reacção de transesterificação básica do óleo do arilo precedido de esterificação ácida conduziu a uma percentagem em ésteres metílicos superior ao ensaio de transesterificação básica precedido de neutralização com NaOH, uma vez que são contabilizados os ésteres formados a partir dos ácidos gordos livres presentes na matéria-prima. A percentagem obtida, de 97,9%, encontra-se acima dos 96,5% exigidos pela norma EN 14214. Os valores de glicerol livre, glicerol total, mono-, di- e triglicéridos encontram-se abaixo dos valores estabelecidos pela norma, o que indica que o processo de transesterificação foi completo e que o processo de purificação removeu todas as impurezas que pudessem existir no biodiesel. Embora não tenha sido avaliado o rendimento mássico deste processo, é expectável que o seu valor fosse superior ao observado no caso do óleo pré-tratado por neutralização, dado não haver perda de matéria-prima por reacção com o catalisador.

3.3.2.3- Transesterificação básica direta

Com o objetivo de minimizar os custos da produção de biodiesel a partir do óleo extraído do arilo, realizou-se um ensaio sem que o óleo tivesse sido sujeito a qualquer tipo de pré-tratamento (secção 2.6.2.3). Na tabela 3.20 podem observar-se os resultados desta transesterificação direta.

Tabela 3.20- Teores de ésteres metílicos, glicerol livre e mono-, di-, e triglicéridos resultantes do processo de transesterificação alcalina direta.

Parâmetro	Resultado	Limite EN14214
Ésteres metílicos (%m/m)	92,4	96,5
Glicerol Livre (%m/m)	< 0,01	0,02
Glicerol Total (%m/m)	0,08	0,25
Monoglicéridos (%m/m)	0,28	0,80
Diglicéridos (%m/m)	0,03	0,20
Triglicéridos (%m/m)	0,03	0,20

Pode-se verificar que a reacção de transesterificação a partir do óleo extraído do arilo, sem qualquer pré-tratamento, foi completa, uma vez que os teores de glicerol livre e mono-, di- e triglicéridos se encontram abaixo dos valores estabelecidos pela norma e, portanto, não se tem praticamente disponível mais matéria saponificável para reacção. Contudo, o teor de ésteres metílicos ficou abaixo dos 96,5 % exigidos pela norma EN 14214, bem como dos valores anteriormente obtidos para os ensaios de transesterificação realizados com óleo pré-tratado, uma vez que os ácidos gordos livres presentes no óleo do arilo terão reagido com o catalisador básico, formando sabões.

4. Conclusões

O presente trabalho teve como principal objetivo a avaliação da adequabilidade do óleo / gordura de sementes mafurra como matéria-prima para a produção de biodiesel.

Diferentes lotes de sementes de mafurra provenientes de Moçambique, recebidas em alturas diferentes (amostras 1, 2 e 3) foram caracterizados em termos da composição em arilo e amêndoa, tendo-se verificado que a relação entre estes constituintes da semente era semelhante entre as amostras 2 e 3 e que, comparativamente à amostra 1, era cerca de 20% inferior. Estes diferentes resultados podem ser atribuídos à fase de maturação do fruto na altura da colheita e ao processo de secagem da semente, uma vez que estes lotes provinham da mesma árvore. Foi também analisada uma outra amostra (amostra A) distinta das anteriores, que apresentou uma relação arilo/amêndoa de 1,4. Verificou-se, para todas as amostras, que o tempo de armazenamento não interferia na proporção arilo/amêndoa.

Em relação ao teor de óleo/gordura presente nos dois constituintes da semente de mafurra, foram observadas algumas diferenças quer entre as amostras quer com o aumento do tempo de armazenamento. Estas diferenças devem-se, essencialmente, ao estado de maturação em que o fruto foi colhido e, também, à variabilidade da semente dentro da mesma amostra. No caso do teor de água e matérias voláteis verificou-se algumas diferenças entre as amostras, e um incremento deste parâmetro com o aumento do tempo de armazenamento. Estas alterações podem ser justificadas tanto pela abertura e fecho dos sacos em que as amostras estavam armazenadas, como pelo facto de estes não serem os mais adequados ao seu armazenamento.

As amostras 1, 2 e 3 foram ainda analisadas quanto ao peso médio, em gramas, de 100 sementes, tendo-se verificado que o maior peso de semente correspondia à amostra 3 ($153,47 \text{ g} \pm 6,50 \text{ g}$). Tendo em conta o desvio padrão associado a esta determinação, novamente se pode concluir que existia uma grande variabilidade dentro das amostras analisadas.

Os óleos/gorduras extraídos das 4 amostras foram caracterizados em termos de alguns parâmetros que influenciam o processo de produção de biodiesel e a qualidade deste biocombustível. Verificou-se que o perfil de ácidos gordos da semente, assim como da amêndoa e do arilo, era não só bastante semelhante nos diferentes constituintes da semente, como também entre as 4 amostras. Foi também observado não haver alteração significativa da composição em ácidos gordos com o aumento do tempo de armazenamento. Os óleos/gorduras extraídos da semente, da amêndoa e do arilo mostraram ser maioritariamente compostos por ácido palmítico, ácido oleico e ácido linoleico.

O índice de iodo, determinado teoricamente, para o óleo/gordura extraído de todas as amostras ficou abaixo do valor limite especificado na norma de qualidade do biodiesel, EN 14214 ($\text{II} \leq 120 \text{ gI}_2/100\text{g}$), o que favorece a utilização destas matérias primas para a produção deste biocombustível substituto do gasóleo.

A caracterização das amostras em termos de índice de acidez mostrou haver diferença nos valores deste parâmetro quer entre as amostras, quer entre a amêndoa e o arilo. O óleo do arilo apresentou, para todas as amostras, um índice de acidez superior ($1,93\text{--}13,26 \text{ mg KOH/g}$) ao da gordura da amêndoa ($1,63\text{--}3,13 \text{ mg KOH/g}$), o que o torna menos adequado à produção de biodiesel por transesterificação básica devido à necessidade de pré-tratamento do óleo, de modo a reduzir o seu índice de acidez. Com o aumento do tempo de armazenamento da semente verificou-se um aumento do índice de acidez, mais pronunciado no caso do arilo, o que leva a sugerir que não só o tempo de armazenamento afeta bastante este parâmetro mas também as condições em que o mesmo é realizado. Deve-se, por isso, ter em atenção os dois parâmetros referidos, caso se queira produzir biodiesel a partir de óleo extraído do arilo. No caso da gordura extraída da amêndoa, o aumento não foi tão significativo, tendo o índice de acidez ficado próximo dos 2 mg KOH/g , valor limite para levar a cabo reações de transesterificação por catálise básica, sem elevada perda de rendimento mássico. Este facto torna, assim, esta gordura ideal para a produção de biodiesel por transesterificação básica, sem necessidade de pré-tratamento.

A transesterificação básica da gordura extraída da amêndoa foi realizada com gordura da amostra 3 ($IA_{inicial}=1,75$ mg KOH/g). Realizaram-se ensaios com diferentes catalisadores (NaOH, KOH e NaCH₃O), tendo o melhor resultado sido observado para o hidróxido de sódio. O tempo decorrido entre a separação da amêndoa do arilo e a extração da gordura mostrou ser um fator de grande influência da qualidade do biocombustível produzido, tendo-se observado diferenças significativas no teor de ésteres obtido (96,5 para um tempo de 3 dias e 84,4 para um tempo de 2 meses). Foi ainda efetuado um desenho composto central a 3 variáveis (tempo de reacção, quantidade de catalisador e razão molar metanol: gordura) que retornou como melhores condições para a produção de biodiesel a partir da gordura da amêndoa um ponto sela correspondendo a 1,3% m/m de catalisador, uma razão molar metanol: gordura de 5,8:1 e um tempo de reacção de 3 horas e 16 minutos. Este ponto sela foi posteriormente validado e o resultado comparado com o de um ensaio realizado nas condições selecionadas nos estudos preliminares. Uma maior percentagem de ésteres metílicos (96,1%) foi observada neste último caso, obtendo-se um valor bastante próximo dos 96,5% estipulados pela norma EN 14214. Este ensaio foi transposto para um reator de maior capacidade, e usando maiores quantidades de gordura, tendo-se obtido um rendimento mássico de aproximadamente 55%, e uma percentagem de ésteres metílicos de 96,1%. Assim, conclui-se que para a produção de biodiesel a partir da gordura extraída da amêndoa as condições mais favoráveis correspondem à utilização de hidróxido de sódio (NaOH) como catalisador, numa percentagem de 1,3 % (m/m), uma razão molar metanol: gordura de 6:1, um tempo de reacção de 4 horas, uma temperatura de 55 °C e uma agitação de 200 rpm.

A produção de biodiesel a partir do óleo extraído do arilo foi realizada com óleo da amostra 3 ($IA_{inicial}= 5,6$ mg KOH/g), tendo-se utilizado um processo de transesterificação básica para a conversão desta matéria-prima, precedido ou não de um pré-tratamento do óleo de modo a reduzir o elevado teor de ácidos gordos livres. As condições para a transesterificação básica foram: 1% m/m de catalisador (NaOH), acrescido da quantidade necessária para neutralizar a acidez do óleo, uma razão molar metanol: óleo de 6:1, um tempo de reacção de 4 horas, uma temperatura de 55°C e uma agitação de 200 rpm. A transesterificação direta isto é, sem que o óleo tenha sido sujeito a qualquer pré-tratamento, foi comparada com a transesterificação realizada após o óleo ter sido sujeito a um pré-tratamento de neutralização com uma solução de NaOH 2M e com outra precedida de uma esterificação ácida, com H₂SO₄ e com um catalisador heterogéneo (*Amberlyst 15*). O ensaio que conduziu a uma maior percentagem de ésteres metílicos (97,9%) foi o precedido de esterificação ácida utilizando como catalisador o H₂SO₄ numa percentagem de 19,4%, uma razão molar metanol: ácidos gordos livres de 40:1, durante 2 horas, a uma temperatura de 55°C e uma agitação de 200 rpm. Neste ensaio, os ácidos gordos livres são convertidos em ésteres metílicos e, ao contrário do que é expectável para as outras situações ensaiadas, não haverá perdas apreciáveis no rendimento mássico relativo ao passo prévio de esterificação, uma vez que não ocorre formação de sabões. Contudo, a necessidade da realização de um pré-tratamento ácido a este óleo não abona muito a favor deste procedimento, uma vez que torna o processo mais dispendioso.

Assim, tendo em conta que a produção de biodiesel a partir dos óleos/gorduras extraídas da mafurra seria essencialmente realizada em Moçambique, por forma a combater a falta de combustíveis sentida no país, dando utilidade a uma matéria-prima existente em abundância, e contribuindo para a economia do mesmo, pode-se concluir que a matéria-prima mais adequada para este fim é o óleo extraído da amêndoa. Sendo Moçambique um país onde os recursos não abundam nem são adquiridos com facilidade, o facto deste óleo não necessitar de um pré-tratamento e da produção de biodiesel a partir do mesmo poder ser efetuada por transesterificação básica em instalações fabris já existentes abona a favor do mesmo quando comparado com o óleo extraído do arilo.

5. Referencias Bibliográficas

- Akowuah, J.O., Kemausour, A. F. (2012) Influence of Storage Duration of Jatropha Curcas Seed on Oil Yield and Free Fatty Acid Content, ARPN Journal of Agricultural and Biological Science.
- Abreu, Y., Oliveira, M., Guerra, S. (2010) Energia Sociedade e Meio Ambiente, 175 pp.
- Badday, A. S., Abdullah, A. Z., Lee, K. T., Khayoon, M. S. (2012) Intensification of biodiesel production via ultrasonic-assisted process: A critical review on fundamentals and recent development, 4574-4587.
- Da Silva, F. S., Porto, A. G., Pascuali, L. C., Da Silva, F. T.C. (2010) Viabilidade do Armazenamento de Sementes em Diferentes Embalagens para Pequenas Propriedades Rurais.
- Diário da República, 25 de Outubro de 2010, Capítulo 3, Seção I, Artigo 11º, 14 pp.
- Ebong, P.E., Owu, D.U., Isong, E.U. (1998) Influence of palm oil (*Elaeis guineensis*), Plant Foods for Human Nutrition, 209-222.
- Econergy (2008) Avaliação dos biocombustíveis em Moçambique, 515 pp.
- Eletricidade de Moçambique (2012) Plano de Desenvolvimento na Área da Energia em Moçambique.
- EurObserv'ER, Biofuels Barometer, 2013, 8 pp.
- Empresa de Pesquisa Energética (2013) Análise de Conjuntura dos Biocombustíveis, Ministério de Minas e Energia, 49 pp.
- Exxonmobil (2013) Panorama Energético, Perspetivas para 2030, 16 pp.
- F. Gírio, R. Lukasik, C. Matos, C. Oliveira, L. Silva “Biocombustíveis: uma oportunidade ou um problema para Portugal”. II Workshop (Bio)Energia, Évora (2013)
- Fupi, V.W.K., Mork, P.C. (1981) Mafura Nut Oil and Meal: Processing and Purification, Government Chemical Laboratory Box 164.
- Guardado, R. (1930) A Mafurreira. Boletim Agrícola e Pecuário. Agencia Geral das Colonias nº 64, 66 pp.
- Greenpeace (2013) O Protocolo de Kyoto, 2pp.
- Grundy, I.M., Campbel, B.M. (1993) Potencial Production and Utilisations of Oil from *Trichilia* SPP (Meliaceae). Economic Botany, 47 (2), 148-153
- International Support Kit of Opportunities (2012) Espírito Santo Research Sectorial, Moçambique.
- Kai, T., Kubo, A., Nakazato, T., Takanashi, H., Uemura, Y. (2012) Influence of the acid value on biodiesel fuel production using a two-step batch process with a homogeneous catalyst, International Journal of Biomass & Renewables, 15-20.
- Knothe, G., Gerpen, J., Krahl, J. (2005) The Biodiesel Handbook, 286pp.
- Komane, B., Olivier, E., Viljoen, A. (2011) *Trichilia emética* (Meliaceae) – A review of tradicional uses, biological activities and phytochemistry, Phytochemistry Letters, 1-9.
- Marulanda, V.F. (2012) Biodiesel production by supercritical methanol transesterification: process simulation and potential environmental impact assessment, Journal of Cleaner Production, 109-116
- Matakala, P., Maússe, A., Macucule A. (2005) Local Indigeneous Knowledge, Uses and Agroforestry Potential of Mafurra, *Trichilia emetic*, Vahl, 57pp.

- Motasemi, F., Ani, F.N. (2012) A review on microwave-assisted production of biodiesel, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 4719-4733
- Odadiyah, A., Swaroop, G.A., Kumar, S. V., Jeganathan, K. R., Ramasubbu, A. (2012) Biodiesel production from palm oil using calcined waste animal bone as catalyst, *Bioresource Technology*, 512-516.
- Akowuah, J.O., Addo, A., Kemausuor, F. (2012) Influence of storage duration of jatropha curcas seed on oil yield and free fatty acid content, *ARPN Journal of agricultural and biological science*, 1990-6145.
- Orwa et al. (2009), *Agroforestry Database 4.0*
- Salamatinia, B., Abdullah, A. Z., Bathia, S. (2012) Quality evaluation of biodiesel produced through ultrasound-assisted heterogeneous catalytic system, *Fuel Processing Technology* 1-8.
- Schuchardt, U., Sercheli, R., Vargas, R. (1997) Transesterification of Vegetable Oils: a Review, *Braz. Chem. Soc.*, 199-210.
- Souza, C.D. R., Chaar, J. S., Souza, R. C. R., Jeffreys, M. F., Souza, K. S., Costa, E. J. C., Santos, J. C. (2009) Caracterização físico-químicas das misturas binárias de biodiesel e diesel comercializado no Amazonas.
- Stavarache, C., Vinatoru, M., Maeda, Y., Bandow, H. (2006) Ultrasonically driven continuous process transesterification, *Ultrasonics Sonochemistry* 413-417.
- Vermaak, I., Kamatou, G.P.P., Mofokeng, B., Viljoen, A.M., Beckett, K (2011) African seed oils of commercial importance- Cosmetic applications, *South African Journal of Botany*, 920-933.
- Zílio, J., Liddell, D., Muende, C., Nogueira, A. (2008) Avaliação dos Biocombustíveis em Moçambique, *Econergy*, Preparado para o Ministério da Agricultura de Moçambique e para o Ministério da Energia de Moçambique, 515pp.
- <http://www.apren.pt/gca/index.php?id=47> acedido em 2013.
- http://unfccc.int/kyoto_protocol/items/2830.php, acedido em 2013.
- http://www.portaldogoverno.gov.mz/noticias/news_folder_politica/setembro-2011-1/em-curso-33-projectos-de-biocombustiveis-em-mocambique/, acedido em 2013.
- <http://www.macaub.com.mo/pt/2011/08/15/adicao-de-biocombustiveis-obrigatoria-em-mocambique-a-partir-de-2012/>, acedido em 2013
- <http://www.galpenenergia.com/PT/agalpenenergia/os-nossos-negocios/Refinacao-Distribuicao/Paginas/Biocombust%C3%ADveis.aspx>, acedido em 2013
- <http://memoria-africa.ua.pt/Library/ShowImage.aspx?q=BGC/BGC-N026&p=41>, acedido em 2013

Anexos

Anexo I

Tabela I.1-Reagentes e correspondentes propriedades.

Nome	Peso Molecular (g/mol)	Fórmula	Pureza	Marca	Utilização
1,2,4-butanotriol	106,12	$C_4H_{10}O_6$	95,0%	Merck	GC
Acetona	58,08	C_3H_6O	99,5%	Sigma-Aldrich	TI
Ácido Acético Glacial	60,05	$C_2H_4O_2$	99,8%	Fluka	II
Ácido clorídrico 0,1M	36,46	Hcl		Riedel-de-Haën	IA
Ácido clorídrico 0,5M	36,46	Hcl		Riedel-de-Haën	IS
Ácido Sulfúrico 0,5M	98,08	H_2SO_4	95-97%	Sigma-Aldrich	TF
Cloreto de Sódio	58,44	NaCl	99,5	Absolve	GC
Ciclohexano	84,16	C_6H_{12}		Merck	IO
Dicromato de Potássio	294,19	$K_2Cr_2O_7$	99,5%	Panreac	IO
Dihidrogenofosfato de Potássio	136,09	KH_2PO_4	99%		TF
Etanol	46,07	C_2H_5OH	99,5 %	Panreac	IA; IS; TI
Éter etílico	74,12	$C_2H_5OC_2H_5$	99,5%	Absolve	IA;RI
Iodeto de Potássio	166,01	KI	99%	Panreac	IO
Indicador de Cozimento de Amido		$C_6H_{10}O_5$		Merck	IO
Heptano	100,2	$CH_3(CH_2)_5CH_3$	99%	Riedel-de-Haën	EM; GC
Heptadecanoato de Metilo	312,53	$C_{20}H_{40}O_2$		Sigma-Aldrich	EM
Hexano		$CH_3(CH_2)_4CH_3$	99%	Sigma-Aldrich	TO
Hidróxido de Sódio	40	NaOH	98 %	Absolve	CAG,AG
Hidróxido de Potássio	56,11	KOH	86%	Absolve	IA;IS;TI
Iso-Octano	114,23	C_8H_{18}	99,5%	Panreac	CAG
Metóxido de Sódio	54,02	$NaCH_3O$	95%	Riedel-de-Haën	Ensaio
Metanol	32,04	CH_3O	99,8%	Panreac	Ensaio
Molibdato de Amônio tetrahidratado	1235,86	$(NH_4)_6Mo_7O_{24} \times 4H_2O$		Pronalab	TF
N-Metil-N-(Trimetilsilil)TR-Influoreto-Acetamida (MSTFA)				Sigma-Aldrich	GC
Óxido de Cálcio		CaO		Riedel-de-Haën	IS
Piridina	79,10	C_5H_5N		Merck	GC
Reagente de <i>Wijis</i>	C(ICI)			Riedel-de-Haën	IO
Solução Alcoólica de Fenoltaleína	318,33	$C_2OH_{14}O_4$		Panreac	IA; IS
Solução Metanólica de Triofluoreto de Boro	131,89	$C_2H_8BF_3O_2$	13-15%	Riedel-de-Haën	CAG
Sulfato de Hidrazina	130,12		99%	Acrös Organics	TF
Sulfato de Sódio Anidro	126,04	Na_2SO_3	96%	M&B (aker)	CAG
Tiosulfato de Sódio Penta hidratado (<i>Tritrisol</i>)	158,11	$Na_2S_2O_3 \times 5H_2O$		Fixanal	IO
Tricaprina					GC

CAG- Composição em ácidos gordos livre; EM- Teor de éteres metílicos; GC- Teor de glicerol livre e total, de mono-, di-, e triglicéridos; IA-Índice de acidez; IS-Índice de saponificação; IO-Índice de iodo; TF- Teor de fósforo; TI- Teor de matéria insaponificável; TO- Teor de óleo.

Tabela I.2- Equipamentos e respectivas marcas.

Equipamento	Marca
Aparelho para a obtenção de água ultrapura	Milipore, Elix S, Progard 2
Agitador Magnético	Minimix, OVAN MNO 2E
Balança de precisão	AB204-S, Mettler Toledo
Balança de precisão	Kern-572
Balança de precisão	Mettler PM4600, Delta Range
Banho termostatizado	P-Selecta, Precistern
Centrífuga	WWR himac CT15E
Centrífuga	Heraeus Multifuge 35 R+
Cromatógrafo	Varian-CP-3800, com injetor automático (CP 8410)
Cromatógrafo	Varian-CP-3800
Cromatógrafo	HP 5890 com detector de ionização e chama e coluna de enchimento- Carbopack 80-120 BDA, 1% trimesil acid + 4% CW 20 M, 2m x 1/8'
Rotavapor com bomba de vácuo, e banho de aquecimento	Bomba de vácuo (V-800), evaporador rotativo (R-200),banho de aquecimento (B-490)
Espectrofotômetro	U-2000,Hiachi
Estufa de ventilação	Memmert ULE 500
Incubadora	Lab Line Orbit Environ-Shaker
Manta de aquecimento	Gerhardt
Manta de aquecimento para Soxhlet	P-Selecta
Placa de agitação "vórtex"	VF2, Janke & Kunkel
Placa de aquecimento	VMS-C7, WWR
Picadora tipo "1,2,3"	Choppi Maxi, Ariete
Suporte para balões de destilação, com aquecimento	Gerhardt
Vortex	Janke & Kunkel, VF2

Anexo II

Tabela II.1- Níveis e os valores criados pelo sistema, para as diferentes variáveis.

Variável	Nível				
	-1,682	-1	0	1	1,682
Metanol [ml]	0,342	0,394	0,470	0,546	0,598
NaOH (g)	0,019	0,022	0,028	0,033	0,037
Tempo	30,000	96,902	195,000	293,098	360,000

Tabela II.2- Níveis dos diferentes ensaios criados pelo sistema, para o desenho central.

Desenho (-1/+1)			
Sequência	Metanol [ml]	NaOH [g]	Tempo [min]
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	1	-1
4	1	1	-1
5	-1	-1	1
6	1	-1	1
7	-1	1	1
8	1	1	1
Ponto Médio	0	0	0

Tabela II.2- Valores correspondentes aos níveis do desenho central.

Desenho (-1/+1)			
Sequência	Metanol [ml]	NaOH [g]	Tempo [min]
1	0,394	0,022	96,902
2	0,546	0,022	96,902
3	0,394	0,033	96,902
4	0,546	0,033	96,902
5	0,394	0,022	293,098
6	0,546	0,022	293,098
7	0,394	0,033	293,098
8	0,546	0,033	293,098
Ponto Médio	0,470	0,028	195,000

Tabela II.4- Níveis dos diferentes ensaios criados pelo sistema, para a expansão.

Expansão (-1,682/+1,682)			
Sequência	Metanol : Oleo	% NaOH	Tempo [min]
#1	-1,682	0	0
#2	1,682	0	0
#3	0	-1,682	0
#4	0	1,682	0
#5	0	0	-1,682
#6	0	0	1,682
Ponto médio	0	0	0

Tabela II.6- Valores correspondentes aos níveis do desenho da expansão.

Expansão (-1,682/+1,682)			
Sequência	Metanol [ml]	NaOH [g]	Tempo
#1	0,342	0,028	195,0
#2	0,598	0,028	195,0
#3	0,470	0,019	195,0
#4	0,470	0,037	195,0
#5	0,470	0,028	30,0
#6	0,470	0,028	360,0
Ponto médio	0,470	0,028	195,0

Anexo III

Catálise básica

1-Alcool

Para determinar a quantidade de álcool utilizada em cada ensaio de transesterificação via catálise básica, foi necessário ter em conta o índice de saponificação (I.S.) do óleo/gordura. Como o álcool utilizado em todos os ensaios foi o metanol teve também de se considerar o peso molecular do mesmo, bem como o peso molecular do hidróxido de sódio (KOH), uma vez que o índice de saponificação é dado em mg KOH/g. Assim, para calcular a quantidade de metanol utilizada em cada ensaio usaram-se as seguintes equações:

$$P.M. (g/mol) = \frac{P.M. (KOH) \times 3}{I.S._{oleo}} \quad (1)$$

onde:

P.M.(KOH)- 56,1056 g/mol

I.S.- índice de saponificação (mg KOH/g)

$$moles_{Metanol} = \frac{1}{P.M.} \times m_{oleo} \quad (2)$$

onde:

m_{oleo} - massa de óleo utilizada no ensaio (g)

$$moles_{Metanol} = n \times mol\ KOH \quad (3)$$

onde:

n- é o excesso de moles de metanol que se quer utilizar para realizar o ensaio

$$m_{Metanol}(g) = moles_{Metanol} \times P.M._{Metanol} \quad (4)$$

onde:

P.M._{Metanol}- 32,04 g/mol

2- Catalisador

Para calcular a quantidade de catalisador a utilizar na catálise básica basta ter em conta a massa de óleo/gordura que se pretende usar. No entanto, se for necessário proceder à neutralização da acidez da matéria-prima, esta tem de ser considerada.

Assim, nas equações seguintes demonstra-se como se efetuaram esses cálculos, tendo em conta a massa de óleo/gordura utilizada e o índice de acidez do mesmo. Embora se utilize como exemplo o hidróxido de sódio, como catalisador, proceder-se-ia de forma idêntica utilizando outro catalisador básico.

$$m_{NaOH}(g) = \frac{m_{oleo} \times \% (m/m)}{100} \quad (5)$$

onde:

m_{oleo} - massa de óleo a utilizar no ensaio (g)

%(m/m)- percentagem massa por massa de catalisador que se pretende usar

$$P.M. (g/mol) = \frac{P.M. (KOH)}{I.A. \cdot \acute{o}leo} \quad (6)$$

onde:

P.M. (KOH) - 56,1056 g/mol

I.A.- índice de acidez do óleo (mg KOH/g)

$$moles_{KOH} = \frac{1}{P.M.} \times m_{oleo} \quad (7)$$

Como o número de moles de KOH é igual ao número de moles de NaOH que se tem de adicionar para neutralizar a acidez da amostra, então:

$$m_{NaOH} (g) = moles_{KOH} \times P.M._{NaOH} \quad (8)$$

onde:

P.M. (NaOH) – 39,9971 g/mol

Assim, caso se pretendesse adicionar uma percentagem em massa por massa de catalisador, bem como o necessário para neutralizar a acidez do óleo bastava somar as massas de NaOH calculadas pelas equações 5a e 8.

Catálise Ácida

1-Álcool

Para determinar a quantidade de álcool utilizada em cada ensaio de catálise ácida, foi necessário ter em conta o índice de acidez (I.A.) do óleo. Como o álcool utilizado em todos os ensaios foi o metanol teve também de se considerar o peso molecular do mesmo, bem como o peso molecular do hidróxido de potássio (KOH), uma vez que o índice de acidez é expresso em mg KOH/g. Assim, para calcular a quantidade de metanol utilizada em cada ensaio usaram-se as seguintes equações:

$$P.M. (g/mol) = \frac{P.M. (KOH) \times 3}{I.A. \cdot \acute{o}leo} \quad (9)$$

onde:

P.M. (KOH) - 56,1056 g/mol

I.A.- índice de acidez do óleo/gordura (mg KOH/g)

$$moles_{KOH} = \frac{1}{P.M.} \times m_{oleo} \quad (10)$$

onde:

$m_{\acute{o}leo}$ - massa de óleo utilizada no ensaio (g)

$$moles_{Metanol} = n \times mol\ KOH \quad (11)$$

onde:

n- é o excesso de moles de metanol que se quer utilizar para realizar o ensaio

$$m_{Metanol}(g) = moles_{Metanol} \times P.M._{Metanol} \quad (12)$$

onde:

P.M._{Metanol} - 32,04 g/mol

2- Catalisador

Para calcular a quantidade de catalisador a utilizar na catálise ácida, com catalisador homogêneo, tem de se ter em conta acidez média em percentagem de ácido oleico. No caso das catálises ácidas realizadas com ácido sulfúrico (H₂SO₄) utilizaram-se as seguintes equações:

$$m_{H_2SO_4} [gH_2SO_4 / 100g F.F.A.] = A.M. \times 19,4 \quad (13)$$

onde:

A.M.- acidez média em % de ácido oleico

19,4%- percentagem de H₂SO₄ por ácidos gordos livres (F.F.A.)

$$moles_{H_2SO_4} / 100g F.F.A. = \frac{m_{H_2SO_4}}{P.M._{H_2SO_4}} \quad (14)$$

onde:

P.M._{H₂SO₄} - 98.08g/mol

$$moles_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4} \times m_{\acute{o}leo}}{100 g F.F.A.} \quad (15)$$

onde:

m_{óleo} - massa de óleo a utilizar no ensaio (g)

$$m_{H_2SO_4}(g) = P.M._{H_2SO_4} \times moles_{H_2SO_4} \quad (16)$$

Para os dois ensaios realizados com o catalisador heterogêneo, Amberlyst 15, teve de se considerar não só o índice de acidez do óleo mas também o índice de acidez médio do catalisador.

$$moles_{Amberlyst} = \frac{I.A. Amberlyst}{P.M. (KOH)} \quad (17)$$

onde:

I.A.Amberlyst- índice de acidez médio da resina (218,975 mg KOH/g)

P.M. (KOH) - 56,1056 g/mol

$$m_{Amberlyst}(g) = \frac{moles_{H_2SO_4}}{moles_{Amberlyst}} \quad (18)$$

em que as moles de H₂SO₄ são calculadas como descrito anteriormente.

Anexo IV

Tabela IV.1- Efeito da razão molar metanol: óleo e da % massa por massa de catalisador, na percentagem de ésteres metílicos, para um tempo de reacção de transesterificação de 195 minutos.

		% m/m catalisador					
		0,8	1	1,2	1,4	1,6	1,7
Razão Molar metanol: óleo	4	73,388	78,977	83,025	85,532	86,499	86,404
	4,5	77,236	82,196	85,616	87,495	87,832	87,423
	5	80,398	84,730	87,521	88,771	88,480	87,757
	5,5	82,874	86,577	88,739	89,361	88,441	87,404
	6	84,663	87,738	89,272	89,265	87,717	86,365
	6,5	85,767	88,213	89,118	88,482	86,306	84,640
	7	86,184	88,002	88,278	87,014	84,209	82,228

Tabela IV. 2- Efeito da % massa por massa de catalisador e do tempo de reacção, na percentagem de ésteres metílicos, para uma razão molar metanol: óleo de 5,5:1.

		Tempo (minutos)					
		30	90	150	210	270	330
% m/m catalisador	0,8	73,388	78,977	83,025	85,532	86,499	86,404
	1	77,236	82,196	85,616	87,495	87,832	87,423
	1,2	80,398	84,730	87,521	88,771	88,480	87,757
	1,4	82,874	86,577	88,739	89,361	88,441	87,404
	1,6	84,663	87,738	89,272	89,265	87,717	86,365
	1,7	85,767	88,213	89,118	88,482	86,306	84,640
	0,8	86,184	88,002	88,278	87,014	84,209	82,228

Tabela IV.3- Efeito do tempo de reacção e da razão molar metanol: óleo, na percentagem de ésteres metílicos, para uma % massa por massa de catalisador de 1,18%.

		Razão Molar metanol: óleo						
		4	4,5	5	5,5	6	6,5	7
Tempo (minutos)	30	84,403	86,290	87,490	88,004	87,833	86,974	85,430
	90	84,410	86,576	88,055	88,848	88,955	88,376	87,111
	150	83,697	86,141	87,900	88,972	89,358	89,058	88,072
	210	82,264	84,987	87,025	88,376	89,041	89,020	88,313
	270	80,111	83,113	85,430	87,060	88,004	88,262	87,833
	330	77,237	80,519	83,114	85,024	86,247	86,784	86,634