

Mestrado Integrado em Engenharia Química

Valorização de Óleos de Peixe para a Produção de Biodiesel

Tese de Mestrado

desenvolvida no âmbito da disciplina de

Dissertação em Ambiente Académico

Leónia Alexandra Neves Vilela



Universidade do Porto

Faculdade de Engenharia

FEUP

Departamento de Engenharia Química

Orientador: **Doutora Teresa Mata**

Prof. Nídia Caetano

Co-orientador: **Prof. Fernão Magalhães**

Fevereiro de 2010

Agradecimentos

Às minhas orientadoras, Doutora Teresa Mata e Professora Nídia Caetano pelo incentivo, disponibilidade e simpatia. Obrigada por todo o apoio prestado ao longo de todo o projecto.

Às minhas colegas, Cátia Oliveira, Ana Silva, Diana Gomes e Ana Isabel Silva, por toda a ajuda prestada no trabalho laboratorial desenvolvido. Agradeço toda a amizade e apoio que me deram ao longo das várias etapas do projecto.

Às engenheiras Magda Marques, Paula Capeto, Ana Carneiro, técnicas responsáveis pelo funcionamento do Laboratório de Tecnologia Química, e à Dona Lurdes, auxiliar, por toda a simpatia e disponibilidade com que me receberam no seu espaço.

À Peixaria Bom Pastor e às empresas La Gôndola, Lda. e SAVINOR SA, pela cedência das víceras de peixe.

Ao meu namorado que sempre esteve a meu lado, que me auxiliou durante o trabalho experimental.

À minha família, amigos e colegas que sempre estiveram do meu lado ao longo do percurso académico, em especial ao meu amigo Eduardo Oliveira.

Resumo

O biodiesel pode ser produzido a partir de oleaginosas bem como a partir de resíduos animais e óleos vegetais usados. No presente trabalho este biocombustível é produzido a partir do óleo extraído de resíduos de peixe, mais propriamente, das vísceras e cabeças.

O principal objectivo deste estudo é a caracterização dos vários tipos de óleo de peixe extraído, assim como do respectivo biodiesel produzido. Os óleos usados foram óleo de sardinha, óleo de mistura de vários tipos de peixe (sardinha, carapau, congro, etc.) e óleo de sardinha e atum fornecido pela empresa SAVINOR SA (empresa que possui como uma das suas principais actividades a transformação de subprodutos de peixe para produção de farinhas e rações). O biodiesel obtido a partir destas matérias-primas foi produzido por transesterificação básica directa com hidróxido de potássio e metanol, nos casos em que o índice de acidez (IA) estava compreendido entre 5-6mg KOH/g_{amostra}. Para óleos com IA superior a 6mg KOH/g_{amostra} fez-se um tratamento prévio do óleo por reacção de esterificação com ácido sulfúrico, seguida da transesterificação acima descrita. Sendo assim, e uma vez que para os óleos analisados foram obtidos valores de IA compreendidos entre 2-20 mg KOH/g_{amostra}, utilizaram-se estes dois tipos de reacção, sempre que necessário, para produzir biodiesel.

A qualidade do biodiesel produzido foi analisada de acordo com alguns dos parâmetros mais significativos e respectivos limites definidos na norma europeia EN 14214 (2003). Deste modo foram determinadas as seguintes propriedades: massa volúmica a 15 °C, viscosidade cinemática a 40 °C, índice de iodo, índice de acidez, teor de água, teor em metais alcalinos (Na⁺ e K⁺), ponto de inflamação, corrosão da lâmina de cobre, teor em ésteres metílicos e temperatura limite de filtrabilidade do combustível (ou CFPP). Também foi avaliado o poder calorífico superior. Para os três tipos de biodiesel produzido, alguns destes parâmetros não se encontravam dentro dos limites definidos pela norma, o que permite concluir que a escolha das condições reaccionais deve ser alterada de modo a que o biodiesel produzido atinja os requisitos mínimos de qualidade da norma, ou caso contrário, poder-se-ia testar a mistura deste biodiesel com outros provenientes de outro tipo de matérias-primas ou mesmo com diesel fóssil.

Palavras Chave: biodiesel, óleo de resíduos de peixe, transesterificação, esterificação

Abstract

Biodiesel can be produced from vegetable oils, animal fats, or waste oils. In the present work, biofuel was produced from oil extracted from fish wastes, more precisely from their viscera and heads.

The main objective of this work is the characterization of the several types of fish oils extracted and of the biodiesel produced from them. The oils used in the process were sardine oil, a mixture of several types of fish oil (sardine, mackerel, conger and others) and tuna and sardine oil, supplied by the company SAVINOR SA (a company whose main activity is the transformation of fish by-products into flour and animal meals). Biodiesel obtained from these types of feedstocks was produced by alkaline direct transesterification with potassium hydroxide and methanol, when the acidity index (IA) was between 5-6mg KOH/g_{sample}. When the IA was higher than 6mg KOH/g_{sample} a feedstock pre-treatment was needed, which was done by esterification reaction with sulfuric acid followed by the transesterification reaction as described before. This way, since for the oils analyzed, acidity index values between 2-20 mg KOH/g_{sample} were obtained, the two types of reaction were used whenever needed to produce biodiesel.

The biodiesel quality was analysed according to some of the most important parameters and respective limits defined by the European standard EN 14214 (2003). The following properties were determined: density at 15 °C, kinematic viscosity at 40 °C, iodine value, acide value, water content, alkaline metals content (Na⁺ and K⁺), flash-point, copper plate corrosion, methyl ester content and fuels Cold Filter Plugging Point (CFPP). Also the higher heating value of biodiesel was determined. For the three types of biodiesel produced some of these parameters were not within the limits defined by this standard, which allows one to conclude that the choice of reaction conditions should be changed so that the biodiesel produced can meet the minimum requirements of the European standard, or alternatively, one could test the blending of this biodiesel with others obtained from different types of feedstocks or even with fossil diesel.

Key words: biodiesel, oil from waste fish, transesterification, esterification.

Índice

Notação e Glossário	iii
1.Introdução.....	1
1.1 Enquadramento do tema	1
1.2 Estado da Arte.....	2
1.2.1 Contexto actual.....	4
1.2.2 Métodos de Produção	5
1.2.3 Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel	8
1.2.4 Vantagens e desvantagens do biodiesel	10
1.3 Contributos do trabalho para o estado de arte.....	11
2. Descrição Técnica.....	12
2.1. Materiais e Métodos	12
2.1.1. Extracção e tratamento da matéria-prima	12
2.1.2 Caracterização da matéria-prima.....	13
2.1.3 Transformação da matéria-prima em biodiesel	18
2.1.4 Síntese do biodiesel	18
2.1.5 Purificação do biodiesel.....	20
2.2 Caracterização do biodiesel	21
2.2.1 Determinação da massa volúmica a 15 °C	21
2.2.2 Determinação do teor de água.....	22
2.2.3 Determinação do ponto de inflamação	22
2.2.4 Determinação da corrosão da lâmina de cobre.....	23
2.2.5 Determinação do teor em ésteres metílicos.....	24
2.2.6 Determinação do teor em Na ⁺ e K ⁺	24
2.2.7 Determinação do CFPP.....	25
3 Resultados e Discussão	27
3.1 Caracterização do óleo	27
3.2 Caracterização do biodiesel	29
Massa Volúmica.....	30
Viscosidade Cinemática a 40°C	31
Índice de Iodo	31
Índice de Acidez	31
Poder Calorífico Superior (°C).....	32

Teor de água (mg/kg)	32
Ponto de inflamação (°C)	32
Corrosão da lâmina de cobre	33
Teor em metais alcalinos (Na ⁺ e K ⁺) (mg/kg).....	33
Teor em ésteres metílicos (wt %).....	34
3.4 Rendimento da reacção.....	38
4. Análise dos Custos de Caracterização do Óleo e Biodiesel	41
5. Conclusões e avaliação do trabalho realizado	42
6. Referências	44
Anexo 1	46
Cálculo do teor de ésteres para os lotes de biodiesel produzidos	46
Biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha	46
Biodiesel produzido a partir de óleo de mistura.....	47
Biodiesel produzido a partir de óleo da Savinor	47
Anexo 2.....	48
Análise dos custos de Caracterização.....	48

Notação e Glossário

IA	Índice de acidez
M_{KOH}	Massa molar de KOH
V_{KOH}	Volume de KOH gasto na titulação
C_{KOH}	Concentração de KOH
$m_{amostra}$	Massa de amostra
WI	Índice de Iodo
C	Concentração de tiosulfato de sódio
$V_{padrão}$	Volume da solução padrão de tiosulfato de sódio no ensaio branco
$V_{amostra}$	Volume da solução padrão de tiosulfato de sódio para titular a amostra
t	Tempo
V_{KOH}	Volume de KOH
G	Factor de correlação para o viscosímetro
K	Constante do viscosímetro
V_t	Capacidade do picnómetro
m_1	Massa do picnómetro vazio
m_2	Massa do picnómetro cheio com água destilada
m_3	Massa do picnómetro cheio com biodiesel
A	Área
A_{EI}	Área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato
C_{EI}	Concentração da solução de metil-heptadecanoato
T	Temperatura
TE	Teor de ésteres metílicos
V_{EI}	Volume da solução de metil-heptadecanoato

Letras gregas

ρ	Massa volúmica
ν	Viscosidade cinemática a 40 °C

Lista de Siglas

AGL	Ácidos gordos livres
EN 14214	Norma europeia para o controlo de qualidade do biodiesel
LEPAE	Laboratório de Engenharia de Processos, Ambiente e Energia
GC	Cromatografia gasosa
CFPP	Cold Filter Plugging Point

1.Introdução

1.1 Enquadramento do tema

A preocupação com o meio ambiente tem vindo a aumentar significativamente assim como a consciência da importância da preservação dos recursos naturais. Surge então a necessidade de procurar energias alternativas que substituam as fontes de energia fóssil, não renovável e que portanto terão tendência para se esgotarem no futuro. Desta forma o impacto ambiental negativo que os combustíveis fósseis apresentam, nomeadamente as emissões de poluentes atmosféricos que contribuem para o efeito de estufa, poderá diminuir à medida que vão sendo gradualmente substituídos por fontes alternativas de energia menos poluente, como é o caso dos biocombustíveis.

O aproveitamento de resíduos orgânicos, surge como uma alternativa viável para a produção de biocombustíveis (combustíveis de origem biológica, não fóssil), tais como são o caso do biogás, bioálcool e biodiesel.

O biodiesel, éster metílico/etílico de ácidos gordos, é produzido a partir de óleos vegetais, gorduras animais, óleos usados ou resíduos e pode ser usado em substituição do gasóleo em motores diesel ou mesmo em misturas com este.

A utilização de óleos vegetais como combustíveis não é uma ideia nova, remonta ao século XIX, quando o engenheiro alemão Rudolf Diesel demonstrou na Exposição Mundial de Paris, em 1900, um protótipo de motor movido a óleo de amendoim [1]. Estes motores eram alimentados por petróleo filtrado, óleos vegetais e até mesmo óleos de peixe.

Alguns anos após esta exposição, em 1911, Rudolf Diesel anteviu que a utilização de óleos vegetais, em particular de determinados tipos de óleo, nos motores apesar de insignificante no seu tempo, poderia no decorrer do tempo tornar-se tão importante como era o petróleo e o carvão [1]. Desde então, os motores têm sofrido adaptações consecutivas para a utilização de diesel fóssil, tendo deixado de ser possível a utilização directa de óleos vegetais e animais devido à sua elevada viscosidade [2]. Por outro lado têm sido desenvolvidos vários estudos nesse sentido, bem como para a produção de

biodiesel a partir de óleos vegetais (mais comuns) ou de gorduras animais (p.ex. sebo de bovino, banha de porco, gordura de frango, e vísceras de peixe).

Apesar da investigação para a produção de biodiesel a partir de óleo de peixe ainda ser muito limitada, alguns autores já o fizeram e é com base nos resultados por eles conduzidos e na experiência previamente adquirida que foi desenvolvido este trabalho. Por exemplo, Cherng-Yuan Lin e Rong-Ji Li [3] utilizaram óleo de mistura de peixes marinhos para produzir biodiesel. Os resultados experimentais mostraram que os principais componentes dos óleos eram o ácido oleico (C18:1) e o ácido palmítico (C16:0). Estes autores verificaram também que o índice de acidez desta matéria-prima era bastante elevado, aumentando com o tempo de armazenamento, assim como a sua viscosidade. Sendo assim o método usado para a produção de biodiesel foi a transesterificação, usando NaOH como catalisador alcalino, na presença de metanol. A eficiência deste processo foi de 92%. O valor da massa volúmica, ρ , do biodiesel produzido encontrava-se entre 0,86-0,90 g/cm³ [3]. Já outros autores tais como El-Mashad [4], Canacki [5], Van Gerpen [6], Aranda [7], Issariyakul [8], entre outros, verificaram que devido ao elevado teor de acidez dos óleos de peixe, a transesterificação com catalisador alcalino não era um método muito eficaz para a produção de biodiesel. Foi então desenvolvido um processo em duas etapas, em que primeiro era reduzida a acidez da matéria-prima para cerca de 2 mg_{KOH}/g_{amostra} com um pré-tratamento por esterificação, e só depois se aplicava a transesterificação para a produção do biocombustível. Este processo permitia aumentar a conversão em esteres metílicos para 97%.

Desta forma neste trabalho pretendeu-se caracterizar os diversos tipos de óleos de peixe, bem como o respectivo biodiesel produzido, de acordo com os valores especificados na Norma Europeia EN 14214, assim como verificar a viabilidade desta produção de biodiesel tendo em conta o rendimento obtido.

1.2 Estado da Arte

O biodiesel é definido como um mono-alquil éster de ácidos gordos derivado de fontes renováveis, tais como óleos vegetais (p.ex. milho, soja, girassol, amendoim, etc),

gorduras animais (p.ex. sebo bovino, gorduras de frango), óleos de peixe e também óleos usados provenientes da indústria alimentar ou de cozinhas domésticas [9].

De uma forma resumida pode dizer-se que o biodiesel é o produto obtido quando os triglicérides, maior componente dos óleos de origem vegetal ou animal, reagem com um álcool para produzir ésteres alquílicos de ácidos gordos e um co-produto, o glicerol [10]. Esta reacção dá-se na presença de um catalisador.

As propriedades do biodiesel são praticamente idênticas às do diesel de petróleo. Sendo assim este pode ser incorporado em misturas que vão desde 5 até 100% de biodiesel misturado com diesel. Por exemplo, misturas com 20% em volume de biodiesel e 80% em diesel são denominadas B20, se tivessem somente 5% de biodiesel seriam designadas de B5 e o biodiesel na sua forma pura seria designado de B100. Para que este biocombustível possa ser utilizado nesta última forma, as suas propriedades de viscosidade, índice de acidez, massa volúmica, teor em esteres e água, entre outras, têm de cumprir determinadas normas de qualidade. Na União Europeia, a norma que define os requisitos de qualidade do biodiesel a ser utilizado em motores de veículos é a EN 14214 (2003). Algumas das principais características do biodiesel produzido industrialmente encontram-se a seguir listadas na Tabela 1.

Tabela 1: Propriedades mais comuns do biodiesel (adaptado de Demirbas [9]).

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 Contexto actual

No contexto português, o biodiesel tornou-se uma área de maior interesse a partir de 1999, quando a empresa portuguesa Iberol, situada em Alhandra, decidiu avançar com o projecto de produção deste biocombustível a partir de plantas oleaginosas. No entanto a burocracia existente travou o projecto e a empresa teve um prejuízo de milhões de euros.

Em 2004, a legislação foi alterada e o projecto teve início, mas a empresa teve de enfrentar algumas dificuldades, nomeadamente pelo facto de os agricultores portugueses não se mostrarem interessados na plantação de oleaginosas para a produção de biodiesel, já que viam noutras culturas um negócio mais rentável. Isto, devido a não possuírem área suficiente para a plantação necessária e também devido ao clima e solo do nosso país não ser favorável ao tipo de culturas normalmente utilizadas na produção de biodiesel. Daí a Iberol ter de recorrer aos mercados africano, brasileiro e americano, com maiores custos de transporte, e tornando o biodiesel produzido menos competitivo em termos de preços de mercado do que o diesel. Mesmo assim, um ano mais tarde, em Setembro de 2005, foi inaugurado o primeiro posto de biodiesel em Portugal, pelo presidente da Câmara de Sintra e o presidente da Quercus. O município recolhe os óleos alimentares em restaurantes, hotéis e residências, que são reaproveitados e evitam a contaminação do rio Tejo. O biodiesel produzido foi testado por colaboradores da Câmara Municipal de Vila Franca de Xira que gostaram do seu desempenho em motor [11].

A Iberol foi inicialmente a maior empresa fornecedora de biodiesel à Galp Energia SGPS, SA, na qual o biodiesel era incorporado até 5% no diesel fóssil. A Directiva Comunitária 2003/96/CE (do Parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio) – Promoção da utilização de biocombustíveis – que pretendia promover esta incorporação foi transposta para a ordem jurídica nacional em Março de 2006 (Decreto-Lei nº 62/2006, de 21 de Março), tendo como meta a substituição até o ano decorrente (2010) de 5,75% do combustível rodoviário, diesel e gasolina, por biocombustíveis e tendo sido concedido aos biocombustíveis a isenção (total ou parcial) do imposto sobre produtos petrolíferos (ISP), através da publicação do Decreto-Lei nº 66/2006, de 22 de Março [12]. Outras empresas portuguesas que se seguiram também na corrida no mercado dos

biocombustíveis são por exemplo a Prio Advanced Fuels, do grupo Martifer, a Torrejana, a Tagol e Biovegetal [13].

Em Portugal, devido ao desempenho das suas empresas, a produção de biodiesel tem aumentado em cerca de 200.000 ton/ano [14].

Ao nível internacional, e em especial na União Europeia (UE), os países maiores produtores de biodiesel ao longo dos últimos dez anos são a Alemanha, seguida pela França, tal como se pode observar no gráfico da Figura 1 [14].

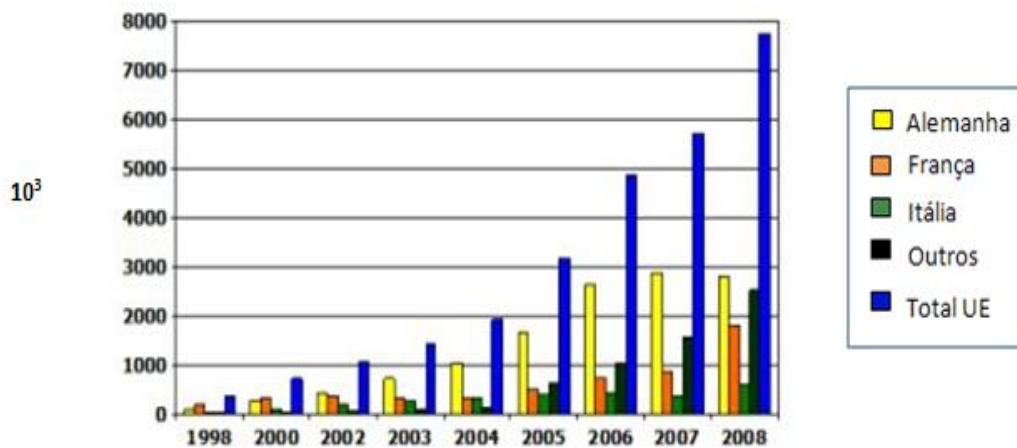


Figura 1. Produção anual de biodiesel em países da UE nos últimos dez anos (adaptado de [14]).

1.2.2 Métodos de Produção

O biodiesel pode ser produzido de variadas formas dependendo do tipo de matéria-prima usada e, conseqüentemente, das suas características. Ao nível industrial, o método mais usado é a produção por reacção de transesterificação, com catalisador básico, normalmente NaOH ou KOH. No entanto, a aplicação da catálise básica depende da acidez da matéria-prima utilizada. Sendo assim, matérias-primas que contenham entre 5-30% de ácidos gordos livres ou mesmo teor superior, têm de ser pré-tratadas, por exemplo, por esterificação prévia de modo a reduzir a sua acidez e para que posteriormente se possa aplicar a reacção de transesterificação. Este é um processo em duas etapas com pré-tratamento ácido, i.e. a esterificação, seguido da transesterificação básica [15].

Transesterificação

A produção de biodiesel pode ser feita através de dois tipos de reacções: transesterificação ou esterificação (sendo a primeira reacção a mais utilizada), mediante o teor de ácidos gordos livres e o teor de água do óleo a utilizar.

A transesterificação, também designada alcoólise, é um processo químico em que os óleos reagem com o álcool na presença de um catalisador e formam ésteres (biodiesel) e glicerina (subproduto) como mostra a Figura 2, na qual os grupos R1, R2 e R3 representam cadeias de ácidos gordos [2].

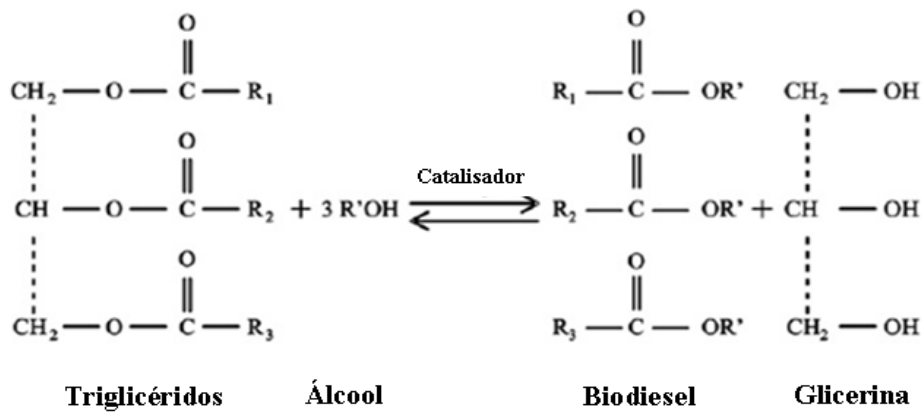


Figura 2. Reacção de transesterificação para a produção de biodiesel.

A transesterificação consiste em reacções consecutivas e reversíveis. No primeiro passo há a conversão de triglicerídeos (TG) em diglicerídeos (DG). De seguida ocorre a conversão dos diglicerídeos em monoglicerídeos (MG), que posteriormente são convertidos em glicerol, libertando uma molécula de éster em cada etapa, tal como se mostra na Figura 3 [9].

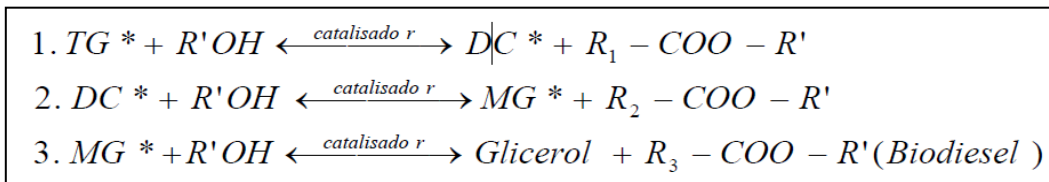


Figura 3. Reacção de produção do Biodiesel pelo processo de transesterificação [9].

O processo da transesterificação permite reduzir a viscosidade dos triglicerídeos ao serem convertidos em mono alquil ésteres. Os álcoois usados nesta reacção podem ser o metanol, o etanol, ou o butanol, em que os respectivos mono-ésteres formados são etílicos, metílicos, ou butílicos. O metanol é normalmente o escolhido devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade e também devido à facilidade na sua separação dos produtos de reacção, ésteres e glicerina. No entanto o etanol é menos tóxico que o metanol e o biodiesel produzido pode ser 100% natural caso a origem do etanol utilizado seja de fonte renovável [15, 16].

Os catalisadores utilizados podem ser de vários tipos: ácidos, alcalinos (catalisadores homogéneos) ou heterogéneos (enzimas suportadas, óxidos metálicos, etc.). Os catalisadores usados normalmente são os alcalinos, sendo o NaOH, o KOH e o metóxido de sódio os preferidos. Dos catalisadores ácidos o mais usado é o ácido sulfúrico, já que se trata de um ácido de baixo custo e relativamente abundante, sendo uma alternativa aos processos alcalinos. Porém, em meio ácido, as reacções tornam-se mais lentas e além disso, o problema de corrosão dos reactores tende a tornar-se mais crítico [11].

Esterificação

A esterificação não se utiliza normalmente como processo para a produção de biodiesel mas sim como um pré-tratamento para a reacção de transesterificação, pois permite converter os ácidos gordos livres (AGL) em ésteres metílicos. Este processo é normalmente utilizado para reduzir o índice de acidez da matéria-prima.

Pode-se produzir biodiesel em duas ou três etapas dependendo do teor em ácidos gordos livres que tiver a matéria-prima em causa. Primeiro faz-se a esterificação, i.e. a conversão dos AGL em ésteres, com um catalisador ácido. De seguida, dependendo do seu teor de AGL, este produto vai ser usado numa segunda esterificação ou na transesterificação.

A viabilidade deste processo depende não só da matéria-prima em causa mas também do seu índice de acidez. Para alguns autores, nomeadamente Van Gerpen [17], este pré-tratamento é um processo pouco viável já que acarreta custos, quer energéticos quer em termos de tempo, apesar de a conversão ser bastante satisfatória. Já El-Mashad [4]

demonstra o contrário baseando-se nos seus resultados obtidos a partir da produção de biodiesel de óleo de salmão. Este autor, efectuou inicialmente uma transesterificação utilizando como catalisador o KOH, a 1% (m/m sobre o óleo), tendo obtido um rendimento de apenas 22% de éster metílico. Posteriormente realizou o processo em duas etapas e os resultados mostraram que a conversão foi de cerca de 97%, refutando assim as conclusões tiradas por outros autores.

1.2.3 Matérias-primas usadas para a produção de biodiesel

As matérias-primas usadas para a produção de biodiesel podem ser óleos vegetais, gorduras animais, óleos e gorduras residuais. Recentemente também tem vindo a ser desenvolvidos estudos em que microalgas são usadas como matéria-prima para a produção deste biocombustível [18].

Óleos vegetais

Uma grande parte dos óleos vegetais pode ser transformada em biodiesel. Entre estes estão os óleos de grão de amendoim, amêndoa de coco, caroço de algodão, semente de girassol, baga de mamona, semente de colza, semente de soja, semente de linhaça, polpa de abacate, entre outros vegetais em forma de sementes ou polpa. No entanto nem todos estes óleos são utilizados para produzir biodiesel devido ao seu preço de mercado ser de tal modo elevado, o que torna o biodiesel produzido inviável economicamente.

Por outro lado existem aplicações de alguns óleos em produtos de maior valor acrescentado, tais como os óleos alimentares e outros classificados como óleos essenciais. Estes últimos são óleos voláteis extraídos de plantas aromáticas e assim sendo não podem ser utilizados na produção deste biocombustível. Exemplos destes óleos são o óleo de pinho, de casca de caju, de alecrim, de alfavaca e outros óleos que se encontram em materiais lignocelulósicos como madeiras, folhas e cascas de vegetais. Estes são usados principalmente nas indústrias cosmética, farmacêutica e alimentar.

Gorduras Animais e óleos de peixe

Os óleos obtidos na fusão de gorduras animais são semelhantes aos óleos vegetais, mas possuem maior quantidade de moléculas saturadas de triglicéridos de ácidos gordos. Alguns exemplos de gorduras animais que podem ser transformadas em biodiesel são o sebo de bovino, a banha de porco, a gordura de frango, os óleos de peixe entre outras matérias gordas de origem animal. Estas gorduras apresentam baixo custo para a produção de biodiesel o que as torna bastante atraentes para esta indústria.

Como método de extracção do óleo, Oliveira [19] submeteu peixes a cocção em forno microondas seguindo-se a prensagem para extracção de lípidos. A utilização de microondas associado a cuidados de higiene, a mínima exposição de luz e o uso de antioxidante, permitiu a obtenção de óleo de peixe de boa qualidade, sem alterar o seu perfil de composição em ácidos gordos [19].

Canakci [5] e Van Gerpen [6] incidiram os seus estudos na utilização de gorduras animais fundidas e óleos usados como matérias-primas para biodiesel. Para preparar ésteres com um elevado rendimento, estes autores utilizaram catalisadores básicos, para os quais é necessário que a matéria-prima tenha acidez baixa. Os resultados publicados sugerem que a esterificação deve diminuir a acidez da matéria-prima para menos de $2 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ antes da catálise básica dar origem a resultados satisfatórios. Os mesmos autores concluíram também que mesmo uma quantidade de água de cerca de 0,1% inibe a reacção de transesterificação, diminuindo significativamente a quantidade de éster formado [5].

Betchel e Wu [20] verificaram que o teor de AGL nas cabeças de salmão e vísceras aumentou com o tempo de armazenamento e a temperatura.

Um estudo sobre a viabilidade da produção de biodiesel a partir de óleo de peixe feito pela Sustainable Community Enterprises [21] concluiu que, devido ao seu elevado teor de acidez, o óleo de salmão requer um pré-tratamento com H_2SO_4 (esterificação) para reduzir a acidez do óleo e posteriormente se poder aplicar o processo de transesterificação. El-Mashad [4] chegou à mesma conclusão quando efectuou uma transesterificação que se revelou originar uma baixa conversão em biodiesel. Este autor aplicou então o mesmo processo em duas etapas, no qual o teor de AGL foi reduzido de

12 para 3 mg_{KOH}/g_{amostra}. Este pré-tratamento é também uma forma de evitar a saponificação e assim originar um maior rendimento na obtenção de biodiesel.

Óleos Usados e Gorduras Residuais

Além dos óleos vegetais e gorduras animais, também os óleos e gorduras residuais, resultantes de processamentos domésticos, comerciais e industriais, são matérias-primas possíveis para a produção de biodiesel. Estes provêm de restaurantes e cozinhas industriais onde se obtêm grandes quantidades de óleos resultantes da fritura de alimentos e também das águas residuais das indústrias alimentar, de conservas de peixe, do couro, etc. A reciclagem dos subprodutos desta indústria como matéria-prima de outras indústrias, como é o caso da dos biocombustíveis, é bastante importante pois permite a reciclagem destes resíduos, que de outro modo já não teriam qualquer funcionalidade. Deste modo permite também reduzir os custos das empresas geradoras na gestão adequada dos seus resíduos e evitar outros problemas ambientais e de saúde pública.

1.2.4 Vantagens e desvantagens do biodiesel

O biodiesel apresenta várias vantagens em relação ao diesel comercial, pelo facto de ser biodegradável, não poluente, poder substituir total ou parcialmente o diesel nos motores a diesel, e poder ser utilizado quer puro quer misturado em várias proporções com o diesel convencional [15]. Por outro lado, este biocombustível é um excelente lubrificante que pode aumentar o tempo de vida útil do motor, sem precisar de nenhuma adaptação do mesmo.

Pelo facto de o biodiesel possuir um ponto de inflamação (*flash point*) mais elevado, i.e. menor inflamabilidade, que o diesel ou outros combustíveis fósseis, faz com que o seu manuseamento, transporte e armazenamento sejam mais seguros que os do diesel ou mesmo da gasolina.

A queima de biodiesel em motores permite reduzir as emissões de CO₂ em 78% em relação ao diesel derivado do petróleo, embora dependendo dos motores, as emissões de NO_x possam ser superiores [16]. Por outro lado a utilização de biodiesel permite

eliminar as emissões de enxofre, SO₂, pelo facto de este não possuir enxofre na sua constituição.

O principal problema relativo à conversão de gorduras animais de baixo custo em biodiesel é o elevado teor de ácidos gordos livres da matéria-prima, o qual normalmente varia entre 5 a 30% [16]. Por outro lado a escassez na oferta deste tipo de matéria-prima residual não permite à indústria atingir um nível óptimo de eficiência da produção, de modo a aproveitar economias de escala, e assim reduzir custos, tornando o biodiesel mais competitivo economicamente.

1.3 Contributos do trabalho para o estado de arte

Tendo em conta a revisão e síntese bibliográfica efectuada na secção anterior, este trabalho pretende contribuir para o estado da arte através dos seguintes aspectos:

- Pesquisa e estudo da técnica de extracção de óleo de peixe;
- Extracção do óleo das vísceras de peixe, seu tratamento e caracterização;
- Identificação das tecnologias de produção a aplicar;
- Estudo do pré-tratamento do óleo por esterificação, para óleos com elevado índice de acidez e teor de água;
- Produção de biodiesel através da reacção de transesterificação;
- Caracterização do biodiesel produzido, de acordo com alguns parâmetros principais da norma europeia em vigor, EN 14214 (2003).

2. Descrição Técnica

2.1. Materiais e Métodos

2.1.1. Extração e tratamento da matéria-prima

Neste trabalho foram utilizadas vísceras e cabeças de vários tipos de peixe, recolhidas quer em mercados municipais (p.ex. Mercado Municipal de Matosinhos, Mercado do Bom Sucesso, Mercado Municipal de Ermesinde), quer em peixarias. Utilizaram-se também vísceras de sardinha e cavala, gentilmente cedidas pela fábrica de conservas La Gôndola, Lda.

Num recipiente colocaram-se os resíduos de um determinado tipo de peixe e água, aquecendo-se de modo a libertar o óleo. A borra obtida foi ainda prensada de forma a retirar a maior quantidade de óleo possível, no entanto, é difícil remover todo o óleo. Sendo assim, e apesar disso acarretar mais custos, por vezes é necessário o uso de solventes, de forma a melhorar o rendimento da reacção.

O óleo extraído ainda contendo resíduos e água foi colocado num balão de decantação, de modo a promover a separação. Na Figura 4 pode ver-se esta fase da separação dos resíduos e do óleo a utilizar como matéria-prima.



Figura 4. a) Separação dos resíduos do óleo; b) Lavagem do óleo.

O sobrenadante foi lavado várias vezes até o óleo se apresentar limpo. Após a lavagem filtrou-se para retirar possíveis resíduos que ainda se encontrassem presentes. Tendo em consideração a quantidade de vísceras e cabeças usadas para a extracção determinou-se o rendimento da extracção de óleo de peixe e pode verificar-se que não foi além dos 5,5% para o óleo de sardinha e 3% para o óleo de mistura de vários tipos de peixe.

Guardou-se o óleo, para posterior caracterização e produção de biodiesel, em frascos previamente rotulados.

Na Figura 5 encontra-se descrito outro método alternativo para a extracção de óleo de peixe proposto por Oliveira [19].

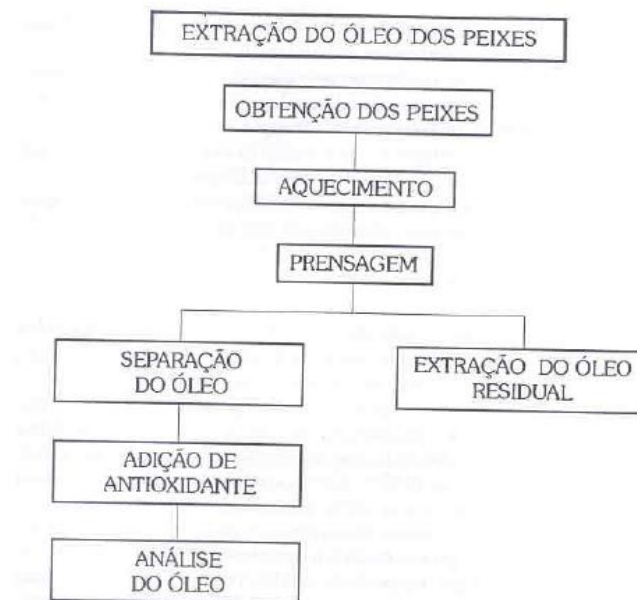


Figura 5. Fluxograma da extracção de óleos de peixe.

2.1.2 Caracterização da matéria-prima

Procedeu-se à caracterização da matéria-prima (óleo de peixe) avaliando o teor em ácidos gordos livres (índice de acidez) e o seu grau de insaturação (número de iodo), bem como a viscosidade, densidade, poder calorífico, etc., parâmetros estes cuja determinação é descrita em detalhe de seguida.

Determinação do Índice de Acidez

A determinação do índice de acidez é uma das caracterizações mais importantes da matéria-prima uma vez que permite avaliá-la e determinar qual o método mais adequado para a produção de biodiesel. Dependendo do índice de acidez vai usar-se a transesterificação (se IA entre 5-6 mg_{KOH}/g_{amostra}) ou a esterificação seguida de transesterificação [9].

Assim, 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.

Tendo em conta o índice de acidez dos óleos, pesou-se 10 g de matéria-prima para um matraz e adicionou-se 100 mL de mistura equimolar de solvente (éter dietílico (95%) + etanol (95%)), previamente neutralizada com KOH e contendo 10 gotas de fenolftaleína.

Num outro matraz colocaram-se as mesmas misturas, mas sem o óleo, este vai ser o ensaio padrão. De seguida titulou-se com a solução de KOH 0,2 M. Calculou-se o índice de acidez (IA) através da Equação 1:

$$IA = \frac{M_{KOH} \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}} \quad (1)$$

em que M_{KOH} representa a massa molar do KOH, $M_{KOH} = 56,1$ M, V_{KOH} o volume de solução KOH gasto para titular a solução, C_{KOH} a concentração da solução de KOH e $m_{amostra}$ a massa da amostra.

Determinação do Índice de Iodo

A determinação do índice de iodo permite saber qual o grau de saturação da matéria-prima. É feita 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 matéria-prima.

Tendo em conta o índice de iodo dos óleos, pesou-se 0,15 g de matéria-prima para um matraz e adicionou-se 20 mL de solvente (mistura de ácido acético glacial + ciclohexano (50/50)) e 25 mL de reagente de Wijs (0,1 mol/L). Fez-se um ensaio padrão

com todos os reagentes referidos anteriormente excepto o óleo. Agitou-se e deixou-se no escuro durante 1h. Ao fim deste tempo a cada um dos matrizes adicionou-se 20 mL de solução de iodeto de potássio (100 g/L), 150 mL de água e 6 a 8 gotas de indicador de amido. Posteriormente, com vigorosa agitação, titularam-se as soluções dos matrizes com solução padrão de tiosulfato de sódio (0,2 mol/L) até a cor de tijolo dar lugar a cor esbranquiçada.

A Figura 6 ilustra o procedimento usado para determinar o índice de iodo.

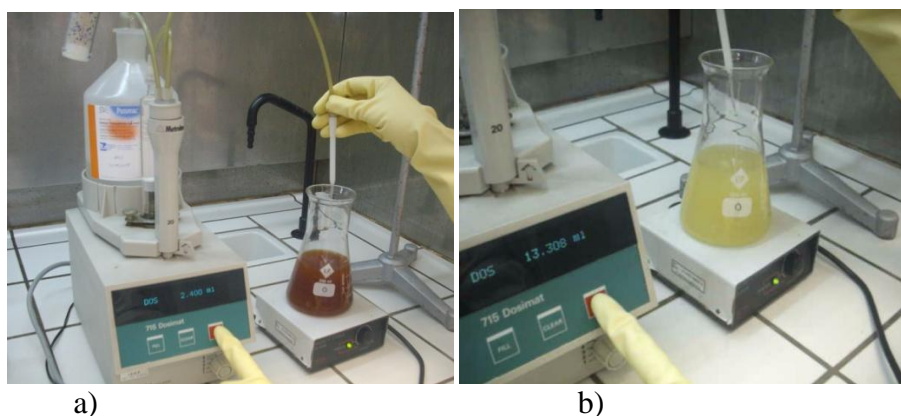


Figura 6. Titulação: a) fase inicial; b) ponto de viragem.

Calculou-se o índice de iodo através da Equação 3:

$$WI = \frac{12,69 \times C \times (V_{padr\tilde{a}o} - V_{amostra})}{m_{amostra}} \quad (3)$$

em que WI representa o índice de iodo, C representa a concentração (mol/L) de tiosulfato de sódio, $V_{padr\tilde{a}o}$ o volume (mL) da solução padrão de tiosulfato de sódio usado no teste em branco, $V_{amostra}$ o volume (mL) da solução padrão de tiosulfato de sódio gasto para titular a amostra, e $m_{amostra}$ a massa (g) de amostra usada no teste.

Massa volúmica

A massa volúmica é uma propriedade importante, já que, tal como a viscosidade, influencia o desempenho da injeção do combustível. Esta propriedade foi determinada à temperatura ambiente de acordo com a norma ISO 3675 (1998), exprimindo-se os resultados experimentais em kg/m^3 .

Para medir a massa volúmica, numa proveta de 200 mL, colocaram-se cerca de 150 mL de matéria-prima. Escolheu-se um densímetro na gama de massa volúmica esperada e mergulhou-se no óleo, 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.

Na Figura 7 ilustra-se o método usado para a determinação da massa volúmica.



Figura 7. Determinação da massa volúmica através do densímetro.

Viscosidade Cinemática

A viscosidade, tal como a massa volúmica, afecta o desempenho em motor da injeção do combustível.

A viscosidade cinemática determinou-se usando um viscosímetro capilar de vidro calibrado (de Cannon-Fenske) e à temperatura de 40 °C de acordo com a norma ISO 3104 (1994), exprimindo-se os resultados experimentais em mm²/s. Para a determinar, pipetaram-se cerca de 10 mL de matéria-prima 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 4:

$$\gamma = K(t - G) \quad (4)$$

em que γ representa a viscosidade cinemática a 40 °C, t o tempo de escoamento em segundos e K a constante do viscosímetro para a temperatura referida. G é o factor de

correlação para o viscosímetro, o qual toma o valor zero para valores de tempo superiores a 280 segundos e varia conforme o viscosímetro usado.

Na Figura 8 é ilustrada a determinação da viscosidade.

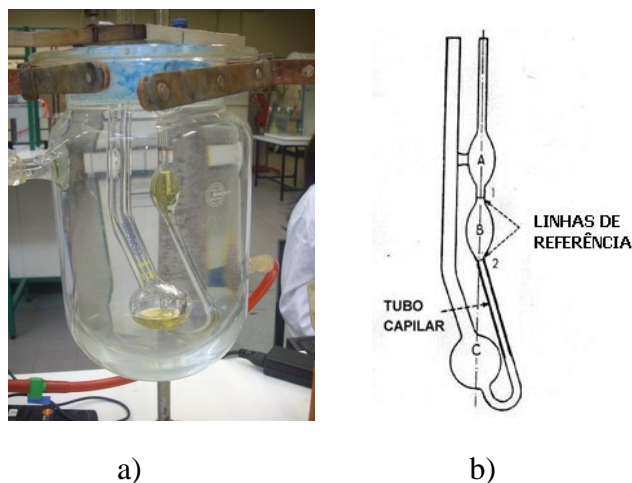


Figura 8. a) Viscosímetro imerso no banho a 40 °C enquanto atravessa o capilar;

b) Capilar do viscosímetro e respectivos traços de referência.

Poder Calorífico Superior

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia gerada pelo combustível por unidade de massa, quando este é queimado.

O poder calorífico superior da matéria-prima foi determinado pesando-se aproximadamente 0,5 g da amostra e colocando-a na matriz. No balde do calorímetro colocam-se 2 litros de água destilada. Medem-se exactamente 10 cm de fio de fusão e coloca-se no suporte de modo a que as pontas fiquem bem presas. Coloca-se a pastilha (*pelet*) na bomba, tendo o cuidado para que esta não perca o contacto com o fio de fusão. Fecha-se bem a bomba e enche-se de oxigénio pela válvula de saída de gás até se atingir 30 atm, colocando-a depois no balde do calorímetro. Por fim tapa-se o calorímetro e dá-se início à leitura do poder calorífico da amostra.

Na Figura 9 pode-se ver o suporte onde se encontra a amostra com o fio de fusão bem como o interior do calorímetro onde já se encontra a bomba de oxigénio.

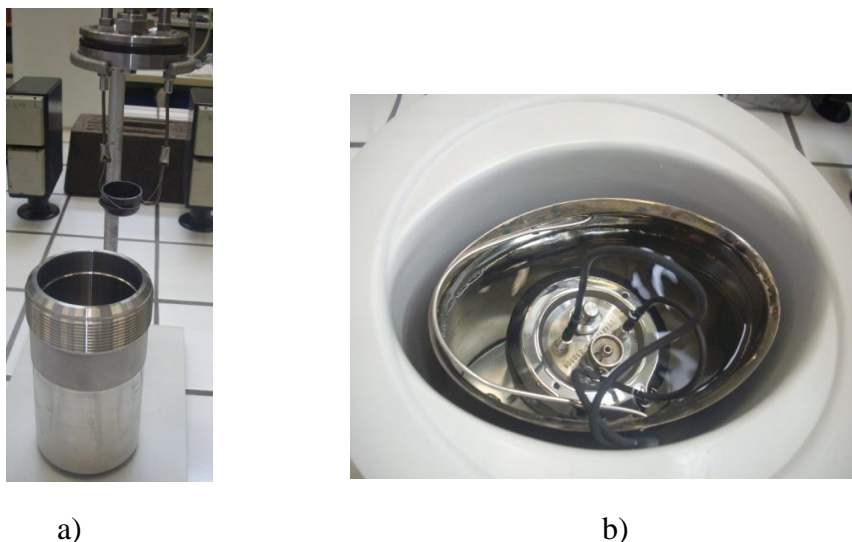


Figura 9. a) suporte onde se encontra a amostra com o fio de fusão; b) interior do calorímetro onde já se encontra a bomba de oxigénio.

2.1.3 Transformação da matéria-prima em biodiesel

Dependendo do tipo de óleo, e do correspondente índice de acidez, utilizaram-se dois métodos de produção do biodiesel: transesterificação directa ou esterificação seguida de transesterificação. Assim, para o óleo de sardinha e para um óleo de mistura usou-se a transesterificação directa. Para o óleo de mistura facultado pela SAVINOR, usou-se a esterificação seguida de transesterificação.

2.1.4 Síntese do biodiesel

Por transesterificação:

Antes de se iniciar a síntese do biodiesel, pesou-se a matéria-prima e calculou-se a massa correspondente de metanol e de catalisador a adicionar. Aqueceu-se a matéria-prima de forma a eliminar quaisquer vestígios de água existentes, esta temperatura foi cerca de 110-120°C (temperatura superior ao ponto de ebulição da água, 100°C). Para a reacção de transesterificação usou-se como catalisador o KOH, um catalisador básico. Assim, adicionou-se o hidróxido de potássio que tinha sido previamente dissolvido em metanol, agitando, vigorosamente antes da reacção propriamente dita.

Coloca-se a mistura reaccional no reactor que se encontra num banho termoestático, onde vai permanecer durante 2 h à temperatura de 60 °C e sob agitação a 60 rpm. De seguida o conteúdo do reactor é transferido para uma ampola de decantação onde fica a repousar durante alguns minutos, apesar da separação de fases ser quase instantânea. Na Figura 10, pode-se observar o banho usado para a produção do biodiesel.

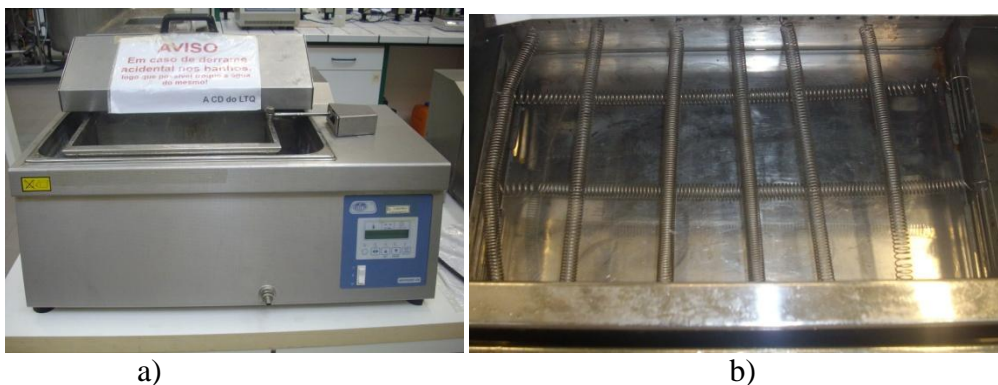


Figura 10: a) Exterior do banho; b) Interior do banho termoestático onde vai ficar imerso o reactor, onde se vai dar a reacção propriamente dita.

Na Figura 11 ilustra-se o esquema do processo de produção de biodiesel [22].

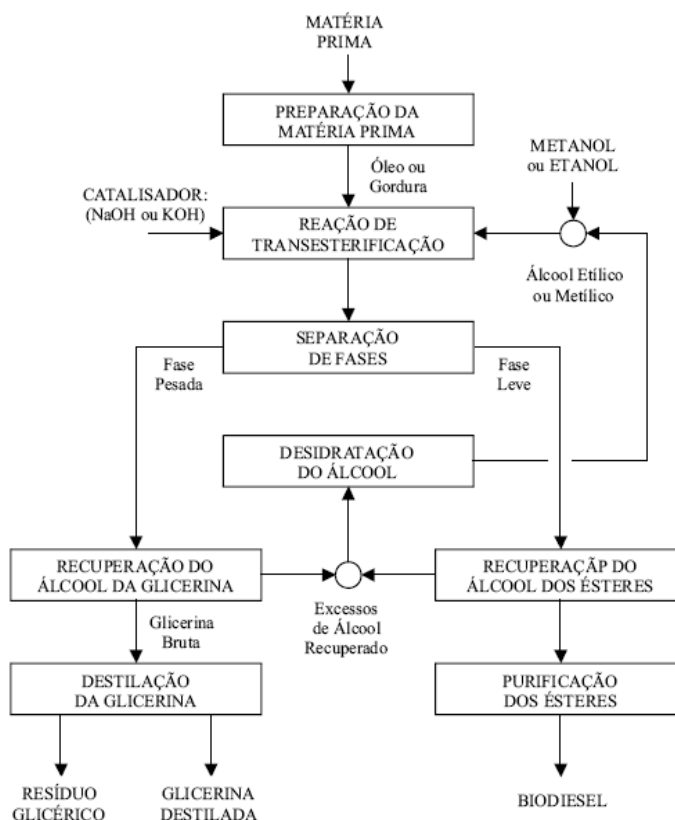


Figura 11. Fluxograma do processo de produção do biodiesel.

Por esterificação

Para a reacção de esterificação usou-se um catalisador ácido, neste caso o H_2SO_4 . Na figura 12 está representado o esquema do processo de pré-tratamento do óleo para posteriormente se aplicar a transesterificação.

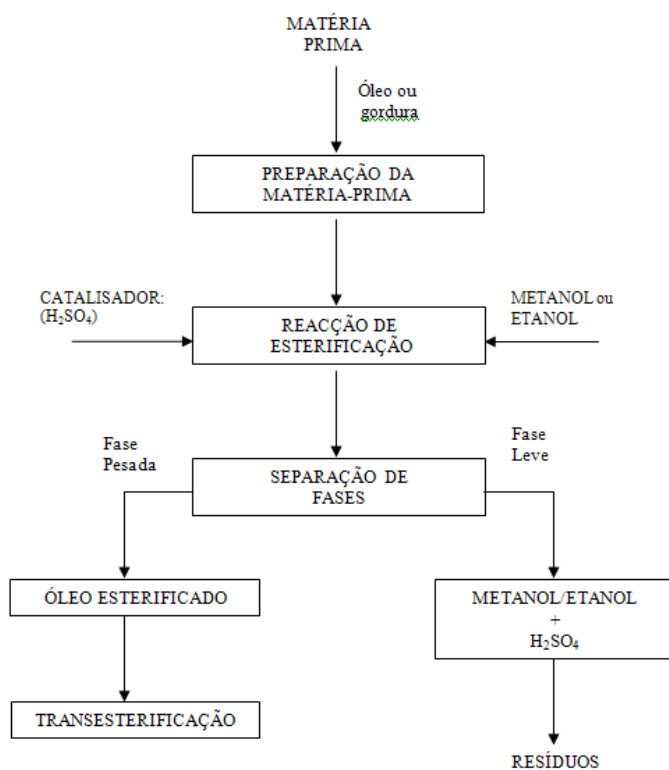


Figura 12. Fluxograma do processo de esterificação (Adaptado de [22]).

2.1.5 Purificação do biodiesel

Após a separação de fases, retirou-se o glicerol formado e prosseguiu-se com a lavagem do biodiesel formado. Lavou-se várias vezes com água destilada previamente aquecida. Às primeiras águas de lavagem adicionou-se 5 gotas de ácido fosfórico a cerca de 100 mL de água de modo a acelerar a neutralização, por precipitação do potássio existente no biodiesel sob a forma de fosfato de potássio. Foi-se medindo o pH das várias águas de lavagem até este estar neutro. Após as lavagens, desidratou-se o biodiesel com óxido de magnésio, aproximadamente 2 g deste sal (1 g MgO/200 mL de biodiesel) e adicionou-se ao biodiesel, agitando-se de forma a promover o contacto com o biodiesel para facilitar a remoção da água e outras impurezas. Após este tempo filtrou-se o

biodiesel de forma a retirar o MgO usado para a secagem, este processo encontra-se ilustrado na Figura 13.



Figura 13. Filtração do biodiesel produzido.

2.2 Caracterização do biodiesel

Os parâmetros analisados para a caracterização da matéria-prima, índice de iodo, índice de acidez, massa volúmica, viscosidade, poder calorífico, foram também os utilizados para a caracterização do biodiesel produzido a partir das mesmas. No entanto, tendo em conta a norma EN 14214 (2003), outros parâmetros tiveram também de ser analisados, tais como o teor de água, o ponto de inflamação, a corrosão da lâmina de cobre e o teor em ésteres metílicos. É importante que estes parâmetros estejam dentro dos limites definidos na norma de modo a garantir a qualidade do biodiesel obtido e o seu desempenho no motor do veículo que o utilizar.

Para a determinação da massa volúmica do biodiesel usou-se o método do picnómetro, já que não se obteve quantidade suficiente para a determinação através do densímetro.

2.2.1 Determinação da massa volúmica a 15 °C

A massa volúmica a 15°C determinou-se usando um a picnómetro e tendo em conta a norma NP 938 (1988), exprimindo os resultados em kg/m³.

Para determinar a massa volúmica fizeram-se três pesagens, pesou-se primeiro o picnómetro vazio, depois cheio com água destilada e depois cheio com biodiesel, com as massas m_1 , m_2 , m_3 , respectivamente (resultado expresso em grama). Teve ainda de se

considerar a impulsão aproximadamente, em g, sofrida no ambiente da balança pelo conteúdo do picnómetro (A) dado pela Equação 5:

$$A = 0,0012 \times (m_2 - m_1) \quad (5)$$

a capacidade, em cm³ do picnómetro, à temperatura de referência (Vt), é determinada através da Equação 6:

$$Vt = \frac{m_2 - m_1 + A}{\rho(H_2O)} \quad (6)$$

bem como a massa volúmica da água à temperatura do laboratório. Assim através da Equação 7, pode-se determinar a massa volúmica do biodiesel à temperatura de referência, em g/cm³:

$$\rho = \frac{m_3 - m_1 + A}{Vt} \quad (7)$$

2.2.2 Determinação do teor de água

O teor de água foi determinado por titulação de Karl Fisher, de acordo com a norma NP EN ISO 12937 (2003), e os resultados experimentais são expressos em miligramas de água por quilograma de amostra. O teor de água no biodiesel pode provocar uma reacção indesejada produzindo AGL e também o crescimento de bactérias que causam problemas nos filtros.

2.2.3 Determinação do ponto de inflamação

Determinou-se o ponto de inflamação (ou “Flash Point”) de acordo com o descrito na norma ISO 3679 (2004), exprimindo-se os resultados em graus Celsius. Esta determinação é importante para a classificação da inflamabilidade do biodiesel, já que um ponto de inflamação baixo é devido à presença excessiva de metanol. É também importante ter conhecimento desta propriedade para que o seu armazenamento, manuseamento e transporte seja o mais seguro possível.

Na Figura 14 representa-se o equipamento utilizado para a determinação do ponto de inflamação.



Figura 14: Equipamento utilizado para a determinação do ponto de inflamação.

Com uma seringa de 4 mL injectou-se a amostra no reservatório fechado do equipamento, aquecendo-se até à temperatura desejada. Posteriormente pôs-se o combustível em contacto com uma chama e verificou-se a inflamabilidade da amostra. Arbitraram-se novas temperaturas de forma a encontrar a temperatura mais baixa à qual a amostra inflama.

2.2.4 Determinação da corrosão da lâmina de cobre

Determinou-se a corrosão da lâmina de cobre de acordo com a norma ISO 2160 (1998). Iniciou-se esta determinação com a preparação da lâmina de cobre. Esta preparação consiste no polimento com algodão contendo carboneto de silício em pó humedecido em solvente (iso-octano), de forma a eliminar qualquer vestígio de oxidação e sujidade. Posteriormente limpou-se com iso-octano, secou-se e colocou-se a lâmina num tubo contendo 30 mL de biodiesel, onde ficou completamente submersa. Este tubo colocou-se num suporte e mergulhou-se num banho à temperatura de 50 °C durante 3 horas. Ao fim das 3 horas, limpou-se a lâmina com o solvente, secou-se e por comparação com o padrão observou-se se existia alguma corrosão.

2.2.5 Determinação do teor em ésteres metílicos

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

Num balão de 50 mL preparou-se uma solução 10 mg/mL de metil-heptadecanoato (padrão interno), pesando 500 mg de metil-heptadecanoato e perfazendo o volume com heptano até à marca. Prepararam-se as amostras para análise pesando-se 100 mg de biodiesel para um frasco de 5 mL e adicionando-se 2 mL de padrão interno. Esta análise foi feita utilizando um cromatógrafo gasoso Dani GC 1000 DPC com uma coluna AT-Wax. Aquando da injeção manteve-se o injector split a 250 °C e o detector FID a 255°C. O gás de arraste utilizado foi o azoto a um caudal de 2ml/min. Já a injeção foi realizada a um caudal de 50 ml/min e o volume injectado no cromatógrafo foi de 1,5 µL de amostra diluída. Através de software apropriado identificaram-se os ésteres metílicos do biodiesel, por comparação com os tempos de retenção de padrões cromatográficos. Utilizou-se o seguinte programa de temperaturas: 120°C, aumentando-se a temperatura 4°C/min até atingir a temperatura 220°C, a qual se manteve durante 10 minutos.

Calculou-se o teor em ésteres, TE , de acordo com a Equação 8

$$TE = \frac{(\Sigma A) - A_{padr\tilde{a}o}}{A_{padr\tilde{a}o}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\% \quad (8)$$

em que ΣA representa o somatório das áreas desde o éster metílico em C14:0 até C24:1, AEI é a área dopico correspondente ao metil-heptadecanoato (C17:0), CEI é a concentração em mg/mL da solução de metil-heptadecanoato, VEI o volume em mL da solução de metil-heptadecanoato, e m a massa em mg da amostra de biodiesel.

2.2.6 Determinação do teor em Na⁺ e K⁺

A determinação do teor de sódio e potássio por espectrofotometria de absorção atómica foi feita de acordo com as Normas Europeias EN 14109 e EN 14108 (2003), respectivamente. Visa avaliar a qualidade do biodiesel, em termos do teor de potássio, cuja presença acima de certa concentração pode afectar a sua utilização como

combustível. Estes metais alcalinos podem ser provenientes do processo de produção do biodiesel, do catalisador, da própria matéria-prima (óleo ou gordura) e/ou de eventuais contaminações.

O princípio usado consiste em diluir a amostra de biodiesel numa solução de xileno. Os teores de potássio e sódio na amostra são determinados directamente por espectrofotometria de absorção atómica nos comprimentos de onda de 766,5nm e 589,0nm, respectivamente. As soluções de calibração utilizadas são preparados a partir de um sal de potássio organometálico dissolvido numa mistura de xileno e estabilizador. A adição de um estabilizador para as soluções de calibração é necessária a fim de melhorar o seu armazenamento e da linearidade da calibração.

2.2.7 Determinação do CFPP

A Norma Portuguesa NP EN 000116 (2002) especifica um método para a determinação do CFPP (Cold Filter Plugging Point), que não é mais do que a temperatura limite de filtrabilidade de combustíveis, ou seja, a temperatura mínima que causa o entupimento dos filtros.

O CFPP é a temperatura mais baixa à qual um dado volume de combustível deixa de passar através de um aparelho de filtração (Figura 15) num determinado tempo quando é submetido a um arrefecimento. Este método consiste no arrefecimento de uma toma de ensaio em condições específicas, que se aspira para uma pipeta sob vácuo controlado, através de um filtro de malha metálica normalizado. Repete-se o procedimento em intervalos de 1 °C. O ensaio é feito tantas vezes quantas necessárias, até a quantidade de cristais parafínicos que se separaram da solução ser suficiente para parar ou reduzir o fluxo, de tal modo que o tempo necessário para encher a pipeta exceda os 60 s ou o combustível deixe de refluir completamente ao vaso de ensaio antes de ter arrefecido mais 1 °C.

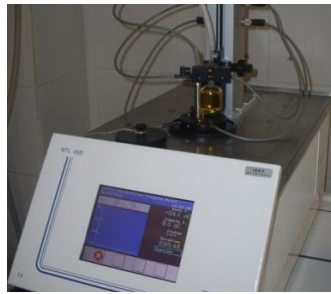


Figura 15: Equipamento utilizado para a determinação do CFPP.

3 Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do óleo

Na Tabela 2 encontram-se presentes algumas das propriedades avaliadas na caracterização dos vários tipos de óleo utilizados para a produção de biodiesel.

Pode verificar-se que o índice de acidez do óleo da SAVINOR é bastante elevado assim como o índice de iodo e a viscosidade de todos os óleos, isto deve-se ao tempo de armazenamento e ao teor de AGL, respectivamente.

Tabela 2. Características dos vários óleos, óleo de sardinha, mistura e óleo da SAVINOR

Parâmetro	Óleo		
	Sardinha	Mistura	SAVINOR
Massa volúmica a 15°C (kg/m ³)	923	923	953
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	26,18	29,59	26,84
Índice de Iodo (g/100g _{amostra})	174	158	157
Índice de Acidez (mg _{KOH} /g _{amostra})	1,98	2,42	20,76
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	32,72	39,01	39,49

Como o óleo cedido pela SAVINOR apresentava elevado teor de acidez fizeram-se duas ou três esterificações de forma a reduzir o teor de ácidos e ser possível prosseguir com a produção de biodiesel através da transesterificação. Sendo assim, efectuou-se o estudo da variação do Índice de Acidez ao longo do tempo, para os processos de esterificação, às temperaturas de 60 °C e 75 °C. Podem observar-se os resultados nas Figuras 16 e 17, respectivamente.

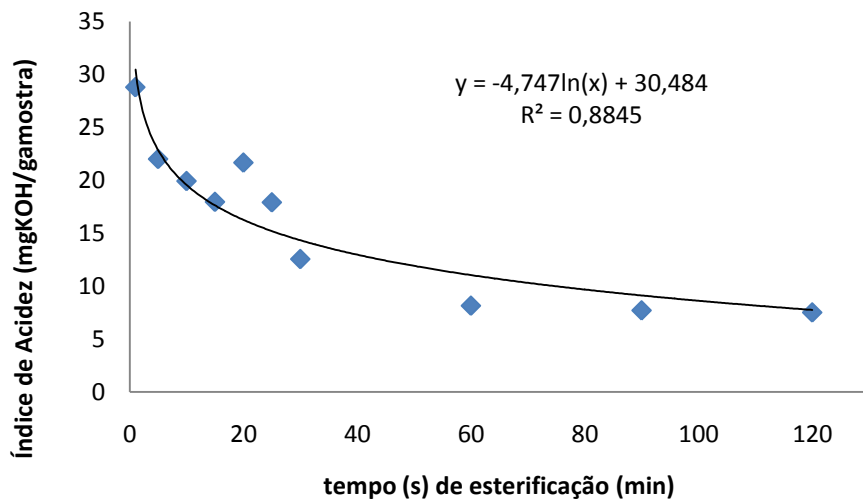


Figura 16. Índice de Acidez vs Tempo para óleo esterificado à temperatura de 60°C.

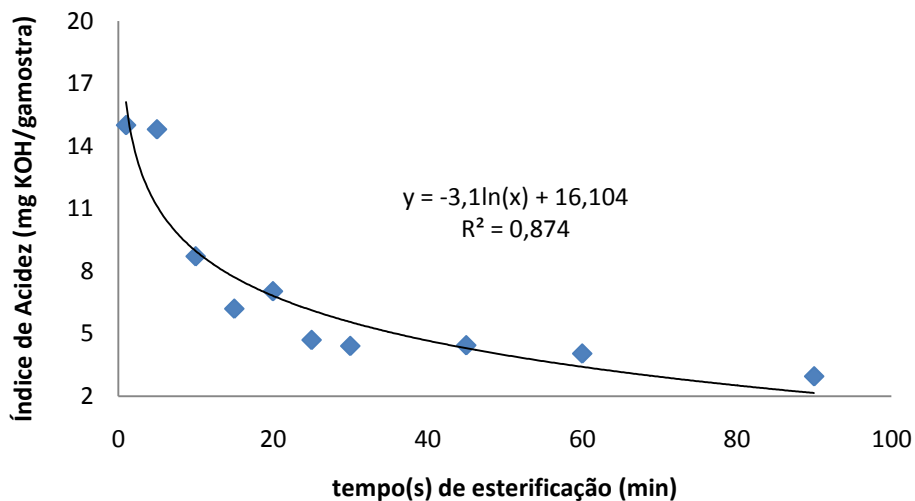


Figura 17. Índice de Acidez vs Tempo para óleo esterificado à temperatura de 75°C.

Através da visualização gráfica pode-se concluir que a esterificação nas duas temperaturas, 60 °C e 75 °C, foi bastante satisfatória já que diminuiu o Índice de Acidez ao longo do tempo. Isto é o mesmo que dizer que a Acidez da matéria-prima diminuiu ao longo do tempo de esterificação. Segundo Raheman [4] o aumento do tempo de reacção além de 1 h não tem um efeito significativo na redução do índice de acidez, o que se atribui à inibição da reacção devido à formação de água durante a esterificação

de AGL. No entanto, considerando os resultados obtidos, pode verificar-se que o mesmo não acontece com o óleo de peixe usado, já que se obtém uma redução significativa do IA até aos 90 minutos, em especial para a temperatura de 75 °C.

3.2 Caracterização do biodiesel

Na Tabela 3 encontram-se resumidas as propriedades que foram avaliadas para a caracterização dos vários lotes de biodiesel produzidos.

Tabela 3. Características dos vários lotes de biodiesel (biodiesel de sardinha, biodiesel de mistura e biodiesel de óleo da SAVINOR)

Parâmetro	Biodiesel		
	Sardinha	Mistura	SAVINOR
Massa volúmica a 15°C (kg/m ³)	886	898	898
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	4,33	8,98	4,89
Índice de Iodo (g/100g _{amostra})	163	125	143
Índice de Acidez (mg _{KOH} /g amostra)	0,16	0,05	0,15
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	39,73	39,87	40,38
Teor de água (mg/kg)	200	270	600
Teor em metais alcalinos (Na ⁺) (mg/kg)	1	10	0
Teor em metais alcalinos (K ⁺) (mg/kg)	12	20	32
Ponto de inflamação (°C)	160	165	165
Corrosão da lâmina de cobre	Classe 1a	Classe 1a	Classe 1a
Teor em ésteres metílicos (wt %)	78,58	56,16	62,05
CFPP (°C)	-1	0	6

Na Tabela 4 encontra-se a gama de resultados obtidos nas diferentes propriedades do biodiesel caracterizado assim como os limites impostos pela norma europeia EN 14214.

Tabela 4. Propriedades dos vários lotes de biodiesel produzidos.

Parâmetro	EN 14214	Gama de resultados
Massa volúmica a 15°C (kg/m ³)	860-900	886-898
Viscosidade cinemática a 40°C (mm ² /s)	3,50-5,00	4,33-8,89
Índice de Iodo (g/100g _{amostra})	<120	125-163
Índice de Acidez (mg KOH/g _{amostra})	<0,5	0,05-0,16
Poder Calorífico Superior (MJ/kg)	-----	39,73-40,38
Teor de água (mg/kg)	<500	200-600
Ponto de inflamação (°C)	>120	160-165
Corrosão da lâmina de cobre	Classe 1	1a
Teor em metais alcalinos (Na ⁺) (mg/kg)	Σ(metals Grupo I)<5	0-32
Teor em metais alcalinos (K ⁺) (mg/kg)		
Teor em ésteres metílicos (wt %)	>96,5	56- 79
CFPP (°C)	limite não definido	Grau A-Grau C

Como se pode ver pela Tabela 4, nem todos os requisitos da norma EN 14214 são cumpridos. Os parâmetros avaliados são fundamentais para a qualidade do biodiesel produzido e quando algum deles não é respeitado pode acarretar problemas quer a nível do motor, filtros, etc.

Massa Volúmica

Os motores estão preparados para operar com combustíveis com uma determinada faixa de densidade, adequada à bomba injectora. Sendo assim valores acima da norma levam à formação de uma mistura rica ar/combustível aumentando a emissão de poluentes.

Nos três tipos de biodiesel produzidos a massa volúmica cumpre a norma estando compreendida entre 886 e 898 kg/m³.

Viscosidade Cinemática a 40°C

A viscosidade cinemática do biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha e de óleo da SAVINOR estava dentro dos limites estabelecidos pela norma europeia (3,50 a 5,00 mm²/s), o mesmo não acontece com o biodiesel obtido a partir de óleo de vários tipos de peixe (8,89 mm²/s). Isto deve-se à conversão do biodiesel, ou seja, revela que além da reacção de transesterificação, formaram-se sabões que afectam a viscosidade e o rendimento obtido, ou ainda que nem todo o óleo foi convertido a biodiesel.

Valores elevados de viscosidade afectam a atomização na câmara de combustão e levam à formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade maior a tendência para o combustível causar problemas.

Índice de Iodo

O índice de iodo está relacionado com o grau de insaturação do biodiesel, sendo responsável pela emissão de NO_x. Este parâmetro é uma limitação para a produção de biodiesel a partir de óleo de peixe, uma vez que não cumpre o limite da norma (índice de iodo < 120 g/g_{amostra}). Isto já era de esperar uma vez que a própria matéria-prima já apresentava valores bastante elevados (entre 125 e 163).

Índice de Acidez

Apesar de parte da matéria-prima apresentar uma acidez bastante elevada, o pré-tratamento efectuado, esterificação, revelou-se bastante eficaz uma vez que reduziu bastante esse valor de forma a cumprir a norma EN 14214. O biodiesel obtido através do óleo da SAVINOR, óleo com IA mais elevado, apresenta uma acidez de 0,15mg_{KOH}/g_{amostra}, isto não se deve somente ao elevado IA inicial, mas também ao processamento e lavagem que foram feitos. Uma acidez elevada pode levar à formação de depósitos, provocando o entupimento do filtro do combustível, corrosão de diferentes partes metálicas, assim como a degradação de borrachas e tubos.

Poder Calorífico Superior (°C)

O poder calorífico de um combustível indica a quantidade de energia gerada pelo combustível por unidade de massa, quando ele é queimado. No caso de um combustível, a queima significa a combustão no funcionamento do motor.

Comparado ao diesel, cuja quantidade de calor é aproximadamente 43,33 MJ/kg, o biodiesel deveria apresentar um resultado 12% abaixo, conforme esperado na literatura (cerca de 38,13 MJ/kg). Tendo em conta a gama de resultados obtidos, 9489,27-9645,32 cal/g, que é o mesmo que dizer 39,73-40,38 MJ/kg, pode dizer-se que está 9% abaixo do valor do poder calorífico do diesel [23].

Teor de água (mg/kg)

A presença de água no biodiesel provoca a redução do desempenho do motor automóvel, aumento dos consumos, oxidação de componentes metálicos e desgaste prematuro na bomba injectora.

Pelos valores obtidos pode verificar-se que o biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha e de óleo de mistura de vários tipos de peixe cumprem os requisitos impostos pela norma, o mesmo não acontece com o biodiesel produzido com o óleo cedido pela SAVINOR (600 mg/kg). Após lavagens sucessivas, procedeu-se à secagem do biodiesel com óxido de magnésio e posterior filtragem, mas tendo em conta o valor obtido este método não se revelou eficaz na remoção da água.

Ponto de inflamação (°C)

Quando esta temperatura é baixa é indicativo da presença de metanol, o que torna o manuseamento, armazenamento e utilização do combustível mais perigosos. O biodiesel normalmente apresenta valores elevados de temperatura de inflamação, o que não causa problemas no cumprimento da norma europeia. Todos os lotes de biodiesel produzidos estão de acordo com a norma (Ponto de inflamação > 120 °C).

Corrosão da lâmina de cobre

Tal como o nome indica, este teste avalia a corrosividade do combustível. Este parâmetro está directamente relacionado com a acidez do biodiesel, ambos provocam um desgaste em todos os componentes internos do motor.

As três amostras de biodiesel que se analisaram encontravam-se na Classe 1, o que corresponde a um laranja claro, praticamente igual à lâmina previamente polida antes da análise. Esta classificação está de acordo com a norma europeia. Pode dizer-se que este parâmetro não é limitante para o uso do biodiesel produzido.

Teor em metais alcalinos (Na⁺ e K⁺) (mg/kg)

Estes metais residuais podem formar depósitos de combustível nos componentes do sistema de injeção e contribuir para o entupimento do filtro.

Segundo a norma europeia o somatório do teor em metais alcalinos, Na⁺ e K⁺, não deve ser superior a 5 mg/kg, o que não acontece em qualquer uma das amostras testadas. Tal facto pode dever-se a uma ineficiente lavagem do biodiesel. Sendo assim pode dizer-se que este parâmetro é limitante nas condições em estudo.

Temperatura limite de filtrabilidade (CFPP)

Este é um parâmetro bastante importante já que corresponde à temperatura mais baixa à qual o combustível flui naturalmente sem causar o entupimento dos filtros do motor. O ponto de congelamento é importante para garantir um bom desempenho em temperaturas frias.

Para os lotes de biodiesel analisados o que atingiu a temperatura mais baixa foi o obtido a partir de óleo de mistura de vários tipos de peixe, -1 °C, estando entre o grau B e grau C da norma EN 14214 (2003). O biodiesel obtido a partir de óleo da SAVINOR não está dentro dos limites permitidos pela norma (6 °C). Um biodiesel que apresente uma qualidade razoavelmente boa está entre o Grau D e E, mas quanto mais baixa for a temperatura obtida para o CFPP, menor é o risco de congelamento.

Teor em ésteres metílicos (wt %)

O teor de ésteres metílicos no biodiesel é um parâmetro previsto na norma EN 14214, sendo a percentagem mínima exigida de éster de 96,5% (m/m), a ser determinada através do método cromatográfico descrito na norma EN ISO 14103 (2003). A massa de éster é obtida através da comparação da área total dos picos correspondentes com a área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato, utilizado como padrão de referência. Perante os valores de teor de ésteres metílicos obtidos, 62 - 81%, pode-se dizer que este é um parâmetro limitante para a produção de biodiesel a partir de óleos de peixe.

Valores baixos do teor de ésteres podem ser causados 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 [24]. Uma grande parte destes compostos é removida durante a etapa da purificação, então quanto mais rigorosa e eficaz for esta etapa, melhores valores de teor de ésteres são atingidos.

Nas Figuras 18, 19 e 20 encontram-se, os cromatogramas do biodiesel produzido com óleo da Savinor, com o óleo de sardinha e com o óleo de mistura, respectivamente. O pico C17:0, com tempo de retenção aproximadamente de 3,373 minutos, corresponde ao padrão interno (metil-heptadecanoato) e os restantes correspondem aos ésteres de ácidos gordos.

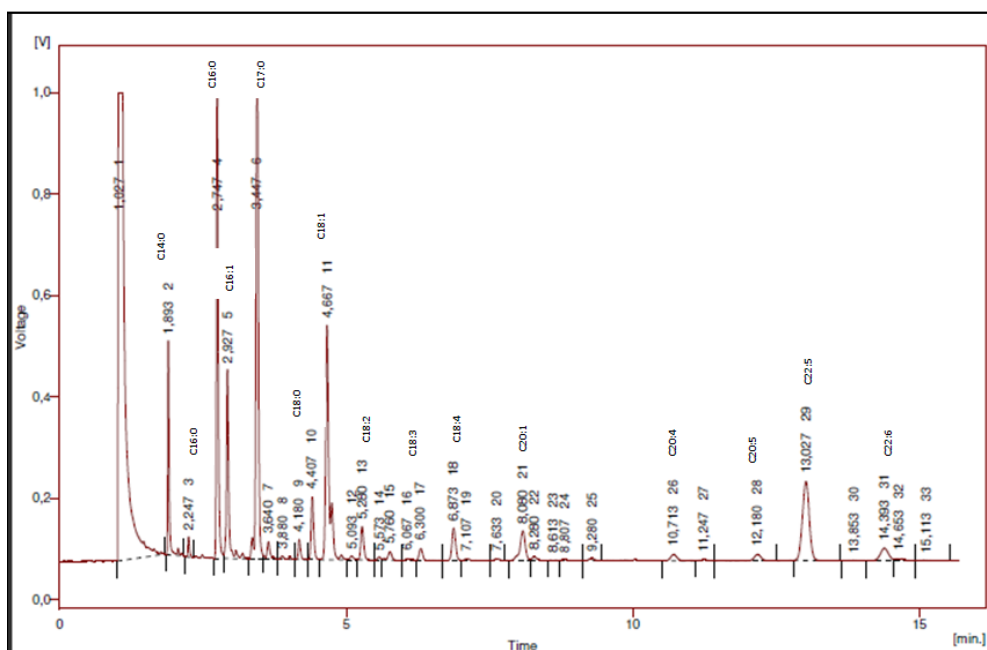


Figura 18. Cromatograma do biodiesel produzido com óleo da Savinor.

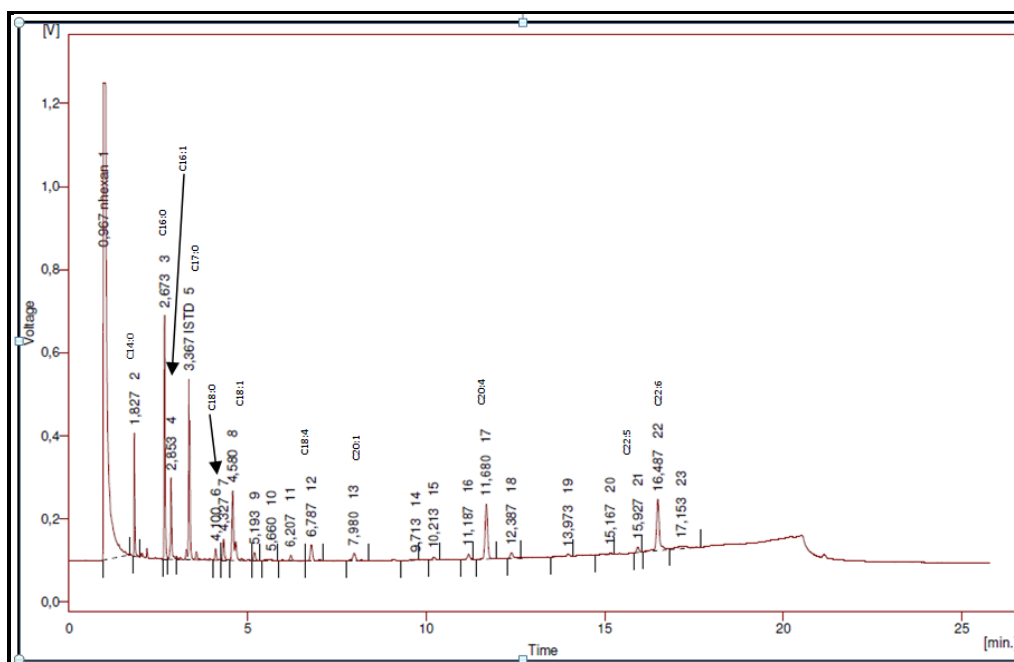


Figura 19. Cromatograma do biodiesel produzido com óleo de sardinha.

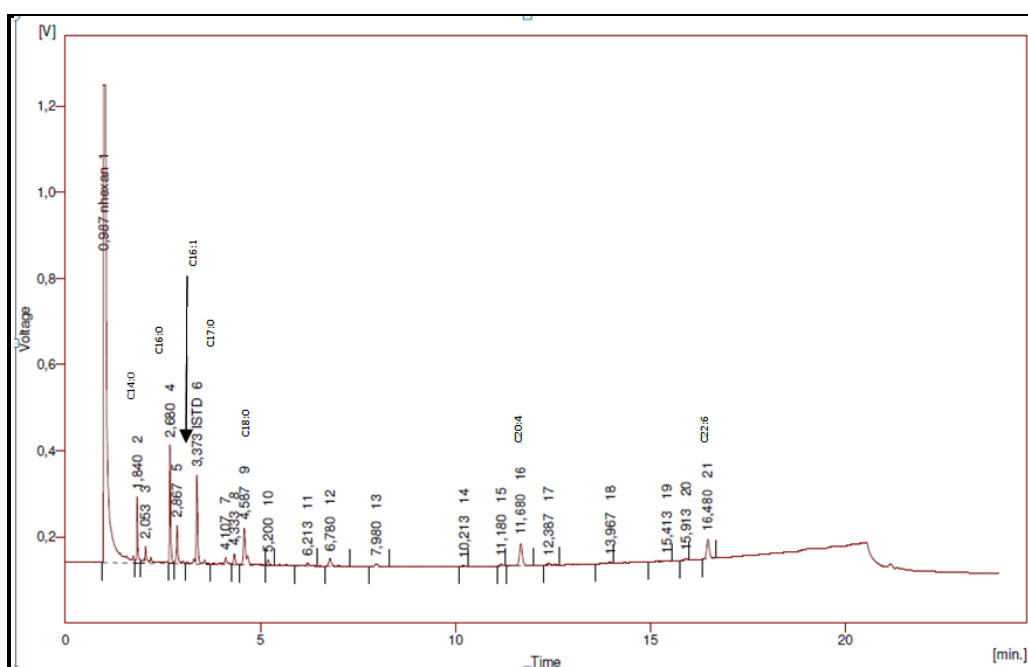


Figura 20. Cromatograma do biodiesel produzido com óleo de mistura.

Considerando a informação disponível na literatura [25] e da análise destes cromatogramas, pode dizer-se que o éster de ácido palmítico (C16:0), oleico (C18:1), seguido do ácido palmitoleico (C16:1) são dos mais abundantes no biodiesel produzido a partir de óleos de peixe.

Os ácidos gordos da série ómega-3, eicosapentaenóico (C20:5) e docosahexaenóico (C22:6) são também encontrados em grandes quantidades nos óleos de peixe, em particular de sardinha [26].

Assim, com base na literatura [25, 26] e também nos ensaios laboratoriais dos óleos efectuados no GC, incluindo ensaios de GC para alguns padrões de ésteres que estavam disponíveis no laboratório, foram identificados os picos dos cromatogramas correspondentes a cada éster. Não tendo disponíveis os padrões dos ésteres a partir do C20:0-C22:6, esta identificação efectuada terá de ser posteriormente comprovada através de ensaios de GC com os respectivos padrões.

Na Tabela 5 pode verificar-se que a constituição do biodiesel produzido com óleo da Savinor é muito semelhante ao de sardinha, o que leva a concluir que a sua matéria-prima deveria ser maioritariamente óleo de sardinha. O biodiesel de mistura apresenta algumas diferenças relativamente aos outros dois lotes de biodiesel.

Tabela 5. Composição (em %) dos biodiesel produzidos.

Ácidos Gordos	Estrutura Química	Biodiesel		
		Sardinha	Mistura	Savinor
Mirístico	C14:0	7,4	22,6	6,1
Palmítico	C16:0	18,7	16,4	17,9
Palmitoleico	C16:1	7,7	8,4	8,6
Heptadecanoico	C17:0	20,3	26,8	24,2
Esteárico	C18:0	2,5	11,6	3,4
Oleico	C18:1	11,5	3,9	16,2
Linoleico	C18:2	0,0	0,0	2,0
Linolénico	C18:3	0,0	0,0	0,9
Esteáridónico	C18:4	3,1	0,0	2,5
Eicosenoico	C20:1	2,1	0,0	3,2
Eicosatetraenoico	C20:4	10,8	0,0	0,9
Eicosapentaenoico	C20:5	1,4	5,2	1,0
Docosapentaenoico	C22:5	12,0	0,0	11,0
Docosahexaenoico	C22:6	2,5	5,3	2,1

Lin e Li [3] estudaram as propriedades do biodiesel produzido a partir de óleo de peixe. Uma dessas propriedades foi a quantidade de ésteres de ácidos gordos presentes no biodiesel produzido, comparando-a com a do biodiesel produzido a partir de óleo de cozinha usado e também com o biodiesel produzido a partir de óleo de salmão. Estes resultados são descritos na Tabela 6.

Tabela 6. Comparação da composição em ácidos gordos (% m/m) do biodiesel de óleo de peixes marinhos com a composição do biodiesel de óleo de resíduos de cozinha e do biodiesel de óleo de salmão (Adaptado de [3])

Tipos de ácidos gordos	Estrutura Química	Biodiesel a partir de óleo de peixe marinho	Biodiesel Comercial a partir de óleo de cozinha usado	Biodiesel a partir de óleo de salmão
Mirístico	C14:0	3,2	0,5	5,1
Palmítico	C16:0	19,6	14,2	15,4
Palmitoléico	C16:1	5,2	0,7	7,6
Heptadecanoico	C17:0	1,8	0,2	0,5
Estearico	C18:0	5,2	3,8	4,0
Oleico	C18:1	20,9	47,5	20,8
Linoleico	C18:2	2,7	24,8	3,8
Linolénico	C18:3	0,9	5,0	1,0
Araquídico	C20:0	4,8	0,8	0,2
Eicosadienoico	C20:2	0,8	0,2	0,3
Eicosatetraenoico	C20:4	2,5	0,4	2,1
Eicosapentaenoico	C20:5	3,7	0,0	9,5
Beénico	C22:0	1,6	0,1	0,1
Docosaenoico	C22:1	1,0	0,2	----
Docosatetraenoico	C22:4	3,9	0,1	0,3
Docosapentaenoico	C22:5	2,4	0,1	4,9
Docosahexaenoico	C22:6	15,9	0,0	14,0
Saturados	----	37,1	19,8	25,7
Insaturados	----	26,4	48,4	33,4
Carbono de cadeia longa	C20–C22	37,3	2,0	39,5

Tendo em conta os resultados apresentados na Tabela 5 pode observar-se que tal como o descrito na literatura (Tabela 6), os óleos/biodiesel de peixe apresentam maioritariamente ácido oleico e palmítico na sua constituição. O ácido oleico é um ácido que se encontra em grandes quantidades em gorduras animais e no biodiesel produzido a partir das mesmas. No entanto o biodiesel produzido a partir de mistura de vários tipos de peixe, apresenta ácido mirístico em maior percentagem.

3.4 Rendimento da reacção

Do ponto de vista económico a conversão da matéria-prima em biodiesel é um dos principais factores a ter em conta para a viabilidade de um projecto. A conversão pode ser influenciada na fase da purificação, mais propriamente nas lavagens. Durante as lavagens são formadas emulsões que possuem biodiesel e que são eliminadas arrastando-o consigo, reduzindo desta forma o rendimento da reacção. Outro factor que também se deve considerar, é a presença da água que, juntamente com os triglicerídeos, forma AGL e que por reacção com o NaOH formam sabões.

Neste estudo os valores dos rendimentos obtidos variam aproximadamente entre 68% e 90%, tal como se mostra na Tabela 7.

Tabela 7. Rendimentos dos vários tipos de óleo, de sardinha, mistura e da SAVINOR.

Óleos	Rendimento (%)
Sardinha	89,5
Mistura	68,3
SAVINOR	89,6

No sentido de estudar a influência do IA na conversão da reacção de transesterificação para a produção de biodiesel efectuaram-se vários ensaios com amostras de óleo (Savinor) com diversos índices de acidez. Os resultados são apresentados no gráfico da Figura 21, podendo-se observar que existe uma tendência para a diminuição da conversão à medida que aumenta o IA do óleo.

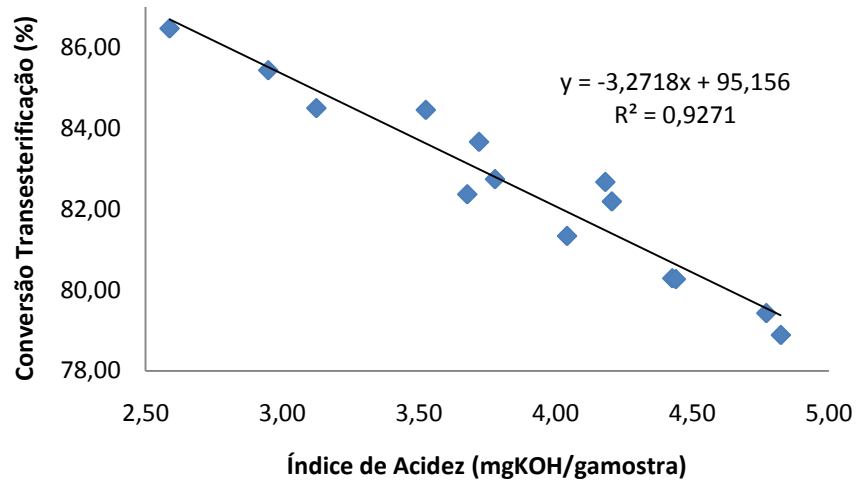


Figura 21. Gráfico do Rendimento da Reacção de transesterificação vs Índice de Acidez para a temperatura de 60°C.

Também se pretendeu avaliar se existia alguma relação entre a conversão da reacção de transesterificação e a viscosidade do biodiesel obtido. Os resultados são apresentados na Tabela 8, verificando-se que não existe uma relação directa entre estes dois parâmetros.

Tabela 8. Resultados experimentais obtidos para o IA, Conversão de Transesterificação e Viscosidade do Biodiesel da Savinor.

IA óleo (mgKOH/gamostra)	Conversão Transesterificação (%)	Viscosidade biodiesel (mm ² /s)
2,6	86,5	4,3
3,0	85,4	4,5
3,1	84,5	5,1
3,5	84,5	4,3
3,7	82,4	4,6
3,7	83,7	4,3
3,8	82,7	5,1
4,0	81,3	5,4
4,2	82,7	4,3
4,2	82,2	4,6
4,4	80,3	4,2
4,4	80,3	6,4
4,8	79,4	4,3
4,8	78,9	5,1

4. Análise dos Custos de Caracterização do Óleo e Biodiesel

Considerando as várias caracterizações feitas em escala laboratorial, para garantir a qualidade do biodiesel produzido, fez-se uma estimativa dos custos. Esta análise é apresentada com mais pormenor no Anexo 2, mas pode dizer-se que a caracterização que acarreta mais custos é a determinação do índice de acidez, cerca de 40 € (custo total, não tendo em conta o custo de mão de obra). Isto é devido aos pré-tratamentos (esterificações) efectuados que são seguidos de determinação do IA, antes de iniciar a transesterificação, de forma a poder controlar o teor de acidez da amostra e verificar se o óleo está pronto a transesterificar. Esta reacção só se dá se o IA estiver abaixo do indicado na literatura ($5-6 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$) [9].

5. Conclusões e avaliação do trabalho realizado

Após a realização do trabalho sobre a produção de biodiesel a partir de vísceras de peixe chegou-se às seguintes conclusões:

- As vísceras de peixes apresentam uma grande quantidade de óleo, e o facto de a produção de biodiesel ser efectuada logo após a extracção do mesmo revelou-se bastante satisfatória, uma vez que permite uma transesterificação alcalina eficaz. O mesmo não acontece quando se pretende produzir biodiesel a partir de óleo armazenado já há alguns dias. Neste caso tem de se fazer um pré-tratamento para reduzir o seu índice de acidez e só posteriormente se pode transesterificar o óleo.
- A acidez da matéria-prima diminui ao longo do tempo de esterificação, até perto dos 90 minutos; para além deste tempo a redução deixa de ser significativa.
- A razão molar estequiométrica de metanol: gordura (3:1) é insuficiente para completar a reacção, utilizando-se então um excesso de álcool (6:1).
- Dos três tipos de biodiesel produzidos (biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha, de óleo de mistura de vários tipos de peixe e óleo da Savinor, mistura de sardinha e atum), o que se encontra mais próximo do que seria considerado um bom biodiesel, ou seja, o que cumpre a maior parte dos parâmetros da norma EN 14214, é o biodiesel “de sardinha”. No entanto os parâmetros que não são cumpridos são o índice de iodo ($162,6 \text{ g}/100\text{g}_{\text{amostra}}$, superior a 120, o limite imposto na norma EN 14214), o teor de metais alcalinos do Grupo I, Na^+ e K^+ , cujo somatório é superior a 5 (limite imposto pela norma) e também o teor em ésteres que é cerca de 80%, quando deveria ser superior a 96,5%.
- O facto de nem todos os parâmetros da Norma Europeia serem cumpridos leva a concluir que o método de lavagem e secagem do biodiesel produzido não foi o mais adequado e testando outras condições reaccionais talvez os resultados fossem mais satisfatórios. Estas condições reaccionais podem ser quer a percentagem de catalisador usada, quer a temperatura, ou ainda o tempo de reacção ou a proporção molar óleo: álcool.
- Para corrigir alguns dos parâmetros do biodiesel que não estão de acordo com a norma EN14214:2003 poder-se-ia fazer misturas com outros óleos antes de os transesterificar. No caso de ‘blendings’ de biodiesel com diesel fóssil considera-se

que o biodiesel a misturar no diesel já tem à partida de obedecer aos parâmetros de qualidade definidos nesta norma.

Embora exista um grande potencial para o uso de óleo de peixe como fonte de alimentação ou como matéria-prima para a produção de biodiesel, a investigação das suas propriedades e condições de produção é ainda bastante limitada. Assim, alguns aspectos a tomar em consideração para o desenvolvimento e investigação futuros são:

- O processo de extração do óleo residual usando solvente (por exemplo, clorofórmio/metanol ou hexano);
- Uso de antioxidantes, de forma a evitar a oxidação e a preservar o seu perfil lipídico;
- Adaptação da transesterificação aos óleos de peixe;
- O uso de outro tipo de catalisador para a produção de biodiesel;
- Determinação da relação molar álcool:óleo óptima.
- Utilizar padrões para os ésteres C20:0 a C22:6, para a identificação dos picos correspondentes nos cromatogramas obtidos.

6. Referências

- [1] Demirbas, A., 2008, A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines Energy 112-113.
- [2] Knothe G., Van Gerpen J., Krahl J., 2005, The Biodiesel Handbook, AOCS Press, Champaign, Illinois, USA.
- [3] Lin C.-Y., Rong-Ji Li, 2009, Fuel properties of biodiesel produced from the crude fish oil from the soapstock of marine fish, Fuel Processing Technology 130-136.
- [4] El-Mashad, H.M., Zhang, R., Avena-Bustillos, R.J., 2008, A two-step process for biodiesel production from salmon oil, Biosystems Engineering 99 (2): 220-227.
- [5] Canakci, M., 2007, The potential of restaurant waste lipids as Biodiesel feedstocks, Bioresource Technology 98(1):183-190.
- [6] Van Gerpen J.V., Shanks B., and Pruszko R., Clements D., Knothe G., 2004, Biodiesel Production Technology, National Renewable Energy Laboratory, NREL/SR-510-36244, Colorado, USA.
- [7] Aranda D.A.G., Santos R.T.P., Tapanes N.C.O., Ramos A.L.D., Antunes O.A.C., 2008, Acid-Catalyzed Homogeneous Esterification Reaction for Biodiesel Production from Palm Fatty Acids, Catal. Lett. 122:20-25.
- [8] Issariyakul, T., Kulkarni, M.G., Dalai, A.K., Bakhshi, N.N. 2007, Production of biodiesel from waste fryer grease using mixed methanol/ethanol system, Fuel Processing Technology 88 (5): 429-436
- [9] Demirbas, A., 2008, Biodiesel: A Realistic Fuel Alternative for Diesel Engines, Springer-Verlag London Limited.
- [10] www.ebb-eu.org/stats.php (Acedido a 2 de Novembro de 2009)
- [11] <http://semanal.omirante.pt/index.asp?idEdicao=181&id=17328&idSeccao=2314&Action=noticia> (Acedido a 15 de Novembro de 2009)
- [12] <http://www.eco.edp.pt/pt/particulares/conhecer/o-que-e-a-eficiencia-energetica/directivas-comunitarias> (Acedido a 12 de Janeiro de 2010)

- [13] www.biodieselbr.com/noticias/em-foco/producao-biodiesel-suspensa-portugal-05-05-08.htm (Acedido a 15 de Novembro de 2009)
- [14] www.ebb-eu.org/stats.php (Acedido a 15 de Novembro de 2009)
- [15] www.elanotec.pt/client/skins/portuguese/home.asp (Acedido a 27 de Outubro de 2009)
- [16] http://dabdoub-labs.com.br/uso_do_biodiesel_estrategica_brasil.htm (Acedido a 14 de Novembro de 2009)
- [17] Van Gerpen J., 2005, Biodiesel processing and production, *Fuel Processing Technology* 86: 1097–1107
- [18] Mata, TM; Martins, AA; Caetano, NS. Microalgae for Biodiesel Production and Other Applications: A Review. *Renewable & Sustainable Energy Review*, 2010, 14, 217-232.
- [19] Oliveira, M.R.M, 1994, Proposta de Metodologia para extracção de óleo de peixe, B. Téc. CEPTA, Pirassununga, 7:19-26
- [20] Wu, T.H., Bechtel, P.J. 2008, Salmon by-product storage and oil extraction, *Food Chemistry* 111 (4), pp. 868-871
- [21] SCE, 2007, A Feasibility Study for Fish Oil Biodiesel Production, Sustainable Community Enterprises (SCE).
- [22] www.tecbio.com.br (Acedido a 20 de Outubro de 2009)
- [23] www.biodieseltesting.com (Acedido a 30 de Janeiro de 2010)
- [24] Mittelbach, M, Remschmidt, C., 2004, Biodiesel: The Comprehensive handbook, Martin Mittelbach, Graz.
- [25] Oliveira, A.C.M., Bechtel, P.J., 2005, Lipid composition of Alaska pink salmon (*Oncorhynchus gorbuscha*) and Alaska walleye pollock (*Theragra chalcogramma*) byproducts, *Journal of Aquatic Food Product Technology* 14 (1):73-91.
- [26] www.abq.org.br (Acedido a 4 de Fevereiro de 2010)

Anexo 1

Cálculo do teor de ésteres para os lotes de biodiesel produzidos

Biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha

Tabela 9. Resultados analisados através do cromatograma do biodiesel produzido a partir de óleo de sardinha.

	A(nhexano) (mV.s)	A _{total} (mV.s)	ΣA	A _{padrão} (mV.s)	m _{padrão} (mg)	m _{amostra} (mg)	TE (%)
bio_sardinha1	8783,4	15300,203	6516,803	1225,616	20,66	113,5	78,6
bio_sardinha2	9763,18	13373,451	3610,271	718,003	20,66	113,5	73,3

Calculou-se o teor em ésteres, *TE*, de acordo com a Equação:

$$TE = \frac{(\Sigma A) - A_{padr\tilde{a}o}}{A_{padr\tilde{a}o}} \times \frac{C_{EI} \times V_{EI}}{m} \times 100\%$$

em que ΣA representa o somatório das áreas desde o éster metílico em C14:0 até C24:1, AEI a área do pico correspondente ao metil-heptadecanoato (C17:0), CEI é a concentração em mg/mL da solução de metil-heptadecanoato, VEI o volume em mL da solução de metil-heptadecanoato, e m a massa em mg da amostra de biodiesel.

ΣA representa o somatório das áreas desde o éster metílico em C14:0 até C24:1, excluindo a área do padrão ($A_{padr\tilde{a}o}$)

$$m_{padr\tilde{a}o} = C_{EI} \times V_{EI} = 9,89 \times 2 = 20,66 \text{ mg}$$

Biodiesel produzido a partir de óleo de mistura

Tabela 10. Resultados analisados através do cromatograma do biodiesel produzido a partir de óleo de mistura de vários tipos de peixe.

	A(nhexano) (mV.s)	A _{total} (mV.s)	ΣA	A _{padrão} (mV.s)	m _{padrão} (mg)	m _{amostra} (mg)	TE (%)
bio_mistura1	6874,386	10220,984	3346,598	607,526	20,66	115	81,0
bio_mistura2	9395,797	12003,425	2607,628	631,996	20,66	115	56,2

Biodiesel produzido a partir de óleo da Savinor

Tabela 11. Resultados analisados através do cromatograma do biodiesel produzido a partir de óleo da Savinor.

	A(nhexano) (mV.s)	A _{total} (mV.s)	ΣA	A _{padrão} (mV.s)	m _{padrão} (mg)	m _{amostra} (mg)	TE (%)
Bio1	8179,455	20822,784	12643,33	2866,972	19,78	108,7	62,1

Anexo 2

Análise dos custos de Caracterização

Tabela 12. Reagentes usados na determinação do número de iodo e respectivas quantidades gastas por ensaio, bem como custos das suas utilizações.

Reagentes	Preço(€)	Quantidade/Ensaio	Custo/Ensaio (€)	Nº Utilizações	Custo Total (€)
Ciclohexano	11,52 €/L	20 mL	0,2304	6	1,38
Ácido acético	5,38 €/L	20 mL	0,1075	6	0,65
Reagente Wijs	32,77 €/L	25 mL	0,8193	6	4,92
Iodeto de potássio	52,80 €/Kg	20 mL de solução 100 g/L correspondente a 2 g de iodeto de potássio	0,1056	6	0,63
Água desionizada	0,24 €/L	150 mL	0,0360	6	0,22
Tiosulfato de sódio	15,59 €/Kg	30 mL de solução 0,1 mol/L correspondente a 0,75g de tiosulfato de sódio	0,0117	6	0,07
Total			1,3105		7,87

Exemplo de cálculo do custo total do reagente tiosulfato de sódio usado na determinação do número de iodo:

Como a solução de tiosulfato de sódio é de 0,1 mol/L e usou-se 30 mL para cada ensaio pode-se determinar qual foi a massa de tiosulfato de sódio usada para cada ensaio. Assim, vem:

$$\begin{aligned} \text{Quantidade/ensaio} &= C_{\text{solução}} \times V_{\text{solução}} \times MM_{\text{tiosulfato}} = 0,1 \times 0,03 \times 248,18 \\ &= 0,75 \text{ g} \end{aligned}$$

De seguida determina-se o custo/ensaio, bem como o custo total:

$$\text{Custo/ensaio} = 0,75 \times 0,01559 = 0,0117 \text{ €/ensaio}$$

$$\text{Custo total} = 0,0117 \times 6 = 0,07 \text{ €}$$

Tabela 13. Reagentes usados na determinação do índice de acidez e respectivas quantidades por ensaio, bem como custos das suas utilizações.

Reagentes	Preço	Quantidade/ensaio	Custo/ensaio (€)	Nº utilizações	Custo Total (€)
Éter diétilico	9,22 €/L	50 mL	0,461	65	29,952
Etanol 96%	3,12 €/L	50 mL	0,156	65	10,140
Ácido benzóico	10,88 €/Kg	0,15 g	0,002	1	0,002
Hidróxido de potássio	8,16 €/Kg	5 mL de solução 0,1 mol/L correspondente a 0,028 g de hidróxido de potássio	0,0002	65	0,015
Total			0,619		40,213

Tabela 14. Reagentes usados na determinação do poder calorífico e respectivas quantidades por ensaio, bem como custos das suas utilizações.

Reagente	Preço	Quantidade/ensaio	Custo/ensaio (€)	Custo Total (€)
Água desionizada	0,24 €/L	2 L	0,48	2,16
Total			0,48	2,16

Tabela 15. Reagentes usados na determinação do teor de água e respectivas quantidades por ensaio, bem como custos das suas utilizações.

Reagentes Karl Fischer	Preço	Quantidade/ensaio	Custo/ensaio (€)	Nº utilizações	Custo Total (€)
Solvente RH	49,12 €/L	25 mL	1,23	1	1,23
Titrante 5	70,56 €/L	5 mL	0,35	6	2,12
Total			1,58		3,35

Tabela 16. Reagentes usados na determinação do teor de ésteres e respectivas quantidades por ensaio, bem como custos das suas utilizações.

Reagente	Preço	Quantidade/ensaio	Custo/ensaio (€)	Custo Total (€)
Metil heptadecanoato	0,48 €/mg	2 mL de uma solução correspondente a 20 mg de metil heptadecanoato	9,56	14,34
Total			9,56	14,34

Exemplo de cálculo do custo total do reagente metil heptadecanoato usado na determinação do teor de ésteres:

Como a solução de metil heptadecanoato é de 10 mg/mL e usou-se 2 mL para cada ensaio pode-se determinar qual foi a massa de metil heptadecanoato usada para cada ensaio. Assim, vem:

$$\text{Quantidade/ensaio} = 10 \times 2 = 20 \text{ mg}$$

De seguida determina-se o custo/ensaio, bem como o custo total:

$$\text{Custo/ensaio} = 20 \times 0,48 = 9,5616\text{€/ensaio}$$

$$\text{Custo total} = 9,5616 \times n^{\circ}\text{ensaios} = 9,5616 \times 5 = 47,8080\text{€}$$

Tabela 17. Consumo energético e respectivos custos dos equipamentos usados na caracterização do biodiesel.

Equipamento	Potência (kW)	Tempo de operação (horas/ensaio)	Consumo (KW.h)	Custo/ensaio (€)	Nº ensaios	Custo Total (€)
Doseador 715 Dosimat	0,0150	0,0833	0,0013	0,0001	15	0,0008
Karl Fischer	0,0150	0,0833	0,0013	0,0001	15	0,0008
Equipamento corrosão ao cobre	1,6100	3,0000	4,8300	0,4830	1	0,4830
Thermomix BM	2,1000	0,0833	0,1750	0,0175	52	0,9100
Equipamento ponto de inflamação (Rapid Tester S.3)	0,4600	0,1667	0,0767	0,0077	15	0,0230
GC 1000 DPC	2,3000	0,5000	1,1500	0,1150	5	0,5750
Bomba calorimétrica	0,0345	0,5000	0,0173	0,0017	15	0,0104
Calorímetro	0,1150	0,5000	0,0575	0,0058	15	0,0345
Total				0,6309		2,0375

Exemplo de cálculo do consumo energético e custo energético total para o GC 1000 DPC:

$$\text{Consumo energético} = \text{Potência} \times T_{\text{operação}} = 2,3 \times 0,5 = 1,15 \text{KW.h}$$

$$\text{Consumo energético} = 1,15 \text{KW.h} \times 0,10 \text{€/KW.h} = 0,115 \text{€/ensaio}$$

Consumo energético total = 0,115 €/ensaio × 5 ensaios = 0,575 €