

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Produção de biodiesel a partir de gordura de frango

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Projecto de Desenvolvimento em Ambiente Académico

Ana Luísa de Vasconcelos Moreira



Departamento de Engenharia Química

Orientador: **Prof. Maria da Conceição Alvim Ferraz**

Co-orientador: **Prof. Manuel da Fonseca Almeida**

Março de 2009

Agradecimentos

À minha orientadora, Professora Maria da Conceição Alvim Ferraz, pelo seu incentivo, disponibilidade e simpatia. Obrigada por todo o apoio prestado nas diversas fases deste projecto.

À minha colega, Joana Dias, por todos os conselhos valiosos e por toda a ajuda prestada. Agradeço toda a amizade e apoio que me deu ao longo das várias etapas do projecto.

Ao meu co-orientador, Professor Manuel da Fonseca Almeida, pelas sugestões e pelo apoio prestado ao longo deste trabalho.

Aos meus colegas do laboratório E201: Paulo César Fernandes, Rui Costa, Berta Estevinho, Salomé Teixeira, Joana Barbosa, Elisabete Ribeiro, Vera Homem, por toda a simpatia e disponibilidade com que me receberam todo o tempo que partilhamos o laboratório.

Ao Talho Carlota de Santa Maria da Feira, pela disponibilidade na cedência dos resíduos gordurosos.

À minha família, amigos e colegas que sempre estiveram do meu lado ao longo do percurso académico.

Resumo

A diminuição das reservas mundiais de petróleo e o impacto no ambiente causado pelos gases provenientes da sua queima têm levado a um aumento do interesse por fontes de energia renováveis, nas quais se incluem os biocombustíveis. O biodiesel é um biocombustível que tem vindo a ser usado em motores de compressão como substituto do diesel mineral; é obtido a partir de fontes renováveis e a sua utilização permite reduzir substancialmente as emissões de gases com efeito de estufa. Nos últimos anos tem-se produzido biodiesel a partir de diversos óleos vegetais; no entanto, estudos recentes têm mostrado que resíduos de gordura animal podem também ser usados como matéria-prima. Este trabalho teve como principal objectivo a optimização dos parâmetros que condicionam a qualidade de biodiesel produzido a partir de gordura de frango.

O biodiesel foi produzido em reactor *batch* por transesterificação básica com hidróxido de sódio e metanol. Testou-se a influência de vários parâmetros de reacção: concentração de catalisador, razão molar metanol:gordura, temperatura e tempo de reacção, de forma a analisar e optimizar estes parâmetros. A qualidade do biodiesel foi controlada usando a norma europeia EN 14214; foram controladas as seguintes propriedades: massa volúmica a 15 °C, ponto de inflamação, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez, teor de água, corrosão da lâmina de cobre, teor em ésteres metílicos, teor em éster metílico de ácido linolénico e número de iodo.

Os resultados obtidos mostraram que a viscosidade e o teor em ésteres metílicos são as propriedades que mais dependem das condições reaccionais. O teor de água foi a única propriedade que não cumpriu a norma, sendo, no entanto, possível corrigir este comportamento. As melhores condições encontradas foram: 1% de catalisador, 6:1 para a razão molar metanol:gordura e transesterificação a 30 °C durante 90 minutos. Com estas condições foi possível obedecer aos valores estipulados na norma Europeia, nomeadamente no que diz respeito à viscosidade e ao teor de ésteres. Com este trabalho concluiu-se que é possível produzir biodiesel a partir de gordura de frango a uma temperatura muito mais baixa do que as que habitualmente são referidas na literatura da especialidade.

Palavras Chave: biodiesel, gordura de frango, transesterificação básica.

Abstract

The decrease of world oil reserves and the impact of environmental pollution caused by burning exhaust gases have led to the increased interest for energy renewable sources, in which the biocombustibles are included. Biodiesel is a biocombustible that has been used in compression engines as a substitute of mineral diesel; it is obtained from renewable sources and its use can substantially reduce emissions of greenhouse gases. In the last years biodiesel has been produced from various vegetable oils; however, recent studies have showed that animal wastes can also be used as raw material. The main objective of the present work was the optimization of the production parameters that determine the quality of biodiesel produced from chicken fat.

The biodiesel was produced in batch reactor by alkaline transesterification with sodium hydroxide and methanol. The influence of various reaction parameters was tested as catalyst concentration, molar ratio of methanol:fat, temperature and reaction time, in order to analyse and optimize them. The biodiesel quality was controlled using the European standard EN 14214; the following properties were controlled: density at 15 °C, flash-point, kinematic viscosity at 40 °C, acidity index, water content, copper corrosion, methyl ester content, linolenic acid methyl ester content and iodine number.

The obtained results showed that viscosity and methyl ester content are the properties that mostly depend on the reaction conditions. The water content was the only property that failed the standard, but it's possible to correct this behaviour. The best conditions achieved were: 1% of catalyst, molar ratio of 6:1 for methanol:fat and transesterification at 30 °C for 90 minutes. With these conditions it was possible to achieve the values set in the European standard, especially regarding the viscosity and ester content. These conditions for producing biodiesel from chicken fat are at a much lower temperature than those usually mentioned in the literature of speciality.

Key words: biodiesel, chicken fat, alkaline transesterification.

Índice

Índice de Figuras	iii
Índice de Tabelas	v
Notação e Glossário.....	vi
1 Introdução	1
1.1 Contexto Energético Actual.....	1
1.2 Biodiesel	1
1.2.1 História do biodiesel e contexto actual.....	2
1.2.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel.....	4
1.2.3 Transesterificação	5
1.2.4 Métodos de produção	6
1.2.5 Principais matérias-primas	9
1.2.6 Utilização de resíduos como matéria-prima	10
1.2.6.1 Vantagens e desvantagens	10
1.2.6.2 Produção de biodiesel a partir de gordura de frango	12
1.3 Objectivos do trabalho.....	15
2 Materiais e Métodos	16
2.1 Extracção e tratamento da matéria-prima	16
2.2 Caracterização da matéria-prima	16
2.2.1 Determinação do índice de acidez.....	16
2.2.2 Determinação do número de iodo.....	17
2.3 Transformação da matéria-prima em biodiesel.....	18
2.3.1 Síntese do biodiesel	18
2.3.2 Purificação do biodiesel	19
2.4 Planeamento experimental	20
2.5 Controlo da qualidade do biodiesel	21
2.5.1 Determinação da massa volúmica a 15 °C.....	21
2.5.2 Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C	21

2.5.3	Determinação do índice de acidez	22
2.5.4	Determinação do teor de água	23
2.5.5	Determinação do ponto de inflamação	23
2.5.6	Determinação da corrosão da tira de cobre	24
2.5.7	Determinação do teor em ésteres metílicos	24
2.5.8	Determinação do teor em éster metílico do ácido linolénico	25
2.5.9	Determinação do número de iodo.....	25
3	Resultados e discussão	27
3.1	Rendimento da extracção e caracterização da matéria-prima.....	27
3.2	Rendimento da transformação da matéria-prima em biodiesel.....	27
3.3	Caracterização do biodiesel	30
3.3.1	Massa volúmica a 15 °C	31
3.3.2	Ponto de Inflamação	31
3.3.3	Viscosidade cinemática a 40 °C.....	33
3.3.4	Índice de acidez	36
3.3.5	Teor de água	37
3.3.6	Corrosão da lâmina de cobre	39
3.3.7	Composição do biodiesel.....	39
3.3.8	Teor em ésteres metílicos	41
3.3.9	Teor em éster metílico de ácido linolénico.....	44
3.3.10	Número de Iodo	44
3.4	Seleção das condições operacionais.....	45
4	Conclusões.....	47
	Referências	48

Índice de Figuras

Figura 1 – Evolução da produção de biodiesel na União Europeia [6]	3
Figura 2 – Variações médias nas emissões da queima de biodiesel em relação ao disel mineral [9]	4
Figura 3 – Processo geral de produção de biodiesel em batch [15]	7
Figura 4 – Esquema de produção de biodiesel em duas etapas [15]	8
Figura 5 – Variações médias das emissões de NO _x na queima de biodiesel em relação ao disel mineral [9]	11
Figura 6 – Variação da percentagem de ácidos gordos livres na gordura animal ao longo do ano [25]	11
Figura 7 – Matéria-prima: (a) após ser retirada do frigorífico, (b) depois de aquecida. 16	
Figura 8 – Diagrama adoptado para a produção de biodiesel [32]	18
Figura 9 – Reactor imerso no banho termoestático [32]	19
Figura 10 – Diferentes etapas de purificação do biodiesel: (a) decantação, (b) lavagens, (c) produto final	20
Figura 11 – Fotografia de: (a) viscosímetro imerso no banho a 40 °C enquanto atravessa o capilar, (b) capilar do viscosímetro e respectivas linhas de referência.	22
Figura 12 – Equipamento utilizado para a determinação do ponto de inflamação	23
Figura 13 – Influência da concentração de catalisador no rendimento (60 °C, 60 min, M:G-6:1)	28
Figura 14 – Influência da razão metanol:gordura no rendimento (60 °C, 60 min, 0,8% cat)	29
Figura 15 – Influência da temperatura da reacção no rendimento (60 min, M:G-6:1, 0,8% cat)	29
Figura 16 – Influência do tempo de reacção no rendimento (60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat)	30
Figura 17 – Influência da concentração de catalisador na viscosidade (60 °C, 60 min, M:G-6:1)	34
Figura 18 – Influência da razão metanol:gordura na viscosidade (60 °C, 60 min, 0,8% cat)	34
Figura 19 – Influência da temperatura da reacção na viscosidade (60 min, M:G-6:1, 0,8% cat)	35

Figura 20 – Influência do tempo de reacção na viscosidade (60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat)	36
Figura 21 – Influência no índice de acidez do/a: (a) concentração de catalisador, (b) razão metanol:gordura, (c) temperatura e (d) tempo de reacção	37
Figura 22 – Cromatograma da amostra de biodiesel nas condições de base	40
Figura 23 – Influência da concentração de catalisador no teor em ésteres metílicos (60 °C, 60 min, M:G-6:1)	41
Figura 24 – Influência da razão metanol:gordura no teor em ésteres metílicos (60 °C, 60 min, 0,8% cat)	42
Figura 25 – Influência da temperatura da reacção no teor em ésteres metílicos (60 min, M:G-6:1, 0,8% cat)	43
Figura 26 – Influência do tempo de reacção no teor em ésteres metílicos (60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat)	43

Índice de Tabelas

Tabela 1 – Propriedades do biodiesel [4]	2
Tabela 2 – Estrutura química e características dos ácidos gordos mais comuns e seus ésteres metílicos [14]	6
Tabela 3 – Partes rejeitadas no abate e processamento de aves [28].....	12
Tabela 4 – Composição em ácidos gordos de gorduras animais utilizadas para a produção de biodiesel [29]	13
Tabela 5 – Comparação entre a percentagem de ácidos gordos de biodiesel produzido a partir de diferentes matérias primas [30]	14
Tabela 6 – Propriedades físicas do biodiesel produzido por diferentes matérias-primas [13,29,30,31] e do diesel mineral [16]	14
Tabela 7 – Planeamento das experiências para otimizar os parâmetros da reacção.....	20
Tabela 8 – Factores dos ésteres metílicos.....	26
Tabela 9 – Propriedades da matéria-prima	27
Tabela 10 – Propriedades do biodiesel produzido.....	30
Tabela 11 – Massa volúmica do biodiesel (EN 14214: 860-900 kg/m ³) para as várias condições de produção	31
Tabela 12 – Ponto de inflamação do biodiesel (EN 14214: >120 °C) para as várias condições de produção	32
Tabela 13 – Valores de teor de água (EN 14214: >500 mg/kg), nº de lavagens e pH do biodiesel para as várias condições de produção	38
Tabela 14 – Composição do biodiesel produzido e respectiva massa molar.....	40
Tabela 15 – Teor em éster metílico de ácido linolénico (EN 14214: <12 wt%) e número de iodo (EN 14214: <120 g I ₂ /100 g) do biodiesel para as várias condições de produção	45
Tabela 16 – Influência da concentração de catalisador na viscosidade e no teor em ésteres	46

Notação e Glossário

A	Área
A_{EI}	Área do pico correspondente ao metil-heptanoato
A_L	Área do pico correspondente ao éster metílico do ácido linolénico
C_{EI}	Concentração da solução de metil-heptadecanoato
C_{KOH}	Concentração de KOH
C_{TS}	Concentração de tiosulfato de sódio
c_{visc}	Constante do viscosímetro
Cat	catalisador
I	Número de Iodo
IA	Índice de acidez
L	Teor de ácido linolénico
m	Massa de amostra
$M_{Biodiesel}$	Massa molar do biodiesel
$M_{Éster}$	Massa molar do éster
M_{KOH}	Massa molar de KOH
t	Tempo
T	Temperatura
TE	Teor de ésteres metílicos
V_{EI}	Volume da solução de metil-heptadecanoato
V_{KOH}	Volume gasto de KOH na titulação
V_1	Volume da solução de tiosulfato de sódio para titular o teste em branco
V_2	Volume da solução de tiosulfato de sódio para titular a amostra

Letras gregas

ν	Viscosidade cinemática a 40 °C
-------	--------------------------------

$\rho_{(T)}$	Massa volúmica à temperatura T
$\rho_{(15)}$	Massa volúmica a 15 °C

Lista de Siglas

AGI	Ácidos gordos insaturados
AGS	Ácidos gordos saturados
ASTM	Sociedade americana de testes de materiais
EN 14214	Norma europeia para o controlo de qualidade do biodiesel
Exp	Experiência
FAME	Ésteres metílicos de ácidos gordos
FM	Fórmula molecular
GC	Cromatografia gasosa
M:G	Razão molar de metanol: gordura
ME	Metil-éster

1 Introdução

1.1 Contexto Energético Actual

O consumo de energia no mundo depende principalmente das fontes energéticas tradicionais: carvão, petróleo e gás natural. A energia proveniente destes materiais representa mais de 80% da energia mundial, e só o petróleo representa cerca de 39% [1]. No entanto, para além de ser não renovável, o petróleo é responsável por causar graves danos ambientais, como por exemplo, a emissão de poluentes atmosféricos que degradam os recursos naturais e os ecossistemas.

O sector dos transportes é o principal responsável pelo consumo final do petróleo [1], pelo que é urgente encontrar alternativas mais seguras e com menores emissões de carbono, que não ponham em causa o desenvolvimento económico e social.

Os biocombustíveis apresentam-se como um contributo para responder aos problemas energéticos actuais, pois são obtidos de fontes renováveis e são capazes de fornecer energia com menores emissões de poluentes atmosféricos, nomeadamente gases com efeito de estufa. De entre todos os biocombustíveis, é de salientar o bioetanol e o biodiesel. O bioetanol pode ser utilizado em veículos de transporte, em mistura ou como substituição da gasolina, enquanto que o biodiesel pode ser utilizado em mistura, ou como substituição do diesel mineral.

Na União Europeia, no ano de 2005, do total de biocombustíveis produzidos para o sector dos transportes, 80% foi biodiesel e apenas 20% bioetanol [2]. Isto deve-se a uma maior utilização de veículos a diesel na Europa em detrimento dos veículos a gasolina, ao contrário do que acontece por exemplo na América do Norte [3].

1.2 Biodiesel

O biodiesel é um combustível renovável, produzido a partir de triglicéridos, presentes na natureza sob a forma de óleos vegetais ou gorduras animais. Na maior parte das vezes aparece também designado por FAME (*fatty acid methyl esters*), a abreviatura em inglês para ésteres metílicos de ácidos gordos. O biodiesel apresenta-se

como o melhor candidato para substituir o diesel mineral nos motores de ignição por compressão. A sua incorporação pode ser feita em misturas que normalmente vão de 5% (B5) a 30% (B30) de biodiesel com o diesel mineral, ou até mesmo na sua forma pura, B100. As propriedades deste biocombustível (tais como a viscosidade, massa volúmica, índice de acidez, ponto de inflamação, teor em ésteres e em água, ácido linolénico, número de iodo e corrosão da lâmina de cobre) para que possa ser utilizado na forma B100, têm de cumprir determinadas especificações definidas nas normas para o controlo de qualidade do biodiesel. Nos Estados Unidos a norma em vigor desde 2003 é a ASTM D 6751 e na União Europeia é a EN 14214. Algumas das principais características do biodiesel encontram-se na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades do biodiesel [4].

Nome Comum	Biodiesel
Nome químico	Éster (m)etílico de ácidos gordos
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	3,3 – 5,2
Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³)	860 - 894
Ponto de ebulição (°C)	>202
Ponto de inflamação (°C)	157 - 182
Gama de destilação (°C)	197 - 327
Pressão de vapor a 22°C (mmHg)	<5
Solubilidade em água	Insolúvel
Aparência	Líquido Amarelo claro a escuro
Biodegradabilidade	Mais biodegradável que o petróleo líquido
Reactividade	Estável na ausência de agentes de oxidação fortes

1.2.1 História do biodiesel e contexto actual

A produção de biodiesel não é um processo novo. A história dos seus precursores remonta ao século XIX e é mais política e económica do que tecnológica. No ano de 1893 Rudolf Diesel testou o primeiro motor de ignição por compressão, projectado para trabalhar com óleos vegetais [4]. Em 1900, durante uma exposição em Paris, este motor foi apresentado e testado com óleo de amendoim [5]. Os óleos vegetais

foram muito utilizados nos motores a diesel até ao ano 1920, sendo posteriormente abandonados devido a vários factores de ordem económica e técnica. A indústria do petróleo era uma industria emergente e em franca expansão, que oferecia um “resíduo de petróleo”, hoje chamado de gasóleo ou diesel, a um custo extremamente baixo e em grande abundância, levando os construtores a fazerem alterações nos motores diesel com o objectivo de o utilizarem. Além disso, os óleos vegetais causavam a formação de depósitos de carbono e resíduos gordurosos, enquanto que o petróleo filtrado, para além de não originar estes resíduos, aumentava a eficiência dos motores.

A partir de 1980 surgiu um interesse renovado na produção de biodiesel, como alternativa aos combustíveis fósseis convencionais e muitos países europeus iniciaram a sua produção. Na União Europeia, a Alemanha é o principal produtor de biodiesel, tal como se pode ver na Figura 1, contribuindo em mais de 50% da produção total. No ano 2005 a produção da União Europeia representou 89% da produção mundial deste biocombustível [4].

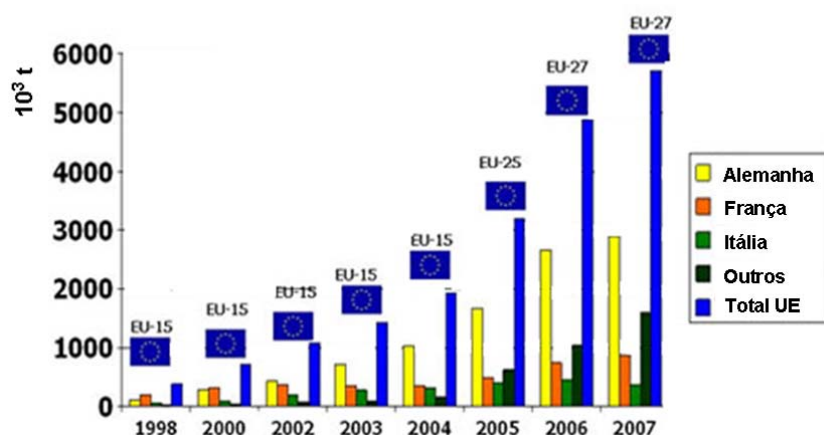


Figura 1: Evolução da produção de biodiesel na União Europeia [6].

Em Portugal o cenário é menos animador. No ano de 2005 apenas 4 países da Europa dos 25 não produziam biodiesel, sendo Portugal um deles [2]. No entanto, durante o ano de 2006 ficaram operacionais cinco unidades industriais de produção de biodiesel, com capacidade total de cerca de 200 000 toneladas/ano [7]. Durante o segundo semestre de 2007, ficaram operacionais novas instalações com uma capacidade adicional de produção de biodiesel de 150 000 toneladas/ano. Em 2008 a capacidade de produção nacional é já de cerca de 406 000 toneladas/ano [6]; no entanto as unidades industriais não têm produzido biodiesel de modo continuado.

1.2.2 Vantagens e desvantagens do biodiesel

As principais vantagens do biodiesel como alternativa ao diesel mineral são várias. É biodegradável, não tóxico, tem uma inflamabilidade reduzida e permite uma melhor lubrificação do motor, aumentando o seu tempo de vida e reduzindo a necessidade de manutenção [4]. Pode ser utilizado, mesmo na forma B100, sem que haja necessidade de alterações significativas nos motores. A grande vantagem ambiental da utilização deste biocombustível reside na redução das emissões atmosféricas associadas à sua queima [8]. Na Figura 2 pode-se verificar que a utilização de biodiesel na sua forma pura, B100, permite reduções de 48% na emissão de monóxido de carbono, 47% na emissão de partículas e de 67% na emissão de hidrocarbonetos [9]. Este biocombustível é considerado neutro relativamente às emissões de CO_2 , pois o carbono presente no matéria prima é proveniente da fixação do CO_2 presente nas plantas através da fotossíntese que depois de ser emitido na queimada de biodiesel, vai ser de novo fixado por estas espécies vegetais, completando o ciclo do carbono. No entanto, a análise do ciclo de vida do biodiesel mostra uma redução de 78% na emissão de CO_2 relativamente ao diesel mineral [10].

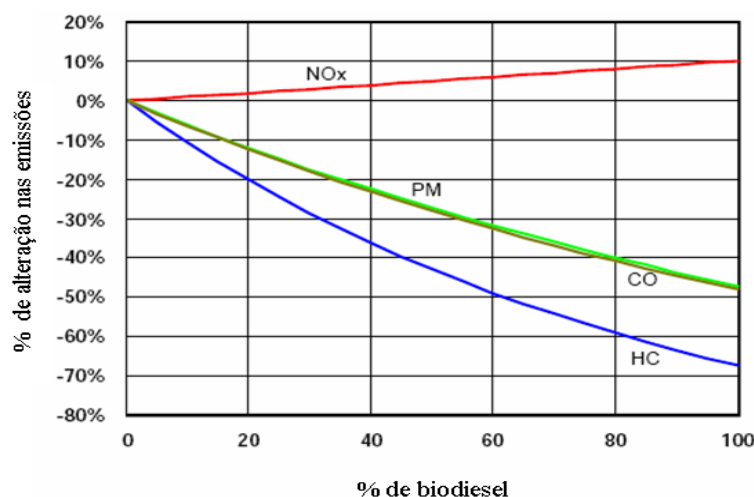


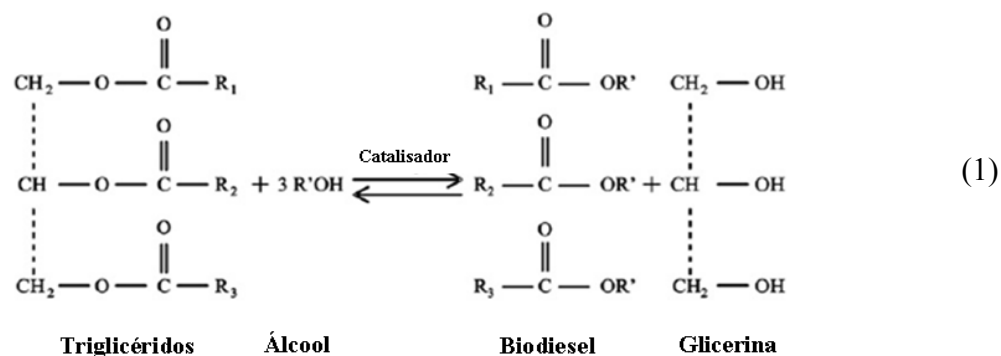
Figura 2: Variações médias nas emissões da queima de biodiesel em relação ao diesel mineral [9].

O biodiesel apresenta algumas desvantagens em relação aos combustíveis fósseis; tem uma maior viscosidade, contém menor valor energético, aumenta as emissões de NO_x e há a possibilidade de solidificação a temperaturas baixas, pelo que é

necessário adicionar-lhe substâncias anticongelantes quando utilizado em climas frios. No entanto, as principais desvantagens prendem-se com aspectos económicos, pois a sua produção ainda não é economicamente competitiva relativamente à do diesel mineral. Cerca de 85% do custo total de operação depende do custo das matérias-primas [11, 12], pelo que é necessário encontrar matérias-primas mais baratas, de forma a tornar o biodiesel mais competitivo.

1.2.3 Transesterificação

O biodiesel é normalmente produzido através da reacção de transesterificação, esquematizada na Equação 1. Nesta reacção, os triglicéridos da matéria-prima juntamente com um álcool na presença de um catalisador, ácido, básico ou enzimático [13], vão produzir uma mistura de ésteres de ácidos gordos, o biodiesel, e também glicerina. A transesterificação consiste, então, numa sequência de reacções reversíveis [8]. Primeiro, os triglicéridos são convertidos em diglicéridos, e depois os diglicéridos em monoglicéridos. Os monoglicéridos são por sua vez convertidos em glicerina. Em cada passo forma-se um éster, pelo que para cada triglicérido são formados três ésteres.



Os grupos R_1 , R_2 , e R_3 são cadeias de ácidos gordos. As mais comuns são: palmítica, esteárica, oleica, linoleica e linolénica, como se pode ver na Tabela 2.

Estas cadeias são designadas por uma letra e dois números (acrónimo comum). O primeiro refere-se ao número de átomos de carbono presentes na cadeia, e o segundo refere-se ao número de ligações duplas. Na Tabela 2, pode-se também ver as características mais comuns destes ácidos gordos e dos ésteres metílicos que se produzem a partir deles na transesterificação, ou seja do biodiesel. É de salientar que

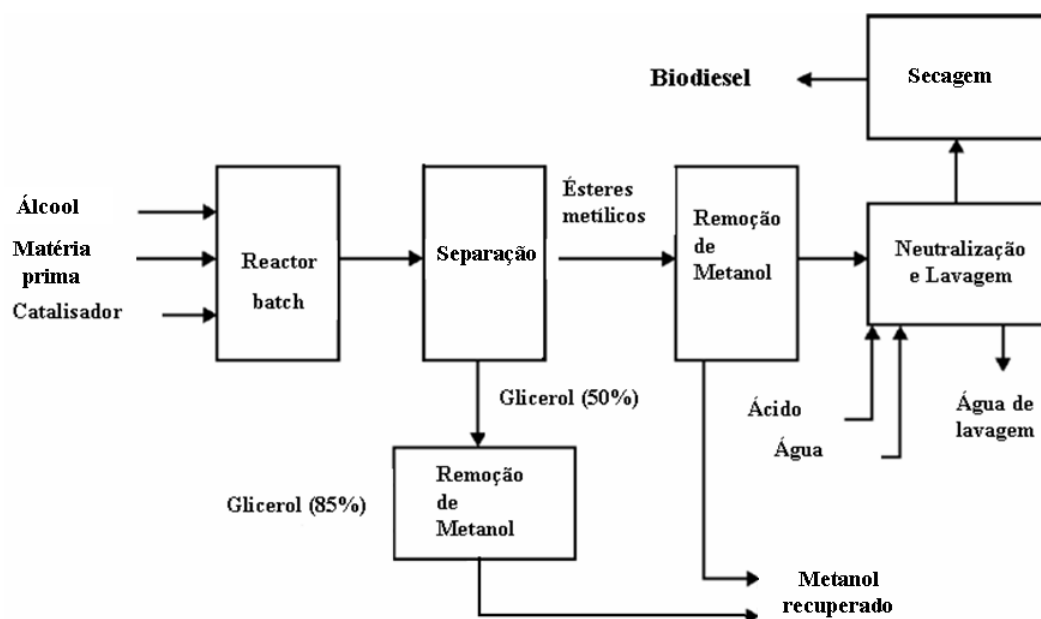
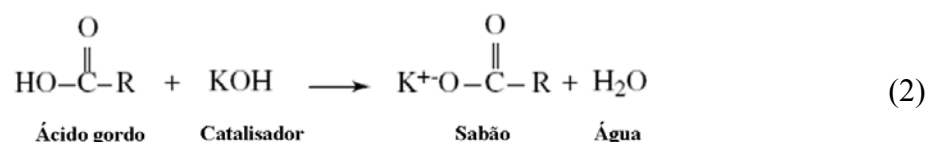


Figura 3: Processo geral de produção de biodiesel em batch [15].

A aplicação da catálise básica depende da acidez da matéria-prima utilizada. O teor da matéria-prima em ácidos gordos livres não deve ultrapassar os 2% [14] quando se utiliza este catalisador, pois senão pode reagir formando sabões, como se pode ver na Equação 2.



Os métodos alternativos à transesterificação básica mais usados são: a transesterificação ácida, um processo em 2 etapas com pré tratamento ácido, seguido de transesterificação básica e transesterificação com metanol supercrítico [16].

A transesterificação ácida, não se apresenta como uma alternativa promissora à catálise básica. Este processo requer elevados tempos de reacção, maiores quantidades de metanol e também a utilização de materiais de aço inoxidável devido ao risco de corrosão, não sendo aplicável ao nível industrial. Os catalisadores ácidos são muito lentos para converter os triglicéridos em biodiesel; no entanto são suficientemente rápidos para converter os ácidos gordos livres em ésteres [16]. É então preferível,

quando a matéria-prima é excessivamente ácida, utilizar um processo de duas etapas. Este processo está esquematizado na Figura 4, em que primeiro se faz a esterificação da matéria-prima com um catalisador ácido, como se pode ver na Equação 3, usando por exemplo o ácido sulfúrico; depois, com o produto desta esterificação, nomeadamente os ésteres, mono, di e triglicéridos, faz-se uma transesterificação básica. O processo de produção de biodiesel com 2 etapas é economicamente menos viável que a transesterificação básica, pois implica mais gastos energéticos e um maior tempo de processo.

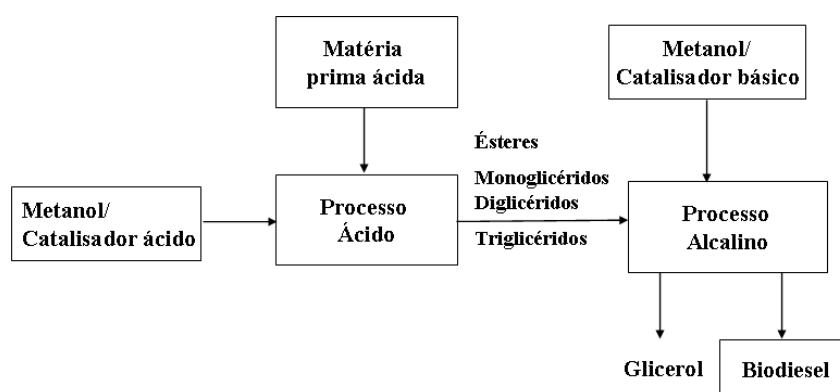
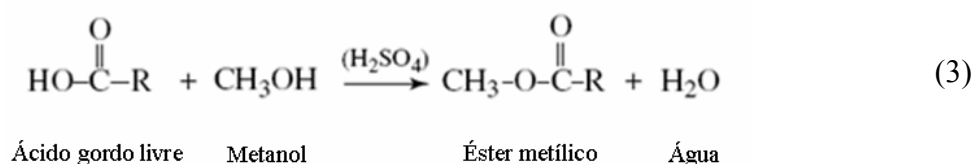


Figura 4: Esquema de produção de biodiesel em duas etapas [15].



O método do metanol supercrítico tem como principais vantagens a não utilização de catalisador e um menor tempo de reacção (de 2 a 25 minutos) comparativamente à transesterificação convencional [17]. No entanto, este método requer uma elevada razão molar de metanol para matéria-prima, que pode variar entre 40-42:1 [18]. Este processo requer elevadas pressões (entre 35 a 40 MPa) e temperaturas superiores a 300 °C. Estas condições reaccionais levam a grandes consumos energéticos, gerando elevados custos operacionais e inflacionando o preço final do biodiesel.

Há outras formas de produzir biodiesel, nomeadamente a pirólise que consiste no craqueamento catalítico de óleos vegetais, e através de microemulsões que envolvem a injeção simultânea de dois ou mais combustíveis, geralmente imiscíveis, na câmara de combustão de motores do ciclo diesel [19,20].

1.2.5 Principais matérias-primas

As matérias-primas mais comuns para a produção de biodiesel são os óleos vegetais (virgens ou utilizados) e as gorduras animais. Estas matérias-primas contêm triglicéridos, ácidos gordos livres e outras substâncias, dependendo do grau de pré-tratamento que lhes é aplicado antes de serem utilizados [14].

Os óleos vegetais mais utilizados são os óleos de colza, palma, coco, soja e girassol, podendo-se também utilizar óleo extraído de algas. De todos os óleos vegetais, a colza tem o maior rendimento de óleo por m² [3], sendo a matéria-prima mais utilizada na Europa. Este óleo representa 84% das fontes de matérias-primas para produção de biodiesel a nível mundial [15]. Nos Estados Unidos o óleo mais utilizado, é o óleo de soja, enquanto que na Malásia e Indonésia é o óleo de palma e de coco [4]. A Índia e alguns países no sudeste asiático que têm necessidade de importar óleos vegetais, têm produzido biodiesel a partir de óleos de culturas não comestíveis, tais como *jatropha* e *karanja* [21].

O futuro dos óleos vegetais como alternativa ao diesel mineral depende da disponibilidade da biomassa. No entanto, esta disponibilidade depende da procura de bens alimentares a longo prazo, dos padrões alimentares das sociedades futuras e da produtividade agrícola. A produção intensiva de biodiesel a partir de matérias-primas de origem vegetal poderá levar à utilização de campos de cultivo que outrora se destinavam ao mercado alimentar [22], acentuando a destruição da fauna e da flora e aumentando o risco de extinção de espécies. O aumento dos preços dos cereais e dos produtos oleaginosos nos últimos anos, levantou a discussão “comida vs combustível”. A realidade é que cada vez mais campos de cultivo são necessários para a produção de biodiesel, mas também cada vez mais campos de cultivo são necessários para alimentar a população mundial que se encontra em franca expansão, esperando-se que atinja os 8 biliões em 2030 [23]. Os países produtores destes bens alimentares contra argumentam,

afirmando que a produção de energia a partir da agricultura não abalará a segurança alimentar mundial, em virtude do desenvolvimento tecnológico e da introdução de novas sementes mais produtivas, tornando a expansão da fronteira agro energética desnecessária. Em última análise, o abastecimento total das culturas alimentares irá determinar o valor máximo da capacidade de produção de biocombustíveis que pode ser alcançada, sem causar maiores preços e carências alimentares que levariam a um aumento da pobreza e da fome [5].

1.2.6 Utilização de resíduos como matéria-prima

A utilização de resíduos como matéria-prima para a produção de biodiesel, tem se mostrado cada vez mais promissora, pois é uma forma de reciclar produtos, que de outra forma poderiam não ser aproveitados. Estes resíduos podem ser vegetais (como óleos de fritura usados) ou animais. A utilização de resíduos animais tem se tornado cada vez mais atraente, não só devido ao seu baixo custo, mas também porque a sua incorporação na cadeia alimentar para produção de farinhas e rações, tem vindo a ser cada vez mais restringida devido ao risco de difusão de doenças.

As gorduras animais mais utilizadas para produzir biodiesel são o sebo de bovino e a banha de porco. No entanto também se pode produzir a partir de gordura de carneiro e de gordura de aves, nomeadamente de frango.

1.2.6.1 Vantagens e desvantagens da utilização de resíduos animais

Em termos de emissão de gases poluentes, a vantagem da substituição de diesel mineral por biodiesel é igualmente compartilhada entre o biodiesel produzido por gorduras animais e o obtido de óleos vegetais, pois as emissões provenientes da queima geram resultados semelhantes. No entanto, é importante referir que as emissões de NO_x são bastante mais baixas quando se utiliza gordura animal como matéria-prima para a produção de biodiesel, tal como se verifica pela Figura 5. As gorduras animais apresentam também outras vantagens relativamente aos óleos vegetais, pois devido ao seu elevado grau de saturação apresentam um maior número de cetano e estabilidade à oxidação, e menor número de iodo [24].

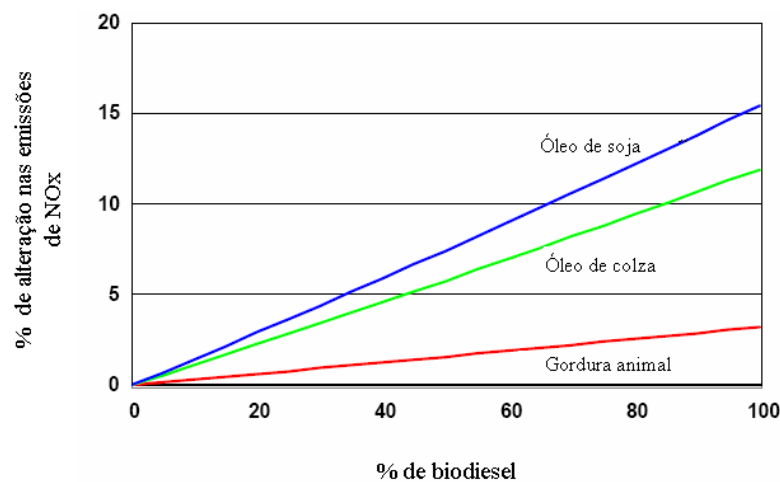


Figura 5: Variações médias das emissões de NO_x na queima de biodiesel em relação ao diesel mineral [9].

O principal problema relativo à conversão de gorduras animais de baixo custo em biodiesel, é o alto teor de ácidos gordos livres da matéria-prima que normalmente varia entre 5 a 30% [14].

O teor destas gorduras em ácidos gordos livres pode variar ao longo do ano, como se pode ver na Figura 6. Nos meses de Verão, este é maior, pois o elevado teor de ácidos gordos livres está associado à rápida degradação das carcaças durante o tempo quente.

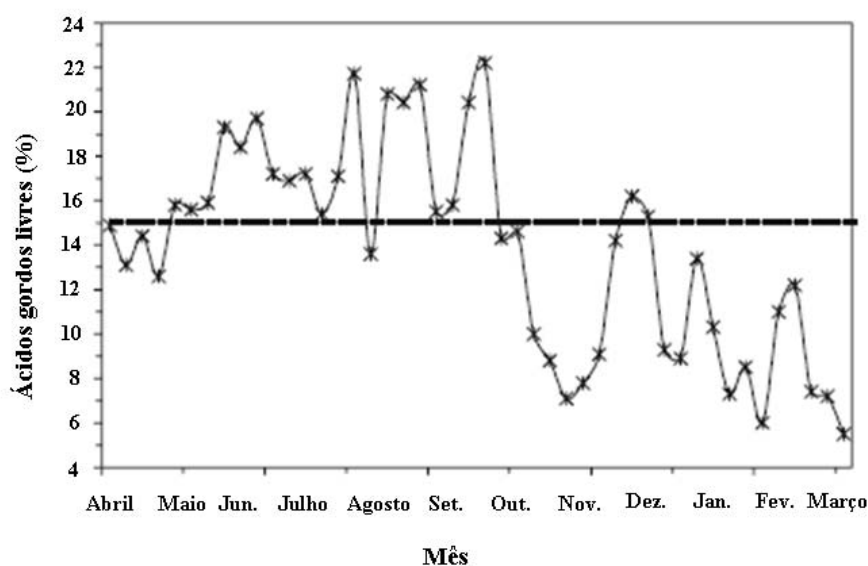


Figura 6: Variação da percentagem de ácidos gordos livres na gordura animal ao longo do ano [25].

1.2.6.2 Produção de biodiesel a partir de gordura de frango

A produção de carne de frango tem vindo a aumentar expressivamente nos últimos anos. O Brasil é o terceiro maior produtor e responsável por 15,6% da produção mundial, ficando atrás da China, com 17,5 %, e dos Estados Unidos, com 27,1% [26].

No abate destas aves resultam resíduos gordurosos cujo destino tem vindo a ser objecto de estudo, já que a utilização de subprodutos de origem animal tem vindo a ser retirada das dietas animais, tornando-se um produto com potencial poluente [27]. O consumo desta carne tem sofrido alterações ao longo dos anos. Hoje em dia grande parte da carne de frango é comercializada em corte, e não o animal inteiro. Isto leva a um ainda maior aumento dos resíduos resultantes da sua produção, tal como a pele e a gordura da zona abdominal. No abate de aves são rejeitadas algumas partes, como se pode ver na tabela 3, o que ocasiona uma perda na forma de resíduos da ordem de 30% do peso da ave viva, capaz de originar cerca de 11% de gordura [28].

Tabela 3: Partes rejeitadas no abate e processamento de aves [28].

Parte	%
Sangue	2,37
Penas	6,34
Vísceras não comestíveis	7,29
Ossos e resíduos	14,00

A utilização destes resíduos como fonte para produção de energia, como o biodiesel, aparece então como uma excelente alternativa para a indústria, solucionando ao mesmo tempo problemas energéticos e ambientais. As gorduras animais são geralmente classificadas como sebos. São gorduras que se apresentam no estado sólido à temperatura ambiente, devido à sua composição elevada em ácidos gordos saturados. Uma excepção é a gordura de frango, designada também como óleo de frango, devido também à sua composição com valores baixos de ácido esteárico [28], tal como se pode ver na Tabela 4.

Tabela 4: Composição em ácidos gordos de gorduras animais utilizadas para a produção de biodiesel [29].

	C14:0	C16:0	C16:1	C18:0	C18:1	C18:2	C18:3	Outros	Número de Iodo [g I ₂ /100g]
	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)	(wt%)		
Sebo bovino	2-8	25-38	4-5	15-28	40-50	1-5	0,5	C17:0: 1,5 C17:1: 0,8	35-48
Banha de porco	1-2	23-30	3	12-18	43-50	7-13	1	C17:0: 0,4 C17:1: 0,4 C20:0: 0,3 C20:1: 1,5	55-71
Gordura de frango	0,5	23	8,4	5,4	42	17	1	C20:1: 1-2	75

O óleo de frango tem propriedades bastante semelhantes a óleos vegetais como o de soja, apresentando-se em estado líquido à temperatura ambiente, o que facilita a reacção de transesterificação. Esta gordura apresenta geralmente valores de acidez baixos, possibilitando a sua produção por catálise básica.

Na Tabela 5 estão representadas as composições dos diferentes ácidos gordos para o biodiesel produzido a partir do óleo de soja, óleo de semente de algodão e gordura de frango num estudo realizado por Haiying Tange et al. [30]. Como se pode ver, a principal diferença entre a composição do biodiesel produzido a partir de gordura de frango e do produzido a partir de óleos vegetais é que no primeiro o *metil oleato* é o éster metílico (FAME) predominante. O biodiesel produzido a partir da gordura de frango é o que apresenta maior percentagem de saturação, como se pode ver pelos valores apresentados na tabela para o somatório dos ácidos gordos saturados e insaturados, respectivamente $\sum\text{AGS}$ e $\sum\text{AGI}$.

Tabela 5: Comparação entre a percentagem de ácidos gordos de biodiesel produzido a partir de diferentes matérias-primas [30].

Ácido gordo	Composição do FAME (wt%)		
	Gordura de frango	Óleo de soja	Óleo de semente de algodão
C16:0	21,82	14,1	24,74
C16:1	3,71	0,7	0,37
C18:0	7,61	5,15	2,68
C18:1	36,59	25,29	18,45
C18:2	27,02	48,7	52,99
C18:3	1,78	6,08	0,00
ΣAGS (%)	30,9	19,2	28,2
ΣAGI (%)	69,1	80,8	71,8

Algumas propriedades físicas do biodiesel produzido a partir de gordura de frango foram estudadas por Bhatti et al. [31]. Segundo esse estudo, o biodiesel obteve um índice de acidez de 0,25 mg KOH/g e um índice de saponificação de 251,23 mg KOH/g. Algumas propriedades estudadas por estes autores encontram-se na Tabela 6, comparadas com as do biodiesel produzido a partir de outras matérias-primas e com o diesel mineral.

Tabela 6: Propriedades físicas do biodiesel produzido por diferentes matérias-primas [13,29,30,31] e do diesel mineral [16].

Matéria prima	Viscosidade Cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Número de Cetano	Poder calorífico (MJ/kg)	Massa Volúmica (kg/m ³)	Número de Iodo (g I ₂ /100 g)
Soja	4	45,7 - 56	39,8	880 (15 °C)	120 - 140
Colza	4,2	51 - 59,7	40,07	882 (15 °C)	95 - 118
Palma	4,3 - 4,5	64,3 - 70	41,3	872 - 877 (15 °C)	35 - 58
Girassol	4,6	49	39,71	860	85 - 140
Banha	-	-	39,74	-	55-71
Sebo	5,3	58	39,95	872 (20 °C)	35-58
Frango	4,4	61	-	867	75
Diesel	2 - 4,5	51	-	820 - 860	-

Como se pode ver, por comparação com as restantes matérias-primas, quando se utiliza a gordura de frango, o biodiesel produzido tem maior número de cetano, à excepção do óleo de palma. Isto deve-se a uma maior percentagem de ácidos gordos saturados. O mesmo é válido quando se compara o biodiesel com o diesel mineral. Relativamente ao número de iodo (que mede a insaturação total numa mistura de matéria gorda) este é bastante maior quando se utiliza óleo de soja, e bastante mais baixo quando se utiliza sebo de bovino. Quanto às restantes propriedades, elas são semelhantes para as diferentes matérias-primas.

1.3 Objectivos do trabalho

A produção de biodiesel a partir de resíduos animais tem vindo a ser desenvolvida no Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto através de estudos recentes, particularmente com sebo de bovino e banha de porco. O conhecimento sobre processos de produção baseados em gordura de frango é ainda escasso, sendo este trabalho um marco importante no objectivo de produção de biodiesel a partir deste resíduo. Com este trabalho pretendeu-se o seguinte:

- ✓ Extrair, tratar e caracterizar a matéria-prima;
- ✓ Desenvolver um processo de produção de biodiesel em escala laboratorial, através da reacção de transesterificação;
- ✓ Estudar os principais parâmetros que afectam a reacção de transesterificação: percentagem de catalisador, razão molar de metanol:gordura, temperatura e tempo de reacção, de forma a optimizar o processo;
- ✓ Caracterizar o biodiesel produzido de acordo com a norma europeia em vigor, EN 14214.

2 Materiais e Métodos

2.1 Extração e tratamento da matéria prima

Os resíduos utilizados neste trabalho, resultantes do corte da carne de frango, foram cedidos pelo Talho Carlota, de Santa Maria da Feira. Destes resíduos extraiu-se a matéria-prima (gordura de frango), aquecendo-se a uma temperatura suficiente para libertar a gordura líquida que foi depois separada para um recipiente e pesada. Posteriormente, aqueceu-se e filtrou-se a gordura sob vácuo, de modo a remover quaisquer partículas residuais. Esta gordura foi depois guardada em frigorífico para que as suas propriedades não sofressem alterações. Na Figura 7 é possível ver a matéria-prima quando retirada do frio e depois de aquecida; deve referir-se que esta gordura é líquida quando colocada à temperatura ambiente.



Figura 7: Matéria-prima: (a) após ser retirada do frigorifico e (b) depois de aquecida.

2.2 Caracterização da matéria-prima

Caracterizou-se a matéria-prima em termos de teor de ácidos gordos livres (índice de acidez) e de grau de insaturação (número de iodo).

2.2.1 Determinação do Índice de Acidez

Determinou-se o índice de acidez por titulação volumétrica, de acordo com a norma NP EN ISO 660 (2002), exprimindo-o em miligramas de KOH por grama de amostra. A determinação do índice de acidez é especialmente importante pois permite

avaliar se a matéria-prima pode ser transformada em biodiesel por transesterificação básica.

De acordo com o índice de acidez esperado, pesou-se 20 g de matéria-prima para um matraz e adicionou-se 100 mL de uma mistura de éter dietílico/etanol 96% (1:1) previamente neutralizada com KOH (na presença de 0,3 mL de fenolftaleína), agitando-se até completa dissolução. De seguida titulou-se com a solução de KOH 0,1 M. As análises foram realizadas de forma a obter 2 resultados concordantes. Calculou-se o índice de acidez (*IA*) através da Equação 4

$$IA = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m} \quad (4)$$

em que M_{KOH} representa a massa molar do KOH, V_{KOH} o volume gasto de KOH para titular a solução, C_{KOH} a concentração de KOH e m a massa da amostra.

2.2.2 Determinação do Número de Iodo

Determinou-se o número de iodo por titulação volumétrica com reagente de Wijs, (cloreto de iodo em ácido acético), de acordo com a norma ISO 3961 (1996), exprimindo-o em gramas de iodo por 100 g de ésteres metílicos de ácidos gordos. Esta determinação é importante para saber o grau de saturação da matéria-prima.

De acordo com o número de iodo esperado, pesou-se 0,20 g de matéria-prima para um matraz de 500 mL e dissolveu-se com 20 mL de ciclohexano/ácido acético glacial (1:1). Adicionou-se 25 mL de reagente de Wijs, agitou-se e colocou-se no escuro durante 1 h. No final deste tempo, adicionou-se 20 mL de solução de KI (100 g/L) em 150 mL de água e titulou-se com uma solução padrão de tiosulfato de sódio (0,1 mol/L) até desaparecimento total da cor amarela do iodo. Adicionou-se algumas gotas de solução de amido (5 g/L) e continuou-se a titulação até o desaparecimento da cor azul, depois de forte agitação. As análises foram realizadas de forma a obter 2 resultados concordantes. Simultaneamente realizou-se um teste em branco, no qual se utilizou a solução sem amostra. Calculou-se o número de iodo através da Equação 5

$$I = \frac{12,69 \times C_{TS} \times (V_1 - V_2)}{m} \quad (5)$$

em que I representa o número de iodo, C_{TS} representa a concentração (mol/L) de tiosulfato de sódio, V_1 o volume (mL) da solução padrão de tiosulfato de sódio usado no teste em branco, V_2 o volume (mL) da solução padrão de tiosulfato de sódio para titular a amostra, e m a massa (g) de amostra usada no teste.

2.3 Transformação da matéria-prima em biodiesel

Transformou-se a matéria-prima em biodiesel por transesterificação, utilizando-se um catalisador básico, neste caso o NaOH. Na Figura 8 está representado o esquema do processo de produção de biodiesel, que se divide em duas etapas: síntese e purificação [32].

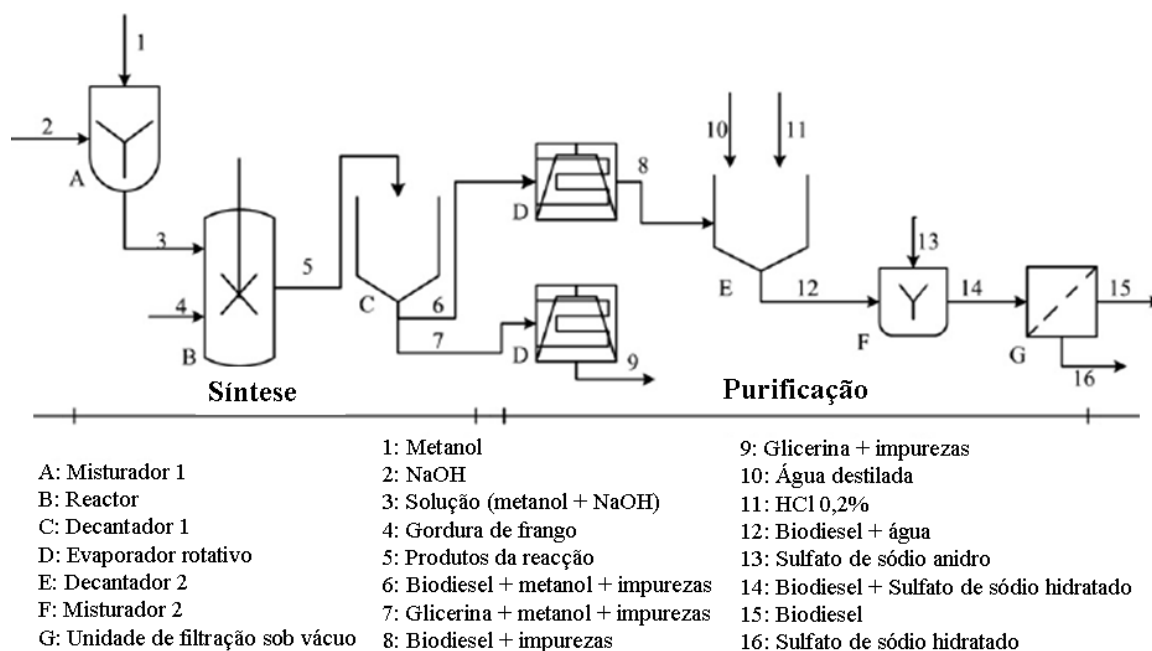


Figura 8: Diagrama adoptado para a produção de biodiesel [32].

2.3.1 Síntese do biodiesel

Para proceder à síntese aqueceu-se a matéria-prima até aos 100 °C (de forma a eliminar a água residual) e de seguida colocou-se à temperatura ambiente, até atingir a temperatura escolhida para a reacção. Pesou-se então a matéria-prima e adicionou-se ao reator imerso num banho termoeestático à temperatura desejada, equipado com um condensador (ligado a um banho de refrigeração) e um agitador magnético, tal como se

pode ver na Figura 9 [32]. A reação iniciou-se quando se adicionou uma mistura com uma quantidade predefinida de NaOH 97% dissolvido em metanol 99,5%. A mistura reaccional manteve-se sob vigorosa agitação, terminando no tempo predefinido. De seguida o conteúdo do reactor foi transferido para uma ampola de decantação onde ficou a repousar durante 1 hora, apesar da separação de fases ser quase instantânea.



Figura 9: Reactor imerso no banho termoeestático [32].

2.3.2 Purificação do biodiesel

Após a separação de fases, recuperou-se o excesso de metanol existente no biodiesel e na glicerina usando um evaporador rotativo sob pressão reduzida. De seguida lavou-se o biodiesel sucessivamente de modo a retirar o hidróxido de sódio. Primeiro lavou-se com uma solução diluída de ácido (HCl 0,2%), usando 50% (v/v) de solução ácida, e depois várias vezes com água usando 50% (v/v) de água destilada, até que o pH da água de lavagem estivesse próximo do da água destilada. Após as lavagens, desidratou-se o biodiesel com sulfato de sódio anidro; para isso, pesou-se 25% (m/m) desse sal e adicionou-se ao biodiesel, agitando-se durante meia hora. Após este tempo filtrou-se o biodiesel sob vácuo e guardou-se no frio e na ausência de luz, de modo a não alterar as suas propriedades.

Na Figura 10 pode-se ver a separação de fases após a síntese do biodiesel, a separação de fases durante as lavagens e o biodiesel desidratado (produto final).

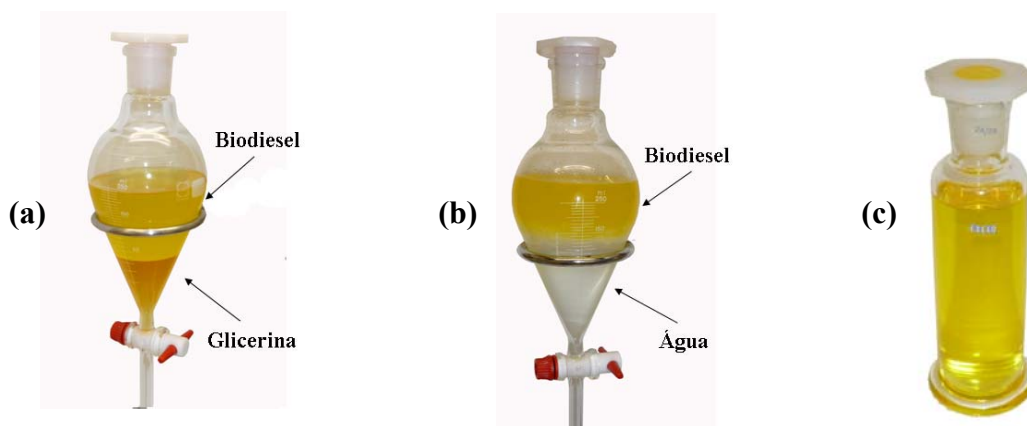


Figura 10: Diferentes etapas de purificação do biodiesel: (a) decantação, (b) lavagens, (c) produto final.

2.4 Planeamento experimental

Planearam-se as experiências de forma a testar a influência de 4 parâmetros: a concentração de catalisador, a razão metanol:gordura, o tempo de reacção e a temperatura da reacção (tabela 7). A concentração de catalisador foi estabelecida como percentagem da massa de matéria-prima, que foi sempre constante e igual a 150 g. As condições de base são as da experiência 3 [32,33]. Para cada série de experiências fixaram-se 3 parâmetros com os valores das condições de base, variando-se apenas o parâmetro em estudo.

Tabela 7: Planeamento das experiências para otimizar os parâmetros da reacção.

Experiência	Concentração de catalisador (wt%)	Razão Metanol:gordura	Tempo (min)	Temperatura (°C)
1	0,4	6:1	60	60
2	0,6	6:1	60	60
3	0,8	6:1	60	60
4	1	6:1	60	60
5	0,8	3:1	60	60
6	0,8	9:1	60	60
7	0,8	12:1	60	60
8	0,8	6:1	30	60
9	0,8	6:1	90	60
10	0,8	6:1	120	60
11	0,8	6:1	60	30
12	0,8	6:1	60	40
13	0,8	6:1	60	50

2.5 Controlo da qualidade do biodiesel

Caracterizou-se o biodiesel produzido de acordo com a norma europeia em vigor, EN 14214 (2003). Avaliaram-se os seguintes parâmetros de controlo: massa volúmica a 15 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de acidez, teor de água, ponto de inflamação, corrosão da lâmina de cobre, teor em ésteres metílicos, teor em éster metílico de ácido linolénico e número de iodo. Estes foram os parâmetros escolhidos pois são os mais importantes para garantir a qualidade do biodiesel, tanto ao nível da pureza e da estabilidade, como do desempenho na injeção e na combustão.

2.5.1 Determinação da massa volúmica a 15 °C

Determinou-se a massa volúmica a 15 °C usando um densímetro, de acordo com a norma ISO 3675 (1998), exprimindo-se os resultados experimentais em kg/m³. Esta propriedade é muito importante, pois tem uma grande influência no desempenho da injeção do combustível.

Para medir a massa volúmica, colocaram-se cerca de 90 mL de biodiesel numa proveta de 100 mL. Escolheu-se um densímetro na gama de massa volúmica esperada e mergulhou-se no biodiesel, de forma a não tocar no fundo ou nas paredes da proveta. Leu-se o valor da massa volúmica no ponto de cruzamento da escala com a superfície do líquido e mediu-se a temperatura do biodiesel. Os densímetros estão calibrados para uma determinada temperatura de referência, pelo que para uma medição efectuada a uma temperatura diferente é necessária uma correcção através da Equação 6

$$\rho_{(15)} = \rho_{(T)} + 0,723(T - 15) \quad (6)$$

em que $\rho_{(15)}$ representa a massa volúmica a 15 °C (em kg/m³), $\rho_{(T)}$ a massa volúmica à temperatura expressa em °C (T).

2.5.2 Determinação da viscosidade cinemática a 40 °C

Determinou-se a viscosidade cinemática a 40 °C usando um viscosímetro capilar de vidro calibrado, de acordo com a norma ISO 3104 (1994), exprimindo-se os

resultados experimentais em mm^2/s . A viscosidade é muito importante pois não só afecta o desempenho da injeção do combustível como o da própria combustão.

Para determinar a viscosidade, pipetaram-se cerca de 10 mL de biodiesel para um viscosímetro imerso num banho a 40 °C e aspirou-se a amostra no ramo do viscosímetro que contém o capilar, até que o bordo superior da amostra ultrapassasse o traço de referência superior. Deixou-se a amostra escorrer livremente no viscosímetro e com o auxílio de um cronómetro determinou-se o tempo de escoamento, entre os dois traços de referência. Calculou-se a viscosidade cinemática a 40 °C através da Equação 7

$$\nu = t \times c_{\text{visc}} \quad (7)$$

em que ν representa a viscosidade cinemática a 40 °C, t o tempo de escoamento em segundos e c_{vis} a constante do viscosímetro para a temperatura em estudo. Na Figura 11 ilustra-se a determinação da viscosidade.

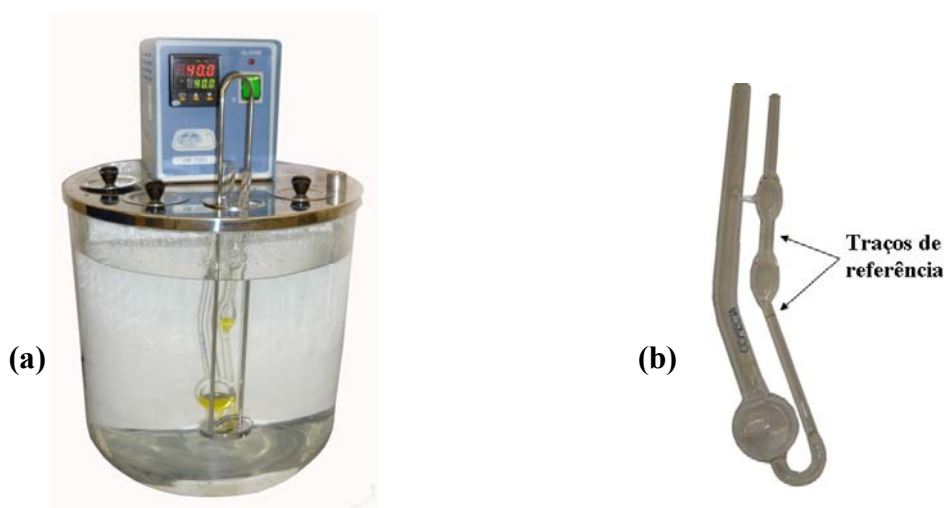


Figura 11: Fotografia de: (a) viscosímetro imerso no banho a 40 °C enquanto atravessa o capilar, (b) capilar do viscosímetro e respectivos traços de referência.

2.5.3 Determinação do índice de acidez

Determinou-se o índice da acidez por titulação volumétrica de acordo com a norma EN 14104 (2003), exprimindo-se os resultados experimentais em miligramas de KOH por grama de amostra. O índice de acidez é especialmente importante pois reflecte o grau de degradação do biodiesel durante a armazenagem. O procedimento para esta determinação é idêntico ao descrito em 2.2.1.

2.5.4 Determinação do teor de água

Determinou-se o teor de água por titulação coulométrica de Karl Fisher, de acordo com a norma NP EN ISO 12937 (2003), exprimindo-se os resultados experimentais em miligramas de água por quilograma de amostra. O teor de água no biodiesel afecta a degradação deste material.

2.5.5 Determinação do ponto de inflamação

Determinou-se o ponto de inflamação através de um método iterativo de equilíbrio rápido em vaso fechado, de acordo com o que é descrito pela norma ISO 3679 (2004), exprimindo-se os resultados em graus Celsius. Este parâmetro é fundamental para a classificação da inflamabilidade do biodiesel e para a determinação da eficácia da remoção do metanol. Na Figura 12 representa-se o equipamento utilizado para a determinação do ponto de inflamação.



Figura 12: Equipamento utilizado para a determinação do ponto de inflamação.

Este equipamento é da marca STANHOPE-SETA e está dentro dos requisitos exigidos pela norma europeia. Nele injectou-se a amostra (para reservatório fechado) com uma seringa de 2 mL, aquecendo-se até à temperatura desejada. Depois pôs-se em contacto com uma chama e verificou-se se a amostra inflamava. Através de um método iterativo arbitraram-se novas temperaturas de forma a encontrar a temperatura mais baixa à qual a amostra inflama.

2.5.6 Determinação da corrosão da lâmina tira de cobre

Determinou-se a corrosão da lâmina de cobre através de um teste em que uma lâmina de cobre polida é imersa num volume específico de amostra, aquecendo-se sob condições de temperatura e tempo que são específicas da classe do material que está a ser testado, de acordo com a norma ISO 2160 (1998).

Começou-se por preparar a lâmina de cobre. Para isso, poliu-se com algodão contendo carboneto de silício em pó humedecido com solvente (isooctano), de forma a remover qualquer sinal de oxidação e/ou sujidade. Depois lavou-se a lâmina com isooctano, secou-se e mergulhou-se num tubo de vidro contendo 30 mL de biodiesel. Colocou-se este tubo num suporte e mergulhou-se num banho a 50 °C durante 3 horas. Ao fim deste tempo lavou-se a lâmina com isooctano, secou-se e examinou-se a presença de corrosão, por comparação com o padrão.

2.5.7 Determinação do teor em ésteres metílicos

Determinou-se o teor em ésteres metílicos usando cromatografia gasosa com metil-heptadecanoato como padrão interno, de acordo com a norma EN 14103 (2003), exprimindo-se os resultados em percentagem mássica. O teor em ésteres metílicos é o parâmetro mais importante pois mede a pureza do biodiesel.

Utilizou-se um cromatógrafo gasoso Dani GC 1000 DPC (DANI Instruments S.p.A.), com uma coluna AT-WAX (30 m, 0,32 mm de diâmetro interno e 0,25 µm de espessura de filme). Manteve-se o injetor *split* a 250 °C e o detector FID (detector de ionização da chama) a 255 °C. O gás de arraste utilizado foi o azoto a um caudal de 2 mL/min. A injeção foi realizada em modo *split*, a um caudal de 50 mL/min, e o volume injectado foi de 1 µL. Utilizou-se o seguinte programa de temperatura: 120 °C, aumentando-se a temperatura 4 °C/min até atingir 220 °C, que se mantém durante 10 minutos.

Preparou-se uma solução 10 mg/mL de metil-heptadecanoato (padrão interno) pesando 500 mg de metil-heptadecanoato e dissolvendo com heptano até à marca num balão de 50 mL. Prepararam-se as amostras para análise pesando-se 250 mg de biodiesel para um frasco de 10 mL e adicionando-se 5 mL de padrão interno. Diluíram-se estas amostras oito vezes, pipetando-se 200 µL de amostra e adicionando-se 1400 µL de

heptano. Injectou-se no cromatógrafo 1 μL de amostra diluída e através de software apropriado identificaram-se os ésteres metílicos do biodiesel, por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos. Calculou-se o teor em ésteres, TE , de acordo com a Equação 8

$$TE = \frac{(\sum A) - A_{EI}}{A_{EI}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (8)$$

em que $\sum A$ representa o somatório das áreas desde o éster metílico em C14:0 até C24:1, A_{EI} a área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato (C17:0), C_{EI} a concentração em mg/mL da solução de metil-heptadecanoato, V_{EI} o volume em mL da solução de metil-heptadecanoato, e m a massa em mg da amostra de biodiesel.

2.5.8 Determinação do teor em éster metílico de ácido linolénico

Determinou-se o teor em éster metílico de ácido linolénico por cromatografia gasosa, pelo mesmo método descrito em 2.5.7. Esta determinação é bastante importante pois o ácido linolénico é muito instável e ransifica quando exposto à luz e ao oxigénio. Calculou-se este parâmetro pela Equação 9

$$L = \frac{A_L}{(\sum A) - A_{EI}} \times 100\% \quad (9)$$

em que L representa o teor de ácido linolénico em percentagem massa, A_L a área do pico correspondente ao éster metílico de ácido linolénico. $\sum A$ representa o somatório das áreas desde o éster metílico em C14:0 até C24:1, e A_{EI} representa a área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato (C17:0).

2.5.9 Determinação do número de iodo

Determinou-se o número de iodo através do teor em ésteres, de acordo com o anexo B da norma EN 14214 (2003), exprimindo-se os resultados em gramas de iodo por 100g de ésteres metílicos de ácidos gordos. Esta propriedade é importante pois

mede o grau de insaturação do biodiesel. Calculou-se o número de iodo da amostra através do somatório das contribuições individuais de cada éster metílico. Estas contribuições são obtidas por multiplicação da percentagem de cada éster metílico pelo respectivo factor (Tabela 8).

Tabela 8: Factores dos ésteres metílicos.

Éster metílico	C18:1	C18:2	C18:3	C20:1	C22:1
Factor	0,86	1,732	2,616	0,785	0,723

3 Resultados e Discussão

3.1 Rendimento da extracção e caracterização da matéria-prima

A gordura foi extraída por aquecimento dos resíduos do abate e corte de aves, constituídos essencialmente por pele e pontas das asas e costas. Pesaram-se os resíduos antes e depois da extracção, tendo-se obtido um valor médio de gordura de 40% da massa original de resíduos.

Caracterizou-se a matéria-prima em termos de índice de acidez e número de iodo, tal como está descrito em 2.2. Os valores destas propriedades encontram-se na Tabela 9. O índice de acidez é relativamente baixo (em comparação com os valores comuns para a matéria-prima descritos na norma) e sugere uma boa transesterificação básica. O número de iodo está de acordo com o que já era previsto pela literatura [29].

Tabela 9: Propriedades da matéria-prima.

Parâmetro	Gordura de frango
Índice de Acidez (mg KOH/g)	0,921
Número de Iodo (g I ₂ /100 g)	80,2

3.2 Rendimento da transformação da matéria-prima em biodiesel

O rendimento da transformação da matéria-prima em biodiesel é bastante importante do ponto de vista económico e foi calculado por pesagem da gordura (antes da reacção) e do produto final, variando entre 73,0 e 86,4%. A etapa mais importante para a obtenção de um bom rendimento é a purificação do biodiesel, nomeadamente a fase das lavagens. Quando durante esta fase se formam emulsões difíceis de quebrar, as lavagens tornam-se mais difíceis e o rendimento obtido é afectado, tornando-se mais

baixo. A diminuição de rendimento pode ser causada quer por arrastamento de biodiesel em emulsões desperdiçadas durante as lavagens, quer pela presença de água no meio reaccional que pode ter provocado a hidrólise dos triglicéridos formando ácidos gordos livres que por reacção com o NaOH formam de sabões.

Avaliou-se a influência da concentração de catalisador no rendimento da reacção, estando os resultados expressos na Figura 13. Como pode ser observado o aumento da concentração de catalisador levou a rendimentos mais baixos. Isto acontece porque quando se utiliza mais catalisador, forma-se uma maior quantidade de sabões, dificultando as lavagens.

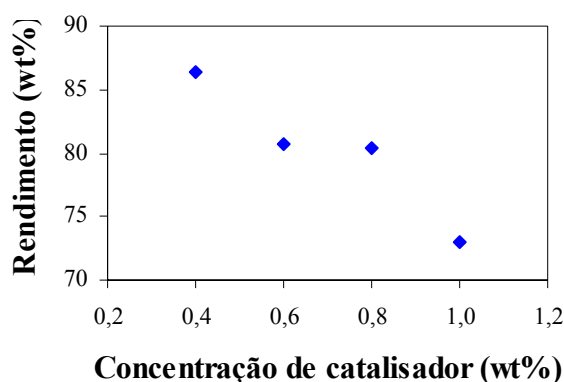


Figura 13: Influência da concentração de catalisador no rendimento
(60 °C, 60 min, M:G-6:1).

A razão molar de metanol:gordura utilizada vem expressa em moles de metanol por mole de gordura de frango, tendo variado entre 3:1 e 12:1. Na Figura 14 pode ver-se a influência deste parâmetro no rendimento da reacção. Para a razão estequiométrica (3:1) a reacção não se completou e o biodiesel apresentava espuma à superfície, o que dificultou as lavagens. A partir da razão molar de 6:1 observa-se uma diminuição do rendimento com o aumento da quantidade de metanol utilizada. Isto pode estar relacionado com um aumento da solubilidade da glicerina na fase do éster. Com estes resultados pode-se concluir que a melhor razão metanol:gordura utilizada foi a de 6:1, sendo também vantajosa do ponto de vista económico.

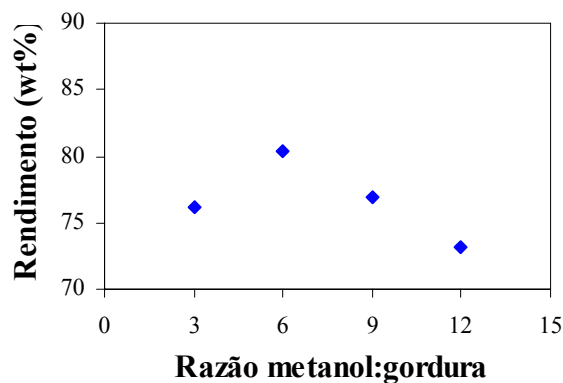


Figura 14: Influência da razão metanol:gordura no rendimento (60 °C, 60 min, 0,8% cat).

Relativamente à influência da temperatura da reacção no rendimento da matéria-prima em biodiesel, como se pode ver na Figura 15, o rendimento é menor para a temperatura de 30 °C. Para as restantes temperaturas as diferenças não são substanciais, pelo que se pode concluir que na gama de temperaturas analisada, este parâmetro não tem influência determinante.

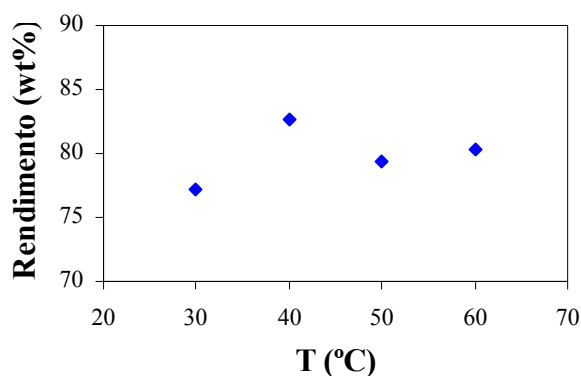


Figura 15: Influência da temperatura da reacção no rendimento (60 min, M:G-6:1, 0,8% cat).

Na Figura 16 encontra-se representada a influência do tempo de reacção no rendimento da matéria-prima em biodiesel. O tempo de reacção variou entre 30 e 120 minutos. O rendimento foi aumentando substancialmente à medida que se aumentou o tempo de reacção. Observa-se uma diferença significativa entre 30 e 90 minutos, no entanto entre 90 e 120 minutos o rendimento é praticamente o mesmo. Pode-se concluir que o melhor tempo reaccional é o de 90 minutos.

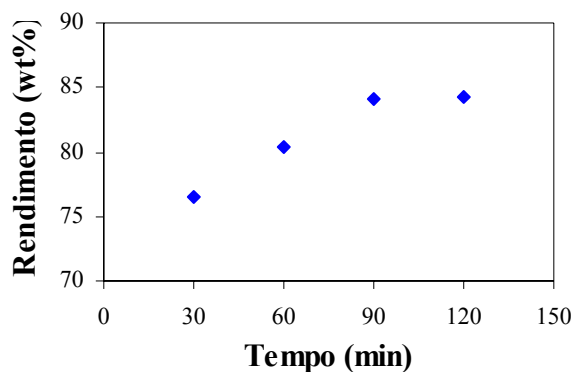


Figura 16: Influência do tempo de reação no rendimento
(60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat).

3.3 Caracterização do biodiesel

Caracterizou-se o biodiesel (produzido nas condições expressas em 2.4) segundo a norma europeia EN 14214. A gama de resultados obtida para as diferentes propriedades em estudo encontra-se na Tabela 10, assim como os limites impostos pela norma.

Tabela 10: Propriedades do biodiesel produzido.

Propriedades	EN 14214	Gama de resultados
Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³)	860-900	877,9 - 884,6
Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	3,50-5,00	4,52 - 6,13
Índice de acidez (mg KOH/g)	<0,5	0,0908 - 0,239
Teor de água (mg /kg)	<500	727 - 1386
Ponto de Inflamação (°C)	>120	170 - 178
Corrosão da lâmina de cobre	Classe 1	1a
Teor em ésteres metílicos (wt %)	>96,5	78,9 - 96,3
Teor em ácido linolénico ME (wt %)	<12,0	1,36 - 1,50
Número de iodo (g I ₂ /100g)	<120	80,1 - 81,6

3.3.1 Massa volúmica a 15 °C

A medição da massa volúmica tem como objectivo restringir algumas matérias-primas para a produção de biodiesel, pois tal como a viscosidade, esta propriedade tem uma grande influência no desempenho da injeção do combustível [32].

Tal como era esperado, relativamente a valores encontrados na literatura [31], a massa volúmica de todas as amostras está dentro da gama limite estabelecida pela norma europeia, variando entre 877,9 e 884,6 kg/m³. Na Tabela 11, encontram-se os valores de massa volúmica do biodiesel produzido, e, como se pode ver, o valor mais elevado é o da experiência 5, que corresponde à razão metanol:gordura de 3:1 (talvez por esta reacção não se ter completado), mas todos os valores são bastante semelhantes. Pode-se concluir que esta propriedade (nas condições reaccionais em estudo) não é um parâmetro limitante para a utilização desta matéria-prima.

Tabela 11: Massa volúmica do biodiesel (EN 14214: 860-900 kg/m³) para várias condições de produção.

Exp	Cat (%)	T(°C)	t(min)	M:G	Massa volúmica a 15 °C (kg/m ³)
1	0,4	60	60	6:1	879,2
2	0,6	60	60	6:1	878,2
3	0,8	60	60	6:1	878,0
4	1	60	60	6:1	878,2
5	0,8	60	60	3:1	884,6
6	0,8	60	60	9:1	877,9
7	0,8	60	60	12:1	877,9
8	0,8	60	30	6:1	878,6
9	0,8	60	90	6:1	878,0
10	0,8	60	120	6:1	878,1
11	0,8	30	60	6:1	879,3
12	0,8	40	60	6:1	878,4
13	0,8	50	60	6:1	879,6

3.3.2 Ponto de Inflamação

O ponto de inflamação é um factor determinante para avaliar a inflamabilidade dos materiais, pois é a temperatura a partir da qual um combustível

inflama quando exposto a uma chama. Quando esta temperatura é baixa, o manuseamento, armazenamento e utilização do combustível tornam-se mais perigosos. Através do ponto de inflamação consegue-se também avaliar a eficácia da remoção do metanol usado em excesso, pois a presença deste composto baixa significativamente o valor da temperatura de inflamação. O excesso de metanol no combustível pode afectar o motor e os elastómeros, e até mesmo levar à corrosão dos componentes metálicos. O biodiesel apresenta normalmente valores elevados de temperatura de inflamação, pelo que o cumprimento da norma europeia não costuma ser um problema. Na Tabela 12, pode ver-se os valores do ponto de inflamação do biodiesel produzido, concluindo-se que esta propriedade (nas condições reaccionais em estudo) não é um parâmetro limitante para utilização desta matéria-prima.

Tabela 12: Ponto de inflamação do biodiesel (EN 14214: >120 °C) para as várias condições de produção.

Exp	Cat (wt%)	T (°C)	t (min)	M:G	Ponto de Inflamação (°C)
1	0,4	60	60	6:1	178
2	0,6	60	60	6:1	177
3	0,8	60	60	6:1	174
4	1	60	60	6:1	178
5	0,8	60	60	3:1	170
6	0,8	60	60	9:1	177
7	0,8	60	60	12:1	177
8	0,8	60	30	6:1	177
9	0,8	60	90	6:1	177
10	0,8	60	120	6:1	177
11	0,8	30	60	6:1	177
12	0,8	40	60	6:1	177
13	0,8	50	60	6:1	178

Em todas as amostras, este parâmetro manteve-se muito acima dos 120 °C, mínimo exigidos, pelo que se pode deduzir que a remoção do metanol usado em excesso foi realizada com sucesso. A eficácia do processo de remoção de metanol foi controlada por pesagem do biodiesel e da glicerina antes e depois da etapa de remoção do metanol por evaporação, tendo-se concluído que as diferenças observadas eram concordantes

com a massa de metanol usado em excesso. Pode-se concluir que com estes valores de ponto de inflamação, o biodiesel produzido a partir de gordura de frango não terá problemas de armazenamento e utilização.

3.3.3 Viscosidade cinemática a 40 °C

A viscosidade cinemática é a medida de resistência interna ao escoamento de um combustível. Esta propriedade é uma das mais importantes, pois não só afecta o desempenho da injeção do combustível, como o da própria combustão. Uma viscosidade elevada leva a uma maior resistência na bomba injectora, e portanto, provoca um aumento da pressão e do volume de combustível injectado, especialmente quando o motor trabalha a baixas temperaturas. Como consequência directa, o tempo de ignição e injeção do combustível tende a ser ligeiramente maior para o biodiesel, o que por sua vez leva a um aumento das emissões de NO_x. Contudo, sensores que determinassem o tipo de combustível a ser utilizado, e que ajustassem os parâmetros da injeção de acordo com ele, poderiam ajudar a resolver este problema [29]. Valores elevados de viscosidade podem também levar ao desgaste das partes lubrificadas do sistema de injeção, vazamento da bomba de combustível, atomização incorrecta na câmara de combustão e carbonização nos pistões [29]; o controlo da viscosidade tem como principal objectivo a boa atomização do óleo e a preservação das suas características lubrificantes.

A viscosidade tem vindo a ser correlacionada com o teor em ésteres metílicos, podendo ser também utilizada como um indicador da pureza do biodiesel [34]. Por outro lado, ela está inversamente relacionada com o número de ligações duplas das cadeias ácidas. Este facto explica os elevados valores de viscosidade para o biodiesel produzido a partir de matérias-primas altamente saturadas. Proporções elevadas de mono, di e triglicéridos aumentam significativamente a viscosidade [29]; assim, esta propriedade pode ser utilizada como indicador para seleccionar matérias-primas adequadas para produção de biodiesel. A redução da viscosidade é a razão pela qual se utilizam ésteres de ácidos gordos como combustível e não os óleos e gorduras em bruto.

A viscosidade cinemática do biodiesel produzido esteve quase sempre dentro dos limites estabelecidos pela norma europeia (3,5 a 5 mm²/s). Na Figura 17 é apresentada a influência da concentração de catalisador na viscosidade cinemática a

40°C (v). A viscosidade diminuiu ligeiramente à medida que se aumentou a concentração de catalisador, variando entre 4,56 e 4,88 mm²/s. Esta diminuição é mais evidente quando se aumentou de 0,4 para 0,6% de catalisador, embora todos os valores sejam muito próximos. Apesar destes valores de viscosidade estarem dentro da gama estabelecida pela norma, a viscosidade do biodiesel produzido com 0,4% de catalisador está bastante próxima do limite, sendo a mais baixa obtida para uma concentração de catalisador igual a 1%.

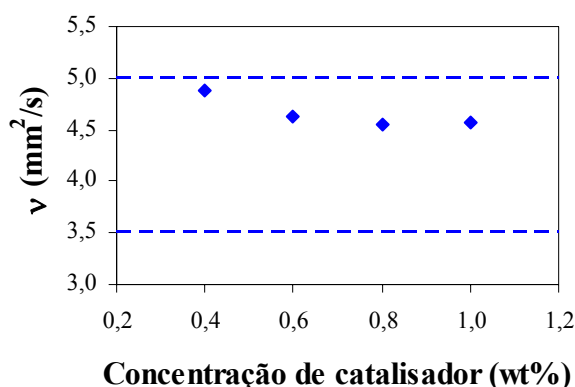


Figura 17: Influência da concentração de catalisador na viscosidade (60 °C, 60 min, M:G-6:1).

Nas experiências em que se estudou a influência da razão metanol:gordura de frango, a viscosidade variou entre 4,52 e 6,13 mm²/s, tal como se pode ver na Figura 18.

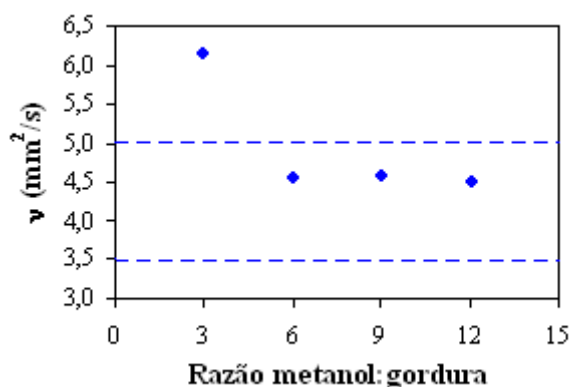


Figura 18: Influência da razão metanol:gordura na viscosidade (60 °C, 60 min, 0,8% cat).

O valor mais elevado que ultrapassou o limite de $5 \text{ mm}^2/\text{s}$ foi bastante evidente quando se utilizou a razão estequiométrica de metanol (3:1). Isto deve-se ao facto da reacção não ter sido completa e alguma gordura não ter sido convertida em biodiesel. Esta afirmação é apoiada no facto de no final desta reacção se ter observado a presença de espuma à superfície do biodiesel, o qual apresentava um aspecto pastoso e uma cor ligeiramente diferente do habitual. Quanto às restantes razões molares, pode-se concluir que as viscosidades são muito idênticas pelo que a razão molar de 6:1 é a mais vantajosa, pois requer a utilização de um menor volume de metanol.

Avaliou-se a influência da temperatura da reacção na viscosidade, estando os resultados expressos na Figura 19. Como pode ser observado, todos os valores se encontram dentro dos limites permitidos, variando entre $4,56$ e $4,81 \text{ mm}^2/\text{s}$. A 30°C o biodiesel produzido apresenta uma viscosidade de $4,81 \text{ mm}^2/\text{s}$, um pouco superior ao menor valor atingido ($4,56 \text{ mm}^2/\text{s}$ a 60°C). A 50°C (ao contrário do que seria de esperar) a viscosidade é ligeiramente superior que a 40 e a 60°C e igual ao valor atingido a 30°C ($4,81 \text{ mm}^2/\text{s}$). No entanto, todos os valores são muito próximos. Desta forma, pode-se concluir que para as condições em estudo, a melhor temperatura de reacção é de 30°C , pois a esta temperatura consegue-se uma viscosidade dentro dos limites exigidos e os gastos energéticos associados são reduzidos.

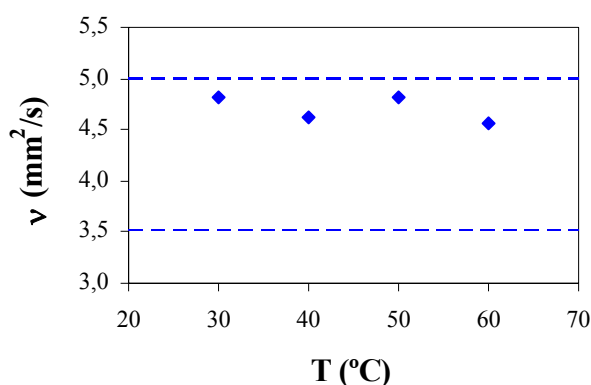


Figura 19: Influência da temperatura de reacção na viscosidade
(60 min, M:G-6:1, 0,8% cat).

Avaliou-se a influência do tempo de reacção na viscosidade, estando os resultados expressos na Figura 20. Os valores de viscosidade são muito idênticos e variam entre $4,56$ e $4,69 \text{ mm}^2/\text{s}$. Quando o tempo reaccional foi 30 minutos a viscosidade foi a mais elevada, mas mesmo assim bastante próxima dos restantes valores. Pode-se

concluir que nestas condições reaccionais o tempo de reacção não parece afectar substancialmente a viscosidade.

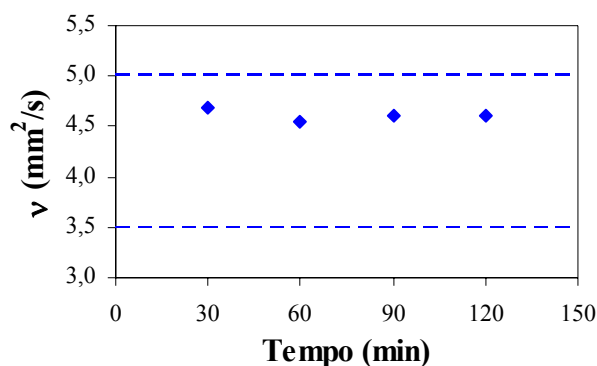


Figura 20: Influência do tempo de reacção na viscosidade
(60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat).

Em termos gerais, a viscosidade do biodiesel produzido é semelhante aos valores publicados, como se pode ver na Tabela 6 do capítulo 1.

3.3.4 Índice de acidez

O índice de acidez corresponde à quantidade de ácidos minerais e ácidos gordos livres contidos numa amostra de combustível, sendo por isso definido como a massa de hidróxido de potássio necessária para neutralizar os ácidos gordos livres da amostra. O índice de acidez depende principalmente da matéria-prima utilizada. Um elevado índice de acidez pode afectar a estabilidade do biodiesel e causar corrosão e formação de depósitos nos motores. Este parâmetro de qualidade reflecte o grau de degradação do biodiesel durante a armazenagem, pois aumenta gradualmente com a clivagem hidrolítica das ligações dos ésteres, ou seja, quanto maior a degradação do biodiesel maior será a acidez, principalmente quando armazenado a temperaturas elevadas [35].

Avaliou-se a influência das várias condições reaccionais em estudo no índice de acidez (IA), estando os resultados expressos na Figura 21. Pode-se ver que o índice de acidez de todas as amostras se manteve muito abaixo do limite estabelecido pela norma europeia (0,5 mg KOH/g), variando entre 0,0908 e 0,239 mg KOH/g. Nas experiências em que se estudou a influência da concentração de catalisador no índice de acidez, pode-se verificar que este valor foi aumentando à medida que se aumentava a

concentração, atingindo o valor máximo para 0,8%. Relativamente às restantes condições reaccionais a acidez permaneceu baixa e sem alterações significativas.

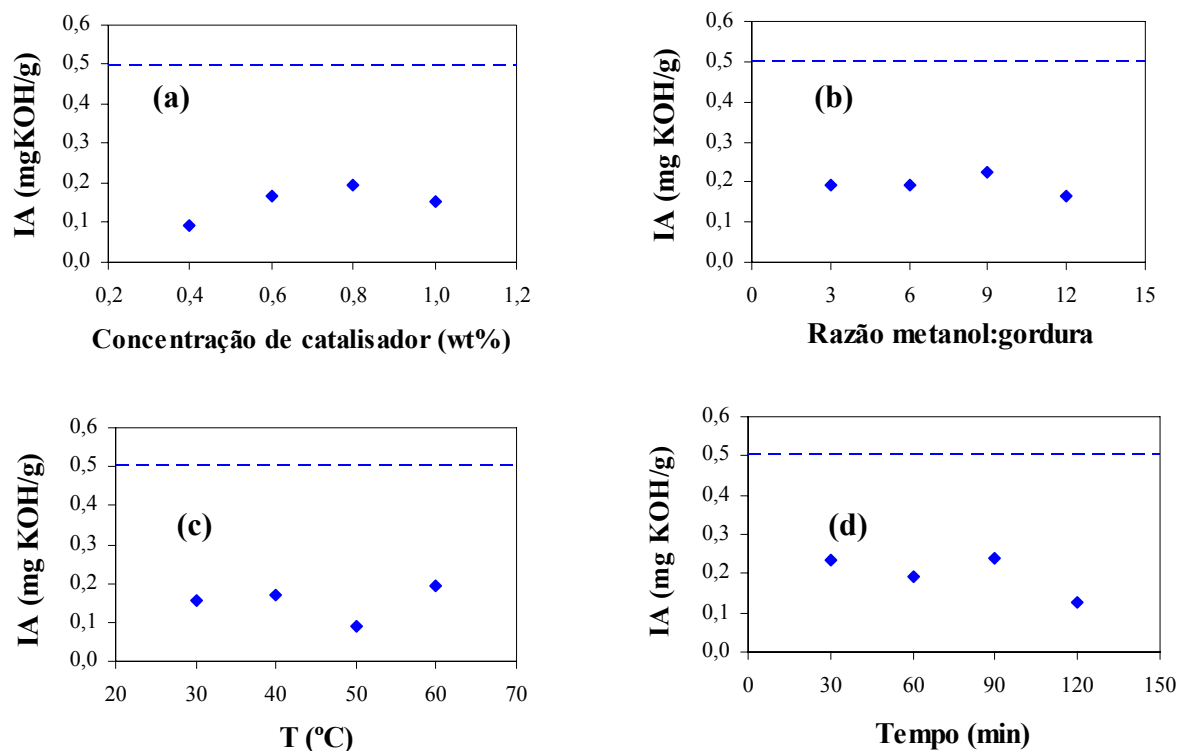


Figura 21: Influência no índice de acidez do/a: (a) concentração de catalisador, (b) razão metanol:gordura, (c) temperatura e (d) tempo de reacção.

Os baixos valores de acidez encontrados para todas as amostras, confirmam que o método de produção seleccionado (transesterificação básica), se revelou bastante eficaz na redução da acidez da matéria-prima para valores concordantes com a norma em vigor. Pode-se concluir que nas condições em estudo, este não é um parâmetro limitante para a produção de biodiesel a partir de gordura de frango.

3.3.5 Teor de água

O teor de água no biodiesel tem um efeito proeminente na sua degradação, principalmente quando armazenado a temperaturas elevadas e exposto ao ar, o que se reflecte numa diminuição da pureza e estabilidade oxidativa [35].

A água foi mantida fora do processo de síntese, pois foi removida da matéria-prima antes do início da reacção. No entanto, alguma quantidade de água pode ter sido formada durante o processo, através da reacção dos ácidos gordos livres com o hidróxido de sódio. Durante a fase da purificação, o biodiesel é lavado com água destilada sucessivas vezes. Para retirar a água residual que possa estar presente no biodiesel após esta fase, utilizou-se um método em que o biodiesel é posto em contacto com sulfato de sódio anidro e depois filtrado sob vácuo. Este método, no entanto, revelou-se pouco eficaz para remover a água residual do biodiesel, pois como se pode ver na Tabela 13, o teor de água (expresso em mg de água por kg de biodiesel) está sempre acima do limite permitido (500 mg/kg). De acordo com esta tabela, parece haver uma relação entre o número de lavagens a que o biodiesel foi sujeito e o teor de água. O menor valor conseguido de teor de água (727 mg/kg) correspondeu a um menor número de lavagens, enquanto que o maior valor atingido (1386 mg/kg) correspondeu a um elevado número de lavagens. Os resultados obtidos mostram que este parâmetro de qualidade é um dos mais difíceis de controlar.

Tabela 13: Valores de teor de água (EN 14214: >500 mg/kg), nº de lavagens e pH do biodiesel para as várias condições de produção

Exp	Cat (wt%)	T (°C)	t (min)	M:G	Teor de água (mg/kg)	Nº de lavagens	pH
1	0,4	60	60	6:1	920	27	6,1
2	0,6	60	60	6:1	991	51	6,2
3	0,8	60	60	6:1	1270	65	5,7
4	1	60	60	6:1	1386	60	5,9
5	0,8	60	60	3:1	1044	25	5,8
6	0,8	60	60	9:1	820	53	6,1
7	0,8	60	60	12:1	788	52	5,8
8	0,8	60	30	6:0	859	46	5,8
9	0,8	60	90	6:1	906	57	5,7
10	0,8	60	120	6:1	1074	45	6,2
11	0,8	30	60	6:1	1159	66	5,7
12	0,8	40	60	6:1	1219	60	5,8
13	0,8	50	60	6:1	727	34	5,9

Um estudo de Dias et al., mostra que quando uma amostra de biodiesel (com um teor de água de 1200 mg/kg) é sujeita a evaporação sob pressão reduzida a 60 °C, o seu teor de água diminui para 200 mg/kg (valor abaixo do limite estabelecido pela norma) [33]. Por isso, a metodologia utilizada deve ser ajustada, de forma a reduzir o teor de água para valores compatíveis com o exigido pelo controlo de qualidade.

3.3.6 Corrosão da lâmina de cobre

A tendência de uma amostra de combustível causar corrosão no cobre, zinco, e em algumas partes do motor e do tanque de armazenagem, é determinada pelo teste da corrosão da lâmina de cobre. No biodiesel, a corrosão pode ser induzida pela presença de enxofre e compostos ácidos, pelo que este parâmetro está correlacionado com o índice de acidez.

Todas as amostras de biodiesel obtiveram a classificação de 1ª relativamente à corrosão da lâmina de cobre. Esta classificação significa que a lâmina apresentou uma cor laranja clara, praticamente igual à cor da lâmina polida antes da realização deste teste. Assim sendo, este parâmetro de qualidade está perfeitamente de acordo com a norma europeia, não sendo limitante nas condições em estudo.

3.3.7 Composição do biodiesel

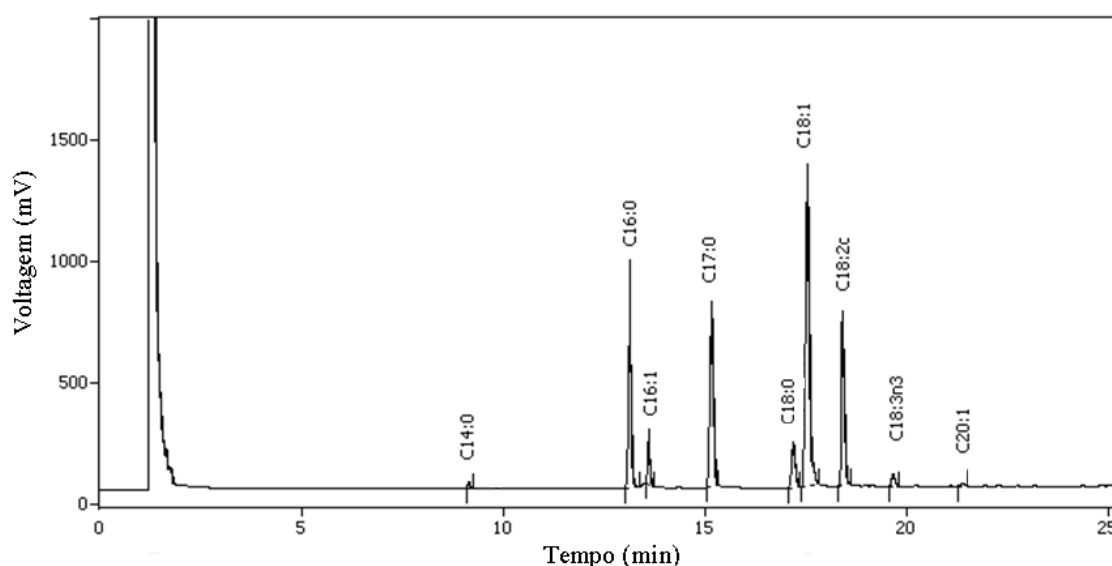
Analizou-se a composição do biodiesel por cromatografia gasosa. Na Tabela 14 encontram-se os valores médios da percentagem do éster de cada ácido, assim como a fórmula molecular (FM) e a massa molar correspondente a cada um deles ($M_{\text{Éster}}$). A massa molar do biodiesel ($M_{\text{Biodiesel}}$) foi calculada pela média ponderada da massa molar de cada éster de ácido gordo e respectiva fracção molar.

Calculou-se o grau de saturação do biodiesel pelo somatório dos ésteres de ácidos gordos saturados (C14:0, C16:0 e C18:0), e o grau de insaturação pelo somatório dos ésteres de ácidos gordos insaturados (C16:1, C18:1, C18:2, C18:3 e C20:1) sendo os valores encontrados cerca de 30% e 70%, respectivamente. Tal como a composição do biodiesel, os graus de saturação e insaturação são semelhantes aos valores previamente publicados, como se pode ver nas Tabelas 4 e 5 do capítulo 1. O éster de ácido gordo presente em maior quantidade é o éster de ácido oleico.

Tabela 14: Composição do biodiesel produzido e respectiva massa molar.

Éster de ácido gordo	Composição (wt%)	FM (Éster de ácido gordo)	M _{Éster} (g/mol)
Mirístico (C14:0)	0,55	C ₁₅ H ₃₀ O ₂	242,4
Palmitico (C16:0)	24,39	C ₁₇ H ₃₄ O ₂	270,5
Palmitoleico (C16:1)	5,78	C ₁₇ H ₃₂ O ₂	268,4
Estearico (C18:0)	5,53	C ₁₉ H ₃₈ O ₂	298,5
Oleico (C18:1)	41,37	C ₁₉ H ₃₆ O ₂	296,5
Linoleico (C18:2)	20,58	C ₁₉ H ₃₄ O ₂	294,5
Linolenico (C18:3)	1,43	C ₁₉ H ₃₂ O ₂	292,5
Eicosenoico (C20:1)	0,36	C ₂₁ H ₄₂ O ₂	326,6
M _{Biodiesel} (g/mol)			288,0

Na Figura 22 encontra-se, como exemplo, o cromatograma da experiência 3 (condições de base). Consideraram-se todos os picos com área superior ou igual a 50 mV x minuto. O pico C17:0 corresponde ao padrão interno (metil-heptadecanoato) e os restantes correspondem aos ésteres de ácidos gordos. O erro associado a este método é de cerca de 0,5%.

**Figura 22:** Cromatograma da amostra de biodiesel nas condições de base.

3.3.8 Teor em ésteres metílicos

O teor em ésteres metílicos mede a pureza do biodiesel. A norma EN 14214 estabelece uma percentagem mínima em ésteres de 96,5% para o biodiesel. Este parâmetro é especialmente importante para prevenir a utilização de misturas ilegais. Um valor baixo de teor de ésteres pode ser causado por diversos factores: má escolha das condições reaccionais, tratamento insuficiente da matéria-prima, ou mesmo pela presença de impurezas, álcool ou glicerina residuais no produto final [29]. A maioria destes compostos é removida durante a etapa da purificação, pelo quanto mais rigorosa e eficaz for esta etapa, melhores valores de teor de ésteres são atingidos.

Avaliou-se a influência da concentração de catalisador no teor em ésteres metílicos do biodiesel, estando os resultados expressos na Figura 23. Como pode ser observado, os valores de teor em ésteres são muito próximos, mas ligeiramente inferior para 0,4% de catalisador. Pode-se então concluir que nestas condições reaccionais (60°C, 1 hora, e 6:1 de metanol) a variação de catalisador não parece afectar substancialmente o teor de ésteres. Estes valores não cumprem o limite de 96,5% mas estão muito próximos.

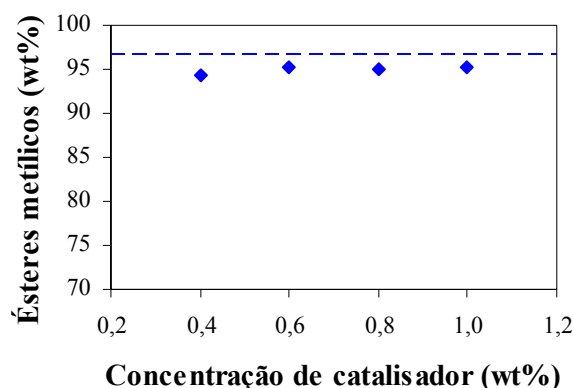


Figura 23: Influência da concentração de catalisador no teor em ésteres metílicos (60 °C, 60 min, M:G-6:1).

Na Figura 24 pode ver-se a influência da razão metanol:gordura de frango no teor em ésteres. É desde logo notável que a razão estequiométrica (3:1) não é suficiente para completar a reacção, pois o teor de ésteres é o mais baixo de todos (79%), e o único que se encontra distante do limite permitido. Esta conclusão pode ser tirada em analogia com a observação da Figura 18, em que a viscosidade desta experiência está muito

acima das restantes. É também notável a relação inversamente proporcional entre a viscosidade e o teor de ésteres. Quanto maior a viscosidade menor a pureza do biodiesel e vice-versa. Relativamente às restantes razões molares, o teor de ésteres é muito próximo do valor mínimo exigido. Pode-se então concluir que a melhor razão molar de metanol:gordura é a de 6:1, pois para além de apresentar uma viscosidade dentro da norma e um rendimento superior às restantes razões molares, apresenta um teor em ésteres praticamente igual às razões molares superiores, sendo mais vantajoso economicamente.

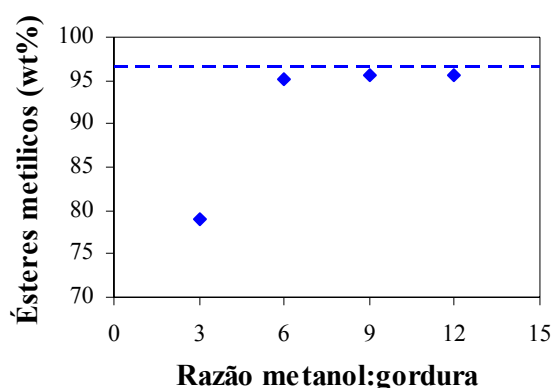


Figura 24: Influência da razão metanol:gordura no teor em ésteres metílicos (60 °C, 60 min, 0,8% cat).

Avaliou-se a influência da temperatura da reacção no teor em ésteres metílicos, estando os resultados expressos na Figura 25. Pelo que se pode observar, mais uma vez todos os valores são muito similares. Deve realçar-se que a 30 °C se conseguiu obter um teor de ésteres de 95%, o que é muito interessante do ponto de vista económico, pois nestas condições os gastos energéticos são consideravelmente menores do que quando se transesterifica perto do ponto de ebulição do álcool. A esta temperatura a viscosidade foi relativamente baixa (cumprindo a norma), pelo que o procedimento desenvolvido parece ser promissor.

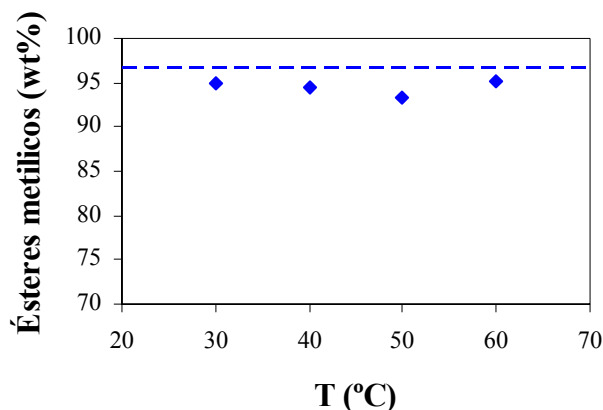


Figura 25: Influência da temperatura de reação no teor em ésteres metílicos (60 min, M:G-6:1, 0,8% cat).

Na Figura 26 pode ver-se a influência do tempo de reação no teor em ésteres metílicos. Observa-se um ligeiro aumento do teor de ésteres com o tempo da reação e aos 90 minutos atingiu-se o valor máximo de todas as experiências e condições em estudo: 96,3% de ésteres metílicos. Este valor pode ser considerado concordante com a norma (96,5%) devido ao erro associado de 0,5%. Pode-se concluir que o melhor tempo de reação é o tempo de 90 minutos, pois para além de apresentar o melhor valor de teor em ésteres, apresenta uma viscosidade praticamente igual aos outros tempos de reação e o melhor rendimento da transformação da matéria-prima em biodiesel.

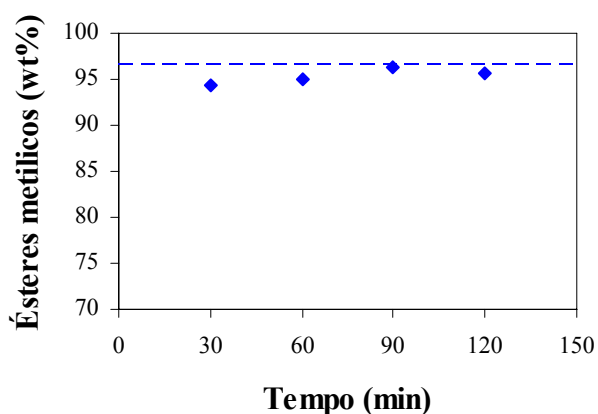


Figura 26: Influência do tempo de reação no teor em ésteres metílicos (60 °C, M:G-6:1, 0,8% cat).

O biodiesel apresentou teores de ésteres metílicos numa gama de [78,9 – 96,3%], variando inversamente com a viscosidade. À excepção da experiência em que se

utilizou a razão de metanol:gordura de 3:1, todas as amostras obtiveram valores muito próximos dos valores estipulados na norma europeia.

3.3.9 Teor em éster metílico de ácido linolénico

O ácido linolénico é muito instável e ransifica quando exposto à luz e ao oxigénio. Por isso, a norma em vigor estabelece como limite uma percentagem máxima de éster metílico de ácido linolénico de 12%, em peso. A gama de valores obtida deste éster para o biodiesel foi de [1,36 - 1,50%], sendo por isso muito semelhantes para todas as condições (Tabela 15). Pode-se concluir que nas condições em estudo este não é um parâmetro limitante para a utilização da gordura de frango para a produção de biodiesel.

3.3.10 Número de Iodo

O número de iodo mede o grau de insaturação do biodiesel. A existência de ligações duplas pode levar à polimerização dos glicéridos por aquecimento, o que pode levar à formação de espuma [32]. Portanto, a norma europeia EN 14214 estabeleceu para o número de iodo o valor máximo de 120 g I₂/100 g. Este parâmetro tornou-se problemático na produção de biodiesel a partir de óleos como a soja e girassol, mas para as gorduras animais (devido ao seu menor grau de insaturação), este não tem sido um parâmetro limitante.

Como se pode ver na Tabela 15, o número de iodo do biodiesel produzido variou entre 80,1 e 81,6 g I₂/ 100 g. Estes valores já eram esperados, pois estão de acordo com o número de iodo da matéria-prima (80,2). Pode-se então concluir que este parâmetro não é limitante para a utilização da gordura de frango para a produção de biodiesel.

Tabela 15: Teor em éster metílico de ácido linolénico (EN 14214: <12 wt%) e número de iodo (EN 14214: <120 g I₂/100 g) do biodiesel para as várias condições de produção.

Exp	Cat (wt%)	T (°C)	t (min)	M:G	Ácido linolénico ME (wt%)	Número de iodo (g I ₂ /100 g)
1	0,4	60	60	6:1	1,37	80,1
2	0,6	60	60	6:1	1,4	80,2
3	0,8	60	60	6:1	1,5	81,1
4	1	60	60	6:1	1,36	80,0
5	0,8	60	60	3:1	1,5	80,7
6	0,8	60	60	9:1	1,41	80,9
7	0,8	60	60	12:1	1,39	80,2
8	0,8	60	30	6:1	1,39	80,1
9	0,8	60	90	6:1	1,4	81,1
10	0,8	60	120	6:1	1,48	80,7
11	0,8	30	60	6:1	1,43	81,1
12	0,8	40	60	6:1	1,41	80,9
13	0,8	50	60	6:1	1,37	81,6

3.4 Selecção das condições operacionais

Os resultados anteriores permitiram concluir que com 0,8% de catalisador, a 30°C, usando uma razão metanol:gordura de 6:1 e um tempo de reacção de 60 min, o biodiesel obtido tem um teor de ésteres muito próximo do estipulado na norma europeia EN 14214, mas não suficientemente seguro para se considerar que a norma é cumprida. Por isso, testou-se o aumento da concentração de catalisador, tendo como objectivo o aumento do teor de ésteres. Para isso considerou-se uma temperatura reaccional de 30°C, uma razão molar de metanol:gordura de 6:1 e um tempo de reacção de 90 minutos. Na Tabela 16 mostram-se os resultados obtidos para viscosidade e teores de ésteres, considerando diferentes concentrações de catalisador: 0,4; 0,6 e 1%.

Tabela 16: Influência da concentração de catalisador na viscosidade e no teor em ésteres.

Exp	Cat (wt%)	T (°C)	t (min)	M:G	Viscosidade cinemática a 40 °C (mm ² /s)	Teor em ésteres (wt%)
14	0,4	30	90	6:1	5,54	85,2
15	0,6	30	90	6:1	4,72	92,5
16	1	30	90	6:1	4,53	96,5

Relativamente ao biodiesel produzido na experiência 14, não cumpre nem ao nível da viscosidade, nem do teor de ésteres. A experiência 15 apresenta uma viscosidade dentro da norma, mas o teor em ésteres não cumpre os 96,5% mínimos exigidos. No entanto, quando se utilizou 1% de catalisador (experiência 16), tanto a viscosidade como o teor de ésteres cumprem a norma europeia. Os resultados mostram que o aumento da concentração de catalisador aumentou a pureza de biodiesel e diminuiu a viscosidade cinemática. Relativamente ao rendimento da transformação da matéria-prima em biodiesel, o rendimento diminuiu com o aumento de catalisador, sendo igual a 87,3%, 84,0% e 81,4%, respectivamente, para a concentração de catalisador de 0,4%, 0,6% e 1%. Esta diminuição do rendimento deve-se a uma maior quantidade de sabões formada com o aumento de catalisador (por reacção do NaOH com os ácidos gordos livres da matéria-prima) o que dificultou as lavagens.

Estes resultados mostram que para temperaturas mais baixas, o efeito da variação da concentração de catalisador torna-se mais significativo. Enquanto que para uma temperatura de 60 °C a variação de catalisador não parece afectar substancialmente a pureza e a viscosidade, a 30 °C a concentração de catalisador tem uma grande influência nos resultados tanto na viscosidade como na pureza. Os resultados revelam que a 30 °C, com uma razão metanol:gordura igual a 6:1, usando 90 minutos de reacção e 1% de catalisador, é possível produzir biodiesel com os parâmetros de qualidade obedecendo à norma europeia

4 Conclusões

As principais conclusões que se podem retirar deste trabalho sobre a produção de biodiesel a partir de gordura de frango são:

- ✓ Os resíduos provenientes do abate e corte de aves apresentam uma boa conversão em gordura (cerca de 40%) e um índice de acidez que permite uma transesterificação básica eficaz.
- ✓ Todas as amostras de biodiesel cumprem a norma europeia EN 14214 em termos de: massa volúmica a 15 °C, ponto de inflamação, acidez, corrosão da lâmina de cobre, teor em éster metílico de ácido linolénico e número de iodo.
- ✓ O teor de água é o único parâmetro que nenhuma amostra conseguiu cumprir, sendo o método do sulfato de sódio anidro pouco eficaz na remoção da água residual.
- ✓ A razão molar estequiométrica de metanol:gordura (3:1) é insuficiente para completar a reacção.
- ✓ O aumento do tempo de reacção diminui a viscosidade e aumenta a pureza.
- ✓ O aumento da concentração de catalisador diminui a viscosidade e aumenta a pureza do biodiesel (teor em ésteres metílicos), sendo maiores os efeitos a temperaturas mais baixas.
- ✓ A 30 °C, com uma razão molar de metanol:gordura de 6:1, usando 90 minutos de reacção e 1% de catalisador, é possível produzir biodiesel com os parâmetros de qualidade obedecendo à norma europeia
- ✓ Deve ser aprofundado o conhecimento sobre a produção de biodiesel a baixas temperaturas, usando gordura de frango como matéria-prima.

Referências bibliográficas:

- [1]: Key World Energy Statistics. International Energy Agency , Paris, 2008.
- [2]: Biofuels Progress Report. Commission of the European Communities, Brussels, 2006.
- [3]: Biofuels for transport. International Energy Agency, Paris, 2004.
- [4]: Demirbas, A. *Biodiesel: a realistic fuel alternative for diesel engines*. Springer, 1ª edição, Londres, 2008.
- [5]: Mondal, P.; Basu, M.; Balasubramanian, N. Direct use of vegetable oil and animal fat as alternative fuel in internal combustion engine. *Biofuels bioproducts and biorefining*, 2, 155-174 (2008).
- [6]: <http://www.ebb-eu.org/stats.php> - Acedido em: 28, Outubro, 2008.
- [7]: 4º Relatório nacional relativo à promoção da utilização de biocombustíveis ou de outros combustíveis renováveis nos transportes em Portugal - Directiva 2003/30/CE. Direcção Geral de Energia e Geologia, Lisboa, 2007.
- [8]: Sharma, Y.C.; Singh, C. Development of biodiesel from karanja, a tree found in rural India. *Fuel*, 87, 1740-1742 (2008).
- [9]: A Comprehensive Analysis of Biodiesel Impacts on Exhaust Emissions. United States Environmental Protection Agency, 2002.
- [10] Alvim-Ferraz, M.C.M.; Dias, J.M.; Almeida, M.F. Biodiesel: a energia que se planta. *Vila da Feira Terra de Santa Maria*, 17, 55-69 (2007).
- [11]: Haas, M.J.; McAloon, A.J.; Yee, W.C.; Foglia, T.A. A process model to estimate biodiesel production costs. *Bioresource Technology*, 97, 671–678 (2005).
- [12]: Zhang, Y.; Dube, M.A.; McLean, D.D.; Kates, M. Biodiesel production from waste cooking oil: Economic assessment and sensitivity analysis. *Bioresource Technology*, 90, 229–240 (2003).
- [13]: Al-Zuhair, S. Production of biodiesel: possibilities and challenges. *Biofuels bioproducts and biorefining*, 1, 57-66 (2007).
- [14]: Gerpen, J.V.; Shanks, B.; Pruszko, R. Biodiesel Production Technology. *National Renewable Energy Laboratory*, Golden (Colorado), 2004.

- [15]: Behzadi, S.; Farid, M.M. Review: examining the use of different feedstock for the production of biodiesel. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 2, 480–486 (2007).
- [16]: Canakci, M.; Sanli, H. Biodiesel production from various feedstocks and their effects on the fuel properties. *Journal of Industrial Microbiology & Biotechnology*, 35, 431–441 (2008).
- [17]: Warabi, Y.; Kusdiana, D.; Saka, S. Reactivity of triglycerides and fatty acids of rapeseed oil in supercritical alcohols. *Bioresource Technology*, 91, 283–287 (2004).
- [18]: Demirbas, A. Biodiesel from vegetable oils via transesterification in supercritical methanol. *Energy Convers. Manage.*, 43, 2349–2356 (2002).
- [19]: Ziejewski, M.; Kaufman, K.R.; Shwab, A.W.; Pryde, E.H. Diesel engine evaluation of a nonionic sunflower oil-aqueous ethanol microemulsion. *Journal of American Oil Chemical Society*, 61, 1620-1626 (1984).
- [20]: Billaud, F.; Dominguez, V.; Broutin, P.; Busson, C. Production of hydrocarbons by pyrolysis of methyl esters from rapeseed oil. *Journal of American Oil Chemical Society*, 72, 1149-1154 (1995).
- [21]: Srivastava, P.K.; Verma, M. Methyl ester of karanja oil as an alternative renewable source energy. *Fuel*, 87, 1673-1677 (2008).
- [22]: Agricultural Outlook 2007-2016. Organisation for Economic Co-operation and Development Food and Agriculture Organisation of the United Nations, 2007.
- [23]: World agriculture: towards 2015/2030 an FAO perspective. FAO, London, 2003.
- [24]: Tyson, K.S. Biodiesel handling and use guidelines, *National Renewable Energy Laboratory*, 2001.
- [25]: Canakci, M. The potential of restaurant waste lipids as biodiesel feedstocks. *Bioresource Technology*, 98, 183–190 (2007).
- [26]: Centenaro, G.S.; Furlan, V.J.M.; Souza-Soares, L.A. Gordura de frango: alternativas tecnológicas e nutricionais. *Seminário Ciências Agrárias*, 29, 619-630 (2008).
- [27]: Rodriguez, K.F.; Fraga, A.C.; Neto, P.C.; Maciel, J.A.S.; Lopes, O.C. Potencialidade da gordura de frango para a produção de biodiesel. *Congresso da Rede Brasileira de Tecnologia do Biodiesel*, 129-132 (2005).

- [28]: Gomes, L.; Souza, S.; Bariccatti, R.; Souza, J. Potencial de produção de Biodiesel a partir do óleo de frango nas cooperativas do oeste do Paraná. *Varia Scientia*, 4, 133-146 (2004).
- [29]: Mittelbach, M.; Remschmidt, C. *Biodiesel: the comprehensive handbook*. Martin Mittelbach, 1ª edição, Graz, 2004.
- [30]: Tang, H.; Salley, S.; Simon, K.Y. Fuel properties and precipitate formation at low temperature in soy, cottonseed, and poultry fat-based biodiesel blends. *Fuel*, 87, 3006-3017 (2008).
- [31]: Bhatti, H.N.; Hanif, M.A.; Qasim, M.; Rehman, A. Biodiesel production from waste tallow. *Fuel*, 87, 2961-2966 (2008).
- [32]: Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F. Comparison of the performance of different homogeneous alkali catalysts during transesterification of waste and virgin oils and evaluation of biodiesel quality. *Fuel*, 87, 3572-3578 (2008).
- [33] Dias, J.M.; Alvim-Ferraz, M.C.M.; Almeida, M.F. Using Mixtures of Waste Frying Oil and Pork Lard to produce Biodiesel. *Proceedings of world academy of science engineering and technology*, 34, 258-262 (2008).
- [34] Allen, C.A.W.; Watts, K.C.; Ackman, R.G; Pegg, M.J. Predicting the viscosity of biodiesel fuels from their fatty acid ester composition. *Fuel*, 78, 1319-1326 (1999).
- [35] Leung, D.Y.C.; Koo, B.C.O.; Guo, Y. Degradation of biodiesel under different storage conditions. *Bioresource Technology*, 97, 250-256 (2006).