



Projeto

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Produção de Biocombustíveis na Região de Leiria e  
sua caracterização***

**David Leitão Marques**

Leiria, *Março* de 2016

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*



Projeto

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

***Produção de Biocombustíveis na Região de Leiria  
e sua caracterização***

**David Leitão Marques**

Dissertação de Mestrado realizada sob a orientação do Doutor Nelson Simões Oliveira Professor da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Instituto Politécnico de Leiria

Leiria, Março de 2016.

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Dedicatória

---

Eu sou feliz, porque vocês as duas me fazem feliz, isto é por vocês. À minha mãe, Maria José Leitão e à minha namorada, Ana Alfaiate.

Sem vocês, a minha vida não faria qualquer sentido!

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Agradecimentos

---

Ao meu tio Raúl, pela amizade, companheirismo e pela contribuição que teve no meu desenvolvimento mental e humano. Tudo o que possa dizer de bom de ti, será sempre muito pouco.

À minha família, desde primos, tios, irmã e família da minha namorada.

Ao Zé, que também considero como família. Espero continuar a ter as longas conversas e estou sempre disponível para aprender contigo.

Ao meu orientador, o Professor Nelson, pela paciência, inteligência, disponibilidade e sobretudo na altura em que nada parecia correr bem, me saber motivar. Não podia ter tido um orientador melhor. Aprendi e com o professor quero continuar a aprender.

A todos os meus amigos do 2835 e Faras. Não estou presente, mas nunca me esquecerei de vocês.

A todos os outros amigos que foram ficando na minha vida.

Cinzas, Linis, vocês estão no meu coração!

A todos, um muito obrigado!

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Resumo

---

A necessidade de encontrar recursos alternativos aos combustíveis fósseis, faz com que os biocombustíveis sejam a opção a curto prazo para a sua substituição parcial ou integral. O presente trabalho faz a abordagem de diversos tipos de biocombustíveis, desde a primeira geração aos biocombustíveis avançados, ao enquadramento legal e normativo destes. As temáticas seguintes, visam a implementação de metodologias de análise físico-químicas de biocombustíveis, com base nas Normas Europeias prEN 14214 e EN 15376, no Laboratório de Análise Instrumental da Escola Superior de Tecnologia e Gestão do Politécnico de Leiria e a análise dos recursos e respetivas conversões em biocombustíveis, na Região de Leiria. E assim, verificar a sua sustentabilidade, relativamente à incorporação em combustíveis fósseis. Uma contribuição para permitir posteriormente serem realizados estudos de viabilidade económica para a instalação de unidades de produção de biocombustíveis avançados.

Metodologias de análise físico-química de biocombustíveis foram implementadas no laboratório, sendo que algumas necessitariam de ser validadas. De um modo geral, verifica-se que o laboratório pode ser utilizado para analisar a maioria dos parâmetros do bioetanol e de alguns dos parâmetros do biodiesel. No entanto, foram levantadas as necessidades do laboratório para a realização dos ensaios para os restantes parâmetros não implementados.

A quantificação dos recursos teve por base os resíduos de óleos alimentares usados e os resíduos da biomassa florestal da Região de Leiria. Constatou-se que existe uma elevada quantidade de resíduos lenho-celulósicos, que permite à região ser autossustentável, relativamente aos biocombustíveis substitutos da gasolina. Estes resíduos podem ser utilizados sem comprometer a sustentabilidade da floresta. Relativamente aos resíduos de óleos alimentares usados, verificou-se que existe escassez deste recurso para incorporação de biodiesel no *diesel* e uma disparidade do que era teoricamente previsível para o que é realmente recolhido, como tal, é necessário sensibilizar as pessoas para a valorização deste resíduo, que afeta a operacionalidade das ETAR.

*Palavras-chave: (Biocombustíveis avançados, biodiesel, bioetanol, sustentabilidade, resíduos lenho-celulósicos, óleos alimentares usados)*

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Abstract

---

The need to find alternative sources to fossil fuels, makes biofuels a short term option to its partial or full replacement. The presente study makes the approach of several types of biofuels, from the first generation to advanced biofuels, to the legal and regulatory framework. The following topics aim the implementation of physicochemical analysis methodologies of biofuels based on the European Standards prEN 14214 and EN 15376, in the Instrumental Analysis Laboratory of the School of Technology and Management of the Polytechnic Institute of Leiria and the analysis of the resources and their conversion into biofuels, in Leiria's Region. Thus, verify their sustainability in relation to the incorporation in fossil fuels. To allow later to be carried out an economic feasibility studys for the instalation of advanced biofuels plant.

Methods of physical and chemical analysis of biofuels were implemented in the laboratory, in which some would need to be validated. In general, it has been verified that the laboratory can be used to analyze most of the etanol, and some of biodiesel parametes. However, the lab needs were withdrawn for the remaining parameter tests that weren't implemented.

Quantification of resources were based used cooking oil wastes and forest biomass residue from the forests of Leiria's Region. It was found that there's a high amount of lignocellulosic waste, that enables the region to be self-sustaining, relatively to gasoline biofuels substitute. These wastes can be used without compromising the sustainability of the forest. For used cooking oil wastes, it was found that there is a shortage of this resource for biodiesel incorporation in diesel fuel and there is still a disparity of what was theoretically expect for what is actually collected, as such, it is necessary to sensitize people to the realization of this waste, which affects the operation conditions of waste water treatment plants.

**Keywords:** (*Advanced biofuels, biodiesel, bioetanol, sustainability, lignocellulosic wastes, used cooking oils*)

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Lista de figuras

---

|  |    |
|--|----|
| Figura 1 - Procura mundial por fonte de energia (adaptado de ((EU), 2015)).....  | 2  |
| Figura 2 - Consumo mundial por fonte de energia (adaptado de (British Petroleum, 2015)). .....   | 2  |
| Figura 3 - Preço do barril de Brent, no mercado à vista, de 1987 ao momento atual (U.S. Energy Information Administration, 2015). .....          | 3  |
| Figura 4 - Consumo de energia por setor e por fonte, na União Europeia (adaptado de ((EU), 2015; Capros et al., 2013)). .....                    | 3  |
| Figura 5 - Emissões de gases com efeito de estufa por setor, na União Europeia (adaptado de (European Commission, 2014)). .....                  | 4  |
| Figura 6 - Processos para a produção de biodiesel (Kotrba, 2014).....  | 13 |
| Figura 7 - Moléculas de triglicerídeo, ácido gordo e glicerol, os maiores constituintes das gorduras (adaptado de (C. Garcia, 2006)). .....      | 15 |
| Figura 8 - Algumas das sementes que podem ser utilizadas na produção de biodiesel de 1ª geração (adaptado de (Shalaby, 2015)). .....             | 18 |
| Figura 9 - Processos de refinação física e química (Piloto-Rodríguez et al., 2014)...  | 20 |
| Figura 10 - Reação de transesterificação (adaptado de (Ma & Hanna, 1999)). .....   | 21 |
| Figura 11 - Passos da reação de transesterificação até chegar aos produtos finais, os ésteres e glicerol (adaptado de (Ma & Hanna, 1999)). ..... | 21 |
| Figura 12 - Esquema das reações envolvidas na transesterificação com catálise alcalina (adaptado de (Schuchardt et al., 1998)). .....            | 24 |
| Figura 13 - Métodos de separação centrifugação, hidrociclone e decantação. ....  | 27 |
| Figura 14 - Processos utilizados na via bioquímica, para a produção de bioetanol (adaptado de (Greene, 2015)). .....                             | 44 |
| Figura 15 - Reações envolvidas na produção de bioetanol por intermédio da sacarose (adaptado de (Gnansounou & Dauriat, 2005)). .....             | 45 |
| Figura 16 - Reação de um dos monómeros constituintes do amido, em açúcar mais simples (adaptado de (Gnansounou & Dauriat, 2005)). .....          | 46 |
| Figura 17 - Exemplo de uma molécula de celulose (adaptado de (Santos, Queiróz, Colodette, Fernandes, & Guimarães, 2012)). .....                  | 47 |
| Figura 18 - Exemplo de uma molécula de hemicelulose (adaptado de (Santos et al., 2012)). .....   | 48 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 19 - Exemplo de uma molécula de lenhina (adaptado de (Santos et al., 2012)).<br>.....                               | 49  |
| Figura 20 - Alteração da estrutura do material lenho-celulósico após pré-tratamento<br>(adaptado de (Bragatto, 2010))..... | 52  |
| Figura 21 - Produtos da hidrólise da celulose e hemicelulose (adaptado de (Balat,<br>2011)).....                           | 59  |
| Figura 22 - Fases da hidrólise com ácido diluído (adaptado de (Balat, 2011)). .....  | 61  |
| Figura 23 - Modo de atuação das celulasas na hidrólise fermentativa (adaptado de<br>(Balat, 2011)). .....                  | 63  |
| Figura 24 - Produtos teóricos da conversão de glicose em etanol (adaptado de<br>(Demirbas, 2005)). .....                   | 64  |
| Figura 25 - Método SHF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)). .....  | 67  |
| Figura 26 - Método SSF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)). .....  | 68  |
| Figura 27 - Método SSCF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)). .....   | 69  |
| Figura 28 - Método DMC (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)). .....  | 69  |
| Figura 29 - Possíveis subprodutos da lenhina (adaptado de (Huber et al., 2006)). ...                                       | 71  |
| Figura 30 - Cromatograma com a separação dos vários constituintes do biodiesel. .  | 83  |
| Figura 31 - Cromatograma de amostra de padrão de ésteres metílicos. ....   | 84  |
| Figura 32 - Curva de calibração de fósforo para determinação de fósforo em<br>bioetanol. ....                              | 91  |
| Figura 33 - Ocupação do uso solo por classe na Região de Leiria. ....  | 96  |
| Figura 34 - Ocupação do uso do solo por Município da Região de Leiria. ....  | 97  |
| Figura 35 - Povoamentos florestais mais expressivos na Região de Leiria. ....  | 98  |
| Figura 36 - População de Leiria VS consumo humano de óleos e gorduras. ....  | 105 |
| Figura 37 - Pirólise de óleos vegetais (adaptado de (Suarez & Meneghetti, 2007)).<br>.....                                 | 134 |
| Figura 38 - Cadeia de valor da biomassa, no conceito de biorrefinaria (adaptado de<br>(1MBAS, 2015)).....                  | 135 |
| Figura 39 - Vias de produção conhecidas de biocombustíveis líquidos (adaptado de<br>(Huber et al., 2006)). .....           | 136 |
| Figura 40 - Cromatograma do padrão de ésteres nº1, de concentração 4,50 mg/ml.   | 137 |
| Figura 41 - Cromatograma do padrão de ésteres nº2, de concentração 3,60 mg/ml.   | 137 |
| Figura 42 - Cromatograma do padrão de ésteres nº3, de concentração 2,70 mg/ml.   | 138 |

|  |     |
|--|-----|
| Figura 43 - Cromatograma do padrão de ésteres nº4, de concentração 1,80 mg/ml.             | 138 |
| Figura 44 - Cromatograma do padrão de ésteres nº5, de concentração 0,900 mg/ml.<br>.....   | 138 |
| Figura 45 - Cromatograma da amostra.....   | 139 |
| Figura 46 - Curva de calibração de ésteres metílicos.....                                  | 140 |
| Figura 47 - Curva de calibração da função polinomial de ésteres metílicos.....             | 142 |
| Figura 48 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos nº1, de concentração 1,81 mg/ml.....  | 144 |
| Figura 49 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos nº2, de concentração 1,36 mg/ml.....  | 144 |
| Figura 50 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos nº3, de concentração 0,905 mg/ml..... | 144 |
| Figura 51 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos nº4, de concentração 0,724mg/ml.....  | 145 |
| Figura 52 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos nº5, de concentração 0,453 mg/ml..... | 145 |
| Figura 53 - Curva de calibração dos triglicerídeos. ....                                   | 146 |

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Lista de tabelas

---

|   |    |
|---|----|
| Tabela 1 - Composição de ácidos gordos de diferentes gorduras (adaptado de (Nurfitri et al., 2013)).  | 16 |
| Tabela 2 - Vantagens e desvantagens das catálises(adaptado de (Lam et al., 2010)).  | 26 |
| Tabela 3 - Vantagens e desvantagens das lavagens húmida e seca (adaptado de (Stojković et al., 2014)).  | 30 |
| Tabela 4 - Diferenças entre os métodos de lavagem húmida, magnesol e membranas (adaptado de (Atadashi, Aroua, Abdul Aziz, et al., 2011)).               | 31 |
| Tabela 5 - Dados de reações de transesterificação com fluidos supercríticos realizados por outros autores (adaptado de (C. Da Silva & Oliveira, 2014)). | 32 |
| Tabela 6 - Requisitos da Norma Europeia prEN 14214, de 2012.  | 37 |
| Tabela 7 - Composição química de diferentes tipos de material lenho-celulósico (adaptado de (Balat, 2011)).   | 47 |
| Tabela 8 - Efeitos de alguns dos pré-tratamentos enumerados (adaptado de (Alvira et al., 2010)).  | 57 |
| Tabela 9 - Vantagens e desvantagens dos vários métodos de pré-tratamento (adaptado de (Alvira et al., 2010)).   | 58 |
| Tabela 10 - Rendimento do bioetanol a partir do talo de milho através da hidrólise de ácido concentrado (adaptado de (Demirbas, 2005)).                 | 62 |
| Tabela 11 - Requisitos da Norma Europeia EN 15376, de 2011.   | 72 |
| Tabela 12 - Resultados obtidos através do software de integração Openchrom, para os ésteres metílicos.  | 84 |
| Tabela 13 - Resultados obtidos através do software de integração Openchrom, para os triglicerídeos.   | 85 |
| Tabela 14 - Resultados do valor de acidez em biodiesel.   | 86 |
| Tabela 15 - Resultados do valor de iodo em biodiesel.   | 86 |
| Tabela 16 - Resultados de cinzas sulfatadas em biodiesel.   | 87 |
| Tabela 17 - Resultados de contaminação total em biodiesel.  | 87 |
| Tabela 18 - Resultados de viscosidade cinemática em biodiesel.  | 88 |
| Tabela 19 - Resultados de conteúdo de água em biodiesel.  | 88 |
| Tabela 20 - Resultados de valor de acidez em bioetanol.   | 89 |
| Tabela 21 - Resultados de extrato seco em bioetanol.  | 89 |

|  |     |
|--|-----|
| Tabela 22 - Resultados finais de cloretos inorgânicos em bioetanol.....  | 90  |
| Tabela 23 - Resultados de conteúdo de água em bioetanol. ....  | 90  |
| Tabela 24 - Resultados curva de calibração para a determinação de fósforo em bioetanol.....  | 91  |
| Tabela 25 - Resumo dos resultados finais das análises de biodiesel. ....   | 92  |
| Tabela 26 - Resumo dos resultados finais das análises de bioetanol.....  | 93  |
| Tabela 27 - Estimativa da quantidade de biomassa residual de Eucalipto, através da metodologia adotada por J. Dias e J.L.T. Azevedo (2004). ....     | 99  |
| Tabela 28 - Estimativa da quantidade de biomassa residual de Pinheiro-bravo através da metodologia adotada por J. Dias e J.L.T. Azevedo (2004). .... | 101 |
| Tabela 29 - Estimativa da biomassa residual de Pinheiro-bravo e Eucalipto através da metodologia adotada por J. dias e J.L.T. Azevedo (2004). ....   | 101 |
| Tabela 30 - Vantagens e desvantagens das abordagens Top-down e Bottom up (adaptado de(Ecofys, 2013)). ....   | 104 |
| Tabela 31 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método I.....   | 106 |
| Tabela 32 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método II. ....   | 107 |
| Tabela 33 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método III.....   | 108 |
| Tabela 34 - Composição de hemicelulose e celulose de eucalipto e pinheiro (adaptado de (Hamelinck et al., 2005)). ....                               | 109 |
| Tabela 35 - Conversão de BFR em bioetanol, a partir de eucalipto e pinheiro-bravo na Região de Leiria. ....  | 110 |
| Tabela 36 - Resultados da incorporação de biocombustíveis na Região de Leiria..  | 111 |
| Tabela 37 - Classificação biocombustíveis de acordo com a IEA (adaptado de (R. E. H. Sims et al., 2010)).....  | 126 |
| Tabela 38 - Comparação de propriedades entre o DME e o diesel (adaptado de (Luiza & Renó, 2012)).....  | 128 |
| Tabela 39 - Comparação de propriedades entre o metanol e a gasolina (adaptado de (Luiza & Renó, 2012)). ....   | 129 |
| Tabela 40 - Comparação de algumas propriedades de biocombustíveis e gasolina (Bharadwaj, n.d.).....  | 130 |

|   |     |
|---|-----|
| Tabela 41 - Comparação de propriedades entre diesel, biodiesel e green diesel(Naik et al., 2010). ..... | 131 |
| Tabela 42 - Comparação entre as tecnologias de microalgas (adaptado de (Espinosa et al., 2013)).....    | 132 |
| Tabela 43 - Resultados dos picos dos ésteres metílicos. ....  | 139 |
| Tabela 44 - Resultados da regressão linear para teste de Mandel.....                                    | 141 |
| Tabela 45 - Resultados da regressão polinomial para teste de Mandel.....                                | 142 |
| Tabela 46 - Resultados do teste de Mandel.....  | 142 |
| Tabela 47 - Resultados finais de conteúdo de ésteres metílicos. ....                                    | 143 |
| Tabela 48 - Resultados dos picos dos triglicerídeos. ....   | 145 |
| Tabela 49 - Resultados de conteúdo de ácidos gordos livres.....   | 146 |
| Tabela 50 - Resultados da concentração de triglicerídeos. ....  | 146 |
| Tabela 51 - Resultados do conteúdo de triglicerídeos presentes na amostra. ....                         | 147 |
| Tabela 52 - Resultados da determinação de LD e LQ. ....   | 147 |
| Tabela 53 - Resultados do Título. ....  | 147 |
| Tabela 54 - Ensaio de amostra não fortificada.....  | 148 |
| Tabela 55 - Ensaio de amostra fortificada com o resultado do teste de precisão.....                     | 148 |

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Lista de siglas

---

- AFEX - Explosão de fibras com amónia
- AHRESP - Associação da Hotelaria, Restauração e similares de Portugal
- BFR - Biomassa Florestal Residual
- BTL - Processos de conversão de biomassa em combustíveis líquidos
- B100 - Biodiesel puro comercial
- CAE - Classificação Portuguesa das Atividades Económicas
- COP21 - 21ª Conferência das Partes da Convenção Quadro das Nações unidas sobre Alterações Climáticas.
- DAP - Diâmetro do tronco da árvore a 1,3 metros do solo
- DMC - Bioprocesso consolidado
- DME - Éter dimetílico
- ESTG - Escola Superior de Tecnologia e Gestão
- ETAR - Estação de Tratamento de Águas Residuais
- EUA - Estados Unidos da América
- FFA - Ácidos gordos livres
- FAME - Ésteres metílicos de ácidos gordos
- FT - Fischer-Tropsch
- GEE - Gases com Efeito de Estufa
- GPL - Gás de Petróleo Liquefeito
- HMF - Hidroximetil Furano
- HORECA - Setor da hotelaria e restauração
- HPLC - Cromatografia Líquida de alta eficiência
- IFN5 - Inventário Florestal Nacional 5
- INE - Instituto Nacional de Estatística
- IPA - Inovação e Projetos em Ambiente

IPL - Instituto Politécnico de Leiria

ktep - kilo toneladas de petróleo equivalente

LAI - Laboratório de Análise Instrumental da Escola Superior de Tecnologia e Gestão

LHS - Água quente líquida

MTBE - Éter metil-terc-butílico

Mtep - Milhões de toneladas de petróleo equivalente

NUTS - Nomenclatura das Unidades Territoriais para Fins Estatísticos

OAU - Óleo Alimentar Usado

ON - Óleo Alimentar Novo

PROF - Planos Regionais de Ordenamento Florestal

SHF - Hidrólise e fermentação em separado

SSF - Sacarificação e fermentação simultânea

SSCF - Sacarificação e co-fermentação simultânea

# Índice

---

|  |              |
|--|--------------|
| <b>DEDICATÓRIA</b>   | <b>V</b>     |
| <b>AGRADECIMENTOS</b>  | <b>VII</b>   |
| <b>RESUMO</b>  | <b>IX</b>    |
| <b>ABSTRACT</b>  | <b>XI</b>    |
| <b>LISTA DE FIGURAS</b>  | <b>XIII</b>  |
| <b>LISTA DE TABELAS</b>  | <b>XVII</b>  |
| <b>LISTA DE SIGLAS</b>   | <b>XXI</b>   |
| <b>ÍNDICE</b>  | <b>XXIII</b> |
| <b>1. INTRODUÇÃO</b>   | <b>1</b>     |
| 1.1. Enquadramento legal nacional dos Biocombustíveis            | 5            |
| 1.2. Panorama nacional dos biocombustíveis                       | 6            |
| 1.3. Biocombustíveis avançados.                                  | 7            |
| 1.4. Objetivos   | 8            |
| <b>2. BIODIESEL</b>  | <b>11</b>    |
| 2.1. Enquadramento   | 11           |
| 2.2. Métodos de extração de óleo                                 | 13           |
| 2.3. Matéria-prima   | 14           |
| 2.3.1. Óleos e gorduras  | 14           |
| 2.3.2. Matéria-prima a partir de resíduos                        | 15           |
| 2.3.3. Óleos vegetais não alimentares para produção de biodiesel | 17           |

|             |   |           |
|-------------|---|-----------|
| <b>2.4.</b> | <b>Produção de Biodiesel</b>                                      | <b>19</b> |
| 2.4.1.      | Pré-tratamento  | 19        |
| 2.4.2.      | Transesterificação  | 20        |
| 2.4.3.      | Separação   | 26        |
| 2.4.4.      | Purificação   | 28        |
| <b>2.5.</b> | <b>Outras tecnologias e métodos de transesterificação</b>         | <b>31</b> |
| 2.5.1.      | Transesterificação com fluidos supercríticos                      | 31        |
| 2.5.2.      | Co-solventes  | 32        |
| 2.5.3.      | Transesterificação assistida por ultrassons                       | 33        |
| 2.5.4.      | Transesterificação assistida por microondas                       | 33        |
| 2.5.5.      | Temperatura e tempo de reação                                     | 33        |
| 2.5.6.      | Rácio molar álcool/óleo   | 34        |
| 2.5.7.      | Intensidade de agitação   | 34        |
| <b>2.6.</b> | <b>Subprodutos</b>  | <b>34</b> |
| 2.6.1.      | Glicerol  | 35        |
| 2.6.2.      | Recuperação do álcool   | 36        |
| <b>2.7.</b> | <b>Especificações biodiesel segundo Norma Europeia prEN 14214</b> | <b>36</b> |
| <b>3.</b>   | <b>BIOETANOL</b>  | <b>43</b> |
| <b>3.1.</b> | <b>Enquadramento</b>  | <b>43</b> |
| <b>3.2.</b> | <b>Matéria-prima</b>  | <b>45</b> |
| 3.2.1.      | Sacarose  | 45        |
| 3.2.2.      | Amido   | 45        |
| 3.2.3.      | Biomassa lenho-celulósica   | 46        |
| <b>3.3.</b> | <b>Produção do bioetanol</b>                                      | <b>49</b> |
| 3.3.1.      | Vias de Produção de bioetanol                                     | 49        |
| 3.3.2.      | Pré-tratamento  | 51        |
| 3.3.3.      | Hidrólise   | 59        |
| 3.3.4.      | Fermentação   | 64        |
| 3.3.5.      | Separação   | 65        |
| <b>3.4.</b> | <b>Estratégias de hidrólise e fermentação</b>                     | <b>66</b> |
| <b>3.5.</b> | <b>Subprodutos</b>  | <b>70</b> |
| 3.5.1.      | Lenhina   | 70        |

|             |   |            |
|-------------|---|------------|
| 3.5.2.      | Óleo Fúsel  | 71         |
| 3.5.3.      | Sólidos residuais e outros subprodutos                                | 71         |
| <b>3.6.</b> | <b>Especificações bioetanol segundo a Norma Europeia EN 15376</b>     | <b>72</b>  |
| <b>4.</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO DE BIODIESEL E BIOETANOL NA ESTG.</b>               | <b>75</b>  |
| <b>4.1.</b> | <b>Biodiesel</b>  | <b>75</b>  |
| 4.1.1.      | Reação de transesterificação  | 75         |
| 4.1.2.      | Métodos analíticos  | 76         |
| <b>4.2.</b> | <b>Bioetanol</b>  | <b>79</b>  |
| 4.2.1.      | Reação de fermentação e destilação                                    | 79         |
| 4.2.2.      | Métodos analíticos  | 80         |
| <b>4.3.</b> | <b>Análise de resultados</b>  | <b>82</b>  |
| 4.3.1.      | Biodiesel   | 82         |
| 4.3.2.      | Bioetanol   | 89         |
| <b>4.4.</b> | <b>Discussão</b>  | <b>92</b>  |
| <b>5.</b>   | <b>CARACTERIZAÇÃO DOS RECURSOS NA REGIÃO DE LEIRIA</b>                | <b>95</b>  |
| <b>5.1.</b> | <b>Região de Leiria</b>   | <b>95</b>  |
| <b>5.2.</b> | <b>Material lenho-celulósico</b>                                      | <b>95</b>  |
| 5.2.1.      | Quantificação dos resíduos florestais do Eucalipto                    | 98         |
| 5.2.2.      | Quantificação dos resíduos florestais do Pinheiro-bravo               | 100        |
| <b>5.3.</b> | <b>Óleos alimentares usados</b>                                       | <b>102</b> |
| 5.3.1.      | Método I – Estimativa do potencial máximo                             | 105        |
| 5.3.2.      | Método II – Estimativa do potencial segundo o rácio da União Europeia | 106        |
| 5.3.3.      | Método III – Estimativa <i>Bottom-up</i>                              | 107        |
| <b>5.4.</b> | <b>Análise de resultados</b>  | <b>108</b> |
| <b>5.5.</b> | <b>Discussão</b>  | <b>111</b> |
| <b>6.</b>   | <b>CONCLUSÕES E CONSIDERAÇÕES FINAIS</b>                              | <b>113</b> |
|             | <b>BIBLIOGRAFIA</b>   | <b>115</b> |

|  |            |
|--|------------|
| <b>ANEXO I</b>                                     | <b>125</b> |
| <b>TECNOLOGIAS DE BIOCOMBUSTÍVEIS AVANÇADOS</b>    | <b>125</b> |
| 1. Vias de conversão                               | 125        |
| 2. Biocombustíveis avançados                       | 126        |
| 3. Outras tecnologias de biocombustíveis avançados | 133        |
| 4. Conceito de Biorrefinaria                       | 135        |
| <b>ANEXO II</b>                                    | <b>137</b> |
| <b>CÁLCULOS ACESSÓRIOS</b>                         | <b>137</b> |
| 1. Determinação do conteúdo de ésteres metílicos   | 137        |
| 2. Determinação do conteúdo de triglicerídeos      | 143        |
| 3. Título para determinação do conteúdo de água    | 147        |
| 4. Cloretos inorgânicos                            | 148        |
| <b>ANEXO III</b>                                   | <b>149</b> |
| <b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b>                 | <b>149</b> |

# 1. Introdução

---

Estamos a viver numa era onde a humanidade tem tido um papel fundamental no ecossistema terrestre, alterando a atmosfera e as outras esferas naturais. Vivemos ainda num mundo onde a globalização, urbanização, infraestruturas de transportes e preservação da vida selvagem competem pela utilização de terras (European Academies Science Advisory Council, 2012).

Desde a revolução industrial que foi imputado ao meio ambiente uma grande carga de impactos nocivos que têm como repercussão, um aumento significativo nas concentrações dos gases com efeito de estufa (GEE) na atmosfera. A expansão das atividades industriais, agrícolas e dos transportes foram sustentadas por um fornecimento energético fundamentado pelos combustíveis fósseis, nomeadamente o petróleo (Cenamo, 2004). Este aumento contínuo da procura tem vindo a causar não só um aumento dos GEE na atmosfera como continua a provocar a diminuição dos recursos naturais e a causar o aquecimento global (Karatzos, McMillan, & Saddler, 2014). Estas manifestações climáticas mais conhecidas por alterações climáticas são resultado dos danos ambientais provocados pelo homem e que comportam elevados riscos para a saúde humana (Vaz, 2010).

De modo a combater as alterações climáticas decorrentes da ação homem, na cimeira das Nações Unidas sobre as alterações climática ou COP21, os países envolvidos assinaram o acordo de Paris, 2015. Este acordo visa sustentar o aumento da temperatura média global 2 °C acima dos níveis pré-industriais e de prosseguir esforços para limitar essa temperatura a 1,5 °C. Outros objetivos são definidos como a criação de medidas de financiamento consistentes de modo a promover a diminuição das emissões de GEE, através da integração de energias limpas (United Nations, 2015).

A procura global por petróleo e os seus derivados ainda se mantém atualmente o que torna o mundo muito dependente do petróleo, como mostra a Figura 1.

2013

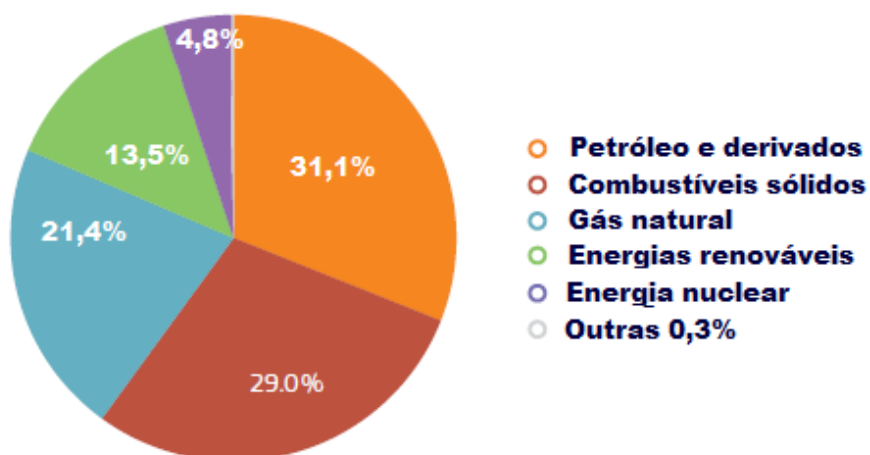


Figura 1 - Procura mundial por fonte de energia (adaptado de ((EU), 2015)).

Através da Figura 2, verifica-se que o consumo do petróleo tem aumentado ligeiramente desde os anos 90.

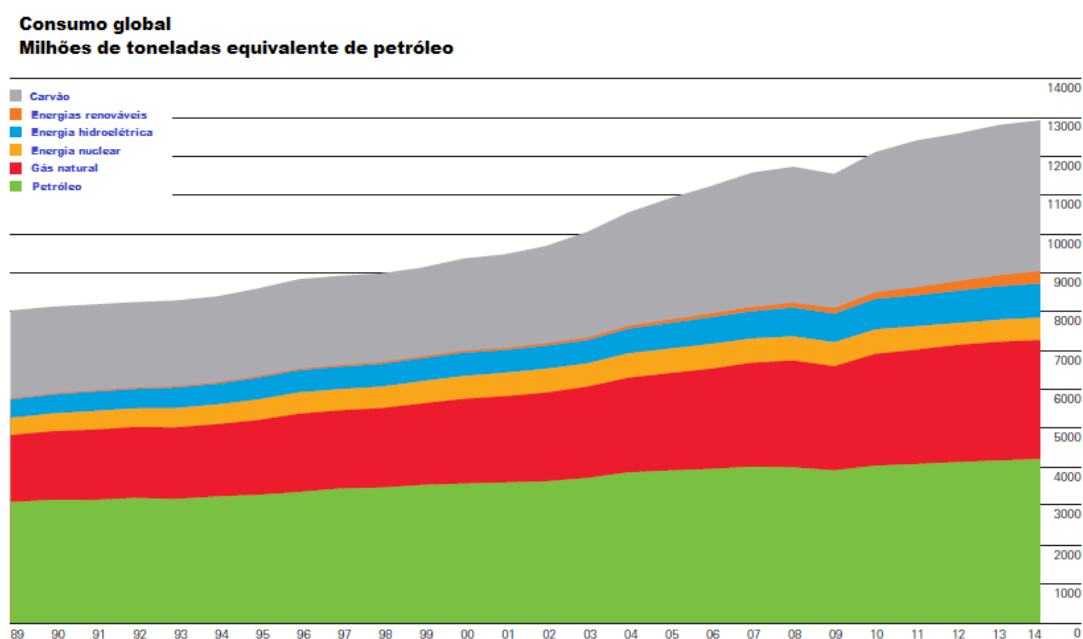


Figura 2 - Consumo mundial por fonte de energia (adaptado de (British Petroleum, 2015)).

Atualmente, o preço do petróleo no mercado à vista (*Spot*), anda em valores muito baixos, abaixo dos 60 dólares por barril para o caso do barril de Brent, petróleo de

referência nos mercados Europeus. A Figura 3, demonstra a evolução dos valores dos preços do barril de petróleo Brent desde 1986.

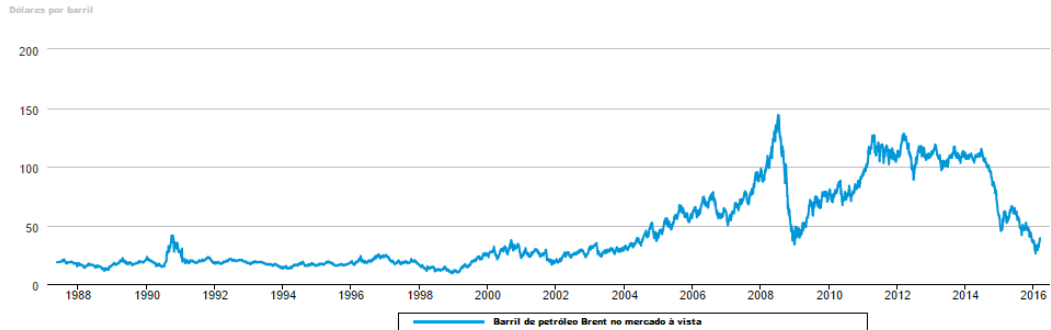


Figura 3 - Preço do barril de Brent, no mercado à vista, de 1987 ao momento atual (U.S. Energy Information Administration, 2015).

De todos os setores consumidores de energia final, o setor dos transportes, em 2012, representava aproximadamente 32% da energia final consumida, como demonstra a Figura 4, sustentada pela utilização de produtos derivados do petróleo, como a gasolina, gasóleo e querosene (*jet fuel*)(EU, 2015; Capros et al., 2013).

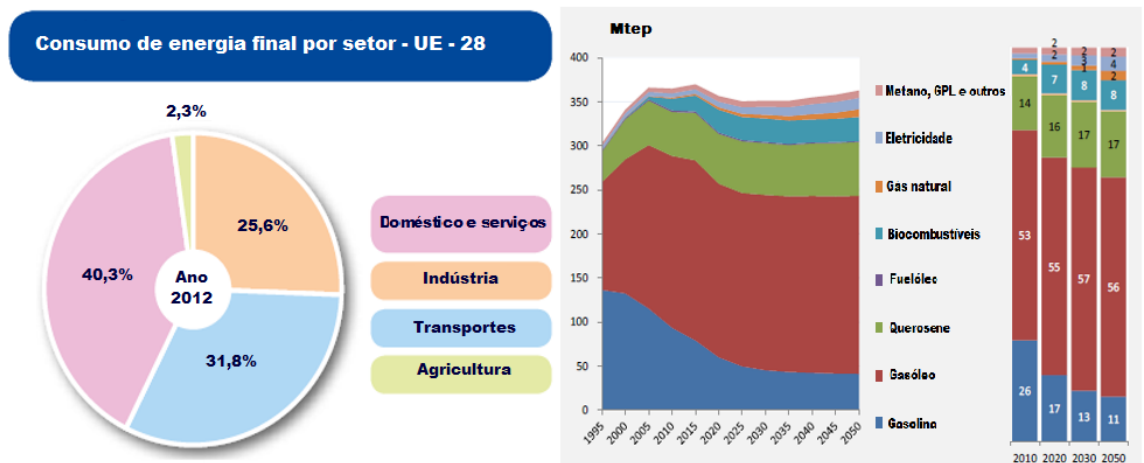


Figura 4 - Consumo de energia por setor e por fonte, na União Europeia (adaptado de ((EU), 2015; Capros et al., 2013)).

Deste modo, o setor dos transportes como é um dos setores que mais consome energia, também é dos setores que mais emite GEE para a atmosfera, representando aproximadamente 24% das emissões globais de dióxido de carbono equivalente, como

demonstra a Figura 5. Sendo que dentro do setor dos transportes, o transporte rodoviário é o tipo de transporte que mais emite, correspondendo a 72% do total de emissões do setor.

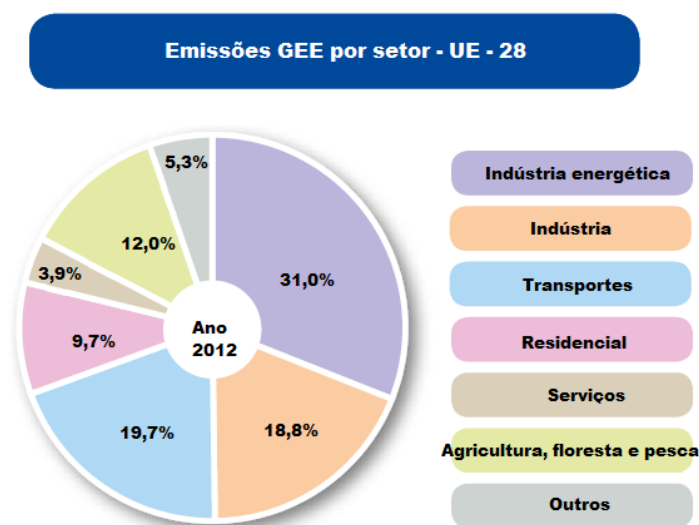


Figura 5 - Emissões de gases com efeito de estufa por setor, na União Europeia (adaptado de (European Commission, 2014)).

Aliado a esses fatores a instabilidade e subida dos preços do petróleo, a depleção do recurso, preocupações das emissões, aquecimento global e a dependência das importações de petróleo a partir de regiões politicamente instáveis são as principais motivações para a procura de combustíveis alternativos. É neste contexto que a transição de combustíveis fósseis para combustíveis provenientes de fontes renováveis se tornam indispensáveis (Guimarães, 2013; Karatzos et al., 2014).

São diversas as alternativas de tecnologias para a oferta de energia no sentido de restringir os GEE, no entanto para o setor dos transportes, existem poucas alternativas relativamente aos combustíveis convencionais. As alternativas para este setor são os veículos elétricos e os biocombustíveis. No caso dos veículos elétricos e apesar de terem uma eficiência energética de cerca de 80%, eficiência muito superior relativamente aos carros com motor de combustão interna, a densidade energética das baterias é muito inferior. Para cobrir distâncias de 140 a 400 km, seria necessário ter baterias com peso entre os 272 a 408 kg, peso muito superior ao reservatório de combustível convencional. Outras desvantagens são descritas, como a infraestrutura atual não está adaptada para a

introdução integral de veículos elétricos e a oferta de alguns dos elementos raros que compõem as baterias não é estável, como o Lítio e outros. Neste sentido, os biocombustíveis apresentam algumas vantagens perante as energias fósseis e à energia elétrica. Apresentam disponibilidade para integrar as infraestruturas já existentes, as tecnologias de conversão em energia já são maduras e apresentam grande disponibilidade (Caspeta, Buijs, & Nielsen, 2013).

## **1.1. Enquadramento legal nacional dos Biocombustíveis**

---

No atual contexto da União Europeia, a promoção do recurso a biocombustíveis é feita através da diretiva 2003/30/CE, do parlamento Europeu e do Conselho, de 8 de Maio de 2003, que tenta dar resposta ao cumprimento do protocolo de Quioto e introduz linhas de orientação para a introdução de biocombustíveis nos transportes em cada Estado-Membro. Estabelece também que cada Estado-Membro deve assegurar que seja colocada nos seus mercados quotas mínimas para a incorporação de biocombustíveis em carburantes rodoviários. O valor de referência definido é de 2% até 31 de Dezembro de 2005 e de 5.75% até 31 de Dezembro de 2010 de toda a gasolina e gasóleo utilizados para efeitos de transporte. A transposição da diretiva 2003/30/CE para ordem jurídica nacional é feita através do Decreto-lei nº 62/2006, de 21 de Março. De forma a tornar estes biocombustíveis competitivos, o Decreto-lei nº66/2006, de 22 de Março consagra isenções parciais ou totais sobre o imposto sobre produtos petrolíferos e energéticos de modo a promover o redigido pela diretiva 2003/30/CE, sobre a introdução dos biocombustíveis. O Decreto-lei nº 89/2008, de 30 de Maio estabelece normas referentes às especificações técnicas aplicáveis, definindo regras para controlo de qualidade e condições para comercialização de misturas de biocombustíveis, procedendo à primeira alteração ao Decreto-lei nº66/2006. Através do decreto-lei nº 49/2009, de 26 de Fevereiro vem obrigar a incorporação de quotas mínimas de gasóleo a todas as entidades que colocam este combustível no consumo, de modo a dar resposta à insuficiência verificada na introdução dos biocombustíveis. Estas quotas mínimas seriam de 6% em 2009 e de 10% em 2010, em volume do total de gasóleo rodoviário introduzido.

De forma a continuar a luta contra a dependência energética da EU, foi lançada mais tarde a diretiva 2009/28/CE do Parlamento Europeu e do Conselho, de 23 de Abril que altera e revoga a diretiva 2003/30/CE. Esta diretiva define como objetivo uma quota de 10% de biocombustíveis no consumo de gasóleo e gasolina até 2020. Este objetivo de carácter obrigatório é adequado desde que a sua produção seja sustentável. A transposição para o direito nacional é feita através do Decreto-lei nº117/2010, de 25 de Outubro. Este decreto determina os critérios de sustentabilidade para a qualificação de biocombustíveis, cria um novo mecanismo de apoio à incorporação dos mesmos no setor dos transportes (títulos de biocombustíveis - TdB) e define metas e obrigação de incorporação de biocombustíveis até 2020. As metas de incorporação são graduais e com o objetivo de atingir os 10% em 2020. O diploma define também uma obrigação de incorporar 2,5% em teor energético de biocombustíveis substitutos de gasolina, relativa às quantidades de gasolina colocadas no consumo, para os anos 2015 a 2020.

A diretiva (EU) 2015/1513 do Parlamento Europeu e do conselho, de 9 de Setembro de 2015, vem alterar duas diretivas, a diretiva 98/70/CE relativa à qualidade da gasolina e do combustível para motores *diesel* e a diretiva 2009/28/CE, relativa a promoção da utilização de energia provenientes de fontes renováveis. Esta diretiva faz a promoção da integração dos biocombustíveis em cada Estado-Membro, através de relatórios que enumeram a avaliação da eficácia das medidas introduzidas, avaliação da eficácia dos incentivos, impacte da procura de biomassa, benefícios e riscos económicos e ambientais. Este relatório pode ser também acompanhado de propostas legislativas, de modo a promover os biocombustíveis sustentáveis e medidas de prevenção e combate de fraudes. Esta diretiva inclui ainda medidas para incorporar biocombustíveis avançados e limita a incorporação de biocombustíveis de 1ª geração. Prevê-se que seja transposto para legislação nacional até 10 de setembro de 2017.

## **1.2. Panorama nacional dos biocombustíveis**

---

Apesar de haver diplomas legais a definir metas de integração dos biocombustíveis, nunca foram cumpridas as metas. A quota de mercado dos biocombustíveis tem subido desde 2006 até 2010 e desde aí que tem sido mantidas entre os 4,2 e os 4,3%, longe das metas definidas pelo decreto-lei nº117/2010. Salienta-se também o facto de este diploma

obrigar a introdução de 2,5% de biocombustíveis substitutos da gasolina (denominada de biogolina para este efeito) a partir de 2015, mas no ano de 2014, os substitutos da gasolina contabilizavam 0,4% da quota total da gasolina. Outro facto a salientar, que de toda a biogolina introduzida, foi toda importada ((EU), 2015).

O biodiesel representava em 2013, aproximadamente 97% da produção nacional de biocombustíveis, sendo a sua quota de mercado de 6,4% no mercado do gasóleo em 2013. A sua produção tem vindo a cair desde 2011, ano em que atingiu o pico de 327 kilo toneladas de petróleo equivalente (ktep). No ano de 2014, a sua produção foi de aproximadamente 291 ktep (EurObserv'ER, 2015; European Academies Science Advisory Council, 2012; European Commission, 2015, 2014).

De referir, que o 1º diploma legal nacional, o decreto-lei nº 62/2006 que transpôs a diretiva 2003/30/CE é de 21 de Março de 2006 e a diretiva estabelecia metas de incorporação até 31 de Dezembro de 2005, de facto é paradoxo um diploma nacional entrar em vigor após o término da data definida para a primeira meta. Apesar das metas serem exigentes, tendo em conta o panorama nacional, a legislação também tem dificultado na promoção. O decreto-lei 49/2009 foi o primeiro a obrigar a incorporação de biocombustíveis, estabelecendo metas no decurso do mesmo ano, dificultando assim a incorporação. Outra das razões apontadas para a dificuldade de implementação nesse ano, foi o facto da Norma Europeia EN 590, norma que rege a qualidade do gasóleo, limitar a incorporação de 5% em volume de biodiesel no gasóleo, sendo esse limite alterado também no decurso de 2009, para 7% (Contas, 2014).

### **1.3. Biocombustíveis avançados.**

---

Os biocombustíveis produzidos de fontes renováveis podem ajudar a minimizar o consumo de combustíveis fósseis e a diminuir as emissões de GEE, da mesma forma que contribuem para o aumento da segurança no fornecimento energético. Para essa situação muito tem contribuído os biocombustíveis de 1ª geração. Os biocombustíveis de 1ª geração são baseados na utilização de culturas alimentares, exemplos destas culturas podem-se observar nos Estados Unidos da América (EUA) que utilizam o milho para a produção de bioetanol, ou a utilização de culturas açucareiras como a cana-de-açúcar no Brasil.

Mas existem certas preocupações, nomeadamente da fonte das matérias-primas e dos seus impactes na biodiversidade, na disponibilidade de terra e a concorrência com as culturas alimentares. Apesar de neste momento o preço do barril de petróleo estar a ser revisto em baixa, a escalada de preços do petróleo nos últimos anos, tem permitido aos biocombustíveis líquidos serem competitivos. Destes, os mais importantes tem sido o biodiesel, o bioetanol e o biogás. No entanto, a utilização destes biocombustíveis desencadeou um aumento generalizado no preço das matérias-primas alimentares utilizadas para a sua produção. É neste contexto que surgem os biocombustíveis de segunda geração e gerações superiores.

Os biocombustíveis avançados, são biocombustíveis de 2<sup>a</sup> geração e superiores e são produzidos a partir de uma variedade de culturas não alimentares. Estas incluem resíduos da agricultura, floresta, indústria e colheitas lenho-celulósicas dedicadas. Os biocombustíveis avançados para além de possuírem a grande vantagem de não competir com a produção alimentar, outras vantagens adicionais são descritas, tais como, reduções das emissões e o facto de não necessitarem de disponibilidade de terras para a maioria destes biocombustíveis. Contudo, a grande dificuldade na sua comercialização prende-se com as tecnologias de conversão que não estão tecnicamente comprovadas e os seus custos de produção são substancialmente superiores aos biocombustíveis de primeira geração. Existem outras barreiras apontadas na literatura como: a dificuldade na logística e cadeia de fornecimento; a sua aceitação dos consumidores relativamente à qualidade do produto; e políticas de apoio substancial à produção destes biocombustíveis. No *Anexo I*, é feita a caracterização de algumas das tecnologias e enumerados alguns biocombustíveis, bem como suas características e propriedades (Cherubini, 2010; Naik, Goud, Rout, & Dalai, 2010; R. Sims, Taylor, Jack, & Mabee, 2008).

## 1.4. Objetivos

---

De modo a criar condições no Politécnico de Leiria para desenvolver biocombustíveis avançados substitutos de gasolina e *diesel* na Região de Leiria, definiram-se os seguintes objetivos para este trabalho.

- Abordagem de diferentes tecnologias de conversão de biodiesel e bioetanol, com especial ênfase à conversão de óleos alimentares usados e material lenhocelulósico, em biodiesel e em etanol respetivamente.
- Implementação de metodologias de análise de biodiesel e bioetanol no laboratório de análise instrumental (LAI), da Escola Superior de Tecnologia e Gestão (ESTG) do Politécnico de Leiria (IPL) para cumprimento dos requisitos exigidos aos biocombustíveis através das Normas Europeias EN 14214, de 2012 no caso do biodiesel e EN 15376, de 2011 para o Bioetanol, apenas com recurso ao equipamento e material existente no laboratório.
- Definir estratégias e fazer a quantificação dos recursos existentes na Região de Leiria para a produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados e biomassa florestal residual para a produção de etanol. E assim deste modo, verificar a sustentabilidade de biocombustíveis, na sua incorporação em combustíveis na região.

Face aos objetivos apresentados, a dissertação encontra-se dividida em seis capítulos. No primeiro capítulo, *Introdução*, é efetuado o enquadramento geral, legal, definição de biocombustíveis avançados e são definidos os objetivos. No segundo capítulo, *Biodiesel*, é feita a caracterização do combustível, são descritas as matérias-primas, tecnologias de produção, com especial ênfase para a transesterificação e são descritos os parâmetros de qualidade de acordo com a Norma Europeia EN 14214. No terceiro capítulo, *Bioetanol* a abordagem é semelhante à do segundo capítulo sendo neste caso o etanol. O quarto capítulo, *Caracterização de biodiesel e bioetanol na ESTG*, são definidas as metodologias e os parâmetros a ser analisados, com base nas Normas Europeias EN 14214 e EN 15376 e é feita a análise dos resultados obtidos. É feita uma pequena discussão, complementada com algumas considerações. O quinto capítulo, *Caracterização dos recursos na Região de Leiria*, é efetuada a quantificação dos resíduos dos óleos alimentares usados e resíduos dos diferentes materiais lenhocelulósicos da Região de Leiria, com diferentes abordagens. Neste capítulo, é também efetuada a conversão teórica destes resíduos em biocombustíveis e são definidos os critérios para a sua sustentabilidade. No sexto capítulo, *Conclusões e considerações finais*, são feitas as considerações finais e são referidas sugestões de trabalhos futuros. Como anexos, o *Anexo I - Tecnologias de biocombustíveis avançados*,

apresenta propriedades e tecnologias de alguns dos biocombustíveis avançados. O *Anexo II - Cálculos acessórios*, apresenta metodologias de cálculo que não foram integradas no capítulo da *Caracterização de biodiesel e bioetanol na ESTG* e o *Anexo III - Protocolos experimentais*, contém os protocolos dos parâmetros analisados.

## 2. Biodiesel

---

### 2.1. Enquadramento

---

A produção de biodiesel a partir de óleos vegetais foi desenvolvida por E. Duffy e J. Patrick em 1853 e em 1893, quando R. Diesel utilizou pela primeira vez os óleos vegetais num motor de combustão interna. Quando R. Diesel morreu, o motor que desenvolveu foi absorvido pela indústria do petróleo e criou um combustível sujo e mais barato que ficou conhecido como *diesel*, relegando os óleos vegetais para segundo plano (S. do C. e Silva, 2009).

Apesar de os combustíveis fósseis serem os combustíveis de eleição em termos de disponibilidade e de preço, as crises de petróleo dos anos 70 e de 2008, aliada às preocupações ambientais, provocaram o pânico em países dependentes do petróleo e gerou a necessidade de se desenvolver combustíveis alternativos. Uma dessas soluções foi o biodiesel, que tem características físicas e químicas muito similares ao gasóleo convencional (Bozbas, 2008; Dunn, 2010; S. do C. e Silva, 2009).

O biodiesel e de acordo com a legislação em vigor, o decreto-lei nº142/2010, de 31 de Dezembro de 2010, é definido como “éster metílico produzido a partir de óleos vegetais ou animais, com qualidade de combustível para motores *diesel*, para utilização como biocombustível”.

Biodiesel como biocombustível, pode ser utilizado num motor *diesel* convencional, não sendo necessárias quaisquer adaptações nos motores. Pode ser utilizado puro ou através de misturas ou blends, a nomenclatura define como Bxx, em que o xx representa em percentagem a quantidade de biodiesel no combustível, assim sendo B100 representa o combustível com 100% de biodiesel. Em Portugal, de acordo com a legislação em vigor o mais utilizado é o B10 (Bozbas, 2008).

Este combustível apresenta diversas vantagens relativamente ao gasóleo e na literatura são enumeradas como: a disponibilidade da matéria-prima; compatibilidade com infraestruturas e motores *diesel*; baixo conteúdo de enxofre (praticamente nulo) e emissões

menores (à exceção dos óxidos de azoto); baixo conteúdo de aromáticos, um número de cetano e de *flash point* superior e é mais biodegradável que o *diesel* convencional (Demirbas, 2007). São descritas outras vantagens como a diminuição de ruído e prolongamento da vida útil do motor devido a apresentar melhor lubricidade (S. do C. e Silva, 2009). As desvantagens associadas a este combustível são: a alta viscosidade; ponto de névoa e ponto de fluidez mais altos; potência inferior (devido ao poder calorífico ser inferior) e desgaste no motor; formação de coque nos injetores e maiores emissões de óxidos de azoto (Bozbas, 2008; Demirbas, 2007).

O uso direto de óleos vegetais ou misturas de óleos vegetais com gasóleo, em motores de compressão, tem sido considerado como insatisfatório e impraticável. A alta viscosidade, composição ácida, bem como formações de sabão e formação de depósitos são alguns dos problemas enumerados pela literatura (Bozbas, 2008).

No âmbito dos biocombustíveis avançados, para a produção de biodiesel, insere-se a temática dos óleos alimentares usados (OAU), onde o enquadramento legal nacional é efetuado através do decreto-lei nº 267/2009, de 29 de Setembro. Este decreto estabelece o regime jurídico da gestão dos óleos alimentares usados, produzidos nos vários setores da sociedade, como é o caso do setor industrial, hotelaria e restauração e doméstico, a exclusão é feita para os resíduos da utilização das gorduras alimentares e vegetais de margarinas, cremes e azeites. Cria também um conjunto de normas para implementação de circuitos de recolha, transporte, tratamento e valorização, responsabilizando todos os intervenientes no ciclo de vida dos óleos alimentares.

Neste sentido e de forma a contextualizar os subcapítulos seguintes, a produção de biodiesel é sintetizada através dos seguintes processos: o processo de extração da matéria-prima; matérias-primas; pré-tratamento; transesterificação; separação e purificação, como exemplificado na Figura 6.

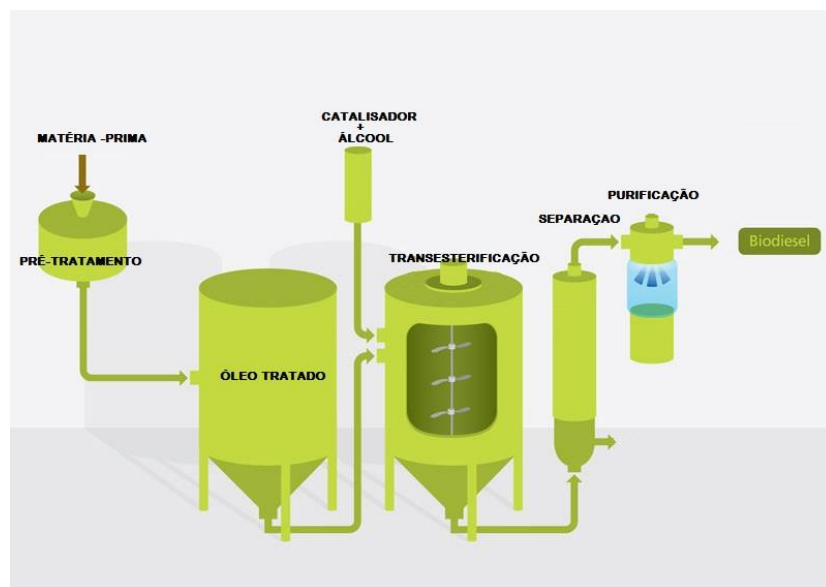


Figura 6 - Processos para a produção de biodiesel (Kotrba, 2014).

## 2.2. Métodos de extração de óleo

Antes da extração propriamente dita, existem passos preliminares de forma a facilitar a extração do óleo. Esses passos consistem na retirada de impurezas (através de peneiras vibratórias), seguido de descascamento. A etapa seguinte consiste na trituração e laminação para redução do tamanho da matéria-prima, de modo a aumentar a superfície de contacto e o cozimento, para diminuir a viscosidade da matéria.

Os métodos mais comuns utilizados na extração de óleo das sementes e microalgas são os seguintes: a extração mecânica; a extração química por solvente e a extração enzimática. Estes métodos podem ser aplicados em isolado ou em conjunto. Outros métodos, embora menos comuns na indústria são: a extração com fluido supercrítico ( $\text{CO}_2$ ) e extração por intermédio de microondas (Franco et al., 2013; Y.M. Sani, 2012).

A extração mecânica consiste na moagem e prensagem da matéria-prima e normalmente são extraídos 60 a 85% do óleo disponível nessas mesmas matérias. Este processo normalmente é efetuado em indústria com escalas de produção abaixo 100 toneladas por dia. Este processo normalmente requer tratamentos finais como degomagem e filtração (Y.M. Sani, 2012).

Extração por solvente é utilizada em unidades industriais que processam acima das 100 toneladas diárias. Técnicas comuns são a extração por *soxhlet*, extração assistida a ultrassônicos e extração a quente com água como solvente.

Os solventes mais utilizados para fazer a extração química são o benzeno, o hexano ou o éter e as eficiências variam pelo tamanho da partícula, temperatura, concentração e agitação. Esta extração utiliza o princípio da difusão para remover os lípidos que compreendem os ácidos gordos, hidrocarbonetos, esteroides, glicéridos, pigmentos e glico e fosfolipídeos. Após esta extração é necessário proceder à sua purificação (Franco et al., 2013; Y.M. Sani, 2012).

A extração enzimática consiste na hidrólise dos polissacarídeos estruturais, rompendo a parede celular de modo a remover o óleo. Vantajoso em termos ambientais devido à não utilização de solventes orgânicos, consome pouca energia e não produz efluentes. Desvantagens associadas são o custo das enzimas e o tempo de extração (Y.M. Sani, 2012).

## **2.3. Matéria-prima**

---

### **2.3.1. Óleos e gorduras**

---

Os óleos e as gorduras são substâncias insolúveis em água, que podem ser de origem animal ou vegetal, formados por uma mistura de ésteres derivados do glicerol, designados por glicéridos. A maior parte dos constituintes da gordura são os triglicerídeos (95%) que consistem na ligação química de três ácidos gordos com uma de glicerol, representado na Figura 7. Para além dos triglicerídeos, as gorduras apresentam na sua composição quantidades de mono e diglicerídeos, fosfolípidos, ceras, esteróis, terpenóides e alguns metais (Felizardo, 2003).

Denominam-se de gorduras, todos os triglicerídeos que à temperatura ambiente são sólidos e semissólidos e denominam-se de óleos todos os triglicerídeos que à temperatura ambiente são líquidos (Felizardo, 2003; Morrison & Boyd, 1996).

Os ácidos gordos com pequenas exceções, são ácidos carboxílicos de cadeia linear que contêm de três a dezoito átomos de carbono e estão ligados a um grupo carboxilo. De acordo com a sua estrutura química, os ácidos gordos podem ser denominados de ácidos gordos saturados e insaturados. Os ácidos gordos saturados não possuem quaisquer ligações dupla e os ácidos gordos insaturados podem ter uma ou mais ligações duplas, daí serem denominados de monoinsaturados, caso tenham apenas uma ligação dupla ou polinsaturados caso tenham duas ou mais duplas. Existem também ácidos gordos que não estão ligados a moléculas de glicerol, esses ácidos denominam-se de ácidos gordos livres e são os principais responsáveis pela acidez nos óleos e gorduras (Felizardo, 2003; Morrison & Boyd, 1996).

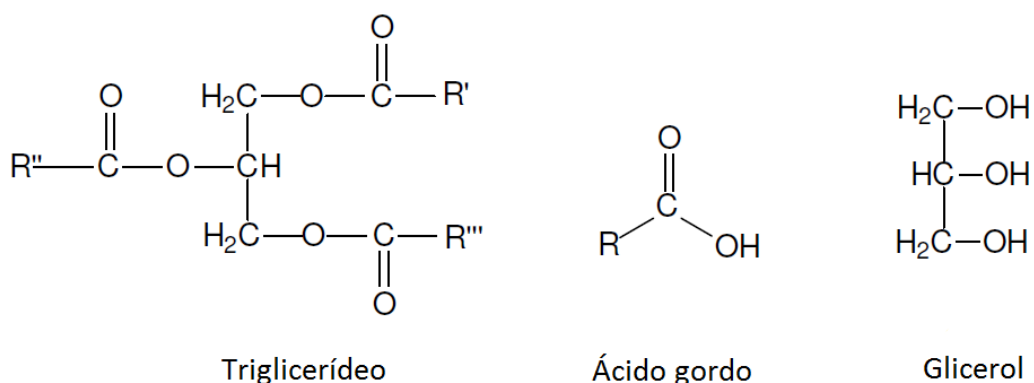


Figura 7 - Moléculas de triglicerídeo, ácido gordo e glicerol, os maiores constituintes das gorduras (adaptado de (C. Garcia, 2006)).

### 2.3.2. Matéria-prima a partir de resíduos

Atualmente, o biodiesel tem custos de produção superiores do que o gasóleo, principalmente devido ao custo elevado da matéria-prima face ao preço atual do petróleo, como tal, a matéria-prima para a produção tem de ser bem escolhida, de modo a obter um biodiesel de menor custo e também para evitar a escolha de matérias-primas que possam competir com a alimentação. Associada a essa problemática, existem também as dificuldades associadas à regeneração ou tratamento de resíduos, como tal, o aproveitamento dos óleos alimentares usados e o desperdício animal, como o sebo e a

gordura são alternativas viáveis para contornar o problema (Nurfitri, Maniam, Hindryawati, Yusoff, & Ganesan, 2013).

Os OAU são óleos que sofreram degradação térmica repetidamente por um processo chamado de fritura. Estes óleos sofrem reações hidrolíticas e oxidativas onde a oxidação é a principal responsável pelas modificações físico-químicas e organoléticas do óleo e é acelerada através de alta temperatura do processo e na presença de luz. São os produtos da oxidação responsáveis por aumentar a viscosidade. As reações hidrolíticas são as grandes responsáveis pelo aumento da acidez, devido à dissolução da água no óleo promovendo a hidrólise dos triglicerídeos e estes por sua vez decompõem-se em ácidos gordos e glicerol. O uso continuado é prejudicial à saúde humana e uma das vias para acrescentar valor é o de aproveitar para matéria-prima de biodiesel. Contudo, a presença de água e ácidos gordos livres, especialmente com valores de acidez superiores a 2,5%, comprometem a reação de transesterificação, devido à reação de saponificação e diminuição de rendimento da transesterificação (Cvengros & Cvengrosova, 2004). O desperdício animal, nomeadamente o sebo e a gordura podem ser matérias-primas acessíveis devido à sua disponibilidade de obtenção através dos matadouros e unidades de processamento de carne, diminuindo os custos associados ao tratamento de efluentes. De um modo geral, as gorduras tem como desvantagens associadas, propriedades que originam pontos de névoa pobres e o alto conteúdo de ácidos gordos livres (Nurfitri et al., 2013). A Tabela 1, ilustra a composição de ácidos gordos das diferentes gorduras e sebo.

*Tabela 1 - Composição de ácidos gordos de diferentes gorduras (adaptado de (Nurfitri et al., 2013)).*

| Matéria-prima     | Distribuição de ácidos gordos % |       |       |       |       |       |       | Outros |
|-------------------|---------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|
|                   | C14:0                           | C16:0 | C16:1 | C18:0 | C18:1 | C18:2 | C18:3 |        |
| Gordura de frango | -                               | 19,82 | 3,06  | 6,09  | 37,62 | 31,59 | 1,45  | 0,37   |
| Sebo              | 3,1                             | 23,8  | 4,7   | 12,7  | 47,2  | 2,6   | 0,8   | 5,1    |
| Banha de porco    | 1,3                             | 23,5  | 2,6   | 13,5  | 41,7  | 10,7  | -     | 6,7    |
| Óleo de colza     | -                               | 3,49  | -     | 0,85  | 64,4  | 22,3  | 8,23  | 0,73   |
| Óleo de girassol  | -                               | 5,4   | 0,1   | 2,9   | 18,7  | 72,9  | -     | -      |
| Óleo de soja      | -                               | 10,58 | -     | 4,76  | 22,52 | 52,34 | 8,19  | 1,61   |

### 2.3.3. Óleos vegetais não alimentares para produção de biodiesel

---

De modo a reduzir custos de produção e evitar conflitos de combustível para a alimentação, os óleos não alimentares são vistos como uma matéria-prima importante para a produção de biodiesel. Comparativamente aos óleos alimentares, os óleos não alimentares são viáveis e apresentam grande disponibilidade (Qiul, Fan, & Zou, 2011; Y.M. Sani, 2012).

Existem várias plantas que apresentam mais de 29% de óleo na sua semente ou núcleo e que não competem com a alimentação humana. As mais apropriadas para a produção de biodiesel são a *Jatropha curcas* (jatropha ou pinhão-mansão) e a *Pongamia pinnata* (karanja ou honge). Existem muitas plantas/sementes que também podem ser utilizadas para a produção de biodiesel, como as *Madhuca indica* e *Madhuca longifolia* (mahua), *Calophyllum inophyllum* (nagchampa), *Hevea brasiliensis* (semente da árvore-da-borracha ou seringueira), *Azadirachta indica* (amargosa), *ceiba pentandra* (árvore de algodão), *simmondsia chinensis* (jojoba), entre outras, como demonstra a Figura 8 (Qiul et al., 2011; Y.M. Sani, 2012).

A jatropha é classificada com uma planta resistente à seca, capaz de crescer em terrenos inóspitos, mas é mais abundante em zonas de savana tropical áridas e semiáridas. A sua toxicidade devido à presença da proteína curcuma, ácido cianídico e outros tóxicos tornam imprópria para consumo (Achten W.M.J, Nielsen L.R., Aerts R., Lengkeek A.G., Kjaer E.D., Trabucco A., Hansen J.K., Maes W.H., Graudal L., Akinnifesi F.K., 2010). Tem excelentes capacidades de adaptação em solos de variadas condições, a sua semente contém entre 40% a 60% de óleo (m/m) e mais de 75% ácidos gordos insaturados. Devido a estes fatores esta planta tem sido associada como uma excelente alternativa para a produção de biodiesel, inclusive em Portugal. Similar à jatropha, a *Pongamia pinnata* também pode ser cultivada em praticamente todos os tipos de solo e tem uma necessidade muito pequena de água, apesar de ser originária de ambientes húmidos e subtropicais. Esta planta apresenta um conteúdo de óleo de cerca de 30%, e como contém flavonoides tóxicos torna-a não alimentar (Qiul et al., 2011).

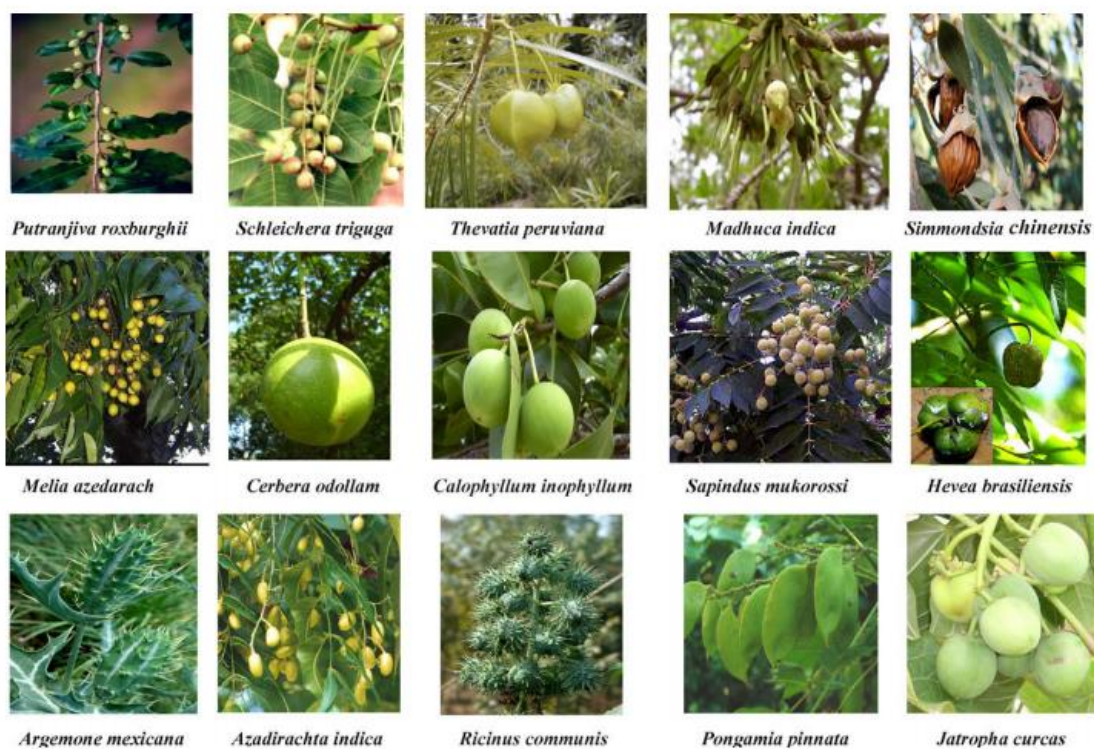


Figura 8 - Algumas das sementes que podem ser utilizadas na produção de biodiesel de 1ª geração (adaptado de (Shalaby, 2015)).

Outra alternativa no sentido de encontrar fontes de óleo que não compitam com a alimentação é o óleo produzido através das microalgas. As microalgas são microorganismos fotossintéticos procarióticos ou eucarióticos que conseguem crescer e viver rapidamente em climas adversos devido à sua estrutura celular. As classes mais importantes de microalgas em termos de abundância são a alga verde (*Chlorophyceae*), a alga dourada (*Chrysophyceae*) e as diatomáceas (*Bacillariophyceae*). Estima-se que a sua produção de biomassa seja cinquenta vezes superior à planta que apresenta o maior crescimento terrestre. Associado a isso algumas microalgas são compostas por lípidos até 85% da sua matéria seca e apresentam maior produtividade por hectare, relativamente às culturas de soja e girassol (Franco et al., 2013; Qiul et al., 2011). Devido à sua elevada produtividade por hectare, sequestro de CO<sub>2</sub>, utilização de terras e recursos com baixo custo de oportunidade, as microalgas podem satisfazer grande parte da procura por biodiesel (Franco et al., 2013). Outras vantagens são atribuídas às microalgas para além da produção de biocombustíveis tais como: a não competição por terras utilizadas para produção de culturas de alimentos; não requerem herbicidas ou pesticidas; podem utilizar

efluentes como nutrientes e servem como um sistema biológico eficiente para colher a energia solar (Franco et al., 2013; Qiul et al., 2011).

## 2.4. Produção de Biodiesel

---

### 2.4.1. Pré-tratamento

---

O pré-tratamento da matéria-prima pode ser de extrema importância, porque os óleos sofreram diversos processos de aquecimento, caso da fritura de alimentos e podem conter contaminantes (resíduos alimentares), água e uma concentração elevada de ácidos gordos livres (FFA). Estes pré-tratamentos visam eliminar as impurezas e outros compostos indesejáveis que o óleo possa conter, de modo a aumentar o rendimento para a produção de biodiesel. Os processos de pré-tratamento mais utilizados são a refinação química e a refinação física.

A refinação química ou refinação alcalina consiste na utilização de hidróxido de sódio para neutralização durante a etapa de desacidificação, promovendo a formação de sabões que são depois decantados ou removidos por centrifugação. A desacidificação normalmente ocorre pela adição de ácido fosfórico. A perda de algum óleo neutro, a necessidade de tratamento dos efluentes, bem como o consumo de água e reagentes são apontados como as principais desvantagens. Este método é amplamente usado, por ser muito eficaz, mas só é aplicável em teores moderados de ácidos gordos livres (Piloto-Rodríguez, Melo, Goyos-Pérez, & Verhelst, 2014; Rezende, 2009).

A refinação física consiste na remoção dos ácidos gordos livres, através da destilação a vácuo com injeção de vapor de água a temperaturas elevadas (*stripping*). A condição de operação favorece a destilação entre os triglicerídeos e os ácidos gordos livres. Os óleos devem ser previamente degomados e branqueados. Este método é eficaz para a remoção de ácidos gordos livres, mas de difícil remoção dos fosfatídeos, como tal, não é recomendado valores elevados desse composto. As vantagens desse método são a facilidade do processo e as perdas mínimas de óleo durante o processo. Como desvantagens, este método apresenta elevados custos de produção e não é eficaz com teores elevados de fosfatídeos. A

Figura 9 esquematiza os processos de refinação química e física clássicos (Piloto-Rodríguez et al., 2014; Rezende, 2009).

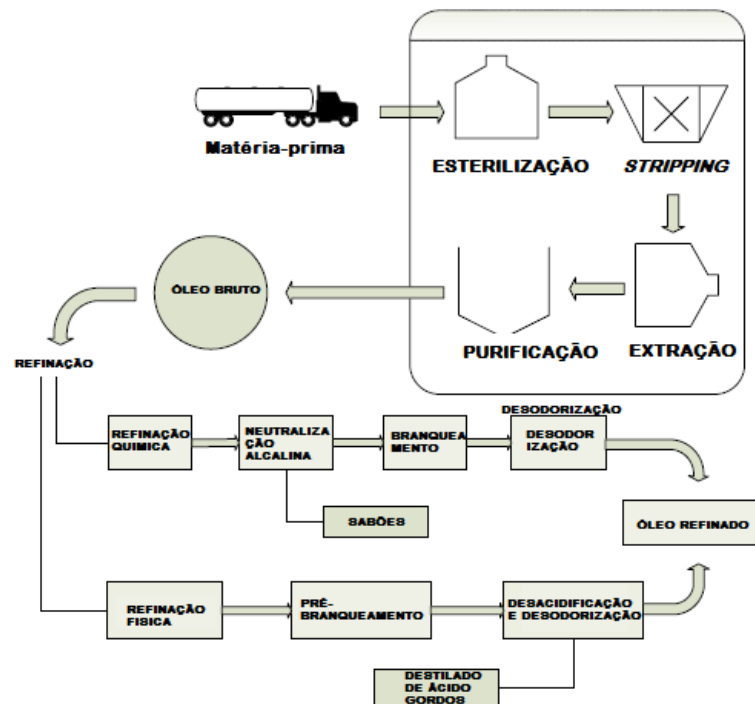


Figura 9 - Processos de refinação física e química (Piloto-Rodríguez et al., 2014)

No entanto, é importante referir que nem todas as empresas produtoras de biodiesel apresentam um sistema de pré-tratamento por via física ou química, existem muitas que não o possuem porque o investimento e custo de produção associado não o justifica.

## 2.4.2. Transesterificação

A transesterificação, também chamada de álcoolise é a reação entre uma gordura ou óleo com um álcool, na presença de um catalisador, de modo a formar ésteres e glicerol, como demonstra a Figura 10. Este método é o método mais amplamente utilizado por apresentar boas conversões, de ser simples e rápido.

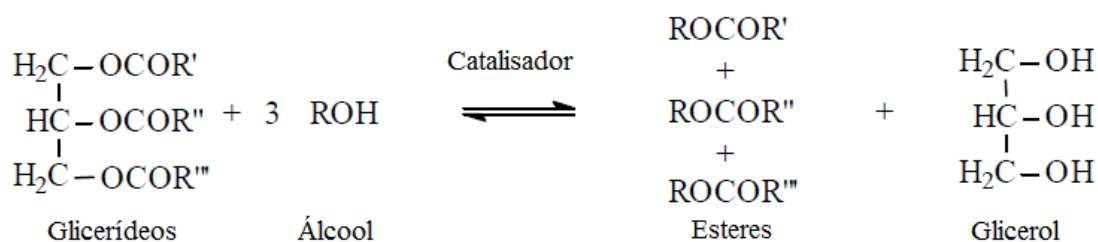


Figura 10 - Reação de transesterificação (adaptado de (Ma & Hanna, 1999)).

Esta reação compreende três reações consecutivas e reversíveis em que os di e os monoglicerídeos são os produtos intermédios, como descreve a Figura 11. (Ma & Hanna, 1999)

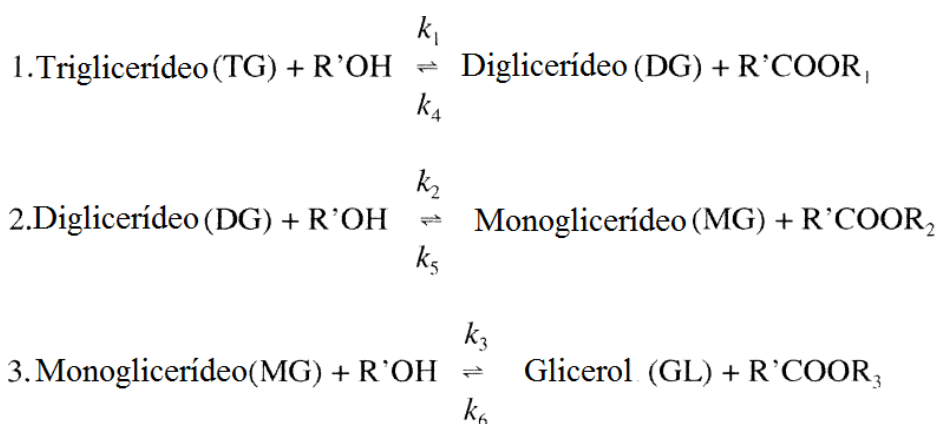


Figura 11 - Passos da reação de transesterificação até chegar aos produtos finais, os ésteres e glicerol (adaptado de (Ma & Hanna, 1999)).

Estequiometricamente, a reação é de três moles de álcool para uma de triglicerídeos, em que forma três moles de ésteres e uma de glicerol. Contudo, na prática é necessário um excesso de álcool para forçar a deslocação no sentido da formação dos produtos. Esta reação vai permitir reduzir o peso molecular do óleo e melhorar as suas propriedades físico-químicas, tais como, a diminuição da viscosidade e o aumento da volatilidade. Estas propriedades permitem tornar o óleo formado com características similares ao gasóleo convencional.

Existem diversos álcoois que podem ser utilizados como o metanol, etanol, propanol, butanol e o 1-pentanol, mas de entre os álcoois, os mais utilizados são o metanol e o etanol, sobretudo devido aos seus custos baixos e disponibilidade (Ma & Hanna, 1999). É recorrente as transesterificações serem denominadas pelo álcool responsável pela reação, tais como a transesterificação metílica e transesterificação etílica.

Na transesterificação metílica, o álcool utilizado é o metanol. Atualmente é o processo mais utilizado sobretudo devido a razões económicas e de disponibilidade. O metanol também apresenta algumas vantagens sobre outros álcoois por ter uma cadeia mais curta e uma maior polaridade, esta última propriedade torna a separação entre os ésteres e a glicerina mais fáceis. O metanol é muito higroscópico e deve ser utilizado na sua forma desidratada, contudo em termos ambientais o metanol é muito tóxico. A transesterificação metílica é eficaz e com rácios molar de 6:1 metanol/óleo proporcionam a conversões completas (Ma & Hanna, 1999).

A transesterificação etílica, o álcool utilizado é o etanol que do ponto de vista ambiental é mais vantajoso, uma vez que pode ser produzido através de uma fonte renovável, como é o caso do material lenho-celulósico. O uso de etanol ainda assim apresenta outras vantagens perante o metanol, entre as quais, o etanol possui um número de cetano superior, um poder calorífico ligeiramente superior e ponto de névoa inferior. O facto de o etanol apresentar uma cadeia mais longa pode prejudicar na separação de fases, devido a ter ésteres etílicos mais miscíveis na glicerina e de ser mais hidrosfílico, podendo levar a uma reação de saponificação. Sendo que este último fator pode ser minimizado através da utilização de álcool anidro.

#### i. Catálise

Existem dois tipos de catálise, a catálise homogénea e a heterogénea. Na catálise homogénea, os reagentes e os catalisadores encontram-se na mesma fase, normalmente líquida e a reação evolui através de espécies intermédias com maior energia de ativação e normalmente em mais do que um passo. Na catálise heterogénea, o catalisador e os produtos/reagentes encontram-se em fases diferentes, permitindo a fácil separação do catalisador após a reação. Apesar da catálise heterogénea apresentar algumas vantagens perante a catálise homogénea, como o reaproveitamento do catalisador e facilitar a separação e purificação da glicerina, esta apresenta durações de reação muito superiores, não sendo muito viável na indústria (S. do C. e Silva, 2009).

Para a produção de biodiesel as catálises homogéneas utilizadas são as catálises ácidas e básicas ou alcalinas, enquanto as catálises heterogéneas utilizadas são a catálise enzimática e catálise inorgânica, com silicatos de titânio, compostos metal alcalino-

terrosos, resinas de permuta aniónicas e guanidinas heterogeneizadas. No presente trabalho apenas são apresentadas as catálises homogéneas ácidas, alcalinas e catálise heterogénea enzimática por serem as mais recorrentes (Vicente, Martínez, & Aracil, 2004).

ii. Catálise alcalina

Este processo é o processo mais utilizado na produção de biodiesel, isto deve-se a apresentar taxas de conversão bastante elevadas, na ordem dos 98%(S. do C. e Silva, 2009). Outras vantagens são descritas como, a velocidade de reação e o facto de ser menos corrosivo comparativamente à catálise ácida, tornando este processo como o mais utilizado.

Este processo inicia-se com a reação do catalisador, neste caso uma base forte e o álcool, originando um alcóxido, o metóxido de sódio, mistura de metanol e hidróxido de sódio. No próximo passo, o alcóxido procede a um ataque nucleófilo a um dos grupos carbonilo do triglicérido, originando um produto intermédio, o diglicerídeo e o éster monoalquilo. Um novo ataque a outro grupo carbonilo do diglicerídeo dá origem a outro éster monoalquilo e a monoglicerídeos. Um novo ciclo reacional pode dar-se e dar origem a um terceiro éster monoalquilo e à formação de glicerol. Os ésteres monoalquilos correspondem ao biodiesel. A esquematização das reações está demonstrada na Figura 12 (Schuchardt, Sercheli, & Vargas, 1998).

Como catalisadores alcalinos podem ser utilizados os hidróxidos, carbonatos de potássio e alcóxidos, sendo que os mais utilizados são os hidróxidos, como o NaOH ou o KOH, devido ao seu custo ser menor do que os alcóxidos. Os alcóxidos apresentam melhores conversões, acima de 98% mesmo em períodos de tempo muito curtos (30 minutos) e em baixas concentrações molares (0.5 % m/m). No entanto, os hidróxidos podem ser uma boa alternativa apenas aumentando para 1 ou 2% m/m.

Acrescenta-se o facto de que mesmo que a reação ocorra sem a presença de água, é produzida uma pequena parte através da reação do hidróxido com o álcool. A presença de água conduz à hidrólise de alguns ésteres, originando a formação de saponificações (Schuchardt et al., 1998; S. do C. e Silva, 2009).



A transesterificação em meio ácido tem a vantagem de evitar a formação de saponificação e de os mesmos ácidos gordos livres responsáveis pela saponificação em meio alcalino, são esterificados e convertidos em biodiesel. Este tipo de método apresenta vantagens quando o óleo a transesterificar, apresentar elevado conteúdo de ácidos gordos livres (Ma & Hanna, 1999; S. do C. e Silva, 2009; Suarez & Meneghetti, 2007).

Outro tipo de combinação para óleos com elevadas quantidades de ácidos gordos livres, é a esterificação ácida seguida de transesterificação básica, mais conhecida como transesterificação em dois passos. O primeiro caso consiste em primeiro acidificar o meio na presença de álcool, de modo a ocorrer a esterificação ácida. Faz-se a remoção de glicerol por decantação e em seguida adiciona-se uma base forte para que ocorra a transesterificação básica permitindo a utilização de uma menor quantidade de catalisador básico para fazer a reação. Este método tem como desvantagens, o longo tempo de reação e o consumo de diversos catalisadores. A vantagem associada a este método é o facto de se poder estender a uma variada gama de óleos (Worapun & Pianthong, 2010).

#### iv. Catálise enzimática

As enzimas são proteínas que atuam como catalisadores biológicos. As enzimas mais utilizadas tem sido as lípases, estas enzimas são classificadas como hidrolíticas e sendo os triglicerídeos o seu substrato, permitem a sua seletividade. Como sintetizam especificamente os ésteres, permitem a recuperação simples do glicerol e apresentam rendimentos muito elevados.

São descritas diversas vantagens tais como a tolerância a óleos com valores elevados de ácidos gordos livres e água, a transesterificação pode ser feita a baixas temperaturas e são ambientalmente mais vantajosas que as catálises químicas. As grandes desvantagens são o custo elevado das enzimas e a sua sensibilidade ao álcool, sendo que o metanol consegue desativar a enzima (Lam, Lee, & Mohamed, 2010; S. do C. e Silva, 2009).

A Tabela 2 apresenta um quadro resumo associado às vantagens e desvantagens das catálises enumeradas anteriormente.

Tabela 2 - Vantagens e desvantagens das catálises(adaptado de (Lam et al., 2010)).

| <b>Tipo de catálise</b>    | <b>Vantagens</b>  | <b>Desvantagens</b>  |
|----------------------------|---|--|
| <b>Catálise básica</b>     | Reação muito rápida<br>A reação pode ocorrer em condições moderadas e requer menor energia<br>Catalisadores como o NaOH e o KOH são relativamente baratos e amplamente disponíveis  | Sensíveis ao conteúdo de ácidos gordos livres no óleo<br>Produtos saponificados podem ser formados em conteúdos de ácidos gordos livres superiores a 2% de óleo em massa<br>A formação de produtos saponificados diminui a eficiência da reação e causa problemas durante a purificação, criando uma enorme quantidade de água |
| <b>Catálise ácida</b>      | A formação de produtos saponificados diminui a eficiência da reação e causa problemas durante a purificação, criando uma enorme quantidade de água<br>Preferível em óleos de baixa qualidade<br>Esterificação e transesterificação ocorrem simultaneamente            | Baixo tempo de reação<br>A utilização de catalisadores como o H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> pode levar a corrosões na tubagem e nos reatores<br>Separação dos catalisadores no produto final é problemática   |
| <b>Catálise enzimática</b> | Insensíveis a ácidos gordos livres e conteúdo de água no óleo<br>Preferível em óleos de baixa qualidade<br>A transesterificação é realizada a baixas temperaturas, inferiores às temperaturas utilizadas na catálise básica<br>A purificação é feita num passo apenas | Tempo de reação é muito lento, mas inferior à transesterificação através de catalisadores ácidos<br>Alto custo<br>Sensíveis ao álcool. O metanol pode levar à desativação da enzima  |

### 2.4.3. Separação

Após a transesterificação é possível observar duas fases distintas e imiscíveis, são elas o biodiesel e uma mistura onde o componente maioritário é o glicerol. A separação do glicerol e do biodiesel é de extrema importância para que o biodiesel cumpra com as normas exigidas. Os métodos de separação mais utilizados são a decantação, centrifugação e hidrociclones, como demonstra a Figura 13.



*Figura 13 - Métodos de separação centrifugação, hidrociclone e decantação.*

Dado que são imiscíveis e de densidades diferentes a decantação é o método mais utilizado para separar o glicerol do biodiesel. O glicerol tem uma densidade superior ao biodiesel à temperatura e pressão ambiente pelo que se deposita no fundo do decantador

A centrifugação também é outro dos processos muito utilizados, mas como é mais caro devido ao uso de energia para fazer a separação, é sempre preterido relativamente à decantação.

Os hidrociclones são menos utilizados e a sua estrutura é um cone invertido, que utiliza a incompressibilidade dos líquidos para forçar os líquidos a passar pelo cone, aumentando a sua velocidade. O material mais pesado é arrastado para a saída inferior do cone e o material mais leve é forçado para a parte central superior. A densidade relativa dos fluidos determina a força de separação aplicada. Se o óleo apresentar compostos voláteis, pode criar bolsas de pressão que podem induzir a paragem ou disrupção do processo (Gerpen, Shanks, Pruszko, & Clements, 2004).

Apesar de existir a separação de fases, o biodiesel provavelmente ainda não cumpre com os requisitos da norma, até porque como a reação decorre com excesso de álcool e

resíduos de catalisador, é provável que haja álcool dissolvido na fase menos densa. Deste modo, deve-se proceder à sua purificação.

## 2.4.4. Purificação

---

O objetivo principal da purificação é de remoção das contaminantes do biodiesel, tais como o glicerol, sabão, excesso de álcool e o algum catalisador residual. Este processo é fundamental para que o biodiesel cumpra com os parâmetros da norma aplicável, que neste caso é a Norma Europeia prEN 14214. Os métodos mais utilizados são a lavagem húmida e a lavagem seca, apesar de existirem outros métodos como separação por membranas.

### i. Lavagem húmida

Lavagem húmida tem como princípio neutralizar o catalisador e remover os sabões decorrentes da transesterificação. Existem dois métodos principais, a lavagem com água destilada e lavagem com água destilada após lavagem com ácido.

A lavagem com água destilada normalmente consiste em lavagem com água morna e agitação suave. A lavagem com água morna e agitação suave previne a precipitação de ésteres saturados de ácidos gordos e retarda a formação de emulsões. Devido a questões ambientais deve-se remover, caso a transesterificação seja metílica, o metanol remanescente do processo de transesterificação (Gerpen et al., 2004).

A lavagem com ácido seguido de lavagem com água tem o mesmo objetivo porém adiciona mais ácido à solução promovendo à neutralização de uma forma mais rápida. Este processo é depois seguido da lavagem com água quente para remover os restantes contaminantes (Atadashi, Aroua, & Aziz, 2011; Gerpen et al., 2004; Stojković, Stamenković, Povrenović, & Veljković, 2014).

Após a lavagem húmida deve-se fazer a remoção da água, seja por aquecimento ou também é recorrente utilizar sílica, secadores a vácuo e peneiras moleculares para secagem (Gerpen et al., 2004).

Nas lavagens húmidas, a adição de água costuma se basear em dois métodos, o método de borbulhamento (*bubble wash*) e o método de borrifação (*mist washing*) (S. do C. e Silva, 2009).

O método de borbulhamento consiste em adicionar água e após a sua deposição, faz-se o arejamento com recurso a uma bomba de ar pelo fundo do tanque de lavagem, fazendo com que as bolhas de ar, devido à sua menor densidade, emirjam. Quando as bolhas alcançam a superfície, estas rebentam, deixando a água descer, lavando de novo o óleo. São feitas algumas lavagens para permitir uma maior eficácia. A vantagem deste método é a sua simplicidade e baixo custo. As principais desvantagens são o moroso tempo até atingir uma purificação boa e também a oxidação no óleo devido ao contacto com o ar (S. do C. e Silva, 2009).

O método por borrifação consiste em adicionar a água em forma de chuveiro, de forma a atingir partículas de água finas (névoa), que solubiliza as impurezas e faz com que elas se depositem no fundo do tanque de lavagem para depois serem removidas. Outras lavagens são descritas na literatura, como a lavagem em contracorrente e a lavagem mecânica, que apenas variam no método de adição de água (S. do C. e Silva, 2009).

## ii. Lavagem seca

A lavagem seca consiste em remover os contaminantes do biodiesel por adsorção através das resinas de permuta iónica. Estes adsorventes têm forte afinidade com compostos polares, adsorve resíduos de metanol, glicerina, mono e diglicerídeos, bem como outros componentes.

De referir que este método só deve ser utilizado após separação de fases, como a glicerina é um composto polar seria facilmente adsorvida por estes adsorventes. Após este processo os sabões insolúveis e restantes contaminantes são removidos por filtração. Os compostos mais utilizados são o carvão ativado, zeólitas, sílica gel, cinzas de casca de arroz, alumina ativada Purolite® e silicato de magnésio (magnésol).

A Tabela 3 apresenta um quadro resumo das diferentes vantagens e desvantagens associadas das lavagens húmida e seca (Cavallari, 2012; Stojković et al., 2014).

Tabela 3 - Vantagens e desvantagens das lavagens húmida e seca (adaptado de (Stojković et al., 2014)).

| Método de purificação | Vantagens   | Desvantagens   |
|-----------------------|---|--|
| <b>Lavagem húmida</b> | <p>Método simples e efetivo de purificar o biodiesel</p> <p>Remoção efetiva do glicerol</p> <p>Remoção eficiente dos resíduos sólidos solúveis e saponificados</p> <p>É possível atingir purezas na ordem dos 99%</p> <p>Pode-se utilizar em soluções ácidas</p> <p>Pode ser combinado com solventes orgânicos de modo a remover composto hidrofóbicos</p> <p>Custos operacionais mais reduzidos que lavagem seca</p>                                     | <p>Requere uma quantidade enorme de água</p> <p>Requer o uso de água desionizada</p> <p>Possível formação de ácidos gordos livres por hidrólise dos ésteres na presença de água</p> <p>A secagem do produto lavado é necessária para remover a quantidade de água existente, aumentando assim o seu custo.</p> <p>Possíveis emulsões estáveis na presença de sabões que podem diminuir a eficiência da reação</p> <p>Processo demorado devido às múltiplas lavagens</p> <p>As águas residuais das lavagens necessitam de ser tratadas aumentando o seu custo.</p> <p>Requer tanques de sedimentação aumentando a sua área de superfície da instalação.</p> |
| <b>Lavagem seca</b>   | <p>Mais fácil e com menor esforço do que a lavagem húmida.</p> <p>Redução drástica das águas residuais</p> <p>Diminuição do tempo de produção, não necessita de múltiplas lavagens</p> <p>Não existe o risco de conter água no combustível</p> <p>Tanto o magnesol como resinas de permuta iónicas são muito efetivas na remoção de sabões</p> <p>Requer menor espaço do que a lavagem húmida</p> <p>O magnesol utilizado pode servir de compostagem.</p> | <p>A purificação pode não cumprir com as especificações da norma.</p> <p>Separação de magnesol do biodiesel por filtração pode ser difícil</p> <p>Deve ser retirado o máximo de glicerol possível antes de se utilizar as resinas iónicas.</p> <p>As resinas não removem o metanol.</p> <p>São necessários equipamentos extra como colunas e bombas.</p> <p>Custos operacionais ligeiramente superiores à lavagem húmida.</p> <p>A Regeneração das resinas iónicas não é recomendada pelos fornecedores.</p>   |

### iii. Membranas

A separação por membranas consiste na transferência de massa sem que exista dispersão entre os dois líquidos imiscíveis. Existem três processos de purificação de membranas, são estas a separação por microfiltração com recurso a membranas cerâmicas; separação por pervaporação e separação por ultrafiltração. As vantagens mais importantes são: a sua seletividade; não apresentam emulsões e não são necessárias densidades diferentes de líquidos para promover a sua separação. Na Tabela 4 são comparados as diferenças associadas aos 3 métodos supracitados (Atadashi, Aroua, Abdul Aziz, & Sulaiman, 2011; He, Guo, & Zhu, 2006).

Tabela 4 - Diferenças entre os métodos de lavagem húmida, magnesol e membranas (adaptado de (Atadashi, Aroua, Abdul Aziz, et al., 2011)).

| Método de purificação | Remoção de impurezas | Pureza                      | Quantidade de água utilizada | Consumo de energia        | Tempo requerido    | Quantidade de efluentes            |
|-----------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|--------------------|------------------------------------|
| <b>Lavagem húmida</b> | Difícil              | Pureza de 99%               | Grande quantidade de água    | Grande consumo de energia | Requer muito tempo | Muita quantidade de efluentes      |
| <b>Magnesol</b>       | Produto menos pesado | Grande qualidade            | Não consome água             | Pouco consumo de energia  | Requer pouco tempo | Pouca quantidade de efluente       |
| <b>Membranas</b>      | Pouca dificuldade    | Produto de melhor qualidade | Pouca quantidade de água     | Menor consumo de energia  | -                  | Gera menor quantidade de efluentes |

## 2.5. Outras tecnologias e métodos de transesterificação

### 2.5.1. Transesterificação com fluidos supercríticos

A transesterificação com fluídos supercríticos consiste na álcoolise de óleos sem a utilização de qualquer catalisador, em condições de temperatura e pressão elevadas. A temperatura e pressão elevadas, a matéria-prima reage com o álcool e assume características hidrófilas. Os triglicédeos não polares são solvatados pelo fluido supercrítico formando um sistema com uma só fase álcool/óleo. Estas são, provavelmente as razões para que a transesterificação com fluido supercrítico apresente maior velocidade. Como a reação é muito mais rápida, conseqüentemente melhora as fases de separação e purificação.

As grandes vantagens deste método são: não consome catalisadores químicos, o que facilita na separação e purificação; rapidez de reação e tolerância à água. Como desvantagens, a utilização de uma elevada quantidade de álcool e custos superiores de operação devido às elevadas temperaturas e pressões. A Tabela 5 apresenta alguns dados reportados por outros autores na literatura para as reações utilizando os fluidos supercríticos, tais como temperaturas de reação, rácios molares e o conteúdo de ésteres (C. Da Silva & Oliveira, 2014).

Tabela 5 - Dados de reações de transesterificação com fluidos supercríticos realizados por outros autores (adaptado de (C. Da Silva & Oliveira, 2014)).

| Referência                                 | T [K] | P [MPa] | Rácio óleo/álcool | Tempo de reação [min] | Óleo/álcool               | Ésteres/conversão de reação |
|--|-------|---------|-------------------|-----------------------|---------------------------|-----------------------------|
| Kusdiana e Saka (2001)                     | 623   | 45      | 1:42              | 4                     | Colza/metanol             | >95                         |
| Demirbas (2002)                            | 623   | -       | 1:41              | 5                     | Semente algodão/metanol   | 95                          |
| Cao et al. (2005)                          | 593   | -       | 1:33              | 10                    | Soja/metanol              | 95                          |
| Wang et al. (2008)                         | 593   | 15      | 1:40              | 20                    | Soja/metanol              | 70                          |
| Olivares-Carrillo e Quesada-Medina (2011a) | 623   | 43      | 1:43              | 30                    | Soja/metanol              | 80                          |
| Tan et al. (2010)                          | 623   | -       | 1:40              | 20                    | Palma/metanol             | 80                          |
| Lee et al. (2012)                          | 543   | 10      | 1:1 mássico       | Rácio 45              | Resíduo canola            | 96,4                        |
| Minami e Saka (2006)                       | 623   | 20      | 1:42              | 30                    | Colza/metanol             | 87                          |
| He et al. (2007)                           | 583   | 32      | 1:40              | 25                    | Soja/metanol              | 77                          |
| Silva et al. (2007)                        | 623   | 20      | 1:40              | 35                    | Soja/etanol               | 80                          |
| Vieitez et al. (2009)                      | 573   | 20      | 1:40              | 28                    | Soja/etanol hidratado     | 70                          |
| Bertoldi et al (2009)                      | 598   | 20      | 1:40              | 110                   | Soja/etanol               | 76                          |
| Vieitez et al. (2010)                      | 573   | 20      | 1:40              | 52,5                  | Soja/metanol com 10% água | 80                          |
| Silva et al. (2010)                        | 598   | 20      | 1:20              | 45                    | Soja/etanol               | 70                          |
| Vieitez et al. (2011)                      | 573   | 20      | 1:40              | 28                    | Mamona/etanol hidratado   | 75                          |
| Trentin et al. (2011 <sup>a</sup> )        | 573   | 20      | 1:40              | 28                    | Mamona/etanol hidratado   | 75                          |
| Choi et al. (2011)                         | 623   | 35      | 1:40              | 15                    | Palma/metanol             | 85                          |
| Sawangkeaw et al. (2011)                   | 673   | 15      | 1:21              | 10                    | Palma/metanol             | 75                          |
| Vieitez et al. (2012)                      | 573   | 20      | 1:40              | 49                    | Soja 10% FFA/etanol       | 90                          |
| Velez et al. (2012)                        | 593   | 15      | 1:40              | 45                    | Soja/etanol               | 80                          |

## 2.5.2. Co-solventes

A utilização de co-solventes permitem converter em simultâneo os ácidos gordos livres e os triglicerídeos. Através deste mecanismo, é possível tornar os glicerídeos e os ácidos gordos totalmente miscíveis, permitindo acelerar a reação. O co-solvente mais utilizado é o n-hexano. A desvantagem associada a este método é o facto de ser necessário separar o biodiesel dos outros compostos (álcool, co solvente e glicerina).

### **2.5.3. Transesterificação assistida por ultrassons**

---

Este processo utiliza a energia sonora numa frequência fora do alcance da audição humana. Este método vai comprimir e esticar o espaço molecular por onde passa, criando assim vibrações e cavidades, como resultado, bolhas finas são formadas através de expansões súbitas e colapsam violentamente produzindo emulsões que vão causar a disrupção das fases. Esta disrupção leva a reações mais rápidas e com melhores conversões. Este método permite não só facilitar a reação, melhorando os tempos, bem como reduzir o rácio molar de álcool/óleo e reduzir o consumo de energia. (Lam et al., 2010; Y.M. Sani, 2012)

### **2.5.4. Transesterificação assistida por microondas**

---

Este processo de irradiação faz a transferência de energia na forma eletromagnética provocando oscilações polares das moléculas ou iões continuamente, como consequência colisões e fricções entre as moléculas em movimento, vão gerar calor. Esse calor é diretamente depositado no meio reacional facilitando a reação e assim diminuindo o tempo da reação. A desvantagem deste método é que a irradiação provocada por microondas dure pouco tempo (Lam et al., 2010; Y.M. Sani, 2012).

### **2.5.5. Temperatura e tempo de reação**

---

A transesterificação pode ocorrer a diferentes temperaturas, dependendo muito do óleo utilizado. O efeito da temperatura está diretamente ligada ao tempo de reação da transesterificação, ou seja, quanto mais elevada é a temperatura, mais rápida se torna a reação. Mas existe a condicionante de não se poder elevar a temperatura da reação a uma temperatura acima da temperatura de ebulição do álcool utilizado.

O tempo de reação também está associado à taxa de conversão de triglicerídeos em ésteres, a taxa de conversão aumenta com o tempo de reação. Para ser economicamente viável tem de se arranjar um meio-termo, entre o tempo de reação e a taxa de conversão. Tempos de reação muito longos permitem taxas de conversão maiores, mas na indústria pode ser desvantajoso ter tempos demasiado longos de produção, enquanto tempos muito

curtos diminuem a eficiência de conversão do produto (Ma & Hanna, 1999; Meher, Vidya Sagar, & Naik, 2006).

### **2.5.6. Rácio molar álcool/óleo**

---

Uma das mais importantes variáveis que afetam a conversão dos ésteres é o rácio molar do álcool para o triglicerídeo, estequiometricamente são necessárias três moles de álcool para uma de óleo, para a reação química. Contudo, é necessário forçar a reação para o lado dos produtos, como tal, é necessário um excesso de álcool. O rácio molar e de acordo com a literatura não tem efeito no valor do ácido, peróxido, saponificação e iodo dos ésteres no entanto, um rácio alto de álcool/óleo interfere com a separação da glicerina porque há um aumento da solubilidade. Valores de rácios molares de 6:1 de metanol/óleo (utilizando colza e 1% de NaOH como catalisador) são descritos como tendo a melhor conversão, sendo que para o caso do etanol os rácios entre 9:1 e 12:1 foram descritos como tendo as melhores conversões (Ma & Hanna, 1999; Meher et al., 2006).

### **2.5.7. Intensidade de agitação**

---

Outro parâmetro importante na transesterificação é a agitação, uma vez que os óleos e gorduras são imiscíveis com soluções de hidróxido de sódio e metanol. Quando existe as duas fases distintas óleo/gordura com as soluções alcoólicas, é necessário promover a transferência de massa, esta transferência de massa com recurso à agitação facilita a reação (Meher et al., 2006).

## **2.6. Subprodutos**

---

O subproduto da fase densa da reação de transesterificação é composto por uma mistura de glicerol, catalisador, água e sabões. Para ser mais competitivo nos mercados energéticos, é necessário que todos os produtos da reação de transesterificação sejam reaproveitados. Dos subprodutos provenientes da reação de transesterificação, enumeram-se o glicerol e o álcool, por serem os que tem o maior peso como produto final para além do biodiesel.

## 2.6.1. Glicerol

---

Glicerol ou propano-1,2,3-triol, é um composto orgânico de nome comercial glicerina, quando apresenta purezas superiores a 95%.. O glicerol apresenta na sua composição três grupos hidroxilo, que são responsáveis pela sua solubilidade na água. O glicerol está presente em todos os óleos e gorduras de origem animal e vegetal (Miner & Dalton NN, 1953; S. do C. e Silva, 2009).

Até 1949, todo o glicerol produzido no mundo provinha da indústria do sabão. Atualmente, cerca de 70% ainda provém dos glicerídeos sendo que o restante provém da produção de ácidos gordos (Miner & Dalton NN, 1953). Em 2004, a produção de glicerol através do biodiesel contabilizava 200.000,0 toneladas e em 2008, esse número ascendeu a 1.224.000,0 toneladas. Em 2005, o mercado para o glicerol era estimado em cerca de 900.000,0 toneladas, portanto é de grande interesse que se encontre novas aplicações e melhores formas de refinar o glicerol proveniente da transesterificação (Yang, Hanna, & Sun, 2012).

Existem atualmente duas indústrias bastante atrativas para o reaproveitamento do glicerol proveniente da transesterificação, são elas a indústria agroalimentar e a indústria química (Yang et al., 2012).

A utilização de glicerol como ração de animais, data aos anos 70, todavia, a utilização de glicerol tem sido limitada devido à disponibilidade deste recurso. Atualmente, existe a possibilidade de integrar esse recurso, devido ao aumento de consumo dos cereais e devido ao *superavit* que existe na produção de glicerol. O glicerol, atualmente pode ser integrado nas dietas de animais ruminantes e não ruminantes (Yang et al., 2012).

O glicerol com purezas inferiores tem todo o tipo de aplicações, como emulsionantes, amaciadores, plastificantes, gelados, etc. Glicerinas que apresentam maiores purezas têm um valor comercial superior pois é necessário purifica-las, sendo por isso um processo muito dispendioso, apenas possível para produção de produtos com elevado valor comercial (S. do C. e Silva, 2009).

Na indústria química, e no caso da glicerina, talvez a opção mais promissora seja a fermentação biológica, através de culturas da bactéria *Klebsiella pneumoniae*. A biossíntese para produção de ácido cítrico e a fotofermentação para conversão de hidrogénio podem ser potenciais utilizações daquele recurso que é um subproduto da transesterificação, porém ainda existem alguns obstáculos para a utilização da glicerina na síntese de ácido cítrico e hidrogénio. Existem outros químicos que também podem vir a ser sintetizados a partir da glicerina, como o ácido docosa-hexaenoico, polihidroxicanoatos, lípidos e outros (Yang et al., 2012).

### **2.6.2. Recuperação do álcool**

---

O álcool adicionado em excesso está presente na fase mais densa dos produtos da transesterificação. O primeiro passo para recuperação do álcool, consiste na conversão dos sabões em ácidos gordos, adicionando um ácido forte. Esta reação inverte a reação de saponificação. A mistura de ácidos gordos, álcool e glicerina é depois decantada, em que a fase mais densa é a glicerina e a outra fase, é uma mistura de ácidos gordos com glicerol, em que o glicerol é depois destilado e recuperado (Melo, 2011).

## **2.7. Especificações biodiesel segundo Norma Europeia prEN 14214**

---

De modo a garantir a qualidade do biodiesel, é necessário criar padrões de qualidade, de forma a garantir o desempenho e integridade do motor, bem como a segurança no transporte e manuseio, através de teores limites de diversos contaminantes.

É desta forma que a Norma Europeia prEN 14214 vem estabelecer requisitos mínimos e máximos da qualidade do combustível. Estes parâmetros são definidos através da Tabela 6, que é a transcrição dos requisitos da Norma Europeia prEN 14214, de 2012. A problemática do não cumprimento dos parâmetros da norma é abordada posteriormente.

Tabela 6 - Requisitos da Norma Europeia prEN 14214, de 2012.

| Propriedades   | Unidade            | Mínimo                           | Máximo | Teste                            |
|--|--------------------|----------------------------------|--------|----------------------------------|
| Conteúdo de ésteres metílicos                            | % [m/m]            | 96,5                             | -      | EN 14103                         |
| Massa volúmica a 15 °C                                   | kg/m <sup>3</sup>  | 860                              | 900    | EN ISO 3675<br>EN ISO 12185      |
| Viscosidade a 40 °C                                      | mm <sup>2</sup> /s | 3,5                              | 5      | EN ISO 3104                      |
| Flash point  | °C                 | >120                             | -      | ISO/DIS 3679                     |
| Conteúdo de enxofre                                      | mg/kg              | -                                | 10     | prEN ISO 20846<br>prEN-ISO 20884 |
| Número de cetano   |                    | 51                               | -      | EN ISO 5165                      |
| Conteúdo de cinzas sulfatadas                            | % [m/m]            | -                                | 0,02   | ISO 3987                         |
| Conteúdo de água   | mg/kg              | -                                | 500    | EN ISO12937                      |
| Contaminação total                                       | mg/kg              | -                                | 24     | EN 12662                         |
| Corrosividade ao cobre (3h a 50 °C)                      | Rating             | Classe 1                         |        | EN ISO 2160                      |
| Estabilidade oxidativa a 110 °C                          | Horas              | 8                                | -      | prEN 14112                       |
| Valor de acidez  | mg KOH/g           | -                                | 0,5    | prEN 14104                       |
| Valor de iodo  |                    | -                                | 120    | prEN 14111                       |
| Ester metílico de ácido linolénico                       | % [m/m]            | -                                | 12     | prEN 14103                       |
| Ésteres metílicos polinsaturados (> = 4 ligações duplas) | % [m/m]            | -                                | 1      |                                  |
| Conteúdo de metanol                                      | % [m/m]            | -                                | 0,2    | prEN 14110                       |
| Conteúdo de monoglicerídeos                              | % [m/m]            | -                                | 0,8    | prEN 14105                       |
| Conteúdo de diglicerídeos                                | % [m/m]            | -                                | 0,2    | prEN 14105                       |
| Conteúdo de triglicerídeos                               | % [m/m]            | -                                | 0,2    | prEN 14105                       |
| Glicerol livre   | % [m/m]            | -                                | 0,02   | prEN 14105<br>prEN 14106         |
| Glicerol total   | % [m/m]            | -                                | 0,25   | prEN 14105                       |
| Metais grupo I (Na + K)                                  | mg/kg              | -                                | 5      | prEN 14108 e prEN 14105          |
| Metais grupo II (Ca+ Mg)                                 | mg/kg              |                                  | 5      | prEN 14538                       |
| Conteúdo de fósforo                                      | mg/kg              | -                                | 10     | prEN 14107                       |
| Cold Filter Plugging point                               | °C                 | Depende das condições climáticas |        | EN 116                           |

i. Conteúdo de ésteres metílicos

Este parâmetro é de extrema importância porque nos permite verificar o rendimento da reação na sua produção. Um valor inferior ao da norma, pode levar a uma maior viscosidade, dificultando a combustão e carbonizando os cilindros do motor.

ii. Massa volúmica a 15 °C

A massa volúmica está diretamente ligada à estrutura molecular e como tal, os motores são otimizados para operar com combustíveis com uma determinada gama de massa volúmica. E assim, permitir dosear o volume correto para uma determinada quantidade de álcool. Massas volúmicas abaixo da gama, podem indiciar um excesso de álcool proveniente da reação, podendo levar à formação de uma mistura pobre, perdendo assim potência e provocando o aumento do consumo de combustível. Uma massa volúmica acima da gama pode levar à formação de uma mistura rica em combustível, aumentando a emissão de poluentes.

iii. Viscosidade a 40 °C

A viscosidade determina a resistência de um determinado fluxo sobre a ação da gravidade numa determinada área. Para viscosidades muito baixas, existe o problema associado ao menor rendimento causado pela bomba injetora e fugas no sistema injetor. Por outro lado, uma viscosidade alta contribui para um aumento da pressão máxima na entrada do combustível, diminuindo o débito de combustível, provocando uma combustão ineficiente que irá contribuir para o entupimento do filtro e formação de depósitos. Uma pressão elevada na injeção leva a um desgaste no corpo da bomba injetora.

iv. Flash point

O *flash point* é a temperatura mínima onde é observada a libertação de vapores num líquido, em quantidade suficiente para formar uma mistura inflamável com o ar. Este parâmetro é fundamental no que toca à segurança no armazenamento e transporte. O *flash point* baixo, é indicativo de presença excessiva de metanol ou etanol no biodiesel, em que as consequências são: combustões ineficientes devido aos tempos irregulares de explosão dentro da câmara; desgaste dos componentes do motor e aumento das emissões.

v. Conteúdo de enxofre

O enxofre é um elemento indesejável devido à formação de gases tóxicos como os  $\text{SO}_x$ , sendo muito prejudicial para a saúde. O  $\text{SO}_3$  na presença de água, forma  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , que para além de ser um poluente para o ambiente, é bastante corrosivo para os constituintes do veículo. Como o biodiesel deriva de óleos vegetais e gorduras animais, estas matérias-primas não contêm enxofre, mas como se tratam de matérias-primas residuais o teor de enxofre poderá não ser nulo. Valores superiores à norma indicam a possibilidade de emissões provenientes de enxofre.

vi. Número de cetano

O número de cetanos indica o tempo de atraso na ignição do combustível em motores *diesel*, ou seja, o tempo entre a injeção do combustível e o início da combustão, como tal, reflete a qualidade da ignição do combustível. Um valor baixo do número de cetano vai levar a um atraso maior da ignição, deste modo, maior será a quantidade de combustível que fica na câmara sem queimar. Quando a queima acontece é gerada uma energia superior à necessária, provocando o pistão a descer a uma velocidade superior à normal causando esforços no pistão, diminuição de eficiência e mau funcionamento do motor. Um valor elevado do número de cetano resulta num deficiente aproveitamento do potencial energético do próprio combustível. Estes valores são muito dependentes da existência de compostos voláteis como o metanol ou etanol.

vii. Cinzas sulfatadas

O indicador de concentração de contaminantes inorgânicos no biodiesel é dado pelo teor de cinzas sulfatadas. Estes contaminantes provocam a saturação nos filtros e formação de depósitos, afetando a durabilidade, fiabilidade e performance do sistema.

viii. Conteúdo de água

O conteúdo de água é de suma importância porque reduz a performance do motor, levando a aumentar os consumos. Existem outros problemas associados ao conteúdo excessivo de água como: a oxidação de componentes metálicos; proliferação de microorganismos; deposição de sedimentos e reação com o óleo, promovendo o aparecimento de sabão e glicerina.

ix. Contaminação total

Este parâmetro indica a quantidade de sólidos existentes, podendo levar ao entupimento de filtros e resíduos nos motores, provocando o seu desgaste.

x. Corrosividade ao cobre

Este parâmetro determina a capacidade do combustível em causar corrosão nas peças metálicas do motor e tanque de combustível. Um valor superior à norma, provoca um maior desgaste nos componentes metálicos reduzindo o tempo de vida do motor. Este valor está muito associado à presença de enxofre e gás sulfídrico.

xi. Estabilidade oxidativa a 110 °C

A estabilidade oxidativa é a capacidade que o biodiesel tem de modo a ser armazenado por um longo período de tempo sem se degradar. Um valor baixo de degradação de biodiesel promove a formação de produtos insolúveis que causam formação de depósitos e entupimentos no sistema de injeção.

xii. Valor de Acidez

O valor de acidez indica a quantidade de ácidos gordos livres. Um índice elevado de acidez pode levar à formação de depósitos, entupimento do filtro, corrosão nas partes metálicas e ligas, bem como, ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, danificando-os.

xiii. Índice de iodo

O índice de iodo costuma ser indicador do nível de saturação do biodiesel. Este valor afeta as propriedades do biodiesel, tais como: aumento da estabilidade oxidativa e do número de cetano. Contudo, um valor alto de iodo, apresenta um potencial elevado para polimerizar provocando o seu envelhecimento, formação de depósitos e existe maior probabilidade de estar na forma de gel a temperaturas ambientes.

xiv. Éster metílico de ácido linolénico e Ésteres metílicos polinsaturados (> = 4 ligações duplas)

Um valor elevado pode causar a corrosão e rutura dos elastómeros. Este valor também pode originar todos os outros problemas associados ao parâmetro da estabilidade oxidativa. Os ácidos altamente insaturados com aquecimento podem causar a

polimerização dos glicerídeos levando à formação de depósitos e à deterioração das propriedades do óleo.

xv. Conteúdo de metanol

O conteúdo de metanol ou etanol, quando em excesso, pode influenciar o ponto de inflamação, bem como ter um efeito de solvente forte nas borrachas e filtros, danificando-os. Um valor elevado, reduz o número de cetano e lubricidade do biodiesel. Pode ser também um indicativo de perda de eficiência na reação.

xvi. Mono, di e triglicerídeos

Provenientes do processo, são produtos intermediários da transesterificação que não reagiram até obter o éster metílico e o glicerol. O valor acima da norma pode provocar depósitos nos injetores, nos cilindros e válvulas. No caso dos monoglicerídeos como apresentam um ponto alto de fusão e uma baixa solubilidade, podem provocar cristalização no motor. No caso de um valor elevado dos triglicerídeos, pode aumentar a viscosidade do combustível e com isto provocar todas as anomalias decorrentes.

xvii. Glicerol livre e glicerina total.

Pode ser resultado de uma separação incompleta dos produtos dos ésteres no biodiesel e glicerina, após a transesterificação. A determinação da glicerina livre serve para avaliar o processo de purificação do biodiesel. Um valor elevado de glicerina livre e total pode levar à formação de depósitos, entupimentos dos injetores e emissões de aldeídos devido aos resíduos carbonosos no sistema. Este parâmetro indica a eficiência do processo de transesterificação.

xviii. Grupo de metais I e II

Os metais podem formar sólidos abrasivos, bem como sabões, que podem causar um efeito nefasto nos filtros e injetores. Baixas temperaturas e paragens prolongadas favorecem a precipitação de sabões.

xix. Conteúdo de fósforo

O conteúdo de fósforo provém de fosfolípidos encontrados na matéria-prima, que neste caso são óleos vegetais e gorduras animais. Um valor alto de fósforo pode contaminar o catalisador, diminuindo o rendimento. Pode também criar depósitos nos

pistões, válvulas e injetores, alterando a sua performance, bem como fiabilidade e durabilidade.

xx. *Cold filter plugging point (CFPP)*

O indicador permite saber em que temperatura o filtro começa a cristalizar provocando o entupimento dos filtros do motor e afetando o próprio desempenho do motor.

## 3. Bioetanol

---

### 3.1. Enquadramento

---

A utilização de etanol como combustível começou em 1826, quando S. Morey atestou com etanol o primeiro protótipo de um motor de combustão interna americano. Em 1899, o governo alemão subsidiou o etanol e em 1902 durante uma exposição em Paris, a *Paris alcohol fuel*, estavam expostos carros movidos a etanol. Até 1930, o etanol competiu com a gasolina, mas a descoberta de novos campos de petróleo, cujos combustíveis se tornaram mais baratos, delegou o etanol para segundo plano. Só a partir dos anos 70, com a crise petrolífera é que as atenções se viraram para o etanol devido a vários programas estratégicos para impulsionar este biocombustível, tanto pelos Estados Unidos da América, como pelo Brasil. O Brasil teve a maior cota de mercado de produção mundial de etanol até ao ano 2005, ano em que os EUA ultrapassaram o Brasil na produção de bioetanol (Gnansounou & Dauriat, 2005).

O bioetanol de acordo com a legislação em vigor, o decreto-lei nº142/2010, de 31 de Dezembro de 2010, é definido como “etanol produzido a partir de biomassa e ou da fração degradável de resíduos para utilização como biocombustível”.

A utilização de etanol como biocombustível é feito de duas maneiras, ou puro ou com mistura com gasolina. O etanol puro é utilizado em motores dedicados (*flexible fuel* ou *flex fuel*) e é referido como etanol hidratado. A utilização de álcool hidratado requer aditivos para proporcionar melhores rendimentos. Relativamente à mistura, esta é feita com etanol anidro, com graduação alcoólica superior a 98% sendo que os motores não necessitam de nenhuma alteração. As misturas ou blends tem uma nomenclatura semelhante à do biodiesel, sendo a alteração de B na sigla inicial para o E a representar o nome de etanol e o xx, a enumerar a quantidade em percentagem do etanol, ou seja, no caso de uma mistura com 85% de etanol, seria comercializado como E85 (Costa & Sodré, 2010; Turner, Xu, Cracknell, Natarajan, & Chen, 2011).

O bioetanol tem sido considerado um combustível atrativo em motores de combustão interna devido à sua fonte poder ser renovável, que fornece tanto segurança na oferta como

reduzidas emissões de dióxido de carbono. Outras propriedades permitem ganhar vantagem sobre a gasolina, tais como: o número de octanas e entalpia de vaporização superiores. Esta última propriedade permite aumentar o rácio de compressão, possibilita melhores tempos de ignição e aumenta a eficiência do motor. Outras vantagens são descritas, como a velocidade de chama e o facto de ser um combustível oxigenado, permite a redução das partículas e óxidos de azoto (Turner et al., 2011). Como inconvenientes, devido ao facto do etanol ter um menor poder calorífico relativamente à gasolina, a utilização de bioetanol aumenta o consumo de combustível. O arranque a frio e miscibilidade com água são outras desvantagens apresentadas na literatura (Costa & Sodré, 2010; Turner et al., 2011).

A produção de bioetanol, no âmbito dos biocombustíveis avançados e a partir da biomassa lenho-celulósica é efetuada através de duas vias, a via termoquímica e a via bioquímica. Mas para o objetivo proposto, existe uma maior enfase na fase bioquímica, onde os processos principais são; o pré-tratamento; a hidrólise; a fermentação e a separação. A Figura 14 ilustra o esquema de processo de produção de bioetanol avançado a partir da biomassa florestal pela via bioquímica.

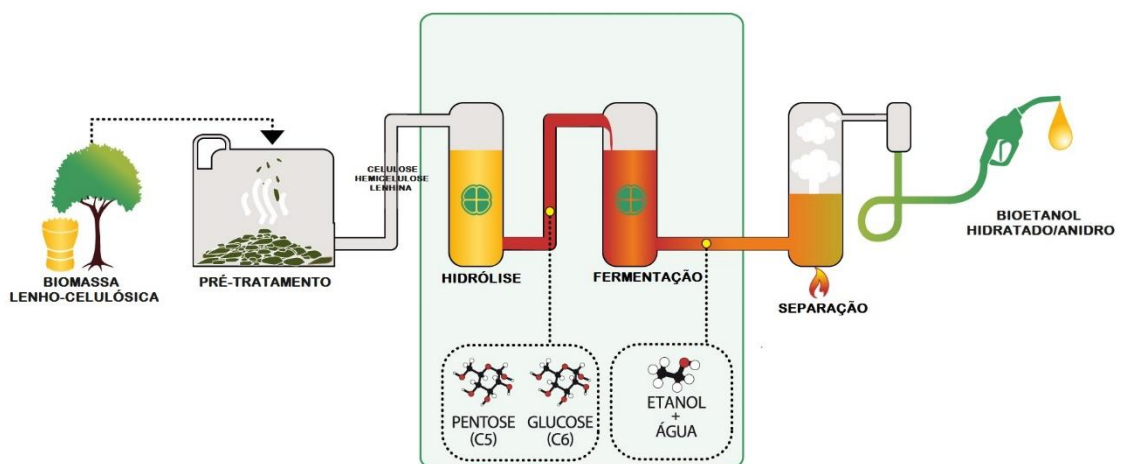


Figura 14 - Processos utilizados na via bioquímica, para a produção de bioetanol (adaptado de (Greene, 2015)).

No entanto, a via termoquímica, no âmbito dos biocombustíveis avançados e as matérias-primas para a produção de bioetanol de primeira geração são descritas de uma maneira sucinta.

## 3.2. Matéria-prima

---

### 3.2.1. Sacarose

---

A cana-de-açúcar, beterraba sacarina e o sorgo sacarino são as matérias-primas mais utilizadas na produção de bioetanol, por esta via. A sacarose é um dissacarídeo constituído por uma molécula de frutose e de glucose.

A fermentação da sacarose pode ser efetuada através da levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a sua reação é efetuada em dois passos. O primeiro consiste na hidrólise enzimática, da sacarose em glucose e frutose, através da enzima invertase, seguido de fermentação dos açúcares em etanol e dióxido de carbono, através da enzima zímase, também presente na levedura. As reações estão demonstradas na Figura 15 (Gnansounou & Dauriat, 2005; Vohra, Manwar, Manmode, Padgilwar, & Patil, 2014).

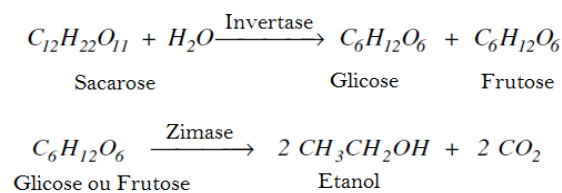


Figura 15 - Reações envolvidas na produção de bioetanol por intermédio da sacarose (adaptado de (Gnansounou & Dauriat, 2005)).

As principais vantagens desta via são: os altos rendimentos de açúcar por hectare; facilidade e menores custos no processo de conversão em açúcares, relativamente às outras vias. Outras vantagens são enumeradas, tais como, o efluente produzido é utilizado como fertilizante e a redução de custos energéticos, devido à produção de vapor e eletricidade a partir dos resíduos, neste caso caules e folhas. A grande desvantagem é o facto da utilização destes cultivos poder competir com a alimentação.

### 3.2.2. Amido

---

O amido, cujas fontes podem ser provenientes de cereais, como é o caso do milho, trigo ou cevada, é constituído por longas cadeias de monómeros de  $\alpha$ -glucose, de amilose e de amilopectina. Para produzir etanol através do amido é necessário quebrar essas longas

cadeias de monómeros em glicose, para que possa ser convertido em etanol, através de fermentação. Um exemplo é a conversão de  $\alpha$ -glucose em glicose através da hidrólise com a enzima glucoamilase, como demonstra a Figura 16 (Gnansounou & Dauriat, 2005; Vohra et al., 2014).

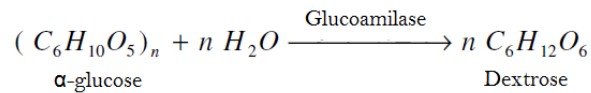


Figura 16 - Reação de um dos monómeros constituintes do amido, em açúcar mais simples (adaptado de (Gnansounou & Dauriat, 2005)).

Após a hidrólise, os açúcares resultantes são convertidos em etanol e dióxido de carbono, através da fermentação.

As principais vantagens desta via são: a maturidade da tecnologia implementada; processo de conversão mais simples que a via da biomassa lenho-celulósica e maiores taxas de conversão que a via da sacarose. Contudo, apresenta menores rendimentos por hectare relativamente à via da sacarose. Como desvantagens são enumeradas a competição com a alimentação e de consumir mais energia do que a via da sacarose (Gnansounou & Dauriat, 2005; R. E. H. Sims, Mabee, Saddler, & Taylor, 2010; Vohra et al., 2014).

### 3.2.3. Biomassa lenho-celulósica

---

Atualmente, a biomassa é a mais importante fonte renovável. Em 2005, a nível global, estimava-se que o combustível total de renováveis fosse de 1.149 milhões de toneladas de petróleo equivalente (Mtep), cerca de 94% a partir de material lenho celulósico. A biomassa lenho-celulósico é abundante e estima-se que a sua produção mundial anual seja de 10 a 50 mil milhões de toneladas secas, embora apenas uma pequena parte possa ser aproveitada (R. Sims et al., 2008).

A matéria lenho-celulósica é normalmente dividida em celulose, hemicelulose, lenhina e outros componentes em menor quantidade como proteínas, pectina, extratáveis e cinzas. Relativamente às macromoléculas existentes na matéria lenho-celulósica, a celulose é o maior componente estrutural da parede celular, fornece força mecânica e estabilidade.

A energia solar é absorvida no processo de fotossíntese e armazenada na forma de celulose. A hemicelulose é um polímero de pentoses e hexoses que também coabitam na parede celular. A lenhina é um polímero aromático natural e constitui a maior fração não polissacarídica do material lenho celulósico (Harmsen, Huijgen, López, & Bakker, 2010).

A composição destes compostos químicos varia consoante o tipo de biomassa. A Tabela 7 apresenta as composições químicas de diferentes materiais lenho-celulósico (Harmsen et al., 2010).

Tabela 7 - Composição química de diferentes tipos de material lenho-celulósico (adaptado de (Balat, 2011)).

| Material lenho-celulósico | Celulose | Hemicelulose | Lenhina | Cinzas    | Extratáveis |
|---------------------------|----------|--------------|---------|-----------|-------------|
| Algodão, linho            | 80 - 95  | 5 - 20       |         | -         | -           |
| Gramíneas                 | 25 - 40  | 25 - 50      | 10 - 30 | -         | -           |
| Madeira dura              | 45 ± 2   | 30 ± 5       | 20 ± 4  | 0,6 ± 0,2 | 5 ± 3       |
| Estilha de madeira dura   | 22 - 40  | 20 - 38      | 30 - 55 | 0,8 ± 0,2 | 6 ± 2       |
| Madeira mole              | 45 ± 2   | 27 ± 2       | 28 ± 3  | 0,5 ± 0,1 | 3 ± 2       |
| Estilha de madeira mole   | 18 - 38  | 15 - 33      | 30 - 60 | 0,8 ± 0,2 | 4 ± 2       |
| Talo de milho             | 39 - 47  | 26 - 31      | 3 - 5   | 12 - 16   | 1 - 3       |
| Palha de trigo            | 37 - 41  | 27 - 32      | 13 - 15 | 11 - 14   | 7 ± 2       |
| Folha de jornal           | 40 - 55  | 25 - 40      | 18 - 30 | -         | -           |
| Resíduo da pasta de papel | 60 - 80  | 20 - 30      | 2 - 10  | -         | -           |

### i. Celulose

A celulose é o polímero mais abundante na natureza e é constituído por um conjunto de monómeros de D-glicose, unidas por ligações glucosídicas  $\beta(1,4)$ . A sua fórmula química é  $(C_6H_{10}O_5)_n$  a Figura 17 ilustra a estrutura de uma cadeia do polímero (Harmsen et al., 2010; Pedro, 2013).

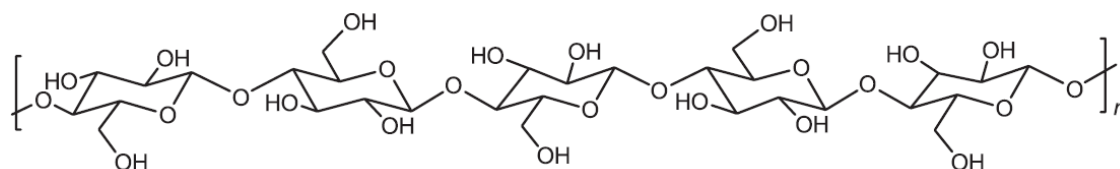


Figura 17 - Exemplo de uma molécula de celulose (adaptado de (Santos, Queiróz, Colodette, Fernandes, & Guimarães, 2012)).

O número de unidades de glicose numa molécula de celulose pode variar e muitas das propriedades da celulose dependem do seu grau de polimerização. A natureza da ligação entre as moléculas de glicose permite o polímero ter longas cadeias lineares organizadas paralelamente, cuja ligação irá determinar as propriedades mecânicas da célula e promover a resistência da parede celular. Na sua estrutura microfibrilar da celulose existem diferentes graus de ordenação, permitindo haver desde regiões cristalinas (muito ordenadas) a regiões amorfas (menor ordenação). As diferentes regiões irão determinar a sua suscetibilidade de reação com os diferentes reagentes químicos. Sendo que regiões cristalinas dificultam as reações e as amorfas o oposto (Bragatto, 2010; Harmsen et al., 2010).

## ii. Hemicelulose

As hemiceluloses diferem da celulose por serem compostas por variados açúcares, com cadeias mais pequenas e ramificadas. As suas cadeias são sobretudo formadas por polímeros de pentoses ( $\beta$ -D xilose,  $\alpha$ -D arabinose,  $\alpha$ -D arabinofuranose), de hexoses ( $\beta$ -D glicose, manose e  $\alpha$ -D galactose), ácidos urónicos ( $\beta$ -D glucorónico,  $\alpha$ -D galacturónico) e desoxioses ( $\alpha$ -D Ramnose e a L fucose). A sua principal função é de interligar a lenhina à celulose. A molécula de hemicelulose é apresentada na Figura 18.

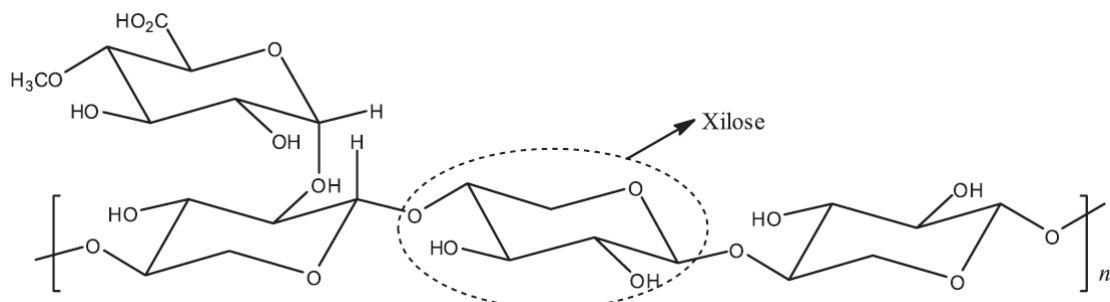


Figura 18 - Exemplo de uma molécula de hemicelulose (adaptado de (Santos et al., 2012)).

Outro aspeto importante na estrutura e composição da hemicelulose é o facto de apresentar sobretudo regiões amorfas que permite facilitar a hidrólise (Harmsen et al., 2010).

## iii. Lenhina

A lenhina é um complexo polímero aromático natural e o segundo mais abundante do reino vegetal, tem um carácter fenólico, formando uma estrutura rígida e hidrofóbica. As

suas funções principais são de proteção contra agentes patogênicos, proporcionar suporte estrutural e impermeabilização. Como é o componente mais recalcitrante da parede celular, quanto maior é a fração de lenhina, maior será a sua resistência às hidrólises ácida e enzimática. Como tal, esta constitui a principal resistência mecânica e química à utilização da matéria lenho-celulósica para a produção de bioetanol. A Figura 19 ilustra a composição de uma molécula de lenhina (Harmsen et al., 2010).

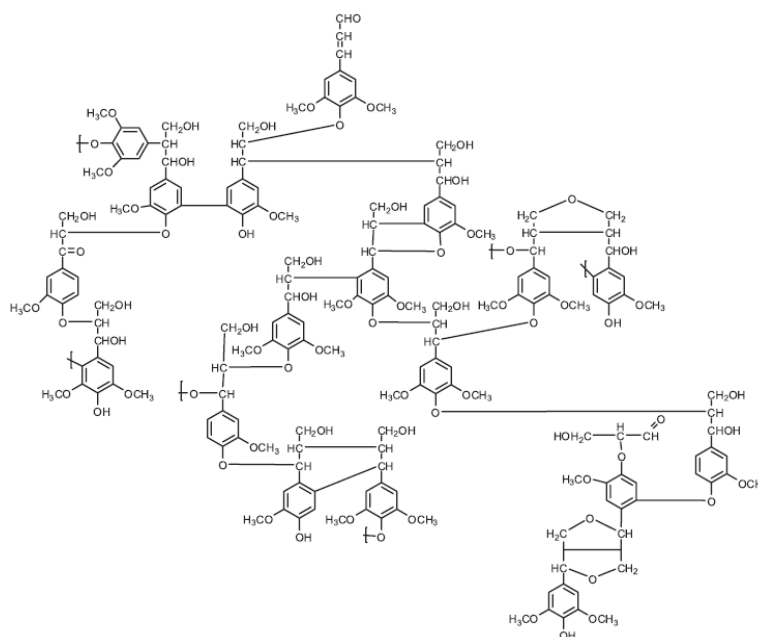


Figura 19 - Exemplo de uma molécula de lenhina (adaptado de (Santos et al., 2012)).

### 3.3. Produção do bioetanol

Os materiais lenho-celulósicos podem ser convertidos em bioetanol por duas vias distintas, a via termoquímica e a via biológica. Na prática, a via termoquímica tem sido utilizada como uma alternativa à via biológica pelas dificuldades de converter estes materiais por esta via.

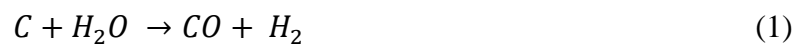
#### 3.3.1. Vias de Produção de bioetanol

##### i. Via termoquímica

A via termoquímica consiste na produção de um gás sintético (*syngas*) que é purificado antes da etapa da obtenção do biocombustível propriamente dito (R. E. H. Sims et al., 2010).

Para a produção de bioetanol por esta via, existem duas metodologias aplicadas. A primeira consiste num sistema híbrido (termoquímico e biológico) e a segunda metodologia consiste num sistema termoquímico apenas.

No sistema híbrido, a biomassa é gaseificada e o gás sintético é borbulhado em fermentadores específicos. A gaseificação da biomassa é dada pela reação, apresentada na Equação 1, onde a letra c, representa o carbono disponível na biomassa.



Dentro dos fermentadores, um microorganismo é inserido de modo a converter o gás sintético em etanol, utilizando condições específicas. Dos microorganismos conhecidos, as bactérias *Butyribacterium methylotrophicum* e *Clostridium carboxidivorans*, tem sido as mais utilizadas na produção de bioetanol por este tipo de abordagem.

Na segunda abordagem, não existem microorganismos envolvidos. No primeiro passo a biomassa é gaseificada, formando o gás sintético que a seguir passa num reator que contém catalisadores, que convertem o gás em etanol. Catalisadores como o ródio (Rh), magnésio (Mg) e dióxido de silício SiO<sub>2</sub>, tem apresentado as melhores conversões (Chipman, 2009; Demirbas, 2005; Villanueva Perales, Reyes Valle, Ollero, & Gomez-Barea, 2011).

## **ii. Via Bioquímica**

A via bioquímica é a via mais amplamente utilizada na produção do bioetanol e consiste na conversão bioquímica do etanol através da fermentação. Como o material lenho-celulósico é constituído por macromoléculas com unidades de glucose, torna-se necessário aplicar alguns processos anteriores de pré-tratamento e hidrólise para disponibilizar os açúcares simples para a fermentação. O pré-tratamento é o processo de solubilização e separação das macromoléculas, de modo a tornar o material lenho-celulósico mais acessível à fase seguinte, a hidrólise. A hidrólise consiste na quebra das ligações de hidrogénio na hemicelulose e celulose de modo a formar as pentoses e hexoses. O processo de fermentação utiliza microorganismos para converter açúcares simples em etanol e dióxido de carbono Cada um destes processos da via bioquímica é descrito nos pontos seguintes (Demirbas, 2005).

### 3.3.2. Pré-tratamento

---

O pré-tratamento é um processo crucial para a conversão bioquímica do material lenho-celulósico em bioetanol. É necessário alterar a estrutura da biomassa celulósica de modo a facilitar as etapas seguintes de hidrólise e fermentação. O pré-tratamento tem sido reconhecido como um dos passos mais caros da conversão biomassa celulósica em açúcares, mas sem esta etapa a hidrólise teria muito menor rendimento. O processo de pré-tratamento visa eliminar ou reduzir os principais fatores de inibição da hidrólise de modo a que a hidrólise tenha maiores taxas de rendimento e velocidades de reação. Os fatores de inibição são: o teor e estrutura da lenhina; a estrutura cristalina da celulose; volume dos poros e área de superfície de modo a tornar a celulose suscetível à hidrólise; e grau de acetilação das hemiceluloses. Outros fatores também devem ser levados em conta, tais como, evitar a degradação e ou perda de glúcidos, minimizar o uso de energia, reagentes e equipamentos e a não utilização de reagentes que possam inibir os microorganismos fermentativos.

Um processo ideal de pré-tratamento seria maximizar a taxa de conversão de celulose e hemicelulose em açúcares com o menor consumo de energia e impacte ambiental. A Figura 20 ilustra o objetivo do pré tratamento, o de alterar a estrutura do material lenho-celulósico. Posteriormente, são enumerados alguns tipos de processos de pré-tratamento.

#### i. Pré-tratamento biológico

Os microorganismos, como os fungos, também podem ser utilizados para degradar a lenho-celulose e assim melhorar a hidrólise. Estes fungos degradam a lenhina e a hemicelulose mas degradam apenas uma pequena parte da celulose. Dos diversos fungos estudados como, o fungo branco, castanho e o fungo da podridão, o fungo branco tem sido o microorganismo mais eficiente.

Existem diversas vantagens dos pré-tratamentos biológicos tais como, o baixo custo de energia, não necessitam de produtos químicos e utilizam condições moderadas de operação. Contudo, o processo é muito lento quando comparado com outras tecnologias

(Alvira, Tomás-Pejó, Ballesteros, & Negro, 2010; Harmsen et al., 2010; Mohammad J. Taherzadeh & Karimi, 2008).

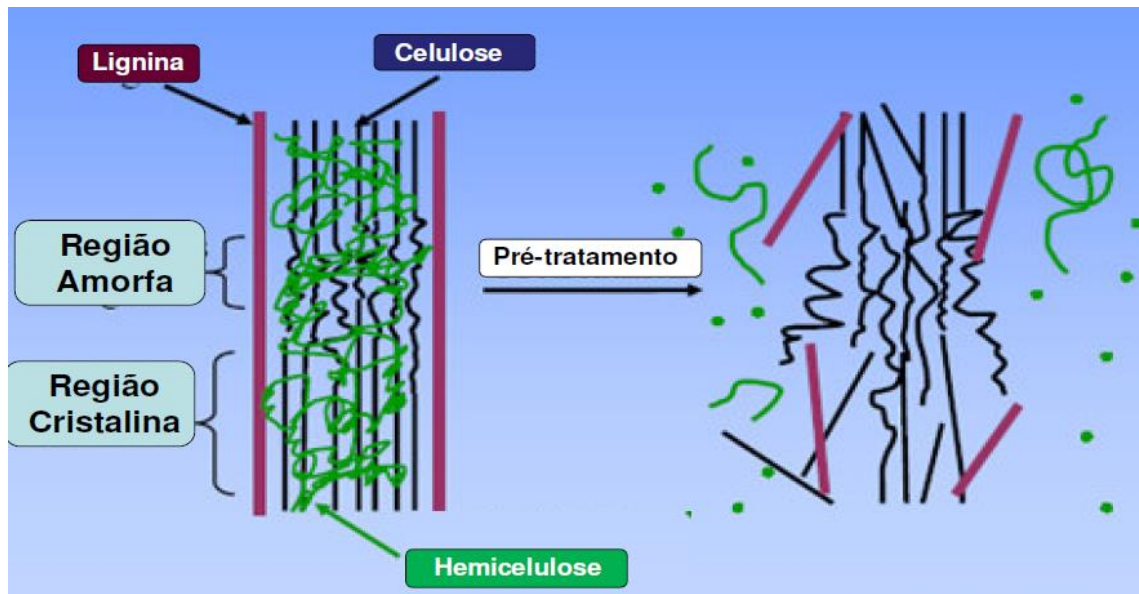


Figura 20 - Alteração da estrutura do material lenho-celulósico após pré-tratamento (adaptado de (Bragatto, 2010)).

## ii. Pré-tratamento físico

Existem diversos tipos de pré-tratamentos físicos, entre os quais se enumerou a fragmentação mecânica, extrusão e irradiação, por serem dos mais importantes.

A redução de tamanho é muitas vezes necessária para tornar o manuseio mais acessível e para aumentar a área específica e reduzir o grau de polimerização. Pode ser feito através de estilhamento, moagem, trituração ou os três em conjunto, dependendo da dimensão pretendida. Normalmente a fragmentação mecânica é precedida de outros processos de pré-tratamento. Os custos associados a este tipo de processos costumam ser elevados e normalmente quanto maior é a redução pretendida, maior será o custo associado. Outra desvantagem deste pré-tratamento é o facto de não ser capaz de remover a lenhina (Alvira et al., 2010).

A extrusão é definida como uma operação de criação de objetos de um perfil fixo, em corte transversal forçando o material através de um molde com a secção transversal desejada. O material sofre depois uma expansão após sair da matriz. Este processo tem sido um dos pré-tratamentos físicos mais utilizados devido às significativas melhorias em

termos de recuperação de açúcar a partir de diferentes fontes de biomassa. A extrusão apresenta algumas vantagens perante outros tipos de pré-tratamento tais como: o baixo custo; melhor monitorização e controle de todas as variáveis; elevado débito contínuo (ideal para adaptar em larga escala); sem subprodutos de degradação do açúcar e não produz nenhuma fração líquida com necessidade de tratamento de efluentes ou similares (Zheng & Rehmann, 2014).

Existem diversos tipos de irradiação no pré-tratamento do material lenho-celulósico, tais como: raios gama; microondas ou feixe de eletrões. Existe outro método de irradiação, por ultrassons que apenas tem sido investigado à escala laboratorial e em efluentes líquidos (Harmsen et al., 2010; Mohammad J. Taherzadeh & Karimi, 2008). A irradiação degrada o conteúdo de celulose do material lenho-celulósico em fibras frágeis e oligossacáridos de baixo peso molecular. Deve-se sobretudo à dissociação das ligações glucosídicas das cadeias moleculares de celulose por irradiação, na presença de lenhina (Mohammad J. Taherzadeh & Karimi, 2008). Apesar dos métodos de pré-tratamento por irradiação apresentarem bons resultados, estes são muito dispendiosos e apresentam dificuldades em aplicações industriais (Mohammad J. Taherzadeh & Karimi, 2008).

### iii. Pré-tratamento químico

Tal como os pré-tratamentos físicos, existem diversos tipos de pré-tratamentos químicos, enumerou-se apenas os pré-tratamentos alcalinos, ácidos, organosolv, líquidos iónicos e deslignificação oxidativa.

O pré-tratamento alcalino consiste na aplicação de soluções com NaOH, Ca(OH)<sub>2</sub> (cal) ou amónia, de modo a remover a lenhina e uma parte da hemicelulose, para assim aumentar a acessibilidade da enzima à celulose. Este processo melhora a reatividades dos polissacarídeos remanescentes e adicionalmente remove o grupo acetil e os vários ácidos urónicos da hemicelulose que dificultam a acessibilidade das enzimas, na superfície da hemicelulose e celulose (Harmsen et al., 2010; Mohammad J. Taherzadeh & Karimi, 2008)). O pré-tratamento alcalino é caracterizado por temperaturas e tempos mais longos de reação que em outros tipos de pré-tratamento (Balat, 2011). A solução mais utilizada é a cal devido aos custos, facilidade de recuperação e segurança, apesar de existirem outros compostos como o hidróxido de sódio e hidróxido de potássio. A utilização destes compostos permite a formação de sais que podem ser incorporados na biomassa que depois

necessitam de ser reciclados ou removidos. Devido às condições ligeiras de processo, a degradação de açúcares em furfural, hidroximetil furanos (HMF) e ácidos orgânicos é limitada. A adição de ar ou oxigênio ajuda a remover a lenhina (Balat, 2011). O processo de hidrólise alcalina através do hidróxido de sódio, causa inchaço na biomassa, o que conduz a um aumento da área de superfície interna, diminui a cristalinidade, separa as ligações estruturais entre a lenhina e os polissacarídeos e causa uma disrupção da lenhina (Balat, 2011). Outro dos métodos de pré-tratamento alcalino é a utilização de peróxido alcalino, neste método, o material lenho-celulósico é embebido numa água oxigenada com pH ajustado de 11-12 (através de hidróxido de sódio), a temperatura ambiente, durante um período de tempo compreendido entre as seis e as doze horas. Este método é um dos métodos de pré-tratamento mais eficientes na eliminação da lenhina (Balat, 2011).

O pré-tratamento ácido tem como principal função solubilizar a hemicelulose da biomassa e tornar a celulose mais acessível às enzimas. Pode ser feito por dois métodos, com recurso a ácido concentrado ou com ácido diluído. Este método é simultaneamente utilizado na hidrólise, como tal, este método é desenvolvido aquando da hidrólise.

O método Organosolv consiste na adição de solventes aquosos ou orgânicos para remover ou decompor a matriz da lenhina. Neste processo, o material lenho-celulósico é misturado num líquido orgânico e água, depois é aquecido para dissolver a lenhina e parte da hemicelulose, deixando a celulose na fase sólida (Balat, 2011; Harmsen et al., 2010). No pré-tratamento organosolv, diversos solventes orgânicos podem ser usados a temperaturas de 150 – 200 °C, com ou sem adição de catalisadores, apesar do preço do solvente e da simplicidade, outros fatores devem ser levados em conta. Os solventes aplicados devem ser facilmente separados e reciclados para diminuir o custo operacional. O etanol, metanol, acetona e etileno glicol são solventes orgânicos muito utilizados neste processo (Balat, 2011; Harmsen et al., 2010).

Os líquidos iónicos são sais, tipicamente compostos por grandes catiões orgânicos e pequenos aniões inorgânicos, que estão na fase líquida a temperaturas ambiente. As suas propriedades solventes podem ser alternadas através do ajustamento dos aniões e dos constituintes alquilo do catião. Quando ajustados os líquidos iónicos conseguem quebrar as ligações hidrogénio dos iões cloreto não hidratados, promovendo a disrupção da lenhina e minimizando a formação de outros subprodutos. Apesar do seu potencial, este método

apresenta diversas incertezas, tais como, a possibilidade de recuperação dos próprios líquidos, da toxicidade dos compostos e a combinação destes líquidos com água (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

Deslignificação Oxidativa consiste na remoção da lenhina através do tratamento por um agente oxidante como ozono, peróxido de hidrogénio, oxigénio ou ar. Devido à alta reatividade dos agentes oxidantes, o polímero da lenhina pode ser convertido em ácidos carboxílicos. Uma vez que esses ácidos são inibidores para o passo da fermentação, estes devem ser removidos ou neutralizados. Este pré-tratamento também afeta a fração de hemicelulose do complexo lenho-celulósico. Os métodos mais utilizados são: a oxidação através do peróxido de hidrogénio; a ozonólise e a oxidação húmida (oxidação a ar ou oxigénio) (Harmsen et al., 2010).

#### iv. Pré-tratamento físico-químico

Dentro dos métodos físico-químicos, optou-se por enumerar os pré-tratamentos explosão a vapor, explosão de fibras com amoníaco, explosão de dióxido de carbono e água quente líquida.

A explosão a vapor é um dos métodos mais aplicados como pré-tratamento, devido ao reduzido uso de químicos e baixo consumo de energia. Este método consiste em injetar vapor saturado sobre a biomassa durante um período de tempo compreendido de segundos a vários minutos. Durante a injeção de vapor, aumenta-se a temperatura para gamas entre os 160 e os 260 °C, subsequentemente a pressão é reduzida drasticamente, promovendo à descompressão explosiva, resultando na disrupção da lenhina e degradação da hemicelulose (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

Este processo combina forças mecânicas e químicas devido à hidrólise dos grupos acetilos presentes na hemicelulose. A auto hidrólise acontece quando a altas temperaturas, se forma ácido acético a partir dos grupos acetilos. As forças mecânicas verificam-se quando existe a redução drástica da pressão promovendo a separação das fibras devido à descompressão (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

Limitações a este método são apontadas como, a degradação de produtos que podem inibir os processos enzimáticos e a degradação parcial da hemicelulose (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

No processo explosão de fibras com amoníaco, ou AFEX (*ammonia fiber explosion*), a biomassa é tratada com amoníaco a temperaturas entre 60 a 100 °C e altas pressões, durante um período variável de tempo. A pressão é depois rapidamente reduzida, resultando numa rápida expansão do amoníaco que causa a dilatação e disrupção das fibras de biomassa, nomeadamente a fração de lenhina. Este método não forma inibidores para os processos seguintes e também não necessita de redução do tamanho das partículas para aumentar a sua eficácia (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

O método de explosão de dióxido de carbono é baseado na utilização de dióxido de carbono como fluido supercrítico. No estado supercrítico é possível remover a lenhina, facilitando ao aumento da digestibilidade do substrato. Acredita-se que o dióxido de carbono reage com o ácido carbónico da água, que deste modo favorece a hidrólise. As moléculas de dióxido de carbono são comparáveis às moléculas de água e amoníaco, e conseguem penetrar nos poros do material lenho-celulósico. Este mecanismo é facilitado pela alta pressão. Após a explosão de dióxido de carbono, é observada a disrupção da celulose e hemicelulose, melhorando a acessibilidade da área de superfície (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010). As taxas de conversão com a explosão de dióxido de carbono são inferiores às obtidas por vapor ou amoníaco, mas são maiores do que as observadas quando se faz a hidrólise enzimática sem qualquer pré-tratamento (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

A água quente líquida, ou LHS (*liquid hot water*) é outro tratamento hidrotermal que não requer a descompressão rápida nem emprega catalisadores ou químicos. A pressão é aplicada de modo a manter a água no estado líquido, a elevadas temperaturas e provoca alterações na estrutura do material lenho-celulósico.

O objetivo do método é sobretudo solubilizar a hemicelulose, de forma tornar a celulose mais acessível e evitar a formação de inibidores. A lama gerada pelo pré-tratamento pode ser filtrada de modo a obter duas frações, uma fração sólida rica em celulose e outra fração líquida rica em açúcares, derivados da hemicelulose. Para evitar a

formação de inibidores é necessário manter o pH de 4 a 7 durante o pré-tratamento, porque nesta gama de pH, os açúcares hemicelulósicos são retidos na sua forma polimérica, desta forma os monómeros são minimizados e assim, a formação de compostos inibidores também é menor.

As vantagens associadas ao método são: a não utilização de catalisadores químicos; não haver corrosão e os produtos solubilizados de lenhina e hemicelulose estão presentes em baixas concentrações. Contudo, a necessidade de água e energia são mais elevadas (Alvira et al., 2010; Harmsen et al., 2010).

Nas Tabelas 8 e 9 são enumeradas vantagens e desvantagens entre vários métodos de pré-tratamento e efeitos dos pré-tratamentos na composição do material lenho-celulósico.

*Tabela 8 - Efeitos de alguns dos pré-tratamentos enumerados (adaptado de (Alvira et al., 2010)).*

| <b>Tipo de pré-tratamento</b>  | <b>Fragmentação mecânica</b> | <b>Explosão a vapor</b> | <b>LHS</b>         | <b>Pré-tratamento ácido</b> | <b>Pré-tratamento alcalino</b> | <b>Oxidação</b>   | <b>AFEX</b> | <b>Explosão de CO<sub>2</sub></b> |
|--------------------------------|------------------------------|-------------------------|--------------------|-----------------------------|--------------------------------|-------------------|-------------|-----------------------------------|
| Aumento área superfície        | Alta                         | Alta                    | Alta               | Alta                        | Alta                           | Alta              | Alta        | Alta                              |
| Descritalização da celulose    | Alta                         | -                       | Não se determinou. | -                           | -                              | Não se determinou | Alta        | -                                 |
| Solubilização hemicelulose     | -                            | Alta                    | Alta               | Alta                        | Baixa                          | -                 | Moderado    | Alta                              |
| Remoção lenhina                | -                            | Média                   | Baixa              | Moderado                    | Média                          | Moderado          | Alta        | -                                 |
| Formação produtos tóxicos      | -                            | Alta                    | Baixa              | Alta                        | Baixa                          | Baixa             | Baixa       | -                                 |
| Alteração estrutura da lenhina | -                            | Alta                    | Moderado           | Alta                        | Alta                           | Alta              | Alta        | -                                 |

Tabela 9 - Vantagens e desvantagens dos vários métodos de pré-tratamento (adaptado de (Alvira et al., 2010)).

| <b>Tipo de pré-tratamento</b>     | <b>Vantagens</b>   | <b>Desvantagens</b>   |
|-----------------------------------|--|---|
| <b>Biológico</b>                  | Degrada a lenhina e hemicelulose<br>Baixo consumo de energia   | Baixa taxa de hidrólise   |
| <b>Fragmentação mecânica</b>      | Reduz a cristalinidade da celulose   | Elevado consumo de energia  |
| <b>Explosão a vapor</b>           | Altera a lenhina e solubiliza a hemicelulose<br>Relação custo-benefício<br>Maior eficiência na conversão da glicose e hemicelulose | Formação de produtos tóxicos<br>Degradação da hemicelulose parcial  |
| <b>AFEX</b>                       | Aumento da área de superfície acessível.<br>Baixa formação de inibidores   | Não é eficiente em matérias-primas com elevado conteúdo de lenhina<br>Custos elevados devido à quantidade de amoníaco gasto |
| <b>Explosão de CO<sub>2</sub></b> | Aumento da área de superfície acessível.<br>Relação custo-benefício<br>Não implica a formação de compostos tóxicos                 | Não afeta a lenhina nem hemicelulose<br>Requere altas pressões  |
| <b>Oxidação húmida</b>            | Remoção eficiente da lenhina.<br>Baixa formação de inibidores<br>Minimiza a procura de energia                                     | Elevado custo de oxigénio e catalisador alcalino.   |
| <b>Ozonólise</b>                  | Reduz o conteúdo de lenhina<br>Não implica a formação de compostos tóxicos.  | Elevado custo de ozono.   |
| <b>Organosolv</b>                 | Causa a hidrólise da lenhina e hemicelulose  | Elevado custo<br>Necessidade de remover e reciclar os solventes   |
| <b>Ácido concentrado</b>          | Alta conversão de glicose<br>Ocorre a temperatura ambiente   | Alto custo e necessidade de recuperar o ácido<br>Problemas de corrosão<br>Formação de inibidores                            |
| <b>Ácido diluído</b>              | Menores problemas de corrosão do que o pré-tratamento de ácido concentrado   | Formação de produtos de degradação<br>Baixa concentração de açúcares na corrente de saída                                   |

### 3.3.3. Hidrólise

---

Após o método de pré-tratamento, a solubilização e separação dos maiores componentes da biomassa estão mais suscetíveis de serem transformados. Nesta fase, os polímeros de glícidos provenientes de materiais lenho-celulósicos, necessitam de ser convertidos em açúcares simples antes da fase de fermentação, num processo denominado de hidrólise (Balat, 2011).

A hidrólise é um processo químico que consiste na clivagem em duas partes de uma molécula, por adição de uma molécula de água. Um fragmento da molécula ganha um ião hidrogénio ( $H^+$ ) e o outro grupo recebe um grupo hidroxilo ( $OH^-$ ) (Responsible Business - European e-Learning Module, 2009).

Existem vários métodos de hidrólise de matéria lenho-celulósica, mas estes podem-se dividir em dois grandes grupos, a hidrólise química e a hidrólise enzimática. Existem outros métodos de hidrólise que são, a hidrólise por raios gama, radiação por feixe de eletrões e radiação por micro-ondas (Balat, 2011).

Diversos produtos podem resultar da hidrólise de material lenho-celulósico. Quando as hemiceluloses são hidrolisadas em xilose, são libertadas manose, ácido acético, galactose e glucose. Relativamente à celulose, esta é hidrolisada em glicose, como demonstra a Figura 21 (Balat, 2011).

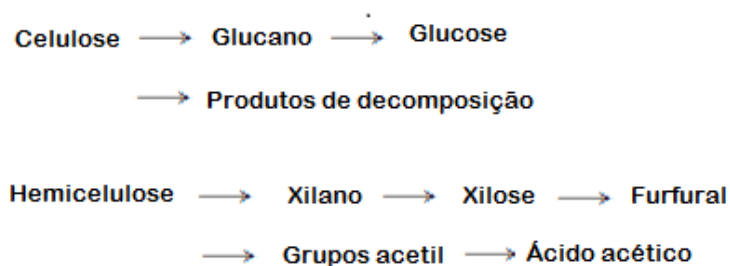


Figura 21 - Produtos da hidrólise da celulose e hemicelulose (adaptado de (Balat, 2011)).

i. Hidrólise química

A hidrólise química consiste na exposição de material lenho-celulósico a um químico, durante um período de tempo, a uma temperatura específica. Da hidrólise resultam açúcares, que são monómeros dos polímeros da celulose e hemicelulose. A hidrólise química e o pré-tratamento podem ser efetuados num único passo. A hidrólise química compreende predominantemente a adição de ácido.

Existem dois tipos de hidrólise química, a hidrólise de ácido concentrado ou a hidrólise de ácido diluído, as duas com algumas alterações. O ácido mais utilizado é o ácido sulfúrico, embora o ácido clorídrico também seja alvo de abordagem (Balat, 2011).

A hidrólise com ácido diluído é conduzida através de temperaturas e pressões altas e tempos que vão desde segundos a minutos, que facilita o processo em contínuo. A conversão é feita em duas reações ou estágios. A primeira reação converte o material lenho-celulósico em açúcares e a segunda reação converte os açúcares em outros compostos químicos. O esquema da hidrólise com ácido diluído é dado pela Figura 22. Os dois estágios servem para aproveitar as diferenças entre a hemicelulose e a celulose. O primeiro estágio é realizado a temperaturas mais baixas (e.g. 190 °C) e após o primeiro estágio a parte do hidrolisado que contém os açúcares de cinco carbonos recuperados, é fermentado. A fração sólida que contém celulose passa por um estágio mais severo de temperaturas (e.g. 215 °C) para recuperar os açúcares com seis carbonos. Deste modo, o primeiro estágio maximiza a conversão de hemicelulose enquanto o segundo estágio maximiza a conversão de celulose remanescente.

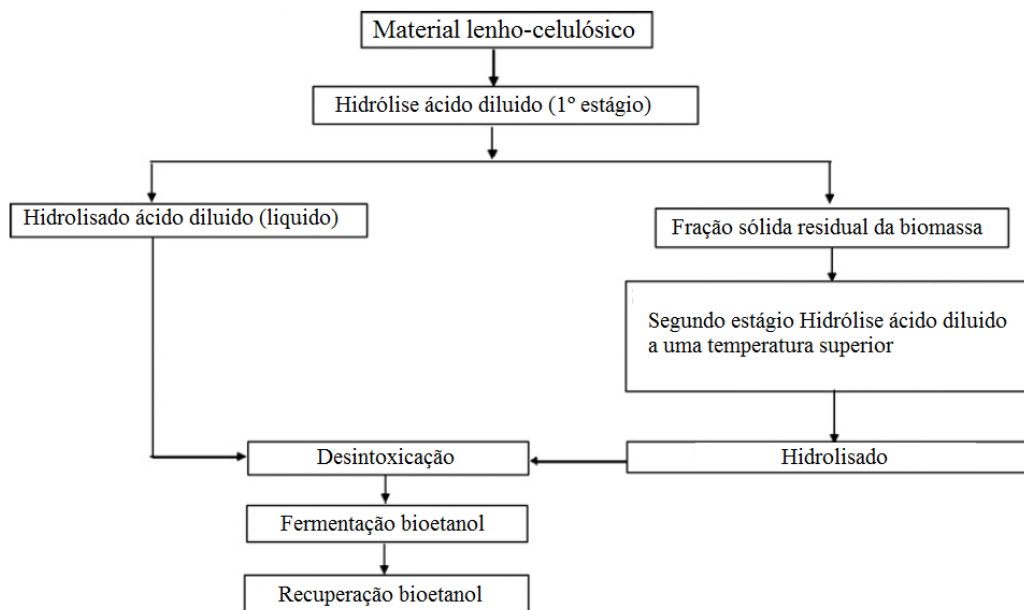


Figura 22 - Fases da hidrólise com ácido diluído (adaptado de (Balat, 2011)).

Este processo deve ser feito nestes dois estágios devido à degradação mais rápida dos açúcares com cinco carbonos relativamente aos de seis carbonos. Este processo consiste numa solução de 1% de ácido sulfúrico num reator de fluxo continua e temperaturas a rondar as descritas anteriormente. A maioria destes processos tem uma eficiência de recuperação de açúcares de cerca de 50%. Como são necessárias temperaturas altas e o facto de se utilizar ácidos, tornam o reator caro devido aos materiais utilizados no reator. Como vantagens, a hidrólise com ácido diluído como apresenta taxas rápidas de conversão, o seu curto tempo de reação é menor e isso facilita o processo em contínuo. A desvantagem é o facto de ter taxas de conversão muito baixas, de modo a ser economicamente viável seriam necessárias taxas de conversão acima de 70%, mantendo a velocidade de reação (Balat, 2011; Demirbas, 2005; Ogeda & Petri, 2010).

A hidrólise com ácido concentrado consiste geralmente na utilização de ácido concentrado seguido de adição de água para dissolver e hidrolisar/converter o substrato em açúcar. Devido à utilização de temperaturas e pressões baixas, o processo oferece uma rápida e completa conversão da celulose em glicose e a conversão de hemicelulose em pentoses com pouca degradação.

Este processo requer um pré-tratamento com ácido diluído ou concentrado de modo a libertar os açúcares da hemicelulose. Após o pré-tratamento, o resíduo sólido sofre uma

secagem e depois é imerso numa solução de ácido sulfúrico de 30 a 40% de concentração, com duração de uma a quatro horas. Repete-se de novo o processo de secagem, mas aumenta-se a concentração do ácido da imersão para 70%, novamente de uma a quatro horas. Na etapa final, a solução resultante composta por ácido e açúcares é separada, sendo que o ácido é reciclado para se utilizar novamente. Sem este passo de recuperação do ácido, largas quantidades de reagentes seriam necessários para neutralizar a solução.

As vantagens deste método são: as altas eficiências na recuperação de açúcar, como a Tabela 10 demonstra e o custo de materiais para a conceção de reatores e tubagens. As pressões e temperaturas baixas minimizam a degradação dos açúcares.

*Tabela 10 - Rendimento do bioetanol a partir do talo de milho através da hidrólise de ácido concentrado (adaptado de (Demirbas, 2005)).*

|   |      |
|---|------|
| Quantidade de talo de milho [kg]                      | 1000 |
| Conteúdo de celulose [kg]                             | 430  |
| Conversão da celulose e eficiência na recuperação     | 0,76 |
| Rendimento estequiométrico do Etanol                  | 0,51 |
| Rendimento da fermentação de glicose                  | 0,75 |
| Quantidade de etanol produzido da glicose [kg]        | 130  |
| Conteúdo de hemicelulose [kg]                         | 290  |
| Conversão da hemicelulose e eficiência na recuperação | 0,9  |
| Rendimento estequiométrico do Etanol                  | 0,51 |
| Rendimento da fermentação de xilose                   | 0,5  |
| Quantidade de etanol produzido da xilose [kg]         | 66   |
| Quantidade total de etanol produzido [kg]             | 196  |

O tempo de reação demorado, os custos de sistemas de recuperação de ácido, os problemas ambientais e de corrosão são as principais desvantagens deste método (Balat, 2011; Demirbas, 2005).

## ii. Hidrólise enzimática

A hidrólise enzimática de matéria lenho-celulósica natural é um processo demorado, sobretudo devido à estrutura de composição do substrato, como tal, é necessário efetuar um processo de pré-tratamento para aumentar a acessibilidade da enzima.

A celulose é tipicamente hidrolisada por uma enzima denominada de celulase. As celulases são produzidas por vários microorganismos, sobretudo por bactérias e fungos. Estes microorganismos podem ser aeróbicos ou anaeróbicos, mesofílicos ou termofílicos.

As bactérias pertencentes aos gêneros *Clostridium*, *Cellulomonas*, *Bacillus*, *Thermomonospora*, *Ruminococcus*, *Bacteriodes*, *Erwinia*, *Acetovibrio*, *Microbispora*, e *Streptomyces*, e os fungos *Sclerotium rolfii*, *P. chrysosporium* and species of *Trichoderma*, *Aspergillus*, *Schizophyllum* e *Penicillium* podem ser utilizados para produzir celulases. As celulases podem-se dividir em três grupos: a endoglucanases, exoglucanases e  $\beta$ -glucanases. As endoglucanases atacam aleatoriamente as cadeias de celulose para criar polissacarídeos de menor cadeia, enquanto as exoglucanases atacam as extremidades dessas mesmas cadeias para remover porções da celobiose. As  $\beta$ -glucanases hidrolisam a celobiose e outros oligossacárideos em glicose, na Figura 23, é possível verificar o modo de atuação das celulases (Balat, 2011; Demirbas, 2005; Responsible Business - European e-Learning Module, 2009).

Como vantagens, a hidrólise enzimática apresenta custos de utilização menores devido às condições ligeiras (pH e pressão e temperatura inferiores), apresenta taxas de conversão superiores e é mais amiga do ambiente. As desvantagens associadas ao método são: o maior tempo de retenção da enzima e o alto preço da enzima (Ogeda & Petri, 2010).

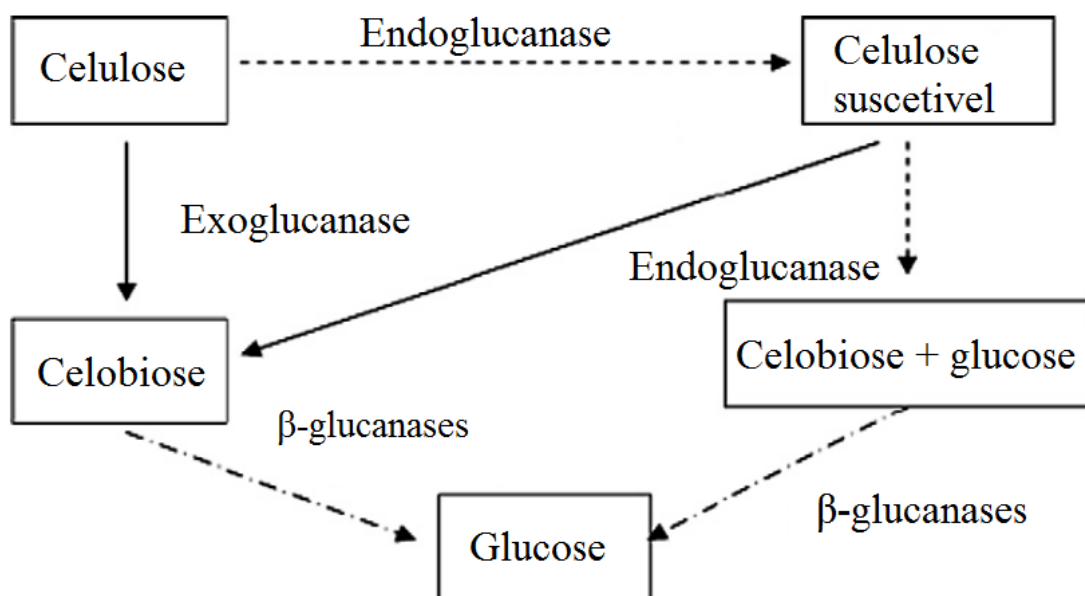


Figura 23 - Modo de atuação das celulases na hidrólise fermentativa (adaptado de (Balat, 2011)).

### 3.3.4. Fermentação

---

A fermentação alcoólica é um processo biológico no qual açúcares como a glicose, xilose, manose, galactose e arabinose são convertidos em álcool e dióxido de carbono. Os microorganismos responsáveis pela fermentação são bactérias e leveduras e normalmente fazem-no em condições anaeróbicas.

Estes microorganismos tipicamente utilizam as hexoses como substrato, desta forma, os materiais lenho-celulósicos que contenham elevados níveis de glicose ou precursores da glicose apresentam maiores quantidades de álcool produzido. Na hidrólise da hemicelulose, como os produtos são pentoses e hexoses, existe muita dificuldade na conversão total visto que nem todos os microorganismos conseguem fermentar as duas em simultâneo.

Em teoria, 100 g de glicose produziriam 51,1 g de bioetanol e 48,9 g de dióxido de carbono, tal como indica a Figura 24, mas na prática verifica-se que os microorganismos utilizam parte da glicose para o seu crescimento, como tal, a sua conversão é inferior a 100%.

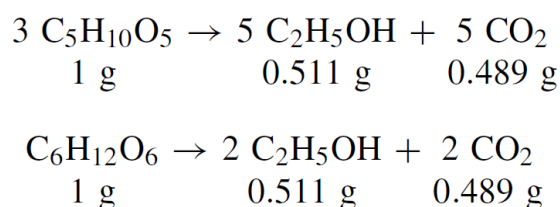


Figura 24 - Produtos teóricos da conversão de glicose em etanol (adaptado de (Demirbas, 2005)).

Os microorganismos da fermentação de bioetanol podem ser diferenciados através dos parâmetros de desempenho. Os parâmetros de desempenho são: a gama de temperatura; gama de pH; tolerância ao álcool; taxa de crescimento; produtividade, tolerância osmótica; especificidade; conversão; estabilidade genética e tolerância inibidora.

Tradicionalmente, a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e a bactéria *Zymomonas mobilis*, são as mais utilizadas para a fermentação alcoólica. Estas apresentam uma elevada produtividade para converter glúcidos em etanol, no entanto, não são capazes de fermentar

as pentoses, como a xilose. Tem existido novas abordagens, no sentido de recombinar geneticamente a *Saccharomyces cerevisiae* com leveduras capazes de fermentar a xilose, como a *Pichia stipitis*, *Candida shehatae* e *Candida Parapsilosis*. As bactérias *Zymomonas mobilis*, a *Escherichia coli* e *Klebsiella oxytoca* tem atraído especial interesse devido às rápidas fermentações, que podem ser em minutos, contrastando com a longa fermentação por parte das leveduras (Balat, 2011; Hamelinck, Van Hooijdonk, & Faaij, 2005).

### 3.3.5. Separação

---

O processo de separação é o processo que visa separar o etanol da água e outros produtos da fermentação. Os métodos mais utilizados são a destilação, adsorção, ozonização e extração gasosa (*stripping gas*) (Onuki et al., 2008).

No processo de destilação, o processo dominante e mais reconhecido a nível industrial na produção de bioetanol, consiste no princípio de separação através das diferentes volatilidades dos compostos na mistura. Apesar da destilação ser um dos métodos mais eficientes, existem grandes dificuldades no caso do etanol, de produzir etanol de alta pureza, devido à mistura azeotrópica entre o etanol e água. Outros problemas são associados como os elevados custos energéticos e o facto de impurezas com pontos de ebulição semelhantes, não serem separadas (Onuki et al., 2008).

A adsorção é uma técnica de separação seletiva que consiste na utilização de uma área superficial elevada de adsorvente onde o composto dependendo das suas propriedades químicas e físicas, é adsorvido. De um modo geral, partículas grandes tendem a ser adsorvidas devido à sua baixa difusividade. Também, compostos com polaridade semelhante à superfície do adsorvente tendem a ser adsorvidos. As técnicas de adsorção normalmente utilizadas para o etanol consistem em superfícies apolares com uma ampla gama de poros distribuída uniformemente (Onuki et al., 2008).

O ozono é uma molécula composta por três átomos de oxigénio e consegue decompor variados tipos de compostos devido ao seu elevado potencial oxidativo. A decomposição de compostos pode resultar em alterações das propriedades físico-químicas dos compostos, tais como, a volatilidade, biodegradabilidade e decréscimo da toxicidade.

Existem ainda assim alguns problemas associados, tais como os compostos não oxidáveis e os subprodutos da ozonólise (Onuki et al., 2008).

A extração gasosa utiliza a diferença de volatilidades dos compostos presentes na mistura criando gradientes favoráveis à transferência de massa. Sendo o dióxido de carbono, o gás mais utilizado (Onuki et al., 2008).

### 3.4. Estratégias de hidrólise e fermentação

---

Na indústria, e de modo a otimizar processos, utilizam-se algumas estratégias de forma a aproveitar os produtos da hidrólise tanto a celulose como a hemicelulose consistem em alternar métodos de hidrólise com fermentação.

Quando a hidrólise e a fermentação ocorrem em separado, denomina-se a operação de hidrólise e fermentação em separado SHF (*Separate Hydrolysis Fermentation*), quando ocorre em simultâneo, denomina-se de sacarificação e fermentação simultânea SSF (*Simultaneous Saccharification and Fermentation*). Existem outros métodos como o método de sacarificação e co-fermentação simultânea SSCF (*Simultaneous Saccharification and co-Fermentation*) e o método DMC (*Direct Microbial Conversion*) também conhecido por bioprocesso consolidado (Balat, 2011; Demirbas, 2005; Responsible Business - European e-Learning Module, 2009; N. L. C. Silva, 2010).

A SHF é a conceção mais antiga, a hidrólise enzimática é realizada em separado da fermentação. Nesta configuração, a solução proveniente da hidrólise entra num primeiro reator, onde são introduzidos microorganismos que fermentam a glicose. Após fermentar a glicose, a solução é destilada de modo a remover o etanol. A solução remanescente que não foi fermentada, que apresenta na sua maioria xilose, entra num segundo reator, onde são introduzidos microorganismos que fermentam as pentoses, nomeadamente a xilose. Após a fermentação, é destilado o etanol. A vantagem deste método é a facilidade de todos os passos serem feitos em condições ótimas de temperatura. A gama de temperatura ótima para a produção de celulase, é de 45 a 50 °C e a gama de temperaturas ótima para os microorganismos produtores de etanol é de 30 a 37 °C. A desvantagem associada a este

método é a inibição das enzimas da celulase e a  $\beta$ -glucanase pela glicose durante a hidrólise, obrigando a uma menor carga de enzimas de modo a atingir conversões razoáveis. Outras desvantagens são descritas como a possibilidade de contaminação, devido ao tempo envolvido na hidrólise. O método de SHF é demonstrado na Figura 25 (Balat, 2011; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007).

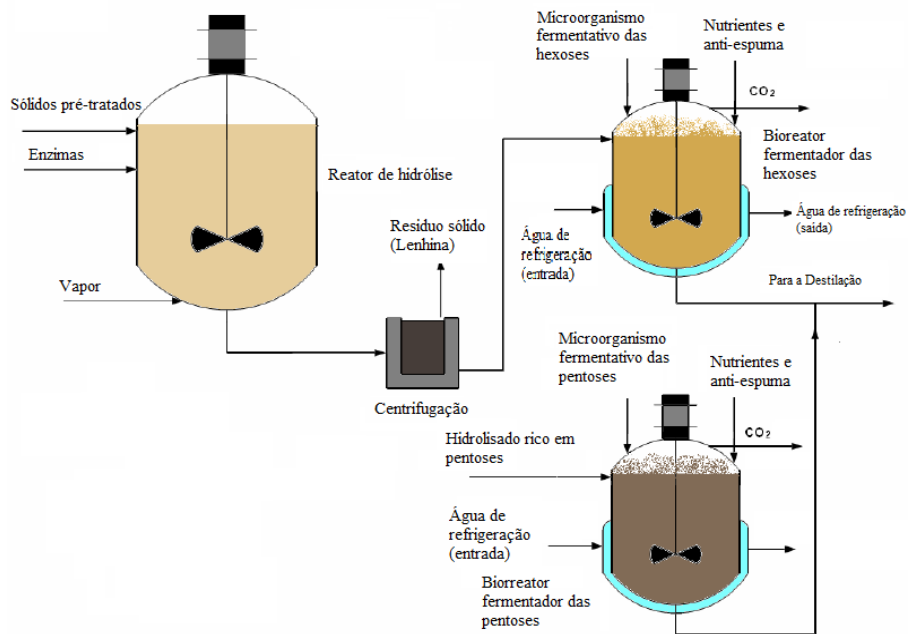


Figura 25 - Método SHF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)).

Na SSF, a hidrólise enzimática e a fermentação das hexoses ocorrem na mesma etapa, sendo que a hidrólise da hemicelulose e a produção de celulases ocorre numa etapa diferente, como demonstra a Figura 26. Este processo apresenta diversas vantagens como a redução da inibição das celulases pelos seus produtos da hidrólise, menor complexidade e custo do processo comparável ao SHF e maiores rendimentos, devido à menor contaminação. Como desvantagens, a cinética da reação enzimática tem de ser efetuada dentro da gama do microorganismo da fermentação, tanto pela temperatura como pH (Balat, 2011; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007).

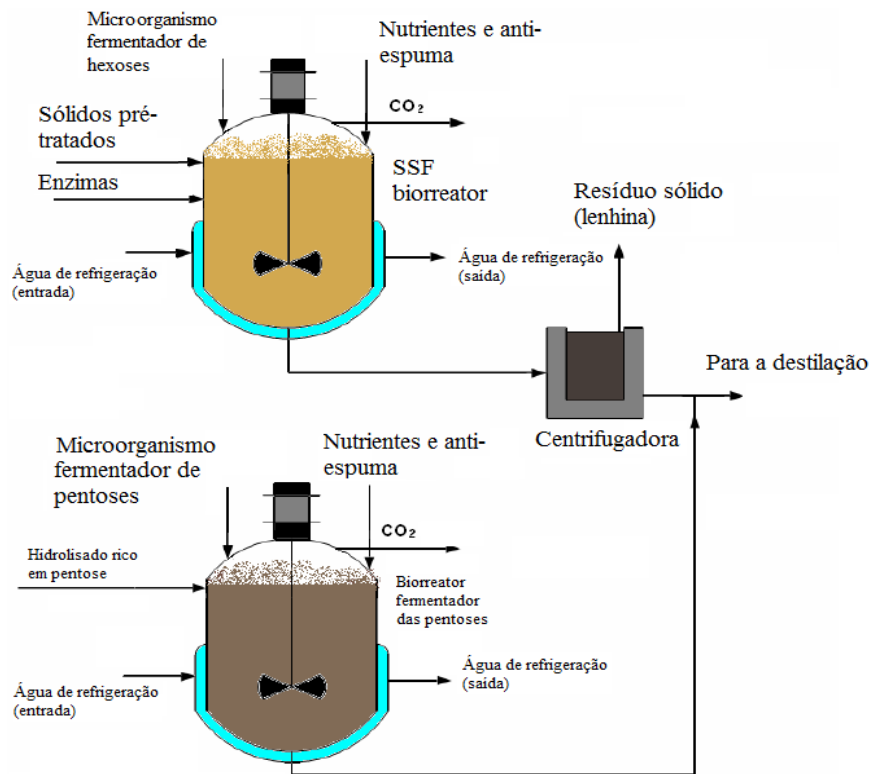


Figura 26 - Método SSF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)).

Relativamente à SSCF, a fermentação de pentoses e hexoses (co-fermentação) ocorre no mesmo reator em conjunto com a sacarificação, sendo que a hidrólise e produção das celulases ocorre separadamente. Neste caso, a hemicelulose hidrolisada durante o pré-tratamento e a celulose não são separadas após o pré-tratamento, permitindo que os açúcares da hemicelulose sejam convertidos em etanol com os açúcares da celulose. Para esta solução tem de ser aplicados microorganismos recombinados geneticamente para fermentar ambos os açúcares. A Figura 27, demonstra o processo de SSCF (Balat, 2011; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007).

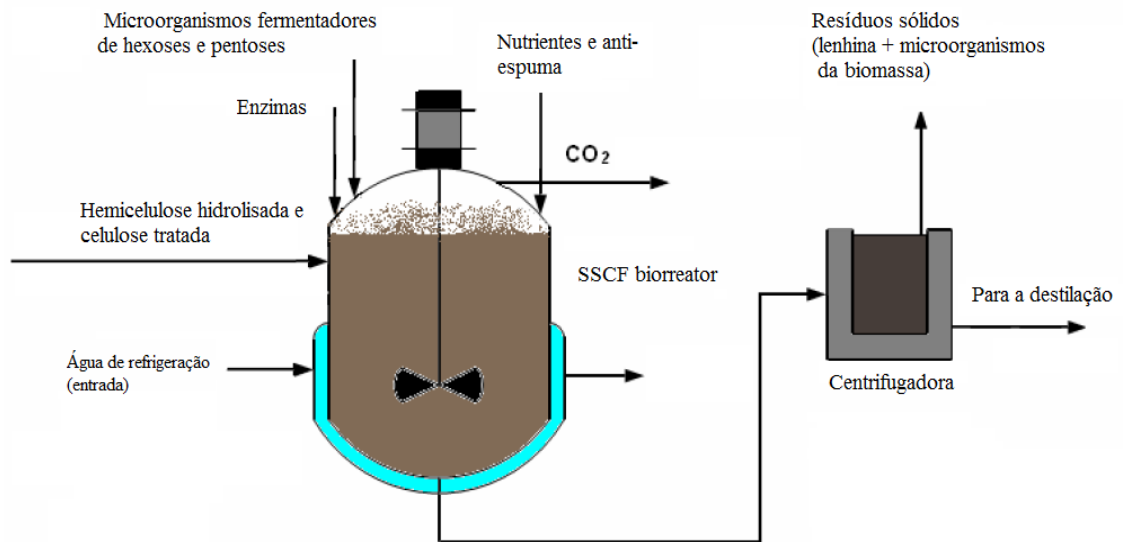


Figura 27 - Método SSCF (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)).

A DMC, como demonstra a Figura 28 combina a produção de celulase, hidrólise da celulose e a fermentação da glicose num só passo. Este processo é atrativo devido ao número de reatores, que é menor do que nas outras técnicas, simplificando a operação e diminuindo os custos com os reagentes. No entanto, existem muitas dificuldades na aplicação por este método, porque as taxas de conversão são menores, devido à formação de subprodutos (lactato e acetato), baixa tolerância dos microorganismos ao etanol e crescimento microbiano limitado (Balat, 2011; N. L. C. Silva, 2010; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007).

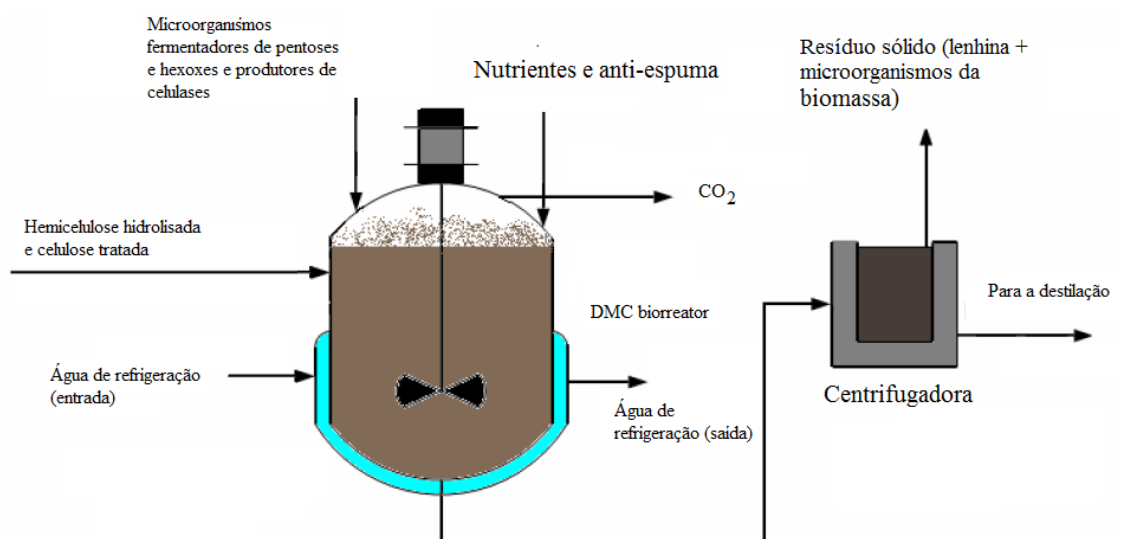


Figura 28 - Método DMC (adaptado de (M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)).

## 3.5. Subprodutos

---

Para que a comercialização do bioetanol a partir de material lenho-celulósica seja viável economicamente, é necessário tirar o máximo da eficiência do processo. Existem vários subprodutos dos quais podem ser aproveitados, tais como, a lenhina, sólidos residuais e álcool amílico.

### 3.5.1. Lenhina

---

O principal subproduto da conversão da biomassa em etanol é a lenhina. A lenhina representa entre 10 a 30 % do material lenho-celulósico, contudo, a quantidade e qualidade no caldo fermentado diferem da matéria-prima e do processo aplicado. Parte da lenhina pode estar solubilizada ou degradada, devido ao pré-tratamento e à hidrólise. A conversão da lenhina pode ser efetuada por gaseificação e ser convertida em diversos químicos e combustíveis. Têm sido desenvolvidos processos que convertem a lenhina em aditivos para combustíveis. Na primeira fase da conversão, os catalisadores alcalinos quebram os polímeros da lenhina em fenólicos intermediários. Numa segunda fase, a despolimerização da lenhina é sujeita a um hidrotratamento, de forma a produzir um hidrocarboneto de gasolina reformado e outros produtos químicos que incluem fenóis, ciclohexano, benzeno e outros, como demonstra a Figura 29 (Balat, 2011; Huber, Iborra, & Corma, 2006; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007).

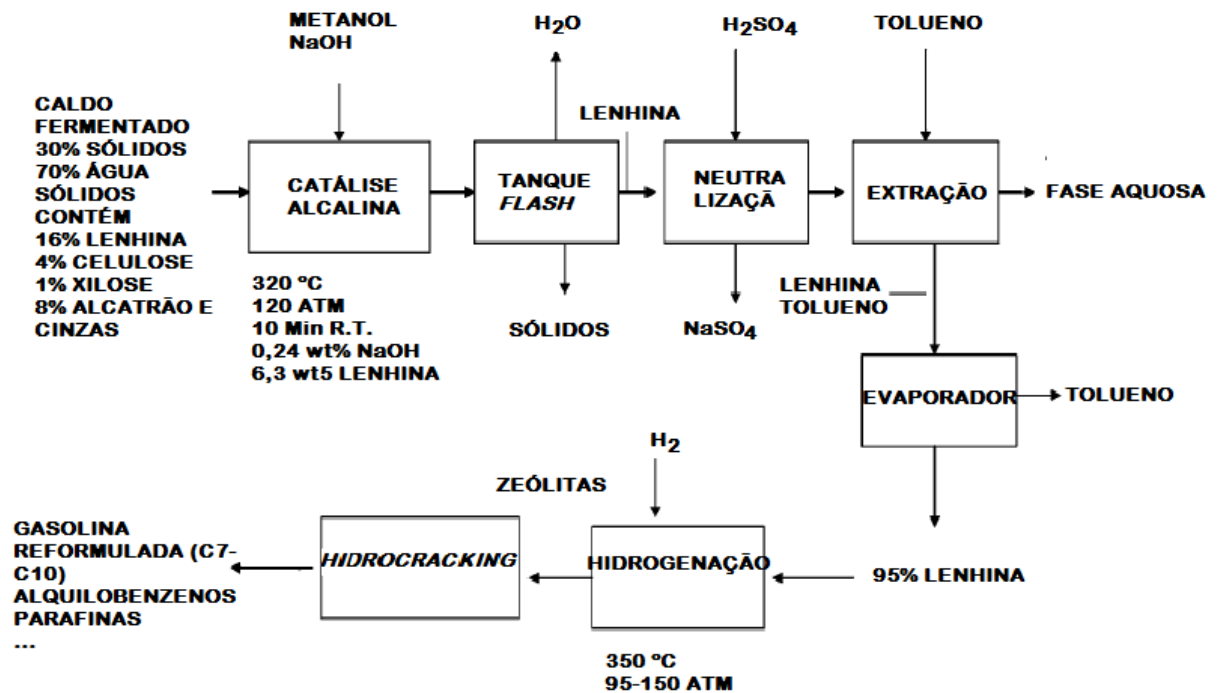


Figura 29 - Possíveis subprodutos da lenhina (adaptado de (Huber et al., 2006)).

### 3.5.2. Óleo Fúsel

O óleo fúsel é também outro dos subprodutos do processo, é constituído por álcoois superiores como o álcool isoalmílico, isobutílico, entre outros. Precisa de ser separado de modo a produzir etanol de grau farmacêutico, mas não para a produção de etanol como biocombustível. Outras aplicações podem ser dadas ao óleo fúsel, como promover a esterificação dos seus componentes para aplicações como flavorizantes e plastificantes (V. Garcia, 2008; M. J. Taherzadeh & Karimi, 2007)).

### 3.5.3. Sólidos residuais e outros subprodutos

Os sólidos residuais do processo podem servir para fazer o aquecimento ou produção de eletricidade e podem ser parcialmente utilizados nos processos intrínsecos da produção.

Outros subprodutos também são descritos na literatura como possíveis de reaproveitar como o furfural, derivado da xilose e o ácido levulínico proveniente da celulose (Huber et al., 2006).

### 3.6. Especificações bioetanol segundo a Norma Europeia EN 15376

Novamente, o controle de qualidade assume extrema importância, na definição dos parâmetros para a segurança, desempenho e integridade do motor, veículo e infraestruturas de suporte.

No caso do bioetanol, a Norma Europeia EN 15376, de 2011, vem estabelecer os requisitos de qualidade do biocombustível. A problemática do não cumprimento de um ou mais parâmetros é mais uma vez analisada posteriormente. A Tabela 11, indica os valores mínimos e máximos dos parâmetros para o cumprimento da norma, bem como os métodos de análise.

Tabela 11 - Requisitos da Norma Europeia EN 15376, de 2011.

| Propriedade   | Unidade   | Mínimo            | Máximo | Teste  |
|---|-----------|-------------------|--------|--|
| Conteúdo de etanol e álcoois saturados superiores     | % [m / m] | 98,7              |        | EC/2870/2000 – método I, appendix II, método B |
| Conteúdo de mono álcoois saturados superiores (C3-C5) | % [m / m] |                   | 2      | EC/2870/2000 – método III                      |
| Conteúdo de metanol                                   | % [m/m]   |                   | 1      | EC/2870/2000 – método III                      |
| Conteúdo de água                                      | % [m/m]   |                   | 0,3    | EN-15489                                       |
| Conteúdo de cloretos inorgânicos                      | mg/l      |                   | 20     | EN 15484 ou prEN 15492                         |
| Conteúdo de cobre                                     | mg/kg     |                   | 0,1    | EN 15488                                       |
| Acidez total (expressado em ácido acético)            | % [m / m] |                   | 0,007  | EN 15491                                       |
| Aparência   |           | Claro e brilhante |        | Inspeção visual                                |
| Conteúdo de fosforo                                   | mg/l      |                   | 0,5    | EN15487  |
| Conteúdo de Extrato seco total                        | mg/100 ml |                   | 10     | EC/2870/2000 – método II                       |
| Conteúdo de enxofre                                   | mg/kg     |                   | 10     | EN 15485 ou EN 15486                           |

1. Conteúdo de etanol + álcoois saturados superiores

Este valor indica o rendimento do processo produtivo de etanol.

2. Conteúdo de mono álcoois superiores saturados

Durante a produção de etanol são formados álcoois superiores, sendo o mais comum, o óleo de fúsel. Um valor alto indica ineficiência do processo de conversão sendo que os álcoois superiores reduzem a pressão de vapor do etanol.

3. Conteúdo de metanol

O metanol está presente em pequenas quantidades na produção industrial do etanol. Um valor elevado de metanol pode provocar desgaste no motor, para além de ser tóxico, bem como ter um efeito de solvente forte nas borrachas e filtros danificando-os.

4. Conteúdo de água

O conteúdo de água está muito relacionado com a eficiência do processo de destilação.

Um valor elevado de água reduz o conteúdo de combustível, afetando a potência e em ambientes extremos pode causar problemas no arranque a frio. Existem outros problemas associados ao conteúdo, como de provocar corrosão e crescimento microbiano.

5. Conteúdo de cloretos inorgânicos

A fonte de cloretos no etanol provém da matéria-prima utilizada para produzir o etanol e em alguns casos, proveniente do ácido clorídrico utilizado no processo de produção. Valores altos de cloretos inorgânicos podem levar à formação de cristais e outros sedimentos, provocando o entupimento dos filtros. Os cloretos tal como os outros iões provocam corrosão nas partes metálicas.

6. Conteúdo de cobre

O cobre é um catalisador muito ativo para a oxidação dos hidrocarbonetos a temperaturas baixas, especialmente na presença de água. Um valor acima da norma pode induzir a formação de gomas.

## 7. Acidez total

Um valor alto de acidez pode revelar ainda indícios da hidrólise ou de outros tratamentos. Um índice elevado de acidez pode levar à corrosão numa variada gama de metais e ligas, bem como de ter um efeito de solvente forte nas borrachas e tubos, danificando-os.

## 8. Aparência

Esta inspeção visual evidencia turbidez e precipitação que indicam que existe contaminação.

## 9. Conteúdo de fósforo

As fontes de fosforo no etanol podem ser provenientes de fertilizantes e nutrientes da matéria-prima ou da fase de fermentação. Valores elevados de fósforo podem contaminar o catalisador, diminuindo o rendimento. Podem também criar depósitos nos pistões, válvulas e injetores, alterando a sua performance, bem como fiabilidade e durabilidade.

## 10. Material não volátil

Valores elevados de materiais não voláteis podem indicar compostos pesados que resultam de contaminações do sistema de distribuição e depósitos.

## 11. Conteúdo de enxofre

O enxofre é um elemento indesejável devido à formação de gases tóxicos, como os  $SO_x$ , sendo muito prejudicial para a saúde. O  $SO_3$  na presença de água forma  $H_2SO_4$  que para além de ser um poluente para o ambiente, é bastante corrosivo para os constituintes do veículo. Como o bioetanol deriva de fontes de biomassa que não contém enxofre, pode ser resultado de uma contaminação decorrente de algum processo de produção.

## 12. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica correlaciona a quantidade de iões como os cloretos, sulfatos, sódio e ferro no combustível. Um valor alto de condutividade indica uma quantidade de iões elevada, o que pode promover à corrosão acentuada e depósitos no injetor.

## 4. Caracterização de biodiesel e bioetanol na ESTG.

---

A variedade de equipamentos, associado a métodos específicos de análise, fazem com que as análises aos requisitos das Normas Europeias prEN 14214 e EN 15376, sejam apenas efetuadas em laboratórios de referência. É neste sentido, que surge a necessidade de implementar metodologias de análises destes biocombustíveis no LAI. O objetivo deste capítulo é o de determinar as análises que são possíveis de realizar tendo em conta as restrições inerentes ao próprio laboratório, como a inexistência de todos os equipamentos e reagentes requeridos pelas normas.

A produção de biodiesel consistiu em uma reação de transesterificação, através de catalise alcalina, em que a matéria-prima utilizada foi o óleo alimentar usado. No caso do bioetanol, a sua produção consistiu numa reação de fermentação da glucose com levedura, em meio ácido, seguida de destilação.

### 4.1. Biodiesel

---

#### 4.1.1. Reação de transesterificação

---

Para a produção de biodiesel, utilizou-se como matéria-prima, óleo alimentar usado , gentilmente fornecido pelo gerente de uma *roulotte* de venda de faturas.

A produção de biodiesel foi realizada através de uma reação de transesterificação, o álcool utilizado foi o metanol e o catalisador hidróxido de potássio. A razão molar de óleo/álcool foi de 1:6 com aproximadamente 0,5% (m/m) de catalisador hidróxido de potássio. A temperatura utilizada foi de cerca de 60 °C e o tempo de reação de aproximadamente 1 hora. A separação foi feita através de decantação, após 15 minutos em repouso. A lavagem foi feita através de filtração com sílica.

## 4.1.2. Métodos analíticos

---

Os métodos analíticos para determinar os parâmetros de biodiesel consistiram em utilizar alguns métodos instrumentais, volumétricos e gravimétricos. Os métodos instrumentais consistiram em métodos cromatográficos e análise da viscosidade. A Cromatografia Líquida de Alta Eficiência (HPLC) foi utilizada para os parâmetros conteúdo de ésteres e triglicerídeos. Os métodos volumétricos, consistiram em titulações e foram utilizados para a determinação de conteúdo de água, iodo, ácidos gordos livres e acidez. Os métodos gravimétricos foram utilizados na determinação de cinzas sulfatadas e contaminação total. No *Anexo III*, apresentam-se os protocolos dos parâmetros analisados.

### Conteúdo de ésteres metílicos

O conteúdo de ésteres foi baseado no método proposto por Komers et al (2001) e por Carvalho et al (2012). O primeiro estabelece um método para determinação de ésteres enquanto o segundo estabelece um método para separação dos constituintes do biodiesel. O método definido por Komers et al (2001) permite a determinação de ésteres no biodiesel através de HPLC com um padrão preparado em laboratório. O padrão de éster foi preparado através de uma reação completa de transesterificação, o álcool utilizado foi o metanol numa razão molar de 1:10, de modo a forçar a reação para o lado dos produtos e o catalisador utilizado foi o hidróxido de potássio na razão 1,3 % da massa de óleo. O tempo de reação utilizado foi de 24 horas, com agitação vigorosa nos primeiros 10 minutos e agitação lenta no restante tempo. A fase de separação consistiu em deixar a mistura durante 24 horas a repousar, de modo a permitir a perfeita separação em duas fases. A fase de lavagem consistiu em consecutivas lavagens húmidas com água, até se observar um pH neutro no efluente. Após a lavagem, o biodiesel foi depois aquecido a uma temperatura de 70 °C durante alguns minutos até deixar de se observar borbulhamento.

Para a curva de calibração, foram utilizadas 5 soluções padrão com concentrações de aproximadamente 1 mg/ml a 5 mg/ml, em 2-propanol-hexano 5:4 (V/V).

### Conteúdo de triglicerídeos

O conteúdo de triglicerídeos foi baseado no método proposto por Komers et al (2001). Este método consiste na determinação de triglicerídeos no biodiesel através de HPLC, com um padrão preparado em laboratório. Os padrões de triglicerídeos utilizados

foram efetuados através de 5 soluções de óleo alimentar usado, de concentrações entre 0,4 e 1,7 mg/ml em 2-propanol-hexano 5:4 (V/V).

#### Valor de acidez e teor de ácidos gordos livres

A medição do valor de acidez foi feita com base na Norma Internacional ISO 660 e baseia-se na titulação de uma amostra dissolvida num solvente alcoólico, com uma solução diluída de hidróxido de potássio, utilizando a fenolftaleína como indicador. A acidez é depois calculada como ácido acético. De acordo com a norma, o valor da acidez (mg KOH/g), é dado pela Equação 2.

$$\omega \text{ acidez} = \frac{56,1 \times c \times V}{m} \quad (2)$$

Onde  $c$  é a concentração de hidróxido de potássio (mol/l),  $V$  é o volume de titulante de hidróxido de potássio (ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

Relativamente ao valor de acidez de ácidos gordos livres, são expressos em percentagem mássica e a equação é adequada consoante o tipo de gordura utilizado pela escolha da massa molecular adequada, como demonstra a Equação 3. Neste trabalho utilizou-se a massa molecular de ácido linoleico, por ser o ácido mais representativo nos óleos alimentares usados a nível nacional.

$$\omega \text{ ácidos gordos livres} = \frac{M \times c \times (V1 - V2) \times 100}{1000 \times m} \quad (3)$$

Onde  $M$  é a massa molar de ácido linoleico (g/mol),  $c$  a concentração de hidróxido de potássio (mol/l),  $V1$  o volume de titulante de hidróxido de potássio (ml),  $V2$  o volume da titulação do branco (ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

#### Valor de iodo

A medição do valor de iodo teve como base a Norma Europeia prEN 14111 e baseia-se na titulação de tiosulfato de sódio numa amostra dissolvida em solvente e reagente de Wijs, com adição de iodeto de potássio e água. O valor de iodo (g iodo/100 g) é dado pela Equação 4.

$$\omega_{\text{iodo}} = \frac{12,69 \times c \times (V1 - V2)}{m} \quad (4)$$

Onde  $c$  é a concentração de tiosulfato de sódio (mol/l),  $V1$  o volume de tiosulfato de sódio utilizado no teste branco (ml),  $V2$  o volume de tiosulfato de sódio utilizado na determinação da amostra (ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

#### Cinzas sulfatadas

O método utilizado para as cinzas sulfatadas foi baseado na Norma Internacional ISO 3987 e consiste na inflamação da amostra até permanecerem cinzas e carbono. Após o arrefecimento, o resíduo foi tratado com ácido sulfúrico e de novo inflamado até se obter uma massa constante. As cinzas sulfatas, em percentagem mássica, é dada pela Equação 5.

$$\omega_{\text{cinzas}} = \frac{100 \times m2}{m1} \quad (5)$$

Onde  $m1$  é a massa da amostra (g), e  $m2$  a massa de cinzas sulfatadas (g).

#### Contaminação total

Para a determinação da contaminação total, o método baseou-se na Norma Europeia EN 12662, que consiste na filtração de um volume conhecido de amostra, cujo filtro é previamente pesado. Após a filtração pesa-se novamente o filtro e o resultado da diferença é o valor da contaminação total. A contaminação total (mg/kg), é dada pela Equação 6.

$$\omega_{\text{contaminação total}} = \frac{1000 \times (m2 - m1)}{m} \quad (6)$$

Onde  $m1$  é a massa do filtro (mg),  $m2$  a massa do filtro com contaminante (mg) e  $m$  a massa de amostra (g).

#### Massa volúmica a 15 °C

A medição da massa volúmica foi feita com recurso a um densímetro e corrigida a sua massa volúmica para 15 °C, com base na Norma Europeia EN 14214. A correção da temperatura para a massa volúmica a 15 °C, é dado pela Equação 7.

$$\rho_{15\text{ }^{\circ}\text{C}} = \rho T + 0,723 \times (T - 15) \quad (7)$$

Onde  $\rho$  (kg/m<sup>3</sup>) é a massa volúmica da amostra e  $T$  a temperatura (°C).

#### Viscosidade a 40 °C

A medição da viscosidade foi feita com recurso a um viscosímetro de Brookfield e a amostra de biodiesel aquecida de forma a estar a 40 °C, temperatura requerida na Norma Europeia EN 14214. Determinou-se a viscosidade dinâmica por leitura direta no viscosímetro e foi convertida em viscosidade cinemática (mm<sup>2</sup>/s) de acordo com a Norma Europeia/Internacional EN ISO 3104, descrito na Equação 8.

$$\vartheta = \frac{\eta}{\rho \times 10^{-3}} \quad (8)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade dinâmica (mPa·s) e  $\rho$  a massa volúmica (kg/m<sup>3</sup>) a 40 °C.

#### Conteúdo de água

O conteúdo de água foi feito com base na titulação volumétrica de Karl Fischer, que consiste na titulação de uma amostra que contem solvente, através da adição de reagente de Karl Fischer. O valor de água (mg/kg) é descrito pela Equação 9.

$$\omega_{\text{água}} = \frac{V \times T}{m \times 10^{-3}} \quad (9)$$

Onde  $V$  é o volume titulado de reagente de Karl Fischer (ml),  $T$  o Titulo de água equivalente (mg H<sub>2</sub>O/ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

## 4.2. Bioetanol

---

### 4.2.1. Reação de fermentação e destilação

---

A reação consistiu na fermentação alcoólica com a levedura *Saccharomyces cerevisiae* e glicose, utilizando um meio ligeiramente ácido, com pH aproximado de 4 e na

ausência de oxigénio. O tempo de reação foi determinado através da observação da diminuição do fluxo de dióxido de carbono.

Foram efetuadas duas destilações de modo a tentar obter um teor alcoólico favorável. O tempo de destilação foi determinado através da medição da massa volúmica da mistura no banho.

## 4.2.2. Métodos analíticos

---

Os parâmetros de bioetanol foram analisados através de métodos instrumentais, volumétricos e gravimétricos. Os métodos instrumentais consistiram em métodos de espectroscopia UV-Vis. A espectroscopia foi utilizada para a análise do fósforo. Os métodos volumétricos consistiram novamente em titulações e foram utilizados para a determinação de água, acidez e cloretos inorgânicos. Os métodos gravimétricos foram utilizados na determinação de extrato seco total. No *Anexo III*, apresentam-se os protocolos dos parâmetros analisados.

### Conteúdo de Etanol

O cálculo do teor de etanol foi efetuado através da conversão da massa volúmica em título alcoométrico mássico, descrito na Recomendação nº 22, da Organização Internacional de Metrologia Legal. A Norma Europeia EN 15376 não contempla um limite mínimo para o conteúdo de etanol específico, mas sim um limite mínimo de etanol e de mono álcoois saturados superiores. O limite de etanol e mono álcoois saturados superiores é de 98,7%, assim sendo e como o valor máximo de mono álcoois saturados superiores é de 2%, considerou-se como valor limite mínimo de etanol, de 96,7% em fração mássica.

### Valor de acidez

A medição do valor de acidez foi feita com base na Norma Europeia EN 15491 e baseia-se na titulação de uma amostra dissolvida em água, através de hidróxido de potássio diluído, utilizando a fenolftaleína como indicador. A acidez total é depois calculada como ácido acético (%m/m), de acordo com a Equação 10.

$$\omega \text{ acidez} = \frac{0,12 \times c \times V}{\rho} \quad (10)$$

Em que  $c$  é a concentração de hidróxido de potássio (mol/l),  $V$  o volume da titulação de hidróxido de potássio (ml) e  $\rho$  a massa volúmica amostra ( $\text{kg/m}^3$ ), a  $15^\circ\text{C}$ .

#### Conteúdo de Extrato seco total

A medição do conteúdo de material não volátil baseou-se no método II do regulamento europeu (CE) nº 2870/2000 da comissão. Este método tem como princípio a pesagem do resíduo seco após evaporação e secagem do álcool. O valor de extrato é o valor do resíduo (mg/100ml).

#### Conteúdo de cloretos inorgânicos

A medição dos cloretos inorgânicos foi realizada pelo método de Mohr. O método baseia-se na determinação direta de cloretos através da titulação com nitrato de prata, utilizando o cromato de potássio como indicador. O seu ponto de equivalência é dado através da precipitação de cromato de prata, de cor vermelha e nesse ponto de equivalência, o número de moles dos iões prata é igual ao número de moles dos iões cloreto. Para a determinação, a amostra foi diluída numa solução aquosa 6:4, relação álcool/água. O conteúdo de cloretos inorgânicos (mg/l) é dado pela Equação 11.

$$C = \frac{c \times V_1 \times M \times 1000}{V_2} \quad (11)$$

Onde  $c$  (mol/l) é a concentração molar de nitrato de prata no ponto de equivalência,  $V_1$ , o volume de titulante de nitrato de prata no ponto de equivalência (l),  $M$  a massa molar do ião cloreto (g/mol) e  $V_2$  o volume da amostra (l).

A metodologia de análise de cloretos através do método de Mohr não tem sido aplicada no âmbito da análise em etanol, como tal, foi necessário fazer um teste de recuperação para verificar a veracidade dos resultados.

#### Conteúdo de água

O conteúdo de água foi feito com base na titulação volumétrica de Karl Fischer, que consiste na titulação de uma amostra em solvente, pela adição de reagente de Karl Fischer

O conteúdo de água (% m/m) segundo a Norma Europeia EN 15376, é dado pela Equação 12.

$$\omega_{\text{água}} = \frac{V \times T \times 0,001 \times 100}{m} \quad (12)$$

Onde  $V$  é o volume titulante de reagente de Karl Fischer (ml),  $T$  o Título de água equivalente (mg H<sub>2</sub>O/l) e  $m$  a massa de amostra (g).

#### Conteúdo de fósforo

O conteúdo de fósforo foi determinado através do método espectrométrico de molibdato de amónio previsto na Norma Europeia EN 15487. Este método consiste na evaporação da amostra de bioetanol, seguido de digestão da amostra com uma solução ácida contendo iões molibdato e antimónio de modo a obter um complexo fosfomolibdato antimónio. O complexo é depois tratado com ácido ascórbico de modo a formar uma coloração azul e o conteúdo de fosforo é dado através da medição da absorvância do complexo a 880 nm. Foram utilizados 7 padrões de concentração de ortofosfato entre 0,2 e 3,1 mg/l, para o cálculo da curva de calibração.

## 4.3. Análise de resultados

---

### 4.3.1. Biodiesel

---

#### Conteúdo de ésteres metílicos

Para a determinação dos ésteres metílicos foi necessário adaptar a metodologia de Carvalho et al. (2012) e separar os vários constituintes do biodiesel. O cromatograma da Figura 30 apresenta a separação dos vários picos referentes aos constituintes presentes na amostra de biodiesel.

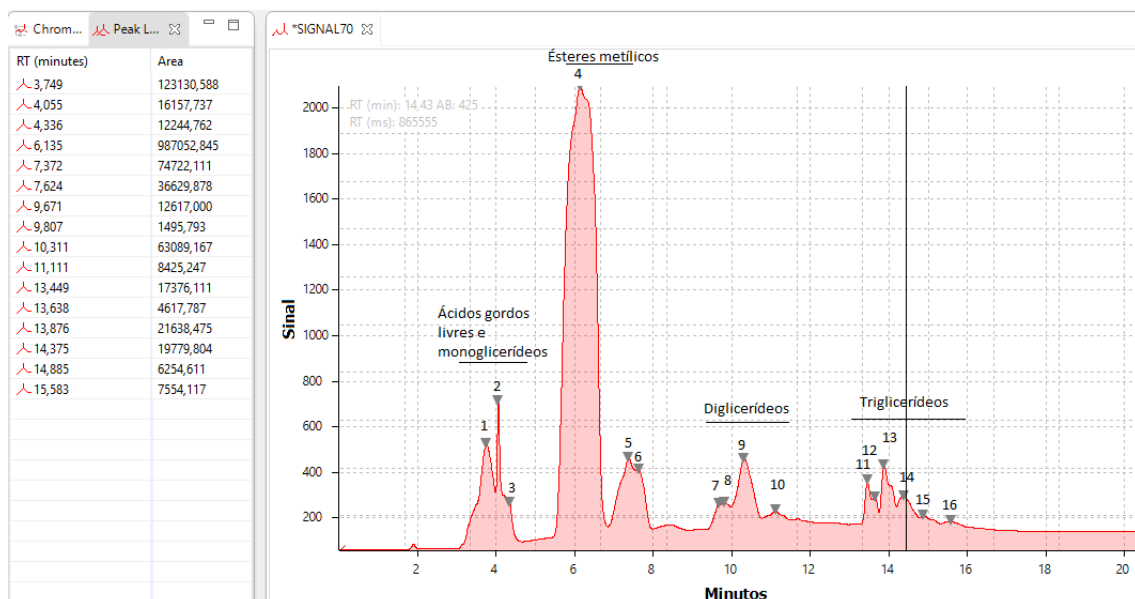


Figura 30 - Cromatograma com a separação dos vários constituintes do biodiesel.

A curva de calibração e a determinação da concentração de ésteres metílicos na amostra foram efetuadas através da soma das áreas dos picos 4 a 6. Os valores dos tempos de retenção, as áreas e os cromatogramas estão descritos no *Anexo II*. De referir que nas soluções padrão dos ésteres e da amostra, os picos nº 5 e o nº 6 não tinham boa resolução aparecendo ambos no mesmo pico.

Para o cálculo do conteúdo de ésteres metílicos, considerou-se que as soluções padrão teriam apenas ésteres metílicos, assim sendo, o cálculo da concentração é com base nesse pressuposto. Como se pode verificar na Figura 31, o padrão apresenta taxas de conversão em ésteres metílicos muito superiores às da amostra.

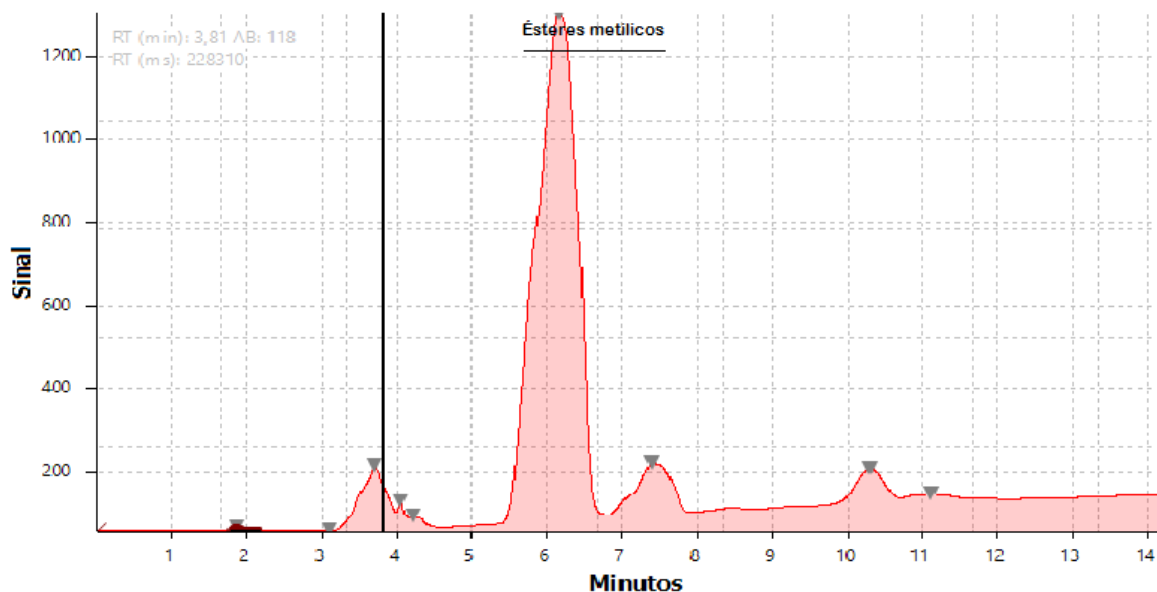


Figura 31 - Cromatograma de amostra de padrão de ésteres metílicos.

Os resultados obtidos para a curva de calibração estão demonstrados na Tabela 12, onde são apresentados os valores da soma dos dois picos representantes dos ésteres metílicos.

Tabela 12 - Resultados obtidos através do software de integração Openchrom, para os ésteres metílicos.

|                 | Concentração amostra [mg/ml] | Área        |
|-----------------|------------------------------|-------------|
| <b>Padrão 1</b> | 4,50                         | 733 809,960 |
| <b>Padrão 2</b> | 3,60                         | 612 323,230 |
| <b>Padrão 3</b> | 2,70                         | 509 034,791 |
| <b>Padrão 4</b> | 1,80                         | 364 872,650 |
| <b>Padrão 5</b> | 0,900                        | 192 671,550 |
| <b>Amostra</b>  | 2,322                        | 426 753,063 |

Como a equação linear decorrente dos dados fornecidos apresentava um coeficiente de correlação ao quadrado abaixo de 0,997, determinou-se a função calibrante a partir do Teste de Mandel. No *Anexo II*, encontram-se os resultados obtidos através do Teste de Mandel. De acordo com os resultados, verifica-se que a função linear é a função que se ajusta melhor na calibração. O conteúdo de ésteres em fração mássica na amostra, demonstrada pela Equação 13, é o quociente entre a massa de ésteres na amostra e a massa total da amostra.

$$\omega \text{ ésteres metílicos} = \frac{m1 \times 100}{m2} \quad (13)$$

Onde  $m1$  representa a massa de ésteres na amostra (mg) e  $m2$  é massa total de amostra (mg).

Através dos resultados obteve-se o conteúdo de 86,0% de ésteres. Os cálculos para o conteúdo de ésteres metílicos encontram-se no *Anexo II*. Este valor está abaixo do limite pelo que pode ser explicado pelo curto tempo de reação de transesterificação.

#### Conteúdo de triglicerídeos

A determinação de triglicerídeos foi efetuada através da metodologia definida por Komers et al. (2001). O método define como conteúdo de triglicerídeos, a soma das áreas dos picos 11 a 16 do cromatograma da Figura 30. Para o cálculo das concentrações das soluções padrão e como ainda apresentavam sinais de ácidos gordos livres, a determinação da concentração de triglicerídeos consistiu na soma das áreas dos picos referentes aos triglicerídeos e ao total, retirou-se o conteúdo de ácidos gordos livres.

Os valores dos tempos de retenção, as áreas e os cromatogramas estão descritos no *Anexo II*. A curva de calibração foi determinada a partir dos dados obtidos na Tabela 13.

*Tabela 13 - Resultados obtidos através do software de integração Openchrom, para os triglicerídeos.*

|                 | Concentração amostra [mg/ml] | Área        |
|-----------------|------------------------------|-------------|
| <b>Padrão 1</b> | 1,81                         | 107 145,541 |
| <b>Padrão 2</b> | 1,36                         | 82 359,931  |
| <b>Padrão 3</b> | 0,905                        | 59 030,156  |
| <b>Padrão 4</b> | 0,724                        | 47 069,516  |
| <b>Padrão 5</b> | 0,453                        | 34 361,142  |
| <b>Amostra</b>  | 1,258                        | 77 220,906  |

O conteúdo de triglicerídeos, em fração mássica na amostra, demonstrada pela Equação 14, é o quociente entre a massa de triglicerídeos presentes na amostra e a massa total da amostra.

$$\omega \text{ triglicerídeos} = \frac{m1 \times 100}{m2} \quad (14)$$

Onde  $m_1$  representa a massa de triglicerídeos na amostra (g) e  $m_2$  a massa total da amostra (g).

Os cálculos intermédios da determinação dos triglicerídeos encontram-se no *Anexo II*. O conteúdo de triglicerídeos foi de 6,744 %, valor este muito acima do limite imposto pela norma, também justificável pelo curto tempo de reação de transesterificação.

#### Valor de acidez

Os resultados para o valor de acidez no biodiesel são apresentados na Tabela 14.

*Tabela 14 - Resultados do valor de acidez em biodiesel.*

|   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média   |
|---|-----------|-----------|-----------|---------|
| <b>Volume titulação [ml]</b>                      | 2,40      | 2,50      | 2,40      | 2,43    |
| <b>Volume branco [ml]</b>                         | 0,30      | 0,20      | 0,40      | 0,30    |
| <b>Massa biodiesel [g]</b>                        | 18,00     | 18,00     | 18,00     | 18,00   |
| <b>Concentração hidróxido de potássio [mol/l]</b> | -         | -         | -         | 0,07452 |
| <b>Valor de acidez [mg KOH/g]</b>                 | 0,488     | 0,511     | 0,488     | 0,496   |

Através da análise dos resultados obtidos, verifica-se que o valor de acidez é ligeiramente inferior ao limite máximo da Norma Europeia EN 14214.

#### Valor de iodo

Na Tabela 15 estão apresentados os resultados do valor de iodo no biodiesel.

*Tabela 15 - Resultados do valor de iodo em biodiesel.*

|   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média  |
|---|-----------|-----------|-----------|--------|
| <b>Volume titulação [ml]</b>                    | 19,40     | 19,50     | 19,20     | 19,37  |
| <b>Volume branco [ml]</b>                       | 24,80     | 24,50     | 23,60     | 24,30  |
| <b>Massa biodiesel [g]</b>                      | 0,1340    | 0,1528    | 0,1304    | 0,1391 |
| <b>Concentração tiosulfato de sódio [mol/l]</b> |           |           |           | 0,1000 |
| <b>Valor de iodo [g iodo/100 g]</b>             | 51,15     | 41,54     | 42,83     | 45,17  |

De acordo com os resultados obtidos, constata-se que os resultados do valor de iodo são bastante inferiores aos valores limite da Norma Europeia EN 14214.

### Cinzas sulfatadas

Os resultados das cinzas sulfatadas na amostra de biodiesel encontram-se na Tabela 16.

*Tabela 16 - Resultados de cinzas sulfatadas em biodiesel.*

|                                    | Amostra 1            | Amostra 2            | Amostra 3          | Média                |
|------------------------------------|----------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Massa cadinho [g]                  | 40,7178              | 41,3742              | 41,7318            | -                    |
| Massa biodiesel [g]                | 10,0490              | 10,0360              | 10,1071            | -                    |
| Massa cadinho após 1ª digestão [g] | 40,7197              | 41,3749              | 41,7330            | -                    |
| Massa cadinho após 2ª digestão [g] | 40,7198              | 41,3745              | 41,7320            | -                    |
| Massa de cinzas [g]                | $2,0 \times 10^{-3}$ | $3 \times 10^{-4}$   | $2 \times 10^{-4}$ | -                    |
| Cinzas sulfatadas % [m/m]          | 0,00020-             | $3 \times 10^{-5}$ - | $2 \times 10^{-5}$ | $8,3 \times 10^{-3}$ |

Através dos resultados obtidos, verifica-se que a amostra de biodiesel contém um valor inferior à da Norma Europeia EN 14214.

### Contaminação total

Os cálculos para a contaminação total no biodiesel, encontram-se listados na Tabela 17.

*Tabela 17 - Resultados de contaminação total em biodiesel.*

|  | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média  |
|--|-----------|-----------|-----------|--------|
| Massa filtro [g]                           | 40,7178   | 41,3742   | 41,7318   | -      |
| Massa biodiesel [g]                        | 103,1692  | 100,8504  | 99,7860   | -      |
| Massa filtro após filtração e secagem [mg] | 3,4000    | 2,7000    | 2,4000    | -      |
| Contaminação total [mg/kg]                 | 32,956    | 26,772    | 24,051    | 27,927 |

O valor da contaminação total de acordo com os resultados obtidos é ligeiramente superior ao valor limite da Norma Europeia EN 14214, limite este que é de 24 miligramas por quilograma.

### Massa volúmica a 15 °C

Através da medição feita por um densímetro, em diferentes dias, foi possível observar a massa volúmica de  $900 \text{ kg/m}^3$ . Este valor de massa volúmica corresponde ao limite máximo estipulado pela Norma Europeia prEN 14214.

### Viscosidade a 40 °C

Os resultados obtidos da viscosidade com recurso ao viscosímetro de Brookefield, encontram-se na Tabela 18. A gama de trabalho com maior precisão situa-se na gama de trabalho de 30 a 50%. Para o melhor ajuste do equipamento, utilizou-se o fuso L1, e com uma velocidade de rotação de 200 RPM. Para ajustar a temperatura para os 40 °C, utilizou-se uma manta de aquecimento com um termómetro, e retirou-se a leitura no viscosímetro após estabilização da temperatura.

*Tabela 18 - Resultados de viscosidade cinemática em biodiesel.*

|   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|
| Temperatura [°C]                            | 39,9      | 39,5      | 39,3      | -     |
| Nº de rotações por minuto [RPM]             | 200       | 200       | 200       | -     |
| Gama de trabalho [%]                        | 36        | 35,3      | 37,3      | -     |
| Viscosidade dinâmica [mPa.s]                | 10        | 10        | 11        | -     |
| Massa volúmica a 40 °C [kg/m <sup>3</sup> ] | -         | -         | -         | 882   |
| Viscosidade cinemática [mm <sup>2</sup> /s] | 11        | 11        | 12        | 11    |

Verifica-se de acordo com os resultados obtidos, que a viscosidade se encontra acima do valor máximo estabelecido pela Norma Europeia EN 14214.

### Conteúdo de água

Os cálculos para determinar o conteúdo de água, estão demonstrados na Tabela 19. O cálculo da determinação do título de água equivalente está demonstrado no *Anexo II*.

*Tabela 19 - Resultados de conteúdo de água em biodiesel.*

|   | Amostra 1            | Amostra 2            | Amostra 3            | Amostra 4            | Média                |
|---|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| Volume titulação [ml]                       | 2,908                | 3,300                | 4,284                | 3,500                | -                    |
| Massa biodiesel [mg]                        | 3535,6               | 3623,3               | 4682,7               | 4409,6               | -                    |
| Título [mg H <sub>2</sub> O/ml reagente KF] | -                    | -                    | -                    | -                    | 5,35                 |
| Conteúdo de água [mg/kg]                    | 4,40x10 <sup>3</sup> | 4,87x10 <sup>3</sup> | 4,89x10 <sup>3</sup> | 4,24x10 <sup>3</sup> | 4,60x10 <sup>3</sup> |

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o conteúdo de água está muito acima do valor limite estipulado pela norma.

## 4.3.2. Bioetanol

---

### Conteúdo de etanol

A massa volúmica foi determinada através de dois métodos diferentes, primeiro calculou-se a massa volúmica através de um densímetro e em segundo, através da pesagem da massa de uma proveta e com um volume conhecido de bioetanol. Como os resultados foram concordantes, o resultado da massa volúmica através dos dois métodos foi de 817 kg/m<sup>3</sup>. Para calcular o teor de etanol a partir da massa volúmica, criou-se um ficheiro com os dados das tabelas alcoométricas definidas pela Organização Internacional de Metrologia Legal e através da ferramenta solver, obteve-se o título alcoométrico mássico de 90,2%. Este valor está abaixo do valor limite da Norma Europeia EN 15376.

### Valor de acidez

Os cálculos finais para o valor da acidez estão descritos na Tabela 20.

*Tabela 20 - Resultados de valor de acidez em bioetanol.*

|  | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média  |
|--|-----------|-----------|-----------|--------|
| Volume titulação [ml]                      | 9,30      | 9,20      | 9,00      | 9,17   |
| Volume branco [ml]                         | 0,30      | 0,20      | 0,30      | 0,27   |
| Massa volúmica a 15 °C [g/ml]              | -         | -         | -         | 0,819  |
| Concentração hidróxido de potássio [mol/l] | -         | -         | -         | 0,0058 |
| Valor de acidez %[m/m]                     | 0,0077    | 0,0077    | 0,0074    | 0,0076 |

De acordo com os resultados obtidos, verifica-se que o valor de acidez no bioetanol é ligeiramente superior ao definido na Norma Europeia EN 15376.

### Conteúdo de Extrato seco total

Os resultados de extrato seco em bioetanol estão demonstrados na Tabela 21.

*Tabela 21 - Resultados de extrato seco em bioetanol.*

|  | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média |
|--|-----------|-----------|-----------|-------|
| Volume amostra [ml]                            | 20,00     | 20,00     | 20,00     | 20,00 |
| Massa cadinho vazio [g]                        | 41,8503   | 46,3251   | 39,4316   |       |
| Massa cadinho primeira pesagem após estufa [g] | 41,9122   | 46,3876   | 39,5028   | -     |
| Massa cadinho segunda pesagem após estufa [g]  | 41,9123   | 46,388    | 39,5028   | -     |
| Extrato seco [g/100 ml]                        | 0,309     | 0,313     | 0,356     | 0,326 |

Através da análise aos resultados obtidos de extrato seco, verifica-se que estes são muito inferiores ao limite da Norma Europeia EN 15376.

### Cloretos inorgânicos

Os resultados obtidos na determinação do conteúdo de cloretos inorgânicos encontram-se descritos na Tabela 22.

*Tabela 22 - Resultados finais de cloretos inorgânicos em bioetanol.*

|  | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média/Resultado        |
|--|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| Volume titulação [ml]                    | 5,20      | 5,30      | 5,10      | 5,20                   |
| Volume branco [ml]                       | 0,30      | 0,30      | 0,30      | 0,30                   |
| Concentração de Nitrato de prata [mol/l] | -         | -         | -         | $2,010 \times 10^{-4}$ |
| Número de moles do ião cloreto [mol]     | -         | -         | -         | $9,85 \times 10^{-7}$  |
| Volume amostra [ml]                      | -         | -         | -         | 10,00                  |
| Concentração de cloretos [mg/l]          | -         | -         | -         | 3,48                   |

O valor obtido para o conteúdo de cloretos é bastante inferior ao valor limite da Norma Europeia EN 15376. O valor do teste de recuperação obtido foi de 104,6%, sendo um resultado bastante satisfatório, no entanto seria necessário validar o método. Os cálculos e resultados obtidos no teste de recuperação estão descritos no *Anexo II*.

### Conteúdo de água

Os cálculos para o conteúdo de água através do método de titulação volumétrica de Karl Fischer estão descritos na Tabela 23, apenas o cálculo para o título de água equivalente se encontra no *Anexo II*.

*Tabela 23 - Resultados de conteúdo de água em bioetanol.*

|   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|
| Volume titulação [ml]                       | 0,750     | 0,783     | 0,711     | -     |
| Volume amostra [µl]                         | 50,000    | 50,000    | 50,000    | -     |
| Massa amostra [g]                           | 0,0409    | 0,0409    | 0,0409    |       |
| Título [mg H <sub>2</sub> O/ml reagente KF] | -         | -         | -         | 5,35  |
| Conteúdo de água %[m/m]                     | 9,81      | 10,2      | 9,30      | 9,77  |

O valor do conteúdo de água obtido é muito superior ao limite da Norma Europeia EN 15376. Este resultado era previsível porque se verificou que o conteúdo de etanol (% V/V) é de 90,9% e sendo o conteúdo restante ser praticamente água, o resultado era de certa maneira expectável.

### Conteúdo de fósforo

Para a análise do conteúdo de fósforo em bioetanol, teve de se efetuar a curva de calibração através de 7 padrões de concentrações conhecidas. Os resultados das medições com o espectrofotómetro UV-Vis para a determinação dos padrões estão descritos na Tabela 24, enquanto a Figura 32 indica a equação linear e os pontos da reta.

Tabela 24 - Resultados curva de calibração para a determinação de fósforo em bioetanol.

|                 | Concentração amostra [mg/l] | Absorvância |
|-----------------|-----------------------------|-------------|
| <b>Padrão 1</b> | 0,194                       | 0,0329      |
| <b>Padrão 2</b> | 0,388                       | 0,0813      |
| <b>Padrão 3</b> | 0,776                       | 0,1543      |
| <b>Padrão 4</b> | 1,55                        | 0,3521      |
| <b>Padrão 5</b> | 2,33                        | 0,5861      |
| <b>Padrão 6</b> | 3,10                        | 0,7951      |

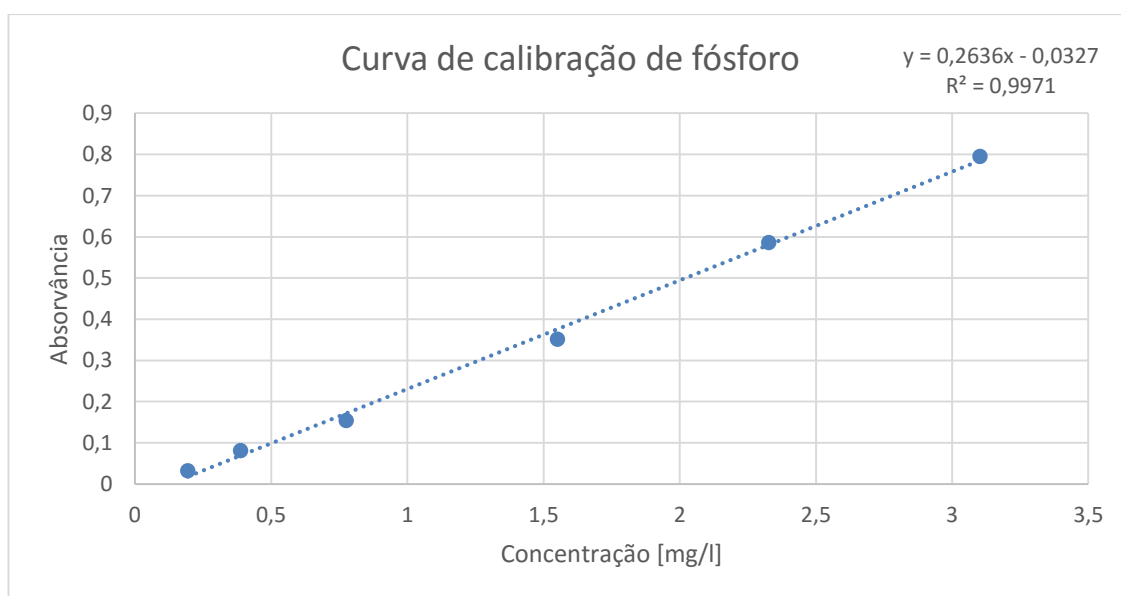


Figura 32 - Curva de calibração de fósforo para determinação de fósforo em bioetanol.

Através da curva de calibração obtida, analisou-se as amostras de bioetanol e o resultado da concentração de fósforo no bioetanol foi de 0,172 mg/l. Este valor é inferior ao limite da Norma Europeia EN 15376.

## 4.4. Discussão

Dos resultados obtidos efetuados pelas análises no laboratório, no caso do biodiesel verifica-se que o conteúdo de ésteres metílicos, triglicerídeos, água, contaminação total e viscosidade não cumprem com os requisitos da norma. Em parte pode ser explicado pelo curto tempo de reação. Tipicamente o tempo de reação sem apoio seria de 2 horas a 50-60 °C e como neste trabalho a reação apenas durou 1 hora, verifica-se ainda uma grande parte de óleo para converter. Sendo por isso baixos os valores de ésteres, altos os valores de triglicerídeos e também por este facto, o valor da viscosidade ser elevado devido à presença ainda de triglicerídeos. Os resultados finais estão apresentados na Tabela 25.

*Tabela 25 - Resumo dos resultados finais das análises de biodiesel.*

| Propriedade                   | Resultado da análise  | Limite mínimo | Limite máximo | Unidade            | Cumprimento com os requisitos da Norma Europeia EN 14214 (S/N) |
|-------------------------------|-----------------------|---------------|---------------|--------------------|--|
| Conteúdo de ésteres metílicos | 86,0                  | 96            | -             | % [m/m]            | N  |
| Conteúdo de Triglicerídeos    | 6,744                 | -             | 0,2           | % [m/m]            | N  |
| Valor de acidez               | 0,496                 |               | 0,5           | mg KOH/g           | S  |
| Valor de iodo                 | 45,174                | -             | 120,0         | g iodo/100g        | S  |
| Cinzas sulfatadas             | $8,3 \times 10^{-3}$  | -             | 0,02          | % [m/m]            | S  |
| Contaminação total            | 27,927                | -             | 24,0          | mg/kg              | N  |
| Massa volúmica a 15 °C        | 900                   | 860,0         | 900,0         | kg/m <sup>3</sup>  | S  |
| Viscosidade a 40 °C           | 11                    | 3,5           | 5,0           | mm <sup>2</sup> /s | N  |
| Conteúdo de água              | $4,60 \times 10^{-3}$ | -             | 500,0         | mg/kg              | N  |

Através da análise dos resultados obtidos para o bioetanol, demonstrados na Tabela 26, verifica-se que o conteúdo de etanol, água e acidez não cumprem com os requisitos da norma. No caso do conteúdo de etanol, apenas com duas destilações não se atingiu os requisitos da norma, seria necessário ou efetuar uma nova destilação ou desidratar o etanol.

O conteúdo de água vem confirmar o valor do conteúdo de etanol, uma vez que fica muito perto dos 10%.

Tabela 26 - Resumo dos resultados finais das análises de bioetanol.

| Propriedade                      | Resultado da análise | Limite mínimo | Limite máximo | Unidade   | Cumprimento com os requisitos da Norma Europeia EN 15376 (S/N) |
|----------------------------------|----------------------|---------------|---------------|-----------|--|
| Conteúdo de etanol               | 90,2                 | 96,7          | -             | % [m/m]   | N  |
| Valor de acidez                  | 0,0076               | -             | 0,007         | % [m/m]   | N  |
| Conteúdo de Extrato seco total   | 0,326                | -             | 10,0          | mg/100 ml | S  |
| Conteúdo de cloretos inorgânicos | 3,48                 | -             | 20,0          | mg/l      | S  |
| Conteúdo de água                 | 9,79                 | -             | 2,0           | % [m/m]   | N  |
| Conteúdo de fósforo              | 0,172                | -             | 0,5           | mg/kg     | S  |

A aplicação de todos os métodos de análise do biodiesel e do bioetanol no laboratório da ESTG carecem de alguns equipamentos/reagentes e da validação intralaboratorial de alguns métodos efetuados em laboratório em condições diferentes das normas, nomeadamente a análise de triglicerídeos e ésteres metílicos para o caso do biodiesel e do conteúdo de cloretos inorgânicos para o caso do bioetanol.

### Considerações Biodiesel

As análises ao grupo de metais I e II, não foram realizadas porque o equipamento do laboratório, um espectrofotómetro de absorção atómica não está preparado para a leitura de soluções orgânicas. Para compensar este facto, testaram-se alguns métodos de extração de biodiesel para uma fase aquosa que necessitavam de alguns ajustes de modo a poderem ser analisados. Estes métodos consistiram na adição de água 2:1 água/biodiesel, seguido de agitação, banho termostático a 85 °C, ultrassons e centrifugação, sendo que o método que reproduziu os melhores resultados foi o que permaneceu um tempo maior no ultrassons. No entanto, estes dados foram inconclusivos, como tal, não foram reproduzidos.

A análise de alguns parâmetros que necessitam de equipamentos muito específicos, como é o caso do *Flash point*, corrosividade ao cobre, *cold filter plugging point* e número de cetano não permitem estabelecer todos os métodos no laboratório num tempo próximo.

No caso da estabilidade oxidativa, é um parâmetro que não foi analisado por falta de um banho termostático que atingisse as temperaturas exigidas pela norma, apesar de ser relativamente acessível para efetuar no laboratório.

Verifica-se também que o HPLC pode substituir algumas análises de GC. As análises cromatográficas dos parâmetros não analisados, não foram efetuadas por falta de padrões de ésteres metílicos.

O conteúdo de enxofre não foi realizado por não haver o equipamento requerido pela norma.

#### Considerações Bioetanol

As análises ao conteúdo de mono álcoois superiores saturados, metanol não foram realizadas por não haver GC montado. O laboratório está próximo de receber um GC e como tal, será possível aplicar metodologias de análises destes parâmetros.

No caso do cobre, o espectrofotômetro de absorção atômica não tinha a sensibilidade suficiente para a sua análise e deste modo não foi possível efetuar a sua análise.

A análise do conteúdo de enxofre não foi efetuada por não haver o equipamento requerido pela norma.

Como o objetivo da parte experimental não é a análise de biodiesel e de bioetanol de acordo com a norma, mas sim aplicar metodologias para análise de alguns requisitos dessas mesmas normas, pode-se concluir que o laboratório de análise instrumental da ESTG tem a capacidade para verificar grande parte dos parâmetros exigidos pelas normas.

## ***5. Caracterização dos recursos na Região de Leiria***

---

### **5.1. Região de Leiria**

---

A nomenclatura NUTS ou nomenclatura das unidades territoriais para fins estatísticos, tem como finalidade definir o sistema hierárquico de divisão do território em regiões e subdivide-se em 3 níveis (NUTS I, NUTS II, NUTS III), definidos de acordo com critérios populacionais, administrativos e geográficos. A região em questão, relativamente ao NUTS I, está integrada no território do continente, no NUTS II, está no território centro e no NUTS III pertence à região de Leiria. Esta região compreende as seguintes sub-regiões, Pinhal Litoral e parte do Pinhal Interior Norte. Os concelhos pertencentes à Região de Leiria que estão compreendidos no Pinhal Litoral são os concelhos da Batalha, Leiria, Marinha Grande, Pombal e Porto de Mós, enquanto os concelhos de Alvaiázere, Ansião, Castanheira de Pera, Figueiró dos Vinhos e Pedrógão Grande pertencem à sub-região do Pinhal Interior Norte.

### **5.2. Material lenho-celulósico**

---

No sentido de se utilizar fontes renováveis para a obtenção de bioetanol, é importante também referir que o objetivo desta caracterização é o de procurar a quantificação da biomassa tendo em conta a sustentabilidade do material lenho-celulósico. O recurso utilizado é a biomassa proveniente das operações florestais, considerado como resíduo, mas que seja compatível com o múltiplo uso dos recursos florestais. Atualmente, a necessidade das operações florestais de limpeza de matos, desbastes, desramações e cortes finais são importantes para reduzir a carga de combustível e assim diminuir os riscos de incêndios florestais, bem como para utilização como fonte de calor e eletricidade. No entanto, a remoção acentuada desses resíduos pode levar a uma redução das camadas orgânicas, menor proteção contra a erosão, menor quantidade matéria orgânica do solo contribuindo também para a menor quantidade de nutrientes disponíveis para o crescimento vegetal (Magalhães, Cameira, Pato, & Santos, 2011). No estudo da

caracterização procurou-se sempre avaliar o recurso sempre numa ótica da gestão sustentável da floresta e a quantificação do recurso sempre com base no aproveitamento de parte dos resíduos de modo a não interferir com os múltiplos usos deste recurso.

A metodologia utilizada para a quantificação do recurso lenho-celulósico na Região de Leiria foi feita através da avaliação dos resíduos florestais existentes. Numa primeira fase, procedeu-se à caracterização do uso do solo e povoamentos florestais existentes de cada concelho da região com o recurso à aplicação FloreStat. O FloreStat é um *software* de consulta dos resultados do 5º Inventário Florestal Nacional (IFN5), de 2005/2006, com diversos indicadores florestais. Numa segunda fase fez-se a estimativa da produção de biomassa florestal residual (BFR) com base em modelos de estimativa de produção de BFR conhecidos nos povoamentos florestais mais representativos.

A ocupação do solo é dividida de acordo com a natureza da sua utilização, nas seguintes classes: Agricultura; Águas interiores; Floresta; Matos e outros usos. A classe de solo Agricultura identifica os terrenos dedicados à produção agrícola e estão incluídas as terras aráveis, culturas hortícolas, pomares de fruto, prados ou pastagens. A classe de solo Águas interior é constituída por estuários ou grandes cursos de água, lagoas, albufeiras e afins. Para a Floresta, estão compreendidos os povoamentos florestais, áreas ardidas de floresta, áreas de corte raso ou outras formações lenhosas. Os matos compreendem terrenos ocupados com cobertura vegetal, onde não se verifica uma atividade agrícola ou florestal. Os Outros usos correspondem às áreas sociais e improdutivos. Como se pode ver pela Figura 33, a Floresta é a classe mais representativa da Região de Leiria, ocupando mais de metade da área total da região

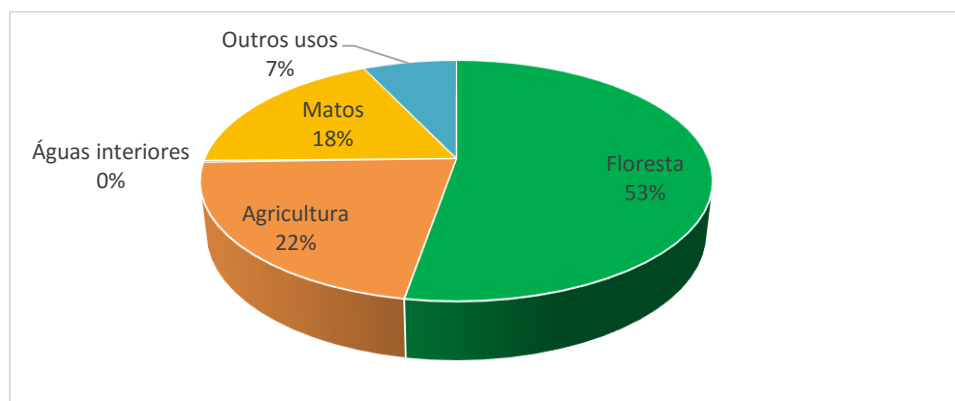


Figura 33 - Ocupação do uso solo por classe na Região de Leiria.

. A classe Agricultura também ocupa uma grande área na região, tal como os Matos. As duas em conjunto ocupam cerca de 40% da área total da região. Relativamente à ocupação dos solos por concelho, verifica-se que dos 10 concelhos da região, apenas os concelhos de Alvaiázere, Batalha e Porto de Mós apresentam ocupações de Floresta inferiores a metade da ocupação total, como indica a Figura 34.

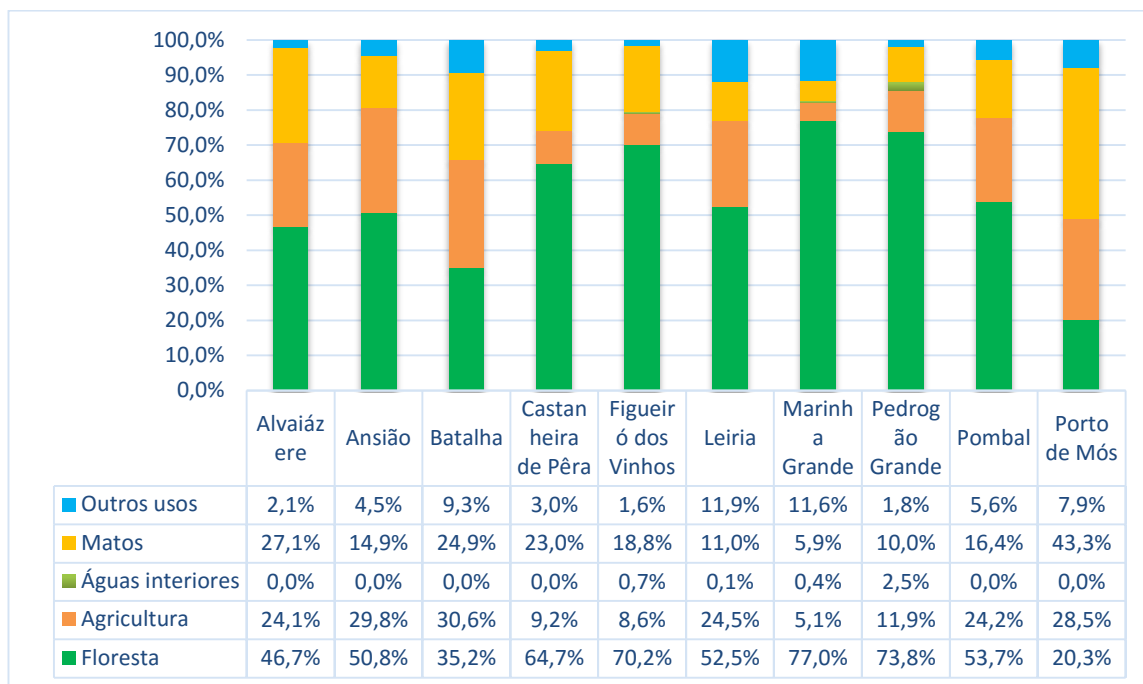


Figura 34 - Ocupação do uso do solo por Município da Região de Leiria.

De todos os povoamentos florestais existentes na Região de Leiria, o Pinheiro bravo e o Eucalipto são os povoamentos mais representativos da região e ocupam mais de 90% do uso associado ao uso florestal. O Carvalho também tem grande representatividade na região, compreendendo aproximadamente 4% da ocupação florestal da região, como demonstra a Figura 35.

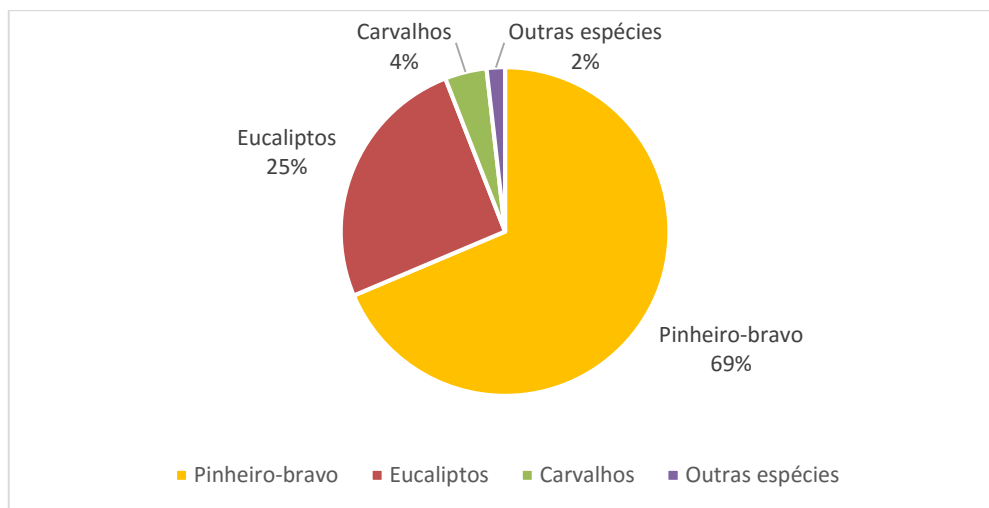


Figura 35 - Povoamentos florestais mais expressivos na Região de Leiria.

Para a quantificação da BFR apenas se considerou a biomassa residual do Pinheiro-bravo e Eucalipto, por serem os povoamentos mais representativos da região em todos os concelhos. Os modelos adotados para a quantificação da biomassa foram baseados nos modelos de silvicultura adotados por J. Dias e J.L.T. Azevedo (2004), que definem como sendo a quantidade de biomassa residual, os ramos e topos para o caso do Pinheiro-bravo e ramos, topos e casca, para o caso do Eucalipto.

### 5.2.1. Quantificação dos resíduos florestais do Eucalipto

Para a quantificação do resíduo florestal do Eucalipto, considerou-se a BFR sendo proveniente da casca, dos ramos e topos. O Eucalipto é utilizado sobretudo na indústria da pasta e do papel e com base nesta presunção, foram utilizados os seguintes pressupostos: tempo de rotação médio considerado de aproximadamente 10 anos; povoamento de Eucalipto de composição pura; 52,6% de humidade para a biomassa proveniente de ramos e topos e de 59,6% de humidade para a biomassa da casca. Outro pressuposto assumido foi a manutenção das áreas de floresta de eucalipto desde que foi feito o inventário. As correlações verificadas com estes pressupostos estão descritas nas Equações 15 e 16.

$$\omega \text{ total ramos e topos} = 0,1785 \times DAP^{1,756} \quad (15)$$

$$\omega \text{ casca} = 0,01432 \times DAP^{2,798} \quad (16)$$

O DAP representa o diâmetro do tronco da árvore medido sobre a casca a 1,3 metros do solo, esta medida é em centímetros. Para o cálculo da biomassa da casca, considerou-se metade do valor devido ao facto do Eucalipto ser essencialmente aproveitado pela indústria papelreira, onde aproximadamente metade da casca dos toros é retirada na floresta.

Para o cálculo do DAP, utilizou-se a informação fornecida pela aplicação FloreStat. Não tendo o valor de DAP para cada concelho, estimou-se o seu valor com base nos valores recolhidas na aplicação Florestat, para os Planos Regionais de Ordenamento Florestal (PROF).

Com esta estimativa, obtém-se a BFR em kg verdes por cada árvore de Eucalipto num horizonte de 10 anos, dividindo por 10 para obter a estimativa anual. Converteu-se em toneladas e retirou-se o valor da humidade considerado como pressuposto. Para obter a estimativa anual por cada concelho, utilizou-se novamente o FloreStat para obter a densidade média de cada PROF e multiplicou-se pela área florestal de cada concelho. Os valores finais para cada concelho são descritos na Tabela 27.

*Tabela 27 - Estimativa da quantidade de biomassa residual de Eucalipto, através da metodologia adotada por J. Dias e J.L.T. Azevedo (2004).*

| <b>Concelho/Região</b>  | <b>Ø Eucalipto [ton/ano]</b> |
|-------------------------|------------------------------|
| Alvaiázere              | 807,37                       |
| Ansião                  | 646,28                       |
| Batalha                 | 314,15                       |
| Castanheira de Pera     | 670,70                       |
| Figueiró dos Vinhos     | 2 386,43                     |
| Leiria                  | 2 341,46                     |
| Marinha Grande          | 93,12                        |
| Pedrogão Grande         | 1 450,83                     |
| Pombal                  | 3 083,54                     |
| Porto de Mós            | 360,17                       |
| <b>Região de Leiria</b> | <b>12 154,05</b>             |

## 5.2.2. Quantificação dos resíduos florestais do Pinheiro-bravo

---

Para a quantificação do resíduo florestal do Pinheiro-bravo, considerou-se a BFR sendo proveniente dos ramos e topos. No caso do Pinheiro-bravo, a sua utilização é principalmente como matéria-prima da indústria transformadora da madeira e com base neste pressuposto, o modelo definido de silvicultura é o seguinte:

- Ano 0: Plantação do pinhal, com uma densidade de 1460 árvores/hectare;
- 15 a 20 anos: Cerca de 20 a 40% de desbaste das árvores de pé (1º desbaste);
- 25 a 30 anos: Cerca de 20 a 30% de desbaste das árvores de pé (2º desbaste);
- 35 a 40 anos: Cerca de 20 a 30% de desbaste das árvores de pé (3º desbaste);
- 40 a 45 anos: Corte raso de todo o povoamento, com uma densidade de 300 a 500 árvores/hectare.

Para este modelo, são assumidos como pressupostos: a idade de corte entre 40 a 45 anos; as árvores dos diferentes cortes são utilizadas na indústria da transformação de madeira e os seus resíduos permanecem na floresta; 57,6% de humidade média; manutenção da área florestal de Pinheiro-bravo e a composição considerada ser pura. A correlação utilizada para o cálculo da massa dos ramos e topos é dada pela Equação 17.

$$\omega \text{ total ramos e topos} = 0,463 \times DAP^{1,604} \quad (17)$$

Para o cálculo do DAP, utilizou-se novamente a informação fornecida pela aplicação FloreStat. Não tendo o valor de DAP para cada concelho, estimou-se o seu valor com base nos valores da aplicação para os PROF.

Utilizando a mesma metodologia aplicada para Eucaliptos, através da fórmula, obtém-se a BFR em kg verdes por cada árvore de Pinheiro-bravo num horizonte de 43 anos, dividindo-se por 43 para fazer a estimativa anual. Converteu-se para toneladas e retirou-se o valor da humidade considerado como pressuposto. De modo a obter estimativa anual por cada concelho, utilizou-se o FloreStat para obter a densidade média de cada PROF e multiplicou-se pela área florestal de cada concelho. Os valores finais da BFR

resultante de Pinheiro-bravo para cada concelho são descritos na Tabela 28. Através da tabela 29, é possível observar que a quantidade total de resíduos através do modelo, é de 28 089,58 toneladas de biomassa por ano.

*Tabela 28 - Estimativa da quantidade de biomassa residual de Pinheiro-bravo através da metodologia adotada por J. Dias e J.L.T. Azevedo (2004).*

| <b>Concelho/Região</b>  | <b>☉ Pinheiro-bravo [ton/ano]</b> |
|-------------------------|-----------------------------------|
| Alvaiázere              | 300,58                            |
| Ansião                  | 544,79                            |
| Batalha                 | 45,98                             |
| Castanheira de Pera     | 267,38                            |
| Figueiró dos Vinhos     | 405,88                            |
| Leiria                  | 4 782,36                          |
| Marinha Grande          | 2 698,75                          |
| Pedrogão Grande         | 639,33                            |
| Pombal                  | 5 150,51                          |
| Porto de Mós            | 686,97                            |
| <b>Região de Leiria</b> | <b>15 935,53</b>                  |

*Tabela 29 - Estimativa da biomassa residual de Pinheiro-bravo e Eucalipto através da metodologia adotada por J. dias e J.L.T. Azevedo (2004).*

| <b>Concelho/Região</b>  | <b>☉ Pb + Eu [ton/ano]</b> | <b>☉ Pinheiro-bravo [ton/ano]</b> | <b>☉ Eucalipto [ton/ano]</b> |
|-------------------------|----------------------------|-----------------------------------|------------------------------|
| Alvaiázere              | 1107,96                    | 300,58                            | 807,37                       |
| Ansião                  | 1191,07                    | 544,79                            | 646,28                       |
| Batalha                 | 773,13                     | 45,98                             | 314,15                       |
| Castanheira de Pera     | 938,08                     | 267,38                            | 670,70                       |
| Figueiró dos Vinhos     | 2792,31                    | 405,88                            | 2 386,43                     |
| Leiria                  | 7123,82                    | 4 782,36                          | 2 341,46                     |
| Marinha Grande          | 2791,87                    | 2 698,75                          | 93,12                        |
| Pedrogão Grande         | 2090,16                    | 639,33                            | 1 450,83                     |
| Pombal                  | 8234,05                    | 5 150,51                          | 3 083,54                     |
| Porto de Mós            | 1047,14                    | 686,97                            | 360,17                       |
| <b>Região de Leiria</b> | <b>28089,58</b>            | <b>15 935,53</b>                  | <b>12 154,05</b>             |

De acordo com esta metodologia aplicada, verifica-se que existe uma grande quantidade de matéria-prima passível de ser utilizada como fonte de conversão em biocombustíveis e que é possível de utilizar sem afetar os múltiplos usos da floresta e mantendo assim a sustentabilidade na Região.

### 5.3. Óleos alimentares usados

---

Os resíduos são uma consequência inevitável da vida e é necessário compreender como os desperdícios que produzimos se refletem no nosso dia-a-dia, como tal, é necessário tomar medidas de intervenção na gestão de resíduos de forma enquadrada com a realidade e aplicabilidade.

A utilização de OAU para a produção de biodiesel origina múltiplos benefícios mas enumeram-se como os mais importantes, o aproveitamento de uma fonte de energia que de outra forma seria desperdiçada e a redução de um resíduo que caso entre no sistema de esgoto poderia provocar um mau funcionamento das Estações de Tratamento de Águas Residuais (ETAR). Desta forma e no âmbito da temática dos biocombustíveis, a quantificação do recurso para a produção de biodiesel incide na quantificação de OAU originados na Região de Leiria.

A quantificação de OAU é muito difícil devido à sua escassa e recente informação, como tal, é necessário estimar a quantidade de matéria existente. Estimativas da produção de OAU em Portugal são apontadas na ordem de 43 000 toneladas a 65 000 toneladas por ano, de acordo com o Decreto-lei nº 267/2009, de 29 de Setembro Segundo um estudo da Quercus, apontam um potencial de produção de OAU de 125 000 toneladas por ano (Rodrigues, 2010), enquanto o estudo do Inovação e Projetos e Ambiente (IPA) em 2004, apontou uma produção de 88 336 toneladas por ano (Rodrigues, 2010).

Os setores de maior produção de OAU são: o setor doméstico; o setor da hotelaria e restauração (HORECA) e o setor industrial, nomeadamente a indústria alimentar. De acordo com o Decreto-lei nº 267/2009, de 29 de Setembro, o peso de cada setor na produção de OAU é de cerca 62% para o doméstico, 37% para o HORECA e uma pequena fração residual para a indústria alimentar.

No sentido de determinar os principais intervenientes do setor industrial, efetuou-se uma pesquisa na base de dados existentes do Instituto Nacional de Estatística (INE) de maneira a tentar perceber que empresas é que compõem o setor. Deste modo, verificou-se que as empresas que compõem o setor são as empresas que de acordo com a classificação de atividade económica, revisão nº3 ou CAE-Rev.3, as empresas pertencentes à divisão C, *indústrias transformadoras*, do grupo 104, *Produção de óleos e gorduras animais e vegetais*, do grupo 107 *Fabricação de produtos de padaria e outros produtos à base de farinha*, mais especificamente, a classe 1071, *Panificação e Pastelaria* e do grupo 103, subclasse 1031, *Preparação conservação de batatas*. De acordo com os dados obtidos pelo INE, verificou-se que existe na Região de Leiria, 207 empresas de Panificação e Pastelaria, 28 empresas de Produção de óleos e gorduras animais e vegetais e 0 empresas de Preparação e conservação de batatas.

Em contacto com algumas empresas de panificação e pastelaria, verificou-se que estas consomem óleo vegetal, mas que incorporam todo esse óleo no fabrico da pastelaria. Considerou-se o valor de 0 toneladas por ano de resíduos também no caso da indústria de Produção de óleos e gorduras animais e vegetais, porque como a produção vai no sentido da comercialização, toda a matéria-prima deve ser incorporada no produto final.

Para a determinação do resíduo de OAU no setor HORECA, considerou-se como base o número de 15 litros de óleo alimentar usado, em média por estabelecimento, em cada semana. Sendo este número fornecido através da Associação da Hotelaria, Restauração e Similares de Portugal (AHRESP), num inquérito publicado no estudo, observatório da Restauração, em 2004, estudo esse que não foi possível obter, mas que em contacto telefónico foi gentilmente fornecido. No contacto telefónico foi também apurado que através desse inquérito aos associados, cerca de 80% do óleo alimentar usado era considerado resíduo. Desta forma, esses valores serviram de referência para o cálculo de resíduos de óleos usados na Região. Como esse valor é um valor médio por cada estabelecimento, através da base de dados do INE verificou-se o número de empresas do setor. O número de empresas na Região de leiria que compõem o setor são 2058, com isto e considerando o número efetivo de semanas de laboração, como sendo de 49 semanas, o resultado da quantidade de OAU no setor HORECA é de 1 016,5 toneladas por ano.

De modo a quantificar o recurso existente na Região de Leiria no setor doméstico, foram feitas duas abordagens nas quais se enumeram a abordagem do tipo *Top-down* e a abordagem *Bottom-up*. A abordagem *Top-down* foca-se sobretudo no potencial existente de conversão de óleos alimentar novos (ON) em OAU. Esta abordagem é feita através dos seguintes passos: identificar a quantidade de óleos vegetais e animais, ou óleo novo utilizados numa área, estabelecer um rácio de resíduo de OAU e multiplicar a quantidade de óleos pelo rácio de modo a poder contabilizar o recurso numa determinada região. A abordagem *Bottom-up* requer a identificação de quantidades de OAU em geradores de OAU específicos e depois extrapolar para o resto da região. Esta abordagem foca-se não no potencial mas sim na coleta de OAU (Ecofys, 2013). As vantagens e desvantagens destes métodos são enumeradas na Tabela 30.

Tabela 30 - Vantagens e desvantagens das abordagens *Top-down* e *Bottom up* (adaptado de(Ecofys, 2013)).

| Tipo de abordagem                 | Vantagens   | Desvantagens   |
|-----------------------------------|---|--|
| <b>Abordagem <i>Top-down</i></b>  | <p>Estatísticas de consumo de óleos e gorduras estão facilmente disponíveis</p> <p>Se houver um rácio de resíduo de confiança, a quantidade de OAU pode ser estimada de uma maneira robusta</p> | <p>Dificuldade de estabelecer um rácio de resíduo de OAU confiança.</p> <p>O óleo alimentar muitas vezes não leva a resíduo, devido à sua absorção por parte dos alimentos. (O azeite em grandes partes dos casos é consumido na sua totalidade não deixando resíduo)</p> <p>Grandes quantidades de óleos são utilizados no setor doméstico onde é muito difícil a recolha, não sendo por isso fácil de efetuar uma boa aproximação com este método.</p> |
| <b>Abordagem <i>Bottom-up</i></b> | <p>Se os estudos forem bem efetuados, os resultados são mais fiáveis do que os estudos através da outra abordagem.</p> <p>Permite focar em setores mais relevantes da produção de OAU.</p>      | <p>Processo de recolha de dados é mais difícil e moroso e requer na confiança dos dados fornecidos.</p> <p>Esta abordagem requer a agregação de resultados de um número limitado de dados para uma região inteira.</p>   |

Para a quantificação de recurso da região de Leiria, fez-se através das duas abordagens enumeradas anteriormente, com a utilização de três métodos diferentes. A abordagem *Top-bottom*, foi utilizada nos dois primeiros métodos, enquanto a abordagem *Bottom-up* foi utilizada no terceiro método.

### 5.3.1. Método I – Estimativa do potencial máximo

O primeiro método consistiu na determinação do potencial máximo teórico da região. Para a determinação deste potencial, fez-se a verificação da população residente na região de Leiria e o consumo médio humano nacional de gorduras e óleos vegetais brutos *per capita*, do último período de referência, com base nos dados existentes do Instituto Nacional de Estatística. De maneira a estimar a produção de OAU, utilizou-se como rácio de referência a estimativa do IPA, que indica que 45% do óleo consumido torna-se resíduo, visto que 40% do óleo é absorvidos pelos alimentos e 15% constituem perdas, tais como, fugas, óleos absorvidos pelos filtros de papel, etc (Rodrigues, 2010). Esta estimativa assume alguns pressupostos, nomeadamente, a recolha eficiente dos resíduos e que o consumo de óleos e gorduras na região de Leiria é igual à média nacional do consumo de óleos e gorduras.

Nesta estimativa e para ter um valor fidedigno, fez-se a verificação do consumo de óleos e gorduras e a população residente, nos últimos anos de forma a observar possíveis tendências e evoluções nas duas variáveis, como demonstra a Figura 36.

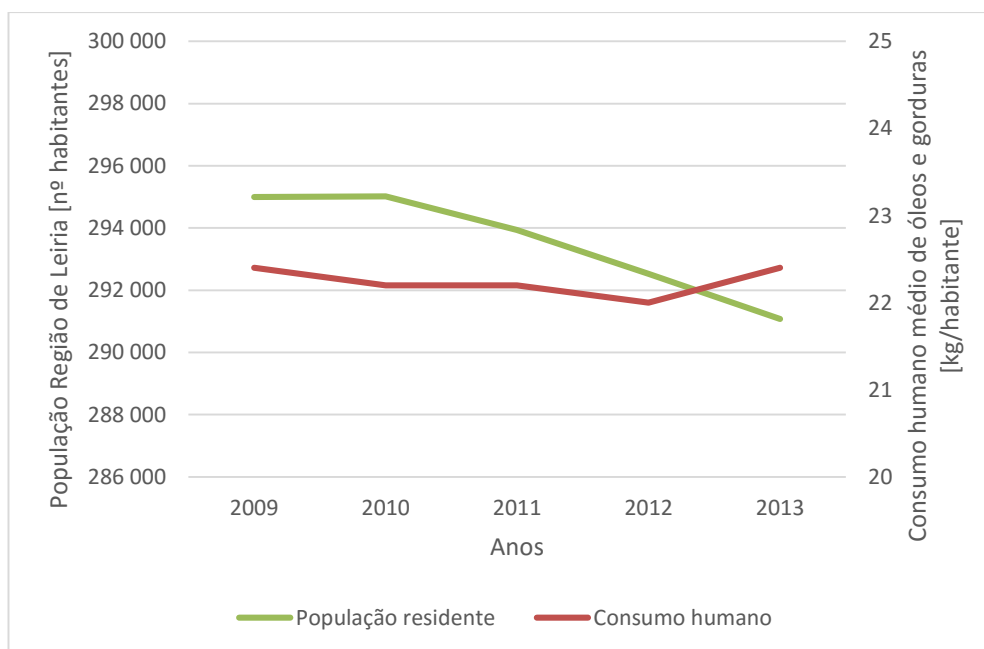


Figura 36 - População de Leiria VS consumo humano de óleos e gorduras.

De acordo com a Figura 36 , é possível verificar nos últimos anos um pequeno decréscimo na população, enquanto o consumo de óleos e gorduras vegetais se tem mantido relativamente estável.

Os valores da população residente utilizados, foram do ano de 2014 e o valor do consumo humano de óleos e gorduras vegetais foi do ano de 2013. Estes valores foram os últimos valores de referência disponíveis do INE. Os valores para a determinação de OAU a partir deste método são descritos na Tabela 31.

Tabela 31 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método I

| Âmbito Geográfico                | Nº habitantes    | ON [kg/ano/hab] | ON [kg/ano]        | ON [ton/ano]   | OAU [ton/ano]  |
|----------------------------------|------------------|-----------------|--------------------|----------------|----------------|
| Município Alvaiázere             | 6 950,0          | 22,7            | 157 765,0          | 157,8          | 71,0           |
| Município Ansião                 | 12 643,0         | 22,7            | 286 996,1          | 287,0          | 129,1          |
| Município Batalha                | 15 789,0         | 22,7            | 358 410,3          | 358,4          | 161,3          |
| Município Castanheira de Pera    | 2 865,0          | 22,7            | 65 035,5           | 65,0           | 29,3           |
| Município Figueiró dos Vinhos    | 5 857,0          | 22,7            | 132 953,9          | 133,0          | 59,8           |
| Município Leiria                 | 125 561,0        | 22,7            | 2 850 234,7        | 2 850,2        | 1 282,6        |
| Município Marinha Grande         | 38 533,0         | 22,7            | 874 699,1          | 874,7          | 393,6          |
| Município Pedrógão Grande        | 3 608,0          | 22,7            | 81 901,6           | 81,9           | 36,9           |
| Município Pombal                 | 53 788,0         | 22,7            | 1 220 987,6        | 1 221,0        | 549,4          |
| Município Porto de Mós           | 23 844,0         | 22,7            | 541 258,8          | 541,3          | 243,6          |
| <b>NUTS III Região de Leiria</b> | <b>289 438,0</b> | <b>22,7</b>     | <b>6 570 242,6</b> | <b>6 570,2</b> | <b>2 956,6</b> |

### 5.3.2. Método II – Estimativa do potencial segundo o rácio da União Europeia

O método II tem como base um rácio *per capita*, verificado através de um estudo realizado por um projeto financiado pela União Europeia, designado de BIODIENET. Este estudo apresenta estimativas de alguns países, tais como, Alemanha, Espanha, Holanda, Hungria, Itália, Noruega, Portugal, Reino Unido e Roménia e baseia-se em estimativas de recolha e rejeição de OAU.

A estimativa da recolha de OAU em Portugal fornecida através do estudo é de 9,06 litros/ano/habitante. Este rácio foi utilizado para estimar a produção de OAU na região de Leiria e seus municípios. Uma vez mais, tem de se assumir como pressuposto que o valor da recolha de OAU na região de Leiria é igual ao valor estimado pelo estudo. Para a conversão em massa, utilizou-se a massa volúmica de 0,840 kg/l. Os valores para a determinação de OAU a partir deste método são descritos na Tabela 32.

*Tabela 32 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método II.*

| Âmbito            |                         | Nº habitantes    | OAU [l/ano/hab] | OAU [kg/ano]       | OAU [ton/ano]   |
|-------------------|-------------------------|------------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| <b>Geográfico</b> |                         |                  |                 |                    |                 |
| Município         | Alvaiázere              | 6 950,0          | 9,06            | 52 892,3           | 52,9            |
| Município         | Ansião                  | 12 643,0         | 9,06            | 96 218,3           | 96,2            |
| Município         | Batalha                 | 15 789,0         | 9,06            | 120 160,6          | 120,2           |
| Município         | Castanheira de Pêra     | 2 865,0          | 9,06            | 21 803,8           | 21,8            |
| Município         | Figueiró dos Vinhos     | 5 857,0          | 9,06            | 44 574,1           | 44,6            |
| Município         | Leiria                  | 125 561,0        | 9,06            | 955 569,4          | 955,6           |
| Município         | Marinha Grande          | 38 533,0         | 9,06            | 293 251,5          | 293,3           |
| Município         | Pedrógão Grande         | 3 608,0          | 9,06            | 27 458,3           | 27,5            |
| Município         | Pombal                  | 53 788,0         | 9,06            | 409 348,2          | 409,3           |
| Município         | Porto de Mós            | 23 844,0         | 9,06            | 181 462,4          | 181,5           |
| <b>NUTS III</b>   | <b>Região de Leiria</b> | <b>289 438,0</b> | <b>9,06</b>     | <b>2 202 739,0</b> | <b>2 202,7,</b> |

Os valores são muito semelhantes aos valores considerados no método anterior, devido ao facto de utilizarem os mesmos pressupostos, ou seja, de que toda a quantidade de óleo que não é absorvida, torna-se de facto resíduo.

### **5.3.3. Método III – Estimativa *Bottom-up***

Na última abordagem consistiu em quantificar o total de óleos alimentares usados recolhidos dos oleões, em cada um dos Municípios da Região, assumindo que toda a quantidade recolhida no oleão representa apenas o setor doméstico. De referir, que a informação das quantidades recolhidas foi gentilmente fornecidas pelos responsáveis da área do ambiente de cada Município. A Tabela 33, indica a informação das quantidades de OAU fornecidas pelos diversos Municípios.

De acordo com os dados apresentados na Tabela 33, com as quantidades de OAU recolhidas em cada município, verifica-se que as quantidades estimadas pelos métodos I e II, diferem muito das verificadas através da abordagem *bottom-up*. Se tivermos por base de que cada pessoa em média consome cerca de 23 kg de óleos vegetais por ano e que desses, 45%, se torna resíduo, através deste método, pode-se constatar que tem de existir uma maior sensibilização à população e aos municípios para a valorização deste resíduo. A diferença é muito significativa entre os cerca de 9 ton/ano recolhidos para os 2 202,7 ton/ano no método II e 2 956,6 ton/ano do método I. No setor HORECA, não foi possível fazer esta abordagem devido ao universo enorme de estabelecimentos.

Tabela 33 - Determinação da quantidade de resíduos de OAU na Região de Leiria pelo método III

| Âmbito            |                         | OAU recolhido<br>[kg] 2011 | OAU recolhido<br>[kg] 2012 | OAU recolhido<br>[kg] 2013 | OAU recolhido<br>[kg] 2014 | OAU recolhido<br>[kg] 2015 |
|-------------------|-------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|----------------------------|
| <b>Geográfico</b> |                         |                            |                            |                            |                            |                            |
| Município         | Alvaiázere              | a                          | 1 835                      | 2 296,6                    | 1 936                      | b                          |
| Município         | Ansião                  | a                          | a                          | a                          | a                          | 1 249,9                    |
| Município         | Batalha                 | a                          | a                          | a                          | a                          | 155                        |
| Município         | Castanheira de Pera     | a                          | 480,5                      | b                          | b                          | b                          |
| Município         | Figueiró dos Vinhos     | a                          | 1 024                      | 667                        | 627                        | b                          |
| Município         | Leiria                  | a                          | a                          | 1 010                      | 3 034                      | 7 411                      |
| Município         | Marinha Grande          | c                          | c                          | c                          | c                          | c                          |
| Município         | Pedrógão Grande         | 1 779                      | 345                        | 881                        | 339                        | 231,4d                     |
| Município         | Pombal                  | a                          | a                          | a                          | 3 381                      | a                          |
| Município         | Porto de Mós            | a                          | a                          | a                          | a                          | a                          |
| <b>NUTS III</b>   | <b>Região de Leiria</b> | <b>1 779</b>               | <b>3 684,5</b>             | <b>4 854,6</b>             | <b>9 317</b>               | <b>9 047,32</b>            |

Nota: a O Município não tem dados referentes ao ano; b A empresa de recolha não forneceu dados ao Município; c Município não tem recolha, d Dados referentes aos primeiros 4 meses do ano.

## 5.4. Análise de resultados

Através dos dados obtidos, é possível criar um método para analisar se a Região é autossuficiente em termos de produção de biocombustíveis, de modo a poderem ser incorporados nos combustíveis tradicionais da região. Como biocombustíveis, apenas se

considerou o bioetanol a partir da BFR, para incorporação na gasolina e o biodiesel a partir de OAU, para a incorporação no *diesel*.

A conversão de biomassa florestal em bioetanol foi baseada no método proposto por Demirbas (2005). Este método utiliza valores típicos dos processos de hidrólise química com ácido concentrado seguido de fermentação em separado. A Tabela 34 apresenta as composições típicas de hemicelulose e celulose em eucalipto e pinheiro.

Tabela 34 - Composição de hemicelulose e celulose de eucalipto e pinheiro (adaptado de (Hamelinck et al., 2005)).

|                     | Eucalipto | Pinheiro |
|---------------------|-----------|----------|
| <b>Celulose</b>     |           |          |
| Glicose [%]         | 49,5      | 44,5     |
| <b>Hemicelulose</b> |           |          |
| Xilose [%]          | 10,73     | 6,3      |
| Arabinose [%]       | 0,31      | 1,6      |
| Galactose [%]       | 0,76      | 2,56     |
| Manose [%]          | 1,27      | 11,43    |

Através da composição da biomassa, foi elaborada a Tabela 35, onde é efetuada a conversão de biomassa em bioetanol, segundo Demirbas (2005) e Hamelinck et al. (2005). Verifica-se que seria possível obter uma quantidade de 4 785,53 toneladas por ano de bioetanol a partir de BFR.

No sentido de determinar as quantidades de biocombustíveis a serem incorporados, consultou-se novamente a base de dados do INE, de forma a obter o consumo estimado de combustíveis na região. Os últimos dados obtidos, fazem referência ao ano de 2014, como tal, utilizou-se o ano de 2014, como o ano de referência para a incorporação de biocombustíveis. O decreto-lei nº 117/2010, de 25 de Outubro define como obrigatório a incorporação de 7 %, de biocombustíveis, em teor energético. Sendo que no caso da gasolina existe a obrigatoriedade de incorporar 2,5%, em teor energético, de biocombustíveis substitutos de gasolina, a partir de 2015. A Norma Europeia EN 590, delimita o valor de biodiesel no *diesel*, em volume de 7% e de acordo com a Entidade Nacional para os Mercados Combustíveis (ENMC), existe uma margem de segurança, em que o seu valor limite é de 6,75%, em volume.

Tabela 35 - Conversão de BFR em bioetanol, a partir de eucalipto e pinheiro-bravo na Região de Leiria.

|  | <b>Eucalipto</b> | <b>Pinheiro Bravo</b> |
|--|------------------|-----------------------|
| <b>Quantidade BFR [ton]</b>                                  | 12 154,05        | 15 935,53             |
| <b>Conteúdo de celulose [ton]</b>                            | 6 016,29a        | 7 091,31a             |
| <b>Conversão celulose e eficiência recuperação [%]</b>       | 76b              | 76b                   |
| <b>Rendimento estequiométrico do etanol [%]</b>              | 51b              | 51b                   |
| <b>Rendimento da fermentação [%]</b>                         | 75b              | 75b                   |
| <b>Quantidade de etanol convertido da celulose [ton]</b>     | 1 748,92         | 2 061,14              |
| <b>Conteúdo de xilose [ton]</b>                              | 1 304,13a        | 765,70a               |
| <b>Conteúdo de arabinose [ton]</b>                           | 37,68a           | 194,46a               |
| <b>Conteúdo de galactose [ton]</b>                           | 92,37a           | 311,14a               |
| <b>Conteúdo de manose [ton]</b>                              | 154,36a          | 1 389,21a             |
| <b>Conteúdo de hemicelulose [ton]</b>                        | 1 588,53         | 2 660,52              |
| <b>Conversão hemicelulose e eficiência recuperação [%]</b>   | 90b              | 90b                   |
| <b>Rendimento estequiométrico do etanol [%]</b>              | 51b              | 51b                   |
| <b>Rendimento da fermentação [%]</b>                         | 50b              | 50b                   |
| <b>Quantidade de etanol convertido da hemicelulose [ton]</b> | 364,57           | 610,59                |
| <b>Quantidade total etanol convertido [ton]</b>              | 2 113,49         | 2 672,03              |
| <b>Quantidade total etanol Região de Leiria [ton]</b>        | 4 785,53         | -                     |

Nota: a Resultado obtido da conversão de BFR em celulose e hemicelulose, segundo Hamelinck et al. (2005), b Valores de referência, segundo Demirbas (2005).

De acordo com a legislação em vigor e normas de qualidade relativas a combustíveis, os valores utilizados para a determinação dos volumes a serem incorporados de biocombustíveis foram, de 6,75% (V/V) para o biodiesel e de 3,76 % (V/V) para o bioetanol. Para a conversão da quantidade em volume em bioetanol necessário, foram utilizados os dados dos teores energéticos de combustíveis do anexo II, do decreto-lei nº 117/2010, de 25 de Outubro. Considerou-se a quantidade de biodiesel suscetível de ser incorporada, como a soma das quantidades obtidas no método *Bottom-up*, para o setor doméstico e as quantidades teóricas do setor HORECA, ou seja, de 9,047 toneladas para doméstico e 1 016,5 para o HORECA. O rendimento da reação de transesterificação considerado foi de 96% e a massa volúmica de biodiesel como sendo de 0,900 kg/l. Os resultados finais da incorporação de biodiesel e bioetanol em combustíveis, na Região de Leiria, estão descritos na Tabela 36.

Tabela 36 - Resultados da incorporação de biocombustíveis na Região de Leiria.

|  |           |                            |  |            |                            |
|--|-----------|----------------------------|--|------------|----------------------------|
| <b>Consumo gasolina</b>                                      | 32 869,31 | [m <sup>3</sup> ]          | <b>Consumo gasóleo rodoviário</b>                            | 206 064,47 | [m <sup>3</sup> ]          |
| <b>Bioetanol necessário para cumprimento legal [Procura]</b> | 1 234,50  | [m <sup>3</sup> ]          | <b>Biodiesel necessário para cumprimento legal [Procura]</b> | 13 909,35  | [m <sup>3</sup> ]          |
| <b>Bioetanol teórico produzido [Oferta]</b>                  | 4 785,53  | [m <sup>3</sup> ]          | <b>Biodiesel teórico produzido [Oferta]</b>                  | 886,07     | [m <sup>3</sup> ]          |
| <b>Autossuficiência</b>                                      | Sim       | <b>Oferta &gt; Procura</b> | <b>Autossuficiência</b>                                      | Não        | <b>Procura &gt; Oferta</b> |

Verifica-se que para o bioetanol, a Região de Leiria, seria autossuficiente caso tivesse uma unidade de produção com a capacidade instalada para a produção definida, com a oferta a ser superior à procura em 4 vezes. Sendo que para o biodiesel, a região apenas conseguiria satisfazer cerca de 6% do consumo estimado de biodiesel incorporado. Caso houvesse a valorização total de OAU, tendo em conta os pressupostos adotados dos métodos I e II, de quantificação dos OAU, a oferta corresponderia a cerca de 25 e 20%, respetivamente da procura na região.

## 5.5. Discussão

A Região de Leiria é composta por uma área de floresta muito extensa, onde podem ser aproveitadas as matérias-primas que constituem essa área. De facto, verifica-se que é possível utilizar os recursos da área de floresta, sem colocar em causa a sua sustentabilidade e múltiplos usos. Através da análise do recurso, verifica-se que a procura excede em 4 vezes a oferta, que neste caso é a quantidade de combustível, comercializado na região. No entanto, os valores de BFR são muito conservadores pois só foram quantificadas as áreas onde o Pinheiro-bravo e o Eucalipto são dominantes, as restantes áreas que não foram quantificadas também são passíveis de ser utilizadas para a produção de biocombustíveis, bem como para outros fins energéticos.

Para o caso dos óleos alimentares usados, verifica-se que existe uma grande carência deste recurso, pois o recurso só satisfaz aproximadamente 6% do consumo. Também se verifica uma grande discrepância do que era teoricamente possível de ser considerado resíduo para o que é realmente verificado através da recolha dos oleões. Caso se tivesse em conta os valores teóricos, 20 a 25% da oferta de biodiesel poderia ser proveniente desta fonte.

Contudo, é expectável que com a implementação de medidas mais rígidas no âmbito dos resíduos e com uma maior sensibilização das pessoas, que estes valores se aproximem dos valores teóricos e assim ir de encontro para a autossuficiência da região.

## 6. Conclusões e considerações finais

---

Atualmente, os biocombustíveis são a opção a curto prazo, mais viável para substituição parcial/integral dos combustíveis fósseis. Foi neste contexto que se abordou a temática dos biocombustíveis.

Através da análise das tecnologias de conversão de biocombustíveis, é possível verificar que existem diversas abordagens, contudo na sua maioria existe uma grande limitação das tecnologias que ainda não estão suficiente maduras para competirem com os combustíveis fósseis.

Relativamente ao objetivo de implementação de métodos para análise de biocombustíveis no laboratório de análise instrumental, verificou-se que é possível realizar algumas das análises requeridas pelas normas, apenas com os equipamentos do laboratório. Como dificuldades maiores, a inexistência de soluções padrão associada à falta de alguns equipamentos foram os fatores que impediram a realização de mais análises.

No trabalho desenvolvido, observou-se que existe uma grande quantidade de matéria-prima proveniente de resíduos lenho-celulósicos na Região de Leiria, pelo que se conclui que a região apresenta um elevado potencial de conversão dessa mesma biomassa em combustível. De acordo com a metodologia adotada, em que consistiu na conversão teórica de celulose e hemicelulose em etanol, através de hidrólise química com ácido concentrado, seguido de fermentação. Verificou-se que a região seria autossuficiente em biocombustível substituto da gasolina. Sendo que é sempre necessário efetuar estudos de viabilidade económica para a implementação de tecnologias de conversão. Em sentido contrário, verificou-se que os resíduos de OAU no setor doméstico apresentam valores muito escassos. Estes valores, em conjunto com as quantidades teóricas do setor HORECA, apenas conseguem suprir aproximadamente 6% das necessidades requeridas. Valores esses que seriam aumentados para um valor de pelo menos 20%, caso houvesse uma valorização eficiente. Neste sentido, as ações de sensibilização são um meio poderoso de chegar às pessoas, para que a valorização deste resíduo seja uma realidade.

Concluindo, este trabalho serviu sobretudo para compreender o atual panorama dos biocombustíveis e conhecer as suas vantagens e limitações. O conhecimento adquirido neste trabalho mostrou que a área da bioenergia me desperta bastante interesse e que provavelmente irei manter-me ligado.

Em trabalhos futuros, seria interessante verificar alguns pontos que foram abordados mas que não foram muito explorados como:

- A viabilidade de uma unidade de produção de biocombustíveis e outros, utilizando o conceito de biorrefinaria na Região de Leiria e onde as matérias-primas seriam resíduos agrofloretais e outros, segundo a metodologia adotada por P. Cheali, J. Posada, K. Gernaey e G. Sin (2015).
- Utilização de emulsões e outras técnicas de extração para análise de amostras de biodiesel no laboratório de análise instrumental.
- Validação dos métodos utilizados neste trabalho para a determinação dos ésteres metílicos e triglicerídeos, no caso do biodiesel e conteúdo de cloretos no caso do bioetanol.

## Bibliografia

---

- (EU), E. C. (2015). *EU-28: Energy datasheets* (Vol. 2013).
- 1MBAS. (2015). Biomass Industry Value Chain. Retrieved March 5, 2016, from <http://www.nbs2020.gov.my/#!/value-chain/czl0>
- Achten W.M.J, Nielsen L.R., Aerts R., Lengkeek A.G., Kjaer E.D., Trabucco A., Hansen J.K., Maes W.H., Graudal L., Akinnifesi F.K., M. B. (2010). Towards domestication of *Jatropha curcas*. *Biofuels*, 1, 91–107. <http://doi.org/10.4155/bfs.09.4>
- Almeida, M. B. B. De. (2008). Bio-óleo a partir da pirólise rápida, térmica ou catalítica, da palha da cana-de-açúcar e seu co-processamento com gásóleo em craqueamento catalítico, 149.
- Alvira, P., Tomás-Pejó, E., Ballesteros, M., & Negro, M. J. (2010). Pretreatment technologies for an efficient bioethanol production process based on enzymatic hydrolysis: A review. *Bioresource Technology*, 101(13), 4851–4861. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.093>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., Abdul Aziz, A. R., & Sulaiman, N. M. N. (2011). Membrane biodiesel production and refining technology: A critical review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 15(9), 5051–5062. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2011.07.051>
- Atadashi, I. M., Aroua, M. K., & Aziz, A. A. (2011). Biodiesel separation and purification: A review. *Renewable Energy*, 36(2), 437–443. <http://doi.org/10.1016/j.renene.2010.07.019>
- Balat, M. (2011). Production of bioethanol from lignocellulosic materials via the biochemical pathway: A review. *Energy Conversion and Management*, 52(2), 858–875. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.08.013>
- Bharadwaj. (n.d.). Biobutanol Production : Process Design And comparative Evaluation of Alternate, 1–8.
- Bozbas, K. (2008). Biodiesel as an alternative motor fuel: Production and policies in the European Union. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 12(2), 542–552. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2005.06.001>
- Bragatto, J. (2010). *Avaliação do potencial da casca de Eucalyptus spp. para a produção de bioetanol*.
- British Petroleum. (2015). *BP Statistical Review of World Energy June 2015*. Retrieved

from

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:BP+Statistical+Review+of+World+Energy#0>

- Capros, P., De Vita, A., Tasios, N., Papadopoulos, D., Siskos, P., Apostolaki, E., ... Kouvaritakis, N. (2013). *Trends to 2050*. Luxembourg.
- Carvalho, M. S., Mendonça, Márcio A., Pinho, D. M. M., Resck, I. S., & Suarez, P. A. Z. (2012). Chromatographic analyses of fatty acid methyl esters by HPLC-UV and GC-FID. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 23(4), 763–769. <http://doi.org/10.1590/S0103-50532012000400023>
- Caspeta, L., Buijs, N. a. a., & Nielsen, J. (2013). The role of biofuels in the future energy supply. *Energy & Environmental Science*, 6(4), 1077. <http://doi.org/10.1039/c3ee24403b>
- Cavallari, P. I. (2012). *Avaliação dos processos de purificação do biodiesel por via seca*.
- Cenamo, M. (2004). *Mudanças climáticas, o Protocolo de Quioto e Mercado de Carbono*. Cepea, Esalq-Usp. Retrieved from <http://www.ipam.org.br/uploads/livros/b0daac7247d7670eaf55936b775b1782fba3d2a9.pdf>
- Cheali, P., Posada, J. A., Gernaey, K. V., & Sin, G. (2015). Upgrading of lignocellulosic biorefinery to value-added chemicals: Sustainability and economics of bioethanol-derivatives. *Biomass and Bioenergy*, 75, 282–300. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2015.02.030>
- Cherubini, F. (2010). The biorefinery concept: Using biomass instead of oil for producing energy and chemicals. *Energy Conversion and Management*, 51(7), 1412–1421. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2010.01.015>
- Chipman, D. C. (2009). *Hybrid thermochemical/biological processing of biomass for the production of polyhydroxyalkanoates and hydrogen gas from Rhodospirillum rubrum cultured*. Retrieved from <http://lib.dr.iastate.edu/etd/10945/>
- Contas, T. de. (2014). *Auditoria à Produção e Incorporação de Biocombustíveis*. Retrieved from [http://www.tcontas.pt/pt/actos/rel\\_auditoria/2014/2s/audit-dgtc-rel023-2014-2s.pdf](http://www.tcontas.pt/pt/actos/rel_auditoria/2014/2s/audit-dgtc-rel023-2014-2s.pdf)
- Costa, R. C., & Sodré, J. R. (2010). Hydrous ethanol vs. gasoline-ethanol blend: Engine performance and emissions. *Fuel*, 89(2), 287–293. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2009.06.017>
- Cvengros, J., & Cvengrosova, Z. (2004). Used frying oils and fats and their utilization in

- the production of methyl esters of higher fatty acids. *Biomass and Bioenergy*, 27(2), 173–181. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2003.11.006>
- de Mes, T. Z. D., Stams, A. J. M., Reith, J. H., & Zeeman, G. (2003). *Methane production by anaerobic digestion of wastewater and solid wastes. Bio-methane & Bio-hydrogen: Status and perspectives of biological methane and hydrogen production.* <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2010.08.032>
- Demirbas, A. (2005). Bioethanol from Cellulosic Materials: A Renewable Motor Fuel from Biomass. *Energy Sources*, 27(4), 327–337. <http://doi.org/10.1080/00908310390266643>
- Demirbas, A. (2007). Importance of biodiesel as transportation fuel. *Energy Policy*, 35(9), 4661–4670. <http://doi.org/10.1016/j.enpol.2007.04.003>
- DOS SANTOS, F. M. S. M., & DOS SANTOS, F. A. C. M. (2005). O Combustível “Hidrogênio.” *Milenium On.line (www.ipv.pt/millenium)*, 31, 252–270.
- Dunn, R. O. (2010). *The Biodiesel Handbook. The Biodiesel Handbook.* <http://doi.org/10.1016/B978-1-893997-62-2.50015-2>
- Ecofys. (2013). *Low ILUC potential of wastes and residues for biofuels Low ILUC potential of wastes and residues for biofuels.*
- Ekbohm, T., Berflin, N., & Logdberg, S. (2005). Black Liquor Gasification with Motor Fuel Production - BLGMF II, (P21384-1), 89.
- Espinosa, L., Tapanes, N. de la C., Aranda, D. A. G., & Cruz, Y. R. (2013). As microalgas como fonte de produção de biodiesel: Discussão de sua viabilidade. *Journal of Chemical Information and Modeling*, 53(9), 1689–1699. <http://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004>
- EurObserv'ER. (2015). *Biofuels barometer – eurobserv'er – july 2015.*
- European Academies Science Advisory Council. (2012). *The current status of biofuels in the European Union, their environmental impacts and future prospects; EASAC policy report 19.* Retrieved from <http://www.easac.eu/>
- European Commission. (2015). *Statistical Pocketbook 2015.* Retrieved from <http://ec.europa.eu/transport/facts-fundings/statistics/doc/2015/pb2015-section26.xlsx>
- European Commission, E. (2014). *EU Transport in Figures. Statistical Pocketbook 2014.*
- Farrell, A., & Sperling, D. (2009). A Low-Carbon Fuel Standard for California, Part 1: Technical Analysis. *Institute of Transportation Studies, Issues in*(530), 57–66. <http://doi.org/10.1007/s11116-007-9132-x>
- Felizardo, P. (2003). *Produção de Biodiesel a Partir de Óleos Usados de Frituras.*

- Franco, A. L. C., Lôbo, I. P., Da Cruz, R. S., Teixeira, C. M. L. L., De Almeida Neto, J. A., & Menezes, R. S. (2013). Biodiesel De Microalgas: Avanços E Desafios. *Quimica Nova*, 36(3), 437–448. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422013000300015>
- Garcia, C. (2006). *Transesterificação de óleos vegetais*.
- Garcia, V. (2008). *Subproduto de destilaria de óleo fúsel: caracterização da composição química e estudo de sua aplicação industrial*.
- Gerpen, J. Van, Shanks, B., Pruszko, R., & Clements, D. (2004). *Biodiesel Production Technology Biodiesel Production Technology*. Contract (Vol. 87). Retrieved from <http://www.sciencedirect.com/science/article/B6V3B-4ST3TT8-3/2/21b3cfdb45a2d9f773faee9fe41274e3>
- Gnansounou, E., & Dauriat, a. (2005). Ethanol Fuel from Biomass. *Journal of Scientific and Industrial Research*, 64(November), 809–821.
- Greene, A. (2015). Fuel From Fermenting Fungi: Abengoa Biomass Funding Approved.
- Guimarães, D. C. (2013). *Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis : Potencial para o Sistema Energético Português Novas Tecnologias de Produção de Biocombustíveis : Potencial para o Sistema Energético Português* .
- Hamelinck, C. N., Van Hooijdonk, G., & Faaij, A. P. C. (2005). Ethanol from lignocellulosic biomass: Techno-economic performance in short-, middle- and long-term. *Biomass and Bioenergy*, 28(4), 384–410. <http://doi.org/10.1016/j.biombioe.2004.09.002>
- Harmsen, P., Huijgen, W., López, L., & Bakker, R. (2010). *Literature Review of Physical and Chemical Pretreatment Processes for Lignocellulosic Biomass*. *Food and Biobased Research*. Retrieved from <http://www.ecn.nl/docs/library/report/2010/e10013.pdf>
- He, H. Y., Guo, X., & Zhu, S. L. (2006). Comparison of membrane extraction with traditional extraction methods for biodiesel production. *JAOCs, Journal of the American Oil Chemists' Society*, 83(5), 457–460. <http://doi.org/10.1007/s11746-006-1226-7>
- Huber, G. W., Iborra, S., & Corma, A. (2006). Synthesis of transportation fuels from biomass: Chemistry, catalysts, and engineering. *Chemical Reviews*, 106(9), 4044–4098. <http://doi.org/10.1021/cr068360d>
- Karatzos, S., McMillan, J. D., & Saddler, J. N. (2014). *The Potential and Challenges of Drop-in Biofuels The Potential and Challenges of Drop-in Biofuels*.
- Kavalov, B., & Peteves, S. D. (2005). *Status and Perspectives of Biomass-To- Liquid Fuels*

*in the European Union.*

- Komers, K., Stloukal, R., Machek, J., & Skopal, F. (2001). Biodiesel from rapeseed oil, methanol and KOH. 3. Analysis of composition of actual reaction mixture. *Eur. J. Lipid Sci. Technol.*, 103(6), 363–371. [http://doi.org/10.1002/1438-9312\(200106\)103:6<359::AID-EJLT359>3.0.CO;2-K](http://doi.org/10.1002/1438-9312(200106)103:6<359::AID-EJLT359>3.0.CO;2-K)
- Kotrba, R. (2014). Ever-Evolving Biodiesel Technology Developments. Retrieved January 20, 2016, from <http://www.biodieselmagazine.com/articles/265450/ever-evolving-biodiesel-technology-developments>
- Lam, M. K., Lee, K. T., & Mohamed, A. R. (2010). Homogeneous, heterogeneous and enzymatic catalysis for transesterification of high free fatty acid oil (waste cooking oil) to biodiesel: A review. *Biotechnology Advances*, 28(4), 500–518. <http://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2010.03.002>
- Luiza, M., & Renó, G. (2012). Biocombustíveis De Segunda Geração – Combustíveis Líquidos Pela Rota Btl. *Biocombustíveis*.
- Ma, F., & Hanna, M. a. (1999). Biodiesel production: a review1Journal Series #12109, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska–Lincoln.1. *Bioresource Technology*, 70, 1–15. [http://doi.org/10.1016/S0960-8524\(99\)00025-5](http://doi.org/10.1016/S0960-8524(99)00025-5)
- Macedo, G. A., & Macedo, J. A. (2004). Produção de biodiesel por transesterificação de óleos vegetais. *Pesquisa*.
- Magalhães, M. C., Cameira, M. C., Pato, R. L., & Santos, F. (2011). Biomassa Florestal Residual : Efeitos Da Sua Remoção Na Qualidade Do Solo Residual Forest Biomass : Effects of Removal on Soil Quality. *Revista de Ciências Agrárias*, 34 (2)(1), 205–217. Retrieved from [http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?pid=S0871-018X2011000200019&script=sci\\_arttext](http://www.scielo.gpeari.mctes.pt/scielo.php?pid=S0871-018X2011000200019&script=sci_arttext)
- Meher, L. C., Vidya Sagar, D., & Naik, S. N. (2006). Technical aspects of biodiesel production by transesterification - A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 10(3), 248–268. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2004.09.002>
- Melo, S. M. C. L. (2011). *Análise Multivariada no diagnóstico da Produção de Biodiesel*.
- Milne, T. A., Elam, C. C., & Evans, R. J. (2002). Hydrogen from biomass: state of the art and research challenges. *Other Information: PBD: 1 Feb 2002*, Medium: ED; Size: 82 pages. <http://doi.org/10.2172/792221>
- Miner, C., & Dalton NN. (1953). *Glycerine: An Overview*. *Chem Soc Monogr*. 1953 (Vol. 117). Retrieved from

<http://scholar.google.com/scholar?hl=en&btnG=Search&q=intitle:Glycerine+:+an+overview#0>

- Morrison, R., & Boyd, R. (1996). *Química orgânica* (13<sup>a</sup> ed.). Lisboa: Calouste Gulbenkian.
- Naik, S. N., Goud, V. V., Rout, P. K., & Dalai, A. K. (2010). Production of first and second generation biofuels: A comprehensive review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, *14*(2), 578–597. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2009.10.003>
- Niemistö, J., Saavalainen, P., Pongrácz, E., & Keiski, R. L. (2013). Biobutanol as a Potential Sustainable Biofuel -Assessment of Lignocellulosic and Waste-based Feedstocks. *Journal of Sustainable Development of Energy*, *1*(2), 58–77. <http://doi.org/10.13044/j.sdewes.2013.01.0005>
- Nurfutri, I., Maniam, G. P., Hindryawati, N., Yusoff, M. M., & Ganesan, S. (2013). Potential of feedstock and catalysts from waste in biodiesel preparation: A review. *Energy Conversion and Management*, *74*, 395–402. <http://doi.org/10.1016/j.enconman.2013.04.042>
- Ogeda, T. L., & Petri, D. F. S. (2010). Hidrólise Enzimática de Biomassa. *Química Nova*, *33*(7), 1549–1558. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422010000700023>
- Onuki, S., Koziel, J. a, J, V. L., Jenks, W. S., Grewell, D., & Cai, L. (2008). Ethanol production, purification , and analysis techniques: a review. *ASABE Annual International Meeting*, *0300*(08), 11.
- Pedro, N. C. D. R. M. (2013). Avaliação do potencial de produção de etanol de 2<sup>a</sup> geração a partir dos resíduos das podas do olival. *Tese de Doutorado*, 222.
- Piloto-Rodríguez, R., Melo, E. A., Goyos-Pérez, L., & Verhelst, S. (2014). Conversion of by-products from the vegetable oil industry into biodiesel and its use in internal combustion engines: A review. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, *31*(2), 287–301. <http://doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002763>
- Qiul, J., Fan, X., & Zou, H. (2011). Development of biodiesel from inedible feedstock through various production processes. Review. *Chemistry and Technology of Fuels and Oils*, *47*(2), 102–111. <http://doi.org/10.1007/s10553-011-0266-3>
- Responsible Business - European e-Learning Module. (2009). *Bioenergy*. Retrieved from <http://responsiblebusiness.eu/>
- Rezende, J. R. de. (2009). *Desacidificação de óleo de macaúba por extração líquido-líquido, para produção de biodiesel*.
- Rodrigues, S. (2010). *Óleos Alimentares Usados. Ponto de situação deste resíduo a nível*

*nacional.*

- Santos, F. a, Queiróz, J. H. De, Colodette, J. L., Fernandes, S. a, & Guimarães, V. M. (2012). Potencial da palha de cana-de-aucar para produção de etanol. *Química Nova*, 35(5), 1004–1010. <http://doi.org/10.1007/s13398-014-0173-7.2>
- Schuchardt, U., Sercheli, R., & Vargas, R. M. (1998). Transesterification of vegetable oils: A review. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 9(3), 199–210. <http://doi.org/10.1590/S0103-50531998000300002>
- Shalaby, E. A. (2015). A Review of Selected Non-Edible Biomass Sources as Feedstock for Biodiesel Production. *Biofuels - Status and Perspective*, 3–20.
- Silva, C. Da, & Oliveira, J. V. (2014). Biodiesel production through non-catalytic supercritical transesterification: Current state and perspectives. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*, 31(2), 271–285. <http://doi.org/10.1590/0104-6632.20140312s00002616>
- Silva, N. L. C. (2010). *Produção de bioetanol de segunda geração a partir de biomassa residual da indústria de celulose.*
- Silva, S. do C. e. (2009). *Breve enciclopédia do biodiesel* (1st ed.). Porto: Vida Económica.
- Sims, R. E. H., Mabee, W., Saddler, J. N., & Taylor, M. (2010). An overview of second generation biofuel technologies. *Bioresource Technology*, 101(6), 1570–1580. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2009.11.046>
- Sims, R., Taylor, M., Jack, S., & Mabee, W. (2008). *From 1st to 2nd Generation Bio Fuel Technologies: An overview of current industry and RD&D activities.* IEA Bioenergy.
- Stojković, I. J., Stamenković, O. S., Povrenović, D. S., & Veljković, V. B. (2014). Purification technologies for crude biodiesel obtained by alkali-catalyzed transesterification. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 32, 1–15. <http://doi.org/10.1016/j.rser.2014.01.005>
- Suarez, P., & Meneghetti, S. (2007). Transformation of triglycerides into fuels, polymers and chemicals: some applications of catalysis in oleochemistry. *Química Nova*, 30(3), 667–676. <http://doi.org/10.1590/S0100-40422007000300028>
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2007). Acid-based hydrolysis processes for ethanol from lignocellulosic materials: A review. *Bioresources Technology*, 2(3), 472–499. <http://doi.org/10.15376/biores.2.4.707-738>
- Taherzadeh, M. J., & Karimi, K. (2008). *Pretreatment of lignocellulosic wastes to improve ethanol and biogas production: A review.* *International Journal of Molecular Sciences* (Vol. 9). <http://doi.org/10.3390/ijms9091621>

- Turner, D., Xu, H., Cracknell, R. F., Natarajan, V., & Chen, X. (2011). Combustion performance of bio-ethanol at various blend ratios in a gasoline direct injection engine. *Fuel*, 90(5), 1999–2006. <http://doi.org/10.1016/j.fuel.2010.12.025>
- U.S. Energy Information Administration. (2015). Europe Brent Spot Price FOB (Dollars per Barrel). Retrieved from <http://www.eia.gov/dnav/pet/hist/LeafHandler.ashx?n=pet&s=rbrte&f=m>
- United Nations. (2015). Adoption of the Paris Agreement. In *Conference of the Parties on its twenty-first session* (Vol. 21932, p. 32). Retrieved from <http://unfccc.int/resource/docs/2015/cop21/eng/109r01.pdf>
- Vaz, D. D. S. (2010). Alterações climáticas , riscos ambientais e problemas de saúde : breves Considerações. In *VI Seminário Latino Americano de Geografia Física; II Seminário Ibero Americano de Geografia Física* (pp. 1–11).
- Vicente, G., Martínez, M., & Aracil, J. (2004). Integrated biodiesel production: A comparison of different homogeneous catalysts systems. *Bioresource Technology*, 92(3), 297–305. <http://doi.org/10.1016/j.biortech.2003.08.014>
- Villanueva Perales, A. L., Reyes Valle, C., Ollero, P., & Gomez-Barea, A. (2011). Technoeconomic assessment of ethanol production via thermochemical conversion of biomass by entrained flow gasification. *Energy*, 36(7), 4097–4108. <http://doi.org/10.1016/j.energy.2011.04.037>
- Vohra, M., Manwar, J., Manmode, R., Padgilwar, S., & Patil, S. (2014). Bioethanol production: Feedstock and current technologies. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2(1), 573–584. <http://doi.org/10.1016/j.jece.2013.10.013>
- Worapun, I., & Pianthong, K. (2010). Synthesis of biodiesel by two-step transesterification from crude jatropha curcus L. oil using ultrasonic irradiation assisted. *En.Kku.Ac.Th*, 37(3), 169–179. Retrieved from [http://www.en.kku.ac.th/enjournal/th/images/stories/files/published/vol37No3\\_01.pdf](http://www.en.kku.ac.th/enjournal/th/images/stories/files/published/vol37No3_01.pdf)
- Y.M. Sani, W. M. a. W. D. and a. R. A. A. (2012). Biodiesel Feedstock and Production Technologies : Successes , Challenges and Prospects. *Biodiesel - Feedstocks, Production and Applications*, 77–101. <http://doi.org/10.5772/52790>
- Yang, F., Hanna, M. a, & Sun, R. (2012). Value-added uses for crude glycerol--a byproduct of biodiesel production. *Biotechnology for Biofuels*, 5(1), 13. <http://doi.org/10.1186/1754-6834-5-13>
- Zheng, J., & Rehmann, L. (2014). Extrusion Pretreatment of Lignocellulosic Biomass: A Review. *International Journal of Molecular Sciences*, 15(10), 18967–18984.

<http://doi.org/10.3390/ijms151018967>

*Esta página foi intencionalmente deixada em branco*

# Anexo I

## Tecnologias de biocombustíveis avançados

---

Este anexo, visa efetuar uma abordagem de algumas tecnologias de conversão e enumera alguns dos biocombustíveis avançados, bem como conceitos.

### 1. Vias de conversão

---

Na conversão de biocombustíveis de 2ª geração, são utilizadas basicamente duas vias, a via termoquímica e a via bioquímica. A via termoquímica também conhecida por *biomass-to-liquids* (BTL) consiste na conversão de biomassa numa variada gama de produtos através da deterioração térmica e reformação química. A biomassa é essencialmente exposta a um aquecimento térmico na presença de diferentes concentrações de oxigénio ou sua ausência. A via bioquímica é baseada no fracionamento da biomassa e produção de biocombustíveis através de microorganismos (R. E. H. Sims et al., 2010; R. Sims et al., 2008)

A via bioquímica consiste na hidrólise da celulose e hemicelulose em açúcares e depois fermentados de modo a obter o bioetanol. Esta via comporta três processos principais, que são o pré-tratamento, a hidrólise e a fermentação. No processo de pré-tratamento existem diversos processos que podem ser classificados em biológicos, físicos, químicos e combinados (físico-químicos). No processo de hidrólise, existe a hidrólise ácida e enzimática, no primeiro caso a conversão da celulose e hemicelulose é realizada com recurso a uma solução ácida, sendo que no segundo caso é com recurso a enzimas. A fermentação consiste na ação de microorganismos que utilizam açúcar como substrato para libertarem etanol e outros subprodutos (R. E. H. Sims et al., 2010).

A via termoquímica consiste num tratamento térmico através da pirólise e/ou gaseificação, produzindo um gás sintético também denominados de gás de síntese ou *syngas*. Este gás de síntese é composto maioritariamente por uma mistura de hidrogénio e

monóxido de carbono. O gás de síntese produzido contém alcatrão, partículas e outras impurezas que necessitam de ser tratadas. Após o tratamento do gás de síntese segue-se a reforma dos hidrocarbonetos na presença de catalisadores. Através deste processo é possível criar vários compostos como hidrocarbonetos, álcoois, hidrogénio, etc ( (Luiza & Renó, 2012; R. E. H. Sims et al., 2010).

A classificação dos biocombustíveis é feita com base na definida pela Agência Internacional da Energia (IEA), como demonstrado na Tabela 37.

Tabela 37 - Classificação biocombustíveis de acordo com a IEA (adaptado de (R. E. H. Sims et al., 2010)).

| Grupo biocombustível                                  | Biocombustível específico | Matéria-prima                     | Processo de produção    |
|---|---------------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| <b>Bioetanol</b>                                      | Bioetanol celulósico      | Material lenho-celulósico         | Hidrólise e fermentação |
| <b>Biocombustíveis sintéticos</b>                     | FT <i>diesel</i>          | Material lenho-celulósico         | Gaseificação e síntese  |
|   | Éter dimetilico           |                                   |                         |
|   | Biometanol                |                                   |                         |
|   | Biobutanol                |                                   |                         |
|   | Bio-óleo                  |                                   |                         |
| <b>Biodiesel (híbrido da 1ª geração e 2ª geração)</b> | Óleo vegetal hidrogenado  | Óleos vegetais e gorduras animais | Hidrogenação            |
|   | Óleo de algas             | Algas                             | Cultivo                 |
| <b>Bio hidrogénio</b>                                 | Hidrogénio                | Material lenho-celulósico         | Gaseificação e síntese  |

## 2. Biocombustíveis avançados

O bioetanol, ou etanol, cuja fórmula química é  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  também conhecido por álcool etílico é o biocombustível mais utilizado no mundo. Sendo que o maior produtor mundial de bioetanol é os E.U.A seguido do Brasil. A produção de etanol nestes países é sobretudo de bioetanol de primeira geração (R. E. H. Sims et al., 2010).

Relativamente às suas características físicas, o etanol é um álcool incolor, muito volátil, inflamável e com um odor muito característico. Provém de diferentes fontes como culturas de oleaginosas, amiláceas ou florestais. Relativamente às suas propriedades químicas, este apresenta um ponto de ebulição de 78 °C e de fusão de - 114 °C. Como apresenta oxigénio na sua composição existe um enorme potencial de redução de emissões de partículas. Devido às suas características torna-se um combustível alternativo da gasolina. Sua descrição mais pormenorizada é abordada na secção do bioetanol (Responsible Business - European e-Learning Module, 2009; R. E. H. Sims et al., 2010).

O Fischer-Tropsch *diesel* ou FT *diesel*, é um combustível substituto do *diesel* e o seu processo de produção, foi descoberto pelos cientistas alemães F. Fischer e H. Tropsch em 1923, Alemanha. O processo consiste na produção de hidrocarbonetos a partir de gás de síntese.

O processo Fischer-Tropsch é utilizado para produzir combustíveis sintéticos como alternativa aos combustíveis fósseis. Atualmente tem ganho maior notoriedade devido a produzir hidrocarbonetos praticamente livres de enxofre e com pequenas quantidades de compostos aromáticos. Os principais produtos obtidos no processo FT são: A cera, nafta, *diesel*, gás de petróleo liquefeito (GPL) e outros hidrocarbonetos (Luiza & Renó, 2012).

O FT *diesel* apresenta características e químicas muito semelhantes ao *diesel* convencional, como tal, é totalmente compatível com as infraestruturas já existentes, bem como o uso e manuseio. Existem algumas vantagens perante o gasóleo convencional, tais como: O número de cetano superior, menor ruído, menos corrosivo, emissões quase nulas de enxofre e é hidrofóbico. Relativamente às desvantagens perante o gasóleo, das quais enumeram-se: baixa lubricidade e poder calorífico menor. Através destas características inferiores é natural que haja uma penalidade no consumo de combustível. Para a utilização deste biocombustível puro (sem mistura) é necessário adicionar alguns aditivos. Para misturas de 20-30% com gasóleo convencional não são necessários aditivos (Farrell & Sperling, 2009; Kavalov & Peteves, 2005; Luiza & Renó, 2012).

O éter dimetílico ou bioDME, ou simplesmente DME, cuja fórmula química é  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ , é um combustível sintético, não tóxico, apresenta emissões mais baixas de  $\text{NO}_x$  e  $\text{SO}_x$  relativamente ao gasóleo convencional e emite zero partículas (R. Sims et al., 2008). Apresenta algumas propriedades semelhantes ao GPL, tais como, em condições atmosféricas encontram-se no estado gasoso e liquefeito em pressões na ordem dos 5-8 bar. Este fluido é incolor e inodoro, como tal, e por razões de segurança deve ser adicionado odorante ao DME. Pode também ser misturado com o GPL, na ordem de 10 a 20. Relativamente às propriedades químicas, o DME apresenta um número de cetano superior e como apresenta oxigénio, melhora substancialmente a combustão. Em termos de desvantagens, como o DME apresenta uma menor densidade energética quando comparado com o gasóleo, torna-se necessário ter um tanque de combustível superior. Na sua

utilização como substituto do gasóleo, são necessárias apenas algumas alterações ao motor devido à viscosidade e lubricidade inferior. A literatura também enumera alguns problemas em termos de desgaste do motor, sendo necessário também mudar alguns vedantes Na Tabela 38 compara algumas propriedades do DME e o *diesel* convencional (Kavalov & Peteves, 2005).

Tabela 38 - Comparação de propriedades entre o DME e o diesel (adaptado de (Luiza & Renó, 2012)).

| Propriedades do combustível   | DME   | Diesel  |
|-------------------------------|-------|---------|
| Peso molecular [g/mol]        | 46    | 170-200 |
| Nº cetanos                    | 55-60 | 50      |
| Massa volúmica [kg/l] a 15 °C | 0,67  | 0,84    |
| PCI [MJ/kg] a 15 °C           | 18,8  | 35,7    |
| Ponto de ignição [°C]         | 235   | 250     |

Em termos de infraestruturas, o DME como tem propriedades similares ao GPL, podem ser utilizadas as mesmas infraestruturas com pequenas alterações de forma a se poder utilizar o DME. Estas infraestruturas englobam o armazenamento e o transporte, sendo este fator uma grande vantagem para a sua introdução no mercado. O DME pode ser obtido de duas formas, através da conversão de gás de síntese em metanol (destilação) e depois desidratado cataliticamente ou através de método direto, que consiste na catálise direta do gás de síntese. A obtenção através do método direto é mais eficiente porque apenas é necessário um processo em vez dos dois processos utilizados na desidratação do metanol (R. E. H. Sims et al., 2010).

O biometanol, ou metanol, cuja fórmula química é  $\text{CH}_3\text{OH}$ , mais conhecido por álcool da madeira, é um dos químicos mais produzidos mundialmente. Em condições atmosféricas é líquido, o que facilita o manuseamento e transporte. A sua principal aplicação é a de matéria-prima para a produção de formaldeído (65% da produção mundial de metanol) e utilização na indústria química como solvente, extractante ou matéria-prima para a produção de éter metil-terc-butílico (MTBE) e ésteres metílicos de ácidos gordos (FAME). Devido ao seu número alto de octanas, baixo de cetanos e de conter oxigénio na sua composição química, pode ser utilizado como substituto de biocombustível ou com mistura, tal como M85 (85% metanol 15% derivado de petróleo) permitindo uma melhoria na combustão e reduzindo a emissão de poluentes atmosféricos (Ekbohm, Berflin, &

Logdberg, 2005; Kavalov & Peteves, 2005). A Tabela 39, apresenta as diferenças de propriedades entre o metanol e a gasolina.

Tabela 39 - Comparação de propriedades entre o metanol e a gasolina (adaptado de (Luiza & Renó, 2012)).

| Propriedades do combustível                                    | Metanol | Gasolina |
|--|---------|----------|
| Peso molecular [g/mol]   | 32      | 111      |
| Nº octanos   | 110     | 97       |
| Nº cetanos   | 5       | 8        |
| Pressão de vaporização [kPa]                                   | 31,7    | 75       |
| Massa volúmica [kg/l] a 15 °C                                  | 0,79    | 0,75     |
| Poder calorífico inferior [Mj/kg] a 15 °C                      | 15,6    | 31       |
| Relação estequiométrica ar /combustível [kg ar/kg combustível] | 6,5     | 14,7     |
| Temperatura de ebulição [°C]                                   | 65      | 30-190   |

Como o metanol apresenta um número maior de octanas relativamente à gasolina e se a taxa de compressão no motor for ajustada, pode-se obter um ganho de eficiência, no entanto, o metanol apresenta um poder calorífico inferior menor podendo essa mesma eficiência ser perdida. Existe uma série de desvantagens associadas à utilização de metanol, destas enumeram-se as seguintes: pode colocar graves problemas de saúde e segurança por ser tóxico; a sua grande solubilidade na água; apresentar uma chama quase invisível e o facto de ser corrosivo para o motor (Kavalov & Peteves, 2005).

O biobutanol, ou butanol, cuja fórmula química  $C_3H_7OH$ , conhecido também por álcool butílico, é muitas vezes denominado de biogasolina por ter propriedades mais semelhantes à gasolina do que qualquer outro combustível. Pode ser utilizado em motores a gasolina sem sofrer alterações, desde que a mistura até 20% biobutanol e 80% gasolina. A substituição de gasolina por biobutanol requeria pequenas alterações, especialmente no ajustamento do rácio ar/combustível. O biobutanol apresenta diversas vantagens sobre os seus competidores mais próximos como o metanol e o etanol, visto que tem maior densidade energética, menor volatilidade, é mais facilmente transportado por *pipeline*, é menos corrosivo e higroscópico. Estas vantagens demonstram que apesar haver uma penalidade no consumo de 10% relativamente à gasolina, este biocombustível é uma melhor solução na mistura com a gasolina do que metanol e etanol. A comparação entre o metanol, etanol, butanol e a gasolina é ilustrada na Tabela 40 (Bharadwaj, n.d.; Niemistö, Saavalainen, Pongrácz, & Keiski, 2013).

Tabela 40 - Comparação de algumas propriedades de biocombustíveis e gasolina (Bharadwaj, n.d.).

| Propriedades do Combustível                                    | Gasolina | Butanol | Etanol | Metanol |
|--|----------|---------|--------|---------|
| Densidade energética [MJ/l]                                    | 32       | 29,2    | 19,6   | 16      |
| Relação estequiométrica ar /combustível [kg ar/kg combustível] | 14,6     | 11,2    | 9      | 6,5     |
| Energia específica [MJ/l]                                      | 2,9      | 3,2     | 3      | 3,1     |
| Entalpia de vaporização [MJ/l]                                 | 0,36     | 0,43    | 0,92   | 1,2     |
| Nº octanos   | 97       | 78      | 102    | 110     |

O processo de produção convencional do biobutanol é através da fermentação Acetona-Butanol etanol (ABE), que consiste em duas fases: a primeira fase, a fase fermentativa em que a bactéria *Clostridial* produz o ácido acético, ácido butírico, dióxido de carbono e hidrogénio dos açúcares e a segunda fase, a fase solventogenica, em que os ácidos são convertidos em acetona, butanol e etanol. Depois da fermentação os produtos são purificados e recuperados, através de diversos processos.

O bio-óleo tem normalmente uma coloração castanho-escura, cheiro característico e a sua composição depende de inúmeros fatores, tais como: composição da biomassa, conteúdo proteico e azoto orgânico, processo de pirólise, eficiência, etc. Como apresenta características diferentes do óleo convencional, tais como, a baixa volatilidade, viscosidade elevada, alto índice de corrosividade, o uso de bio-óleo como biocombustível é limitado, como tal, e para ser utilizado como biocombustível, este deve ser melhorado (*Upgrade*). Os processos mais utilizados são, a hidroxidação, craqueamento com zeólitas, misturas com gásóleo utilizando surfactantes para reduzir a viscosidade e reforma (Huber et al., 2006). O bio-óleo pode ser produzido através de dois processos, liquefação ou pirólise. A liquefação é a conversão de biomassa a altas pressões (50-200 atm) e temperaturas moderadas (250 – 400 °C). A pirólise é o processo de decomposição térmica na ausência de oxigénio. A pirólise rápida favorece a produção de líquido e neste consiste em temperaturas moderadas, na ordem dos 500 °C e baixos tempos de residência dos vapores, na ordem do 1 segundo(Almeida, 2008). O bio-óleo apresenta como vantagem a possibilidade de utilizar um único reator com uma grande fração da biomassa a ser convertida em bio-óleo (50-90%), também existe uma variada gama de matérias-primas

que podem ser utilizadas, como a biomassa proveniente de florestas, agricultura e licor negro proveniente da pasta de papel (Huber et al., 2006).

O óleo vegetal hidrogenado, também conhecido por HVO (*Hydrogenated vegetable oil*) ou *green diesel* é um biocombustível que apesar de ser considerado de 2ª geração ou avançado, resulta da conversão de óleos vegetais como a colza, palma ou soja que é sujeito a um processo de hidrotreamento e isomerização. A primeira reação provoca a cisão dos triglicéridos, sendo que as outras reações são a hidrogenação das ligações duplas e desoxigenação. A isomerização vai transformar as cadeias parafínicas lineares em parafínicas ramificadas. Através da hidrogenação não é produzido nenhum glicerol como subproduto, mas sim algum propano que pode ser reaproveitado energeticamente. Relativamente às suas propriedades físicas e químicas do *green diesel*, como demonstra a Figura 41, o *green diesel* apresenta propriedades superiores ao biodiesel, seja em número de cetano, como no poder calorífico e estabilidade de armazenamento, tornando-o um biocombustível de elevada qualidade (Naik et al., 2010).

Tabela 41 - Comparação de propriedades entre diesel, biodiesel e green diesel (Naik et al., 2010).

| Propriedades do combustível       | <i>Diesel</i> | Biodiesel | <i>Green diesel</i> |
|-----------------------------------|---------------|-----------|---------------------|
| % Oxigénio                        | 0             | 0         | 0                   |
| Gravidade específica              | 0,84          | 0,88      | 0,78                |
| Conteúdo de enxofre [ppm]         | <10           | <1        | <1                  |
| Poder calorífico inferior [MJ/kg] | 43            | 38        | 44                  |
| Ponto de névoa [°C]               | -5            | -5 - 15   | -10 - 20            |
| Nº cetanos                        | 40            | 50 - 65   | 70 - 90             |
| Estabilidade                      | Boa           | Marginal  | Boa                 |

O *green diesel* é um combustível que pode utilizar infraestruturas existentes e pode ser misturado com o *diesel* sem apresentar anomalias.

As algas têm vindo a ganhar cada vez mais atenção devido à captura de CO<sub>2</sub>, produção de biomassa, bio-óleo e outros produtos de grande valor acrescentado. Dentro dos grandes benefícios, podem-se enumerar para além da captura de CO<sub>2</sub>, os seguintes aspetos: elevado conteúdo de óleo (mais de 50% da sua massa); a sua produção pode ser feita em terrenos não férteis, logo não competem diretamente com a alimentação e

especialmente no âmbito dos biocombustíveis, o óleo produzido pode ser utilizado como biocombustível depois de transesterificado ou hidrogenado (R. E. H. Sims et al., 2010). Os grandes processos de cultivo de microalgas em grande escala atualmente viáveis são o cultivo de microalgas em sistema aberto, através de *raceways* e o sistema de cultivo fechado, através de fotobiorreatores. As *raceways* tem como grande vantagem o seu menor consumo energético e menor custo com manutenção e operação. Como desvantagem estas estão sujeitas a flutuações de temperatura provocando por isso perdas para atmosfera de CO<sub>2</sub>. Diminuindo assim, a eficiência e aumentando a contaminação de microorganismos que se alimentem de algas. Os fotobiorreatores são sistemas fechados tubulares (tubos) ou planares (placas), de acordo com a geometria que contem a cultura, em que no interior dos compartimentos uma solução de microalgas circula. Este sistema tem controlo de água, nutrientes e oxigénio, como é um sistema controlado existe menos contaminação por parte de agentes externos. Como desvantagens enumeram-se, a manutenção, limitações ao nível do sobreaquecimento, acumulo de oxigénio, alto custo de construção. Outras vantagens e desvantagens associadas aos processos são descritas na literatura e Tabela 42, ilustra todas as diferenças entre ambos os cultivos (Espinosa, Tapanes, Aranda, & Cruz, 2013).

Tabela 42 - Comparação entre as tecnologias de microalgas (adaptado de (Espinosa et al., 2013)).

| Parâmetros                            | <i>raceways</i>           | Fotobiorreatores                            |
|---------------------------------------|---------------------------|---|
| Espaço requerido                      | Requer muito espaço       | Requer pouco espaço                         |
| Risco de contaminação                 | Alto                      | Baixo                                       |
| Perdas de água                        | Alto                      | Baixo                                       |
| Concentração de oxigénio              | Normalmente baixa         | Tem de ser removida continuamente           |
| Perdas de CO <sub>2</sub>             | Alta                      | Quase nenhuma                               |
| Reprodutibilidade da produção         | Variável, mas consistente | Possível dentro de determinadas tolerâncias |
| Controle do processo                  | Limitada                  | Possível                                    |
| Desgaste do material de construção    | Baixo                     | Normalmente alto                            |
| Dependência de condições climáticas   | Alto                      | Baixo                                       |
| Temperatura                           | Variável                  | É necessário controlar                      |
| Custo de colheita                     | Alto                      | Médio                                       |
| Dificuldade na operação e manutenção  | Fácil                     | Difícil                                     |
| Custos de construção                  | Médio                     | Alto  |
| Concentrações de biomassa na colheita | Baixo                     | Alto  |

Presume-se que taxa de óleo por hectare seja 16 vezes superior que o óleo de palma e 100 vezes superior que os tradicionais cultivos de óleo vegetal e o consumo de água seja

99% menor, o que faz com que o cultivo destas algas seja levado a sério, seja para incorporação de bio-óleo no sector dos biocombustíveis, seja pela captura de CO<sub>2</sub> que estas promovem (R. E. H. Sims et al., 2010).

O bio-hidrogénio, ou hidrogénio, de fórmula química H<sub>2</sub>, é o elemento químico mais abundante e constitui cerca de 75% da massa elementar do universo. Apesar da sua abundância, a sua indisponibilidade na natureza na forma de hidrogénio molecular (H<sub>2</sub>) é o maior obstáculo à sua utilização como combustível. A sua aplicabilidade como combustível vai desde a pilha de combustível ao uso em motores de combustão interna alterados. Os grandes benefícios do Hidrogénio são o poder calorífico superior aos biocombustíveis tradicionais e como não apresenta ligações carbono, tornaria um sistema de emissões livre de CO<sub>2</sub> viável. Outras vantagens são referidas, tais como: Combustão mais limpa e eficiente levando a uma redução na acumulação de carvão no depósito; redução da temperatura e ruído do motor; maior número de octanas e maior desempenho do motor (Kavalov & Peteves, 2005; R. E. H. Sims et al., 2010). Contudo, o hidrogénio encontra grandes impedimentos tais como, a densidade volumétrica baixa, armazenamento, manuseio e requiere infraestruturas dedicadas. Atualmente cerca de 95% da produção mundial de hidrogénio é feita com base da reforma de gás natural, mas existem diversas formas de produção de hidrogénio tais como: Eletrólise da água, biofotólise direta e indireta, fotofermentação, *Water gas shift reaction*, *dark fermentation* e a gaseificação e pirolise da biomassa (de Mes, Stams, Reith, & Zeeman, 2003; DOS SANTOS & DOS SANTOS, 2005; Milne, Elam, & Evans, 2002; R. E. H. Sims et al., 2010).

### **3. Outras tecnologias de biocombustíveis avançados**

---

Existem outras tecnologias de combustíveis, que podem ser consideradas de tecnologias de conversão de biocombustíveis, tais como o craqueamento térmico de óleos vegetais e as emulsões de óleos vegetais. Os biocombustíveis produzidos por estas tecnologias são substitutos do *diesel*.

O processo de craqueamento térmico ou pirólise consiste na quebra das moléculas dos triglicerídeos presentes em óleos vegetais ou gorduras em moléculas mais pequenas,

ocorre em temperaturas acima de 350 °C e na ausência de ar ou oxigênio. A pirólise leva à formação de uma mistura de hidrocarbonetos e compostos oxigenados, lineares ou cíclicos, que é o caso dos alcanos, alcenos, cetonas, ácidos carboxílicos e outros produtos tais como, a água, monóxido e dióxido de carbono. A Figura 37 ilustra a reação da pirólise dos óleos vegetais (Suarez & Meneghetti, 2007).

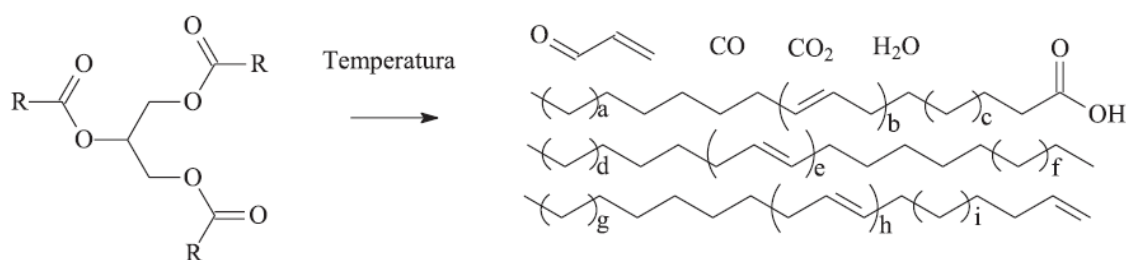


Figura 37 - Pirólise de óleos vegetais (adaptado de (Suarez & Meneghetti, 2007)).

A grande desvantagem do craqueamento térmico é a obtenção de compostos oxigenados no produto final, tornando-o ácido e eliminando qualquer benefício ambiental do produto. Outras desvantagens são associadas a este processo, tais como os níveis de cinzas, os resíduos de carbono e o ponto de ignição (Macedo & Macedo, 2004; Suarez & Meneghetti, 2007). No entanto, existe uma abordagem que é o craqueamento com recurso a catalisadores como as zeólitas ácidas, óxidos de alumínio ou óxidos mistos de silício de alumina. Os catalisadores facilitam a seletividade na reação, facilitando a desoxigenação dos produtos (Suarez & Meneghetti, 2007).

A abordagem das microemulsões tem vindo a ser utilizada de modo a resolver o problema da viscosidade dos óleos vegetais. Esta consiste em dispersões isotrópicas formadas a partir de dois líquidos imiscíveis, termodinamicamente estáveis, óleos e água, com um surfactante e um co-surfactante. Os solventes mais utilizados neste processo são o metanol, etanol e o 1-butanol, apesar de outros solventes terem sido utilizados como o hexanol e o 2-octanol (Ma & Hanna, 1999). Melhores padrões de pulverização também foram verificados através do uso de microemulsões. Como desvantagens, foram verificadas na literatura, anomalias relativamente a depósitos no motor e combustão incompleta (Ma & Hanna, 1999; Macedo & Macedo, 2004; Suarez & Meneghetti, 2007).

## 4. Conceito de Biorrefinaria

Os biocombustíveis são uma alternativa na diversificação de fornecimento de energia, que podem ser baseadas em diversos tipos de matérias-primas, tais como, resíduos de florestas, agricultura, colheitas dedicadas, resíduos industriais e domésticos, bem como aquaculturas de algas. Desta forma e para otimizar processos, surge o conceito de biorrefinaria, que integra os processos e equipamentos de conversão de biomassa para produzir biocombustíveis, energia e produtos químicos dentro da mesma instalação. Este conceito é análogo ao da refinaria de petróleo, que produz múltiplos combustíveis e produtos derivados, como demonstra a Figura 38 (Cherubini, 2010).

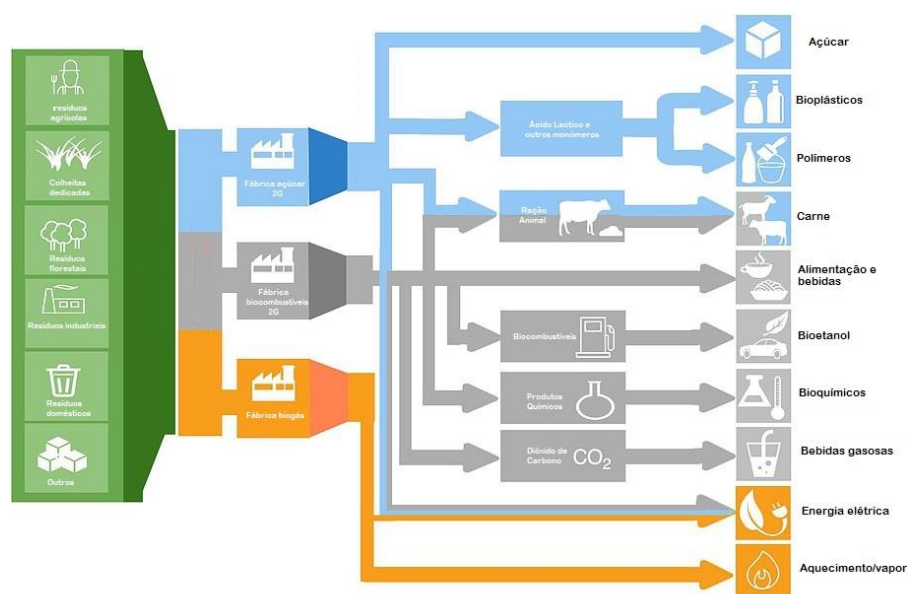


Figura 38 - Cadeia de valor da biomassa, no conceito de biorrefinaria (adaptado de (IMBAS, 2015)).

A Figura 39 demonstra o panorama das vias de produção de biocombustíveis líquidos de primeira e segunda geração

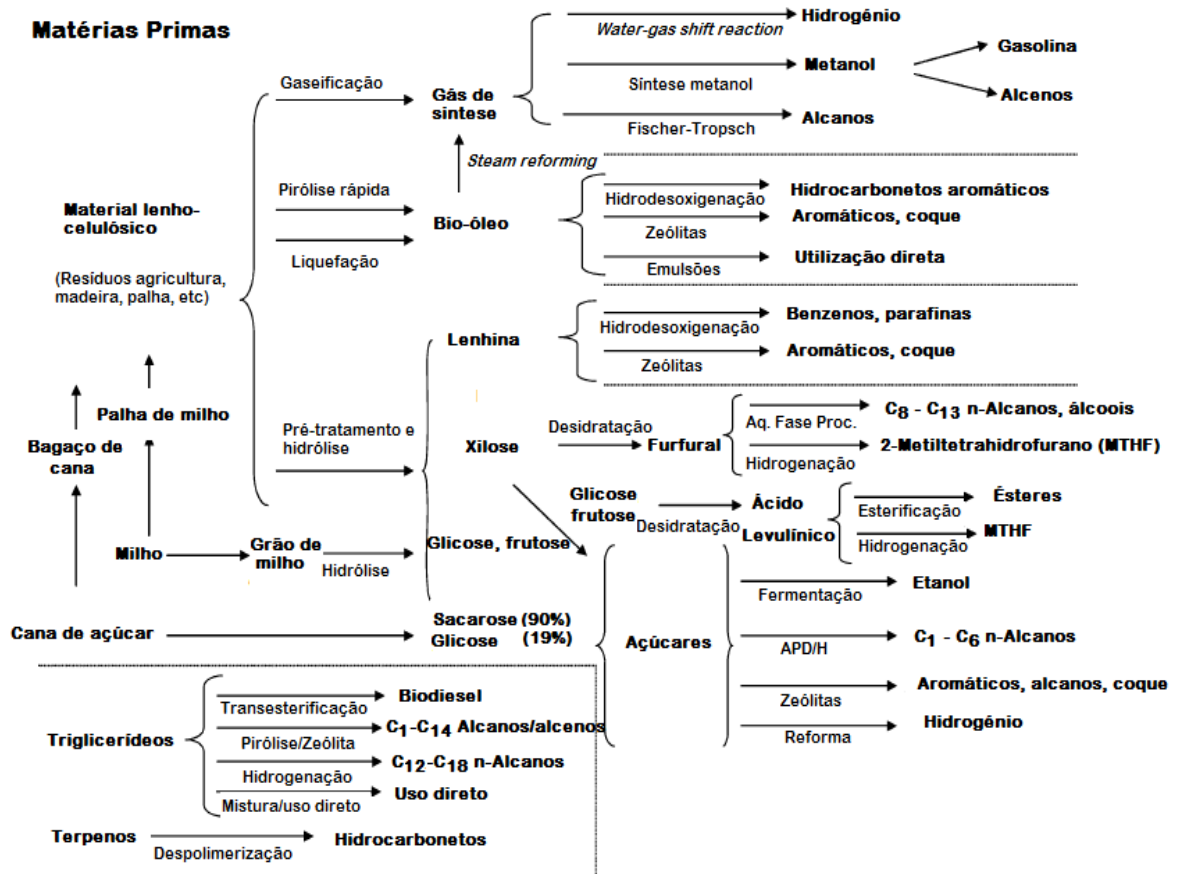


Figura 39 - Vias de produção conhecidas de biocombustíveis líquidos (adaptado de (Huber et al., 2006)).

Assim, este anexo visa dar ao leitor uma abordagem geral das tecnologias de conversão de biomassa, resíduos e outros para a produção de biocombustíveis líquidos. Como tal, este anexo foi integrado no trabalho para dar a conhecer outros tipos de biocombustíveis, para além dos enumerados nos capítulos anteriores, visto haver limitações no volume de páginas.

# ANEXO II

## Cálculos acessórios

### 1. Determinação do conteúdo de ésteres metílicos

Com o recurso ao *software* de integração *Openchrom*, calculou-se as áreas referentes aos ésteres metílicos e com base nas áreas, fez-se a curva de calibração. As Figuras 40 a 44, representam os cromatogramas dos padrões dos ésteres metílicos, enquanto a Figura 45, representa o cromatograma da amostra.

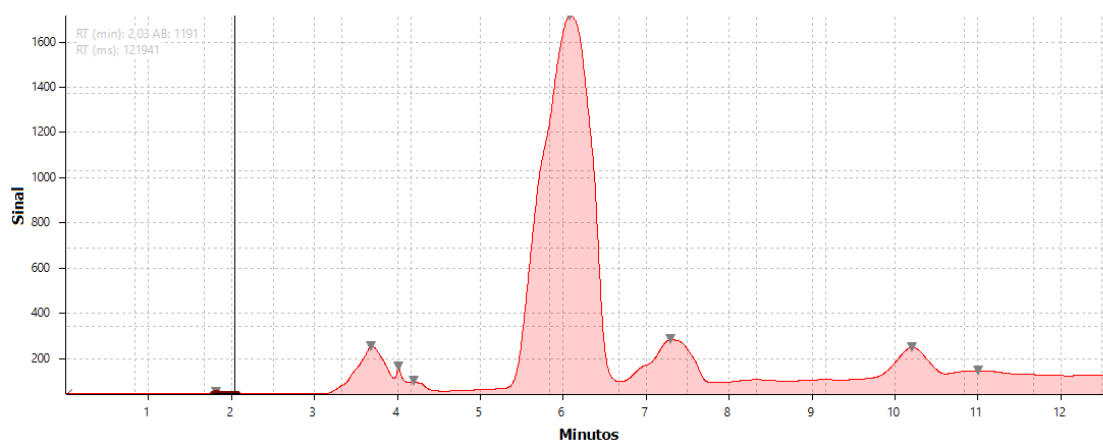


Figura 40 - Cromatograma do padrão de ésteres n°1, de concentração 4,50 mg/ml.

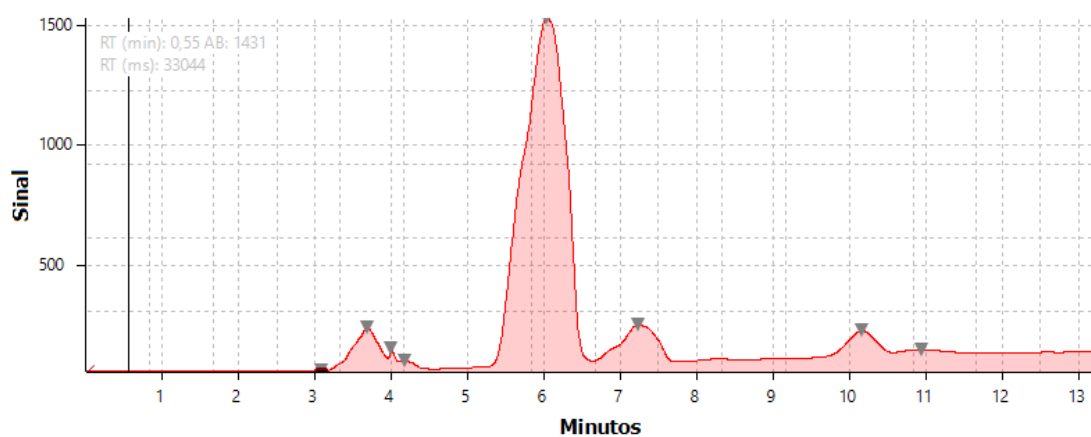


Figura 41 - Cromatograma do padrão de ésteres n°2, de concentração 3,60 mg/ml.

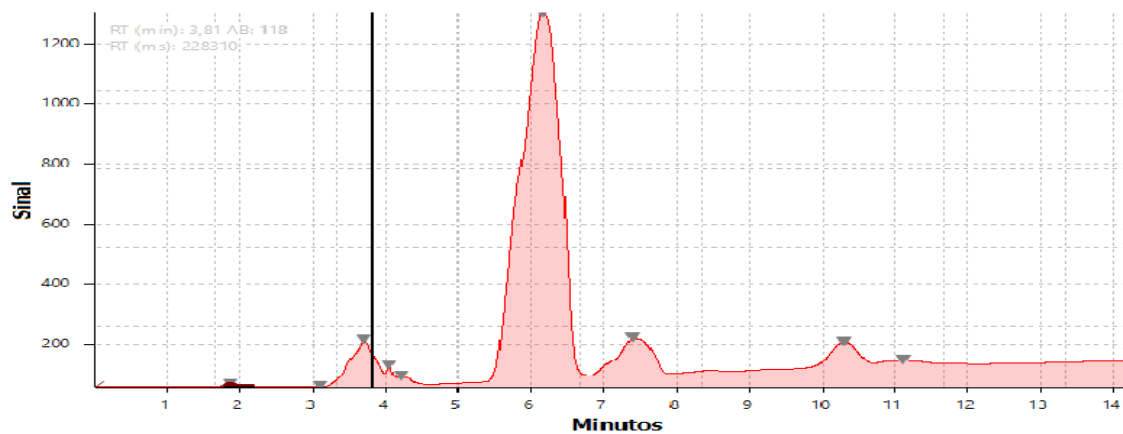


Figura 42 - Cromatograma do padrão de ésteres n°3, de concentração 2,70 mg/ml.

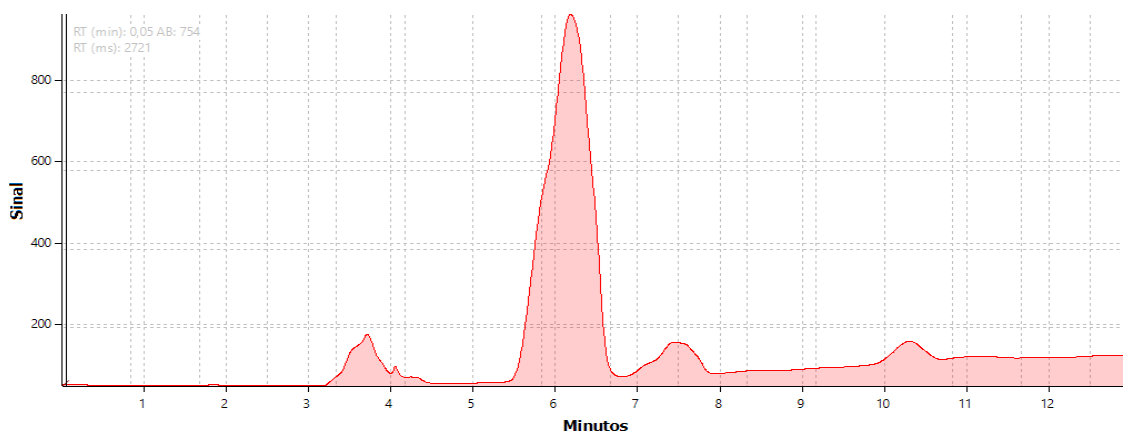


Figura 43 - Cromatograma do padrão de ésteres n°4, de concentração 1,80 mg/ml.

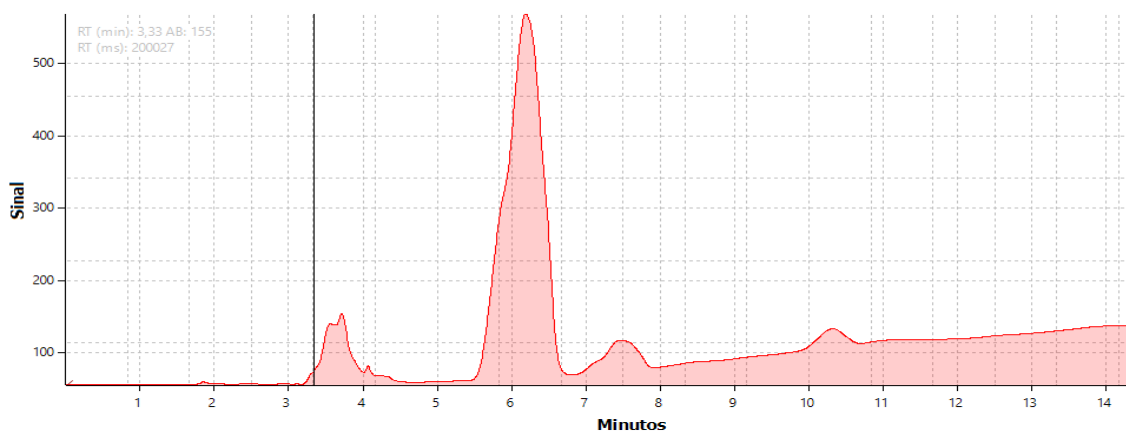


Figura 44 - Cromatograma do padrão de ésteres n°5, de concentração 0,900 mg/ml.

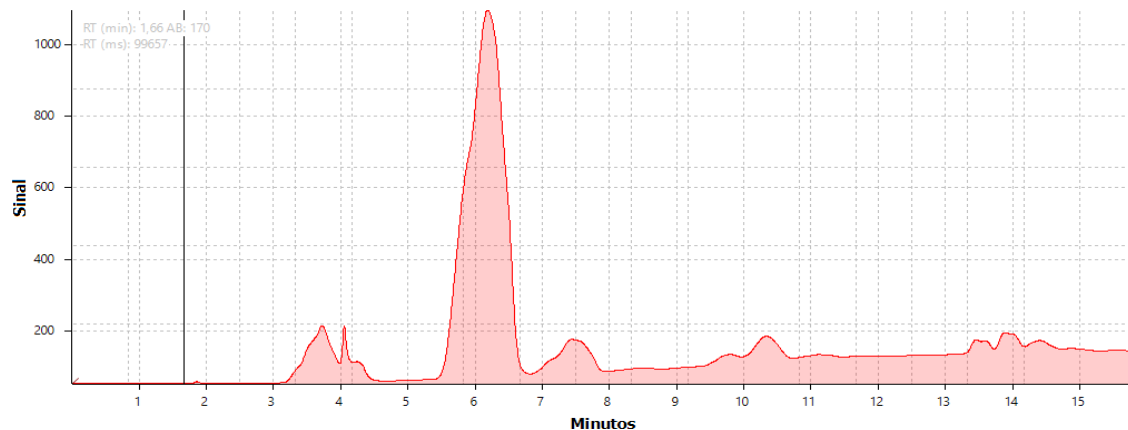


Figura 45 - Cromatograma da amostra.

Os resultados dos picos referentes aos ésteres metílicos estão enumerados na Tabela 43, obtidos pelo *software* de integração.

Tabela 43 - Resultados dos picos dos ésteres metílicos.

|                 | Área Pico 4 | Área Pico 5 | Área total  |
|-----------------|-------------|-------------|-------------|
| <b>Padrão 1</b> | 671 233,835 | 62 576,125  | 733 809,960 |
| <b>Padrão 2</b> | 562 763,629 | 49 559,601  | 612 323,230 |
| <b>Padrão 3</b> | 468 924,876 | 40 109,915  | 509 034,791 |
| <b>Padrão 4</b> | 336 560,523 | 28 312,129  | 364 872,652 |
| <b>Padrão 5</b> | 176 607,736 | 16 063,814  | 192 671,550 |
| <b>Amostra</b>  | 394 281,657 | 32 471,406  | 426 753,063 |

A curva de calibração foi efetuada e determinou-se o seu coeficiente de correlação ao quadrado, como demonstra a Figura 46.

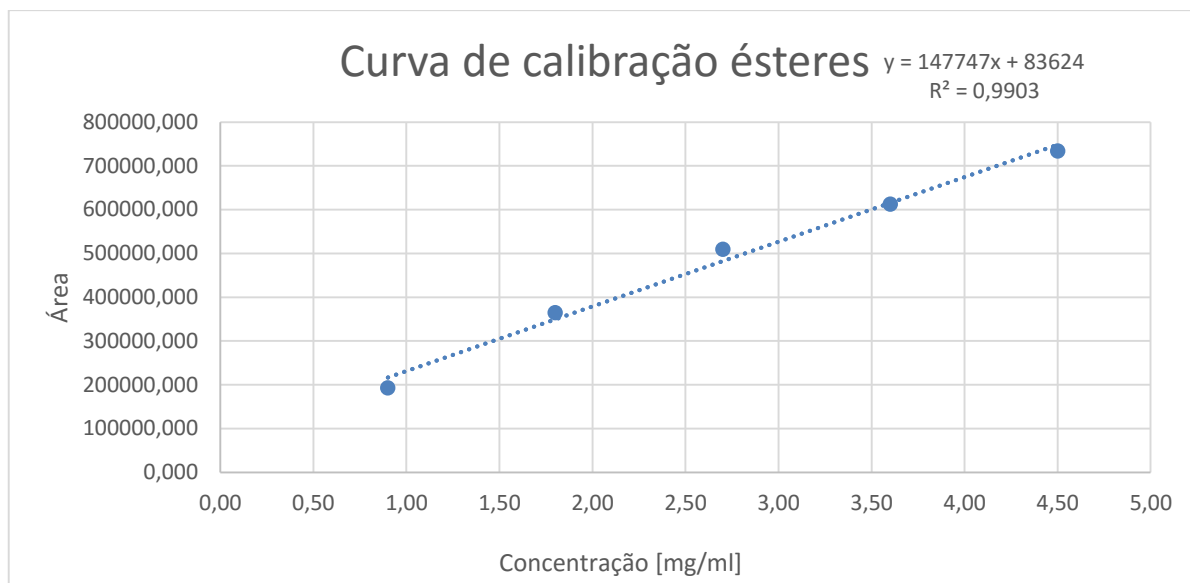


Figura 46 - Curva de calibração de ésteres metílicos.

Como o coeficiente de correlação ao quadrado apresenta um valor abaixo de 0,997, decidiu-se efetuar o teste de Mandel para verificar qual das funções, linear ou polinomial se ajusta melhor como função de calibração.

Para o teste de Mandel, é necessário obter os desvios padrões residuais para cada função. Os desvios padrões residuais são dados pelas Equações 18 e 19.

$$S_y = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(y_i - \bar{Y})^2]}{N-2}} \quad (18)$$

$$S_{y/x^2} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N [(y_i - \bar{Y}(2^{\circ}))^2]}{N-3}} \quad (19)$$

Onde  $Y_i$  é o valor da área do padrão correspondente na função de calibração,  $\bar{Y}$  o valor obtido a partir da integração e  $N$  o número de padrões de calibração.

Após o cálculo dos desvios padrões residuais, é necessário calcular a diferença das variâncias. As diferenças das variâncias é dada pela Equação 20.

$$DS^2 = (N - 2) \times S_y^2 - (N - 3) \times S_{y/x^2}^2 \quad (20)$$

Onde  $N$  é o número de padrões de calibração,  $S^2_y$  é a variância residual da função linear,  $S^2_{y/x^2}$  a variância residual da função polinomial.

De seguida, calcula-se o valor teste PG, dado pela Equação 21. Compara-se este valor de PG com o valor tabelado da distribuição F crítico ou F de Snedecor/Fisher e se PG for menor ou igual a F, então a função de calibração é linear caso contrário é não linear.

$$PG = \frac{DS^2}{S^2_{y/x^2}} \quad (21)$$

Onde  $DS^2$  é o valor das diferenças das variâncias e  $S^2_{y/x^2}$  a variância residual da função polinomial.

O valor da equação polinomial está demonstrado na Figura 47, bem como a sua correlação e curva de calibração. Os resultados para os cálculos do teste de Mandel estão demonstrados nas Tabelas 44 e 45 e 46.

*Tabela 44 - Resultados da regressão linear para teste de Mandel.*

|                 | Concentração<br>[mg/ml] | Área $\bar{Y}_i$ | Área da regressão<br>linear $y_i$ | $[(y_i - \bar{Y}_i)^2]$ |
|-----------------|-------------------------|------------------|-----------------------------------|-------------------------|
| <b>Padrão 1</b> | 4,50                    | 733 809,960      | $7,48 \times 10^5$                | $2,15 \times 10^8$      |
| <b>Padrão 2</b> | 3,60                    | 612 323,230      | $6,15 \times 10^5$                | $1,02 \times 10^7$      |
| <b>Padrão 3</b> | 2,70                    | 509 034,791      | $4,82 \times 10^5$                | $7,02 \times 10^8$      |
| <b>Padrão 4</b> | 1,80                    | 364872,652       | $3,49 \times 10^5$                | $2,34 \times 10^8$      |
| <b>Padrão 5</b> | 0,900                   | 192 671,550      | $2,16 \times 10^5$                | $5,72 \times 10^8$      |
| <b>Soma</b>     | -                       | -                | -                                 | $1,73 \times 10^9$      |

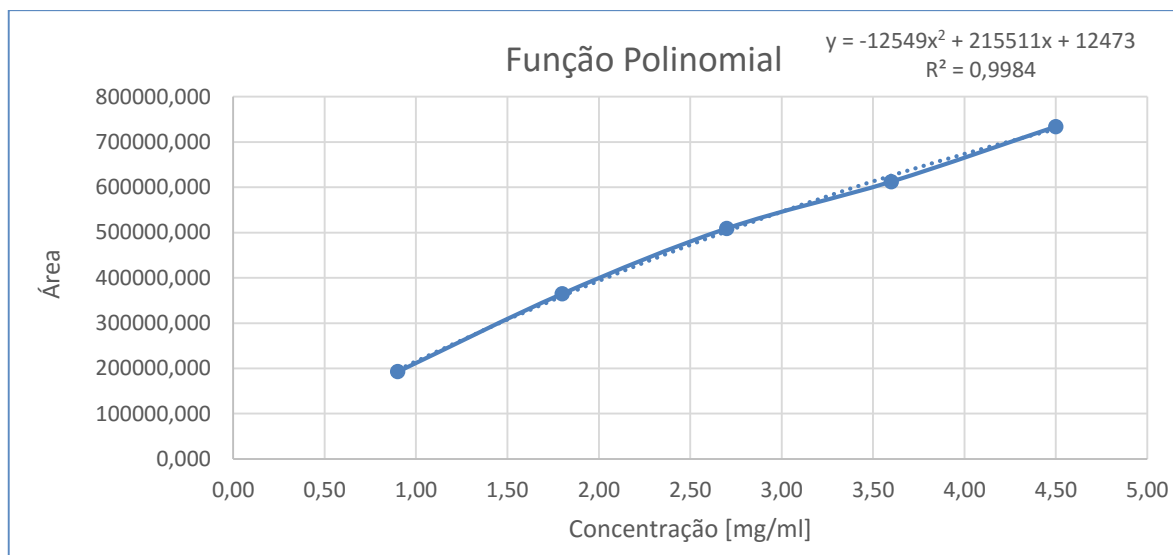


Figura 47 - Curva de calibração da função polinomial de ésteres metílicos.

Tabela 45 - Resultados da regressão polinomial para teste de Mandel.

|                 | Concentração<br>[mg/ml] | Área $\bar{Y}_i$ | Área da regressão<br>polinomial $y_i$ | $[y_i - \bar{Y}_i]^2$ |
|-----------------|-------------------------|------------------|---------------------------------------|-----------------------|
| <b>Padrão 1</b> | 4,60                    | 733 809,960      | $7,3 \times 10^5$                     | $4,1 \times 10^8$     |
| <b>Padrão 2</b> | 3,60                    | 612 323,230      | $6,3 \times 10^5$                     | $1,0 \times 10^8$     |
| <b>Padrão 3</b> | 2,70                    | 509 034,791      | $5,0 \times 10^5$                     | $4,1 \times 10^8$     |
| <b>Padrão 4</b> | 1,80                    | 364 872,652      | $3,6 \times 10^5$                     | $1,0 \times 10^8$     |
| <b>Padrão 5</b> | 0,900                   | 192 671,550      | $2,0 \times 10^5$                     | $4,1 \times 10^8$     |
| <b>Soma</b>     | -                       | -                | -                                     | $1,4 \times 10^9$     |

Tabela 46 - Resultados do teste de Mandel.

|   |                    |
|---|--------------------|
| <b>Número de padrões de calibração</b>          | 5                  |
| <b>Desvio padrão residual função linear</b>     | $2,40 \times 10^4$ |
| <b>Desvio padrão residual função polinomial</b> | $2,7 \times 10^4$  |
| <b>Variância função linear</b>                  | $5,78 \times 10^8$ |
| <b>Variância função polinomial</b>              | $7,2 \times 10^8$  |
| <b>Diferença das variâncias</b>                 | $2,9 \times 10^8$  |
| <b>F crítico ou F de Snedecor/ Fisher</b>       | 15,977             |
| <b>Teste PG</b>                                 | 0,40               |

Como o valor de teste PG é inferior ao F crítico, a função calibrante é a função linear. Desta forma, o valor da concentração na função linear é de 2,322 mg/ml.

Foi também determinado o Limite de detecção (LD) e o limite de quantificação (LQ) para verificar os limiares de detecção do analito. Estes limites estão descritos nas Equações 22 e 23.

$$LD = \frac{3,3 \times S_y}{m} \quad (22)$$

$$LQ = \frac{10 \times S_y}{m} \quad (23)$$

Onde  $S_y$  é o valor do desvio padrão residual e  $m$  o valor do declive da função linear. O resultado obtido do LD foi de 0,537 mg/ml e o LQ de 1,63 mg/ml.

Os resultados finais para a determinação do conteúdo de ésteres metílicos estão demonstrados na Tabela 47.

Tabela 47 - Resultados finais de conteúdo de ésteres metílicos.

|                                      | Amostra     |
|--------------------------------------|-------------|
| Área                                 | 426 753,063 |
| Declive                              | 147 747,489 |
| Ordenada origem                      | 83 624,217  |
| Concentração ésteres [mg/ml]         | 2,322       |
| Massa ésteres [mg]                   | 46,45       |
| Massa total [mg]                     | 54,0        |
| Conteúdo de ésteres metílicos %[m/m] | 86,0        |

## 2. Determinação do conteúdo de triglicerídeos

Novamente, com recurso ao *software* de integração *Openchrom*, calculou-se as áreas referentes aos triglicerídeos e com base nas áreas, fez-se a curva de calibração. As Figuras 48 a 52, representam os cromatogramas dos padrões dos triglicerídeos.

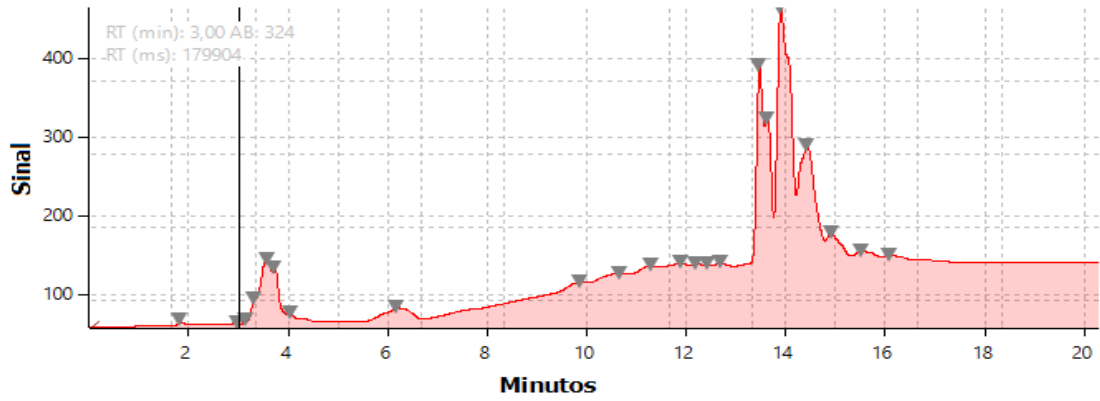


Figura 48 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos n°1, de concentração 1,81 mg/ml.

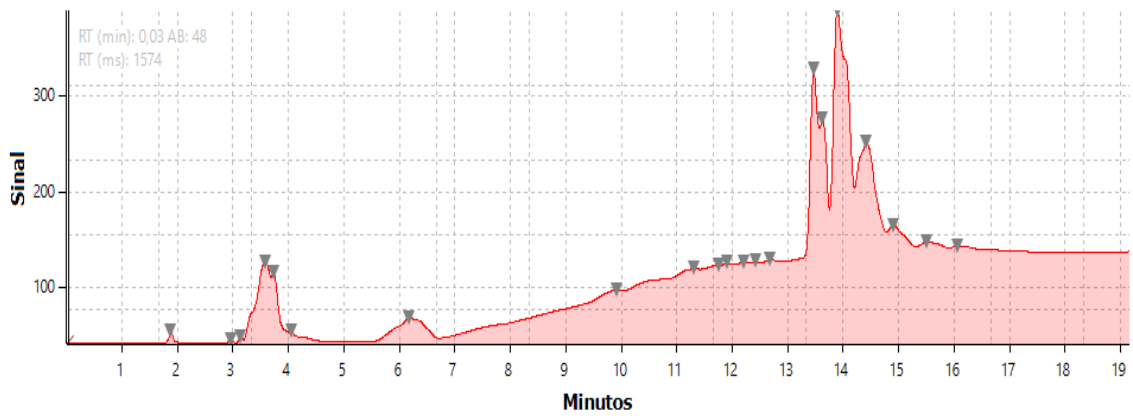


Figura 49 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos n°2, de concentração 1,36 mg/ml.

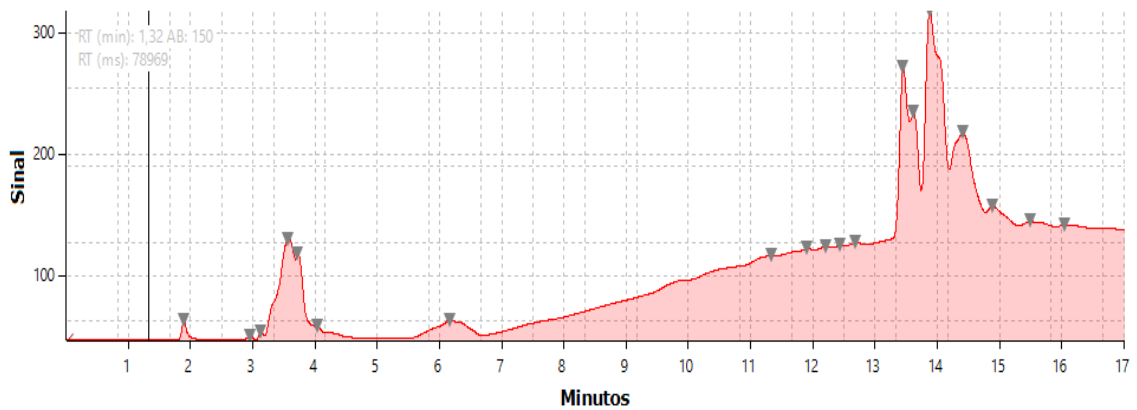


Figura 50 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos n°3, de concentração 0,905 mg/ml.

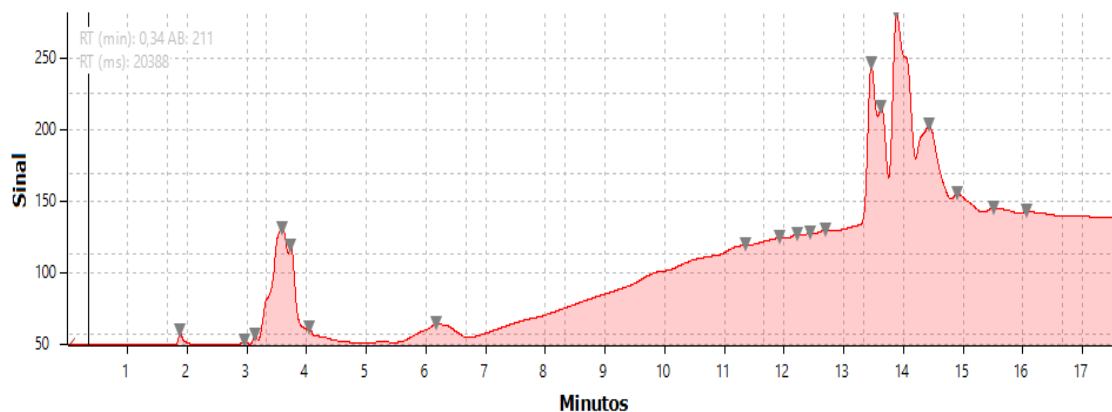


Figura 51 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos n°4, de concentração 0,724mg/ml.

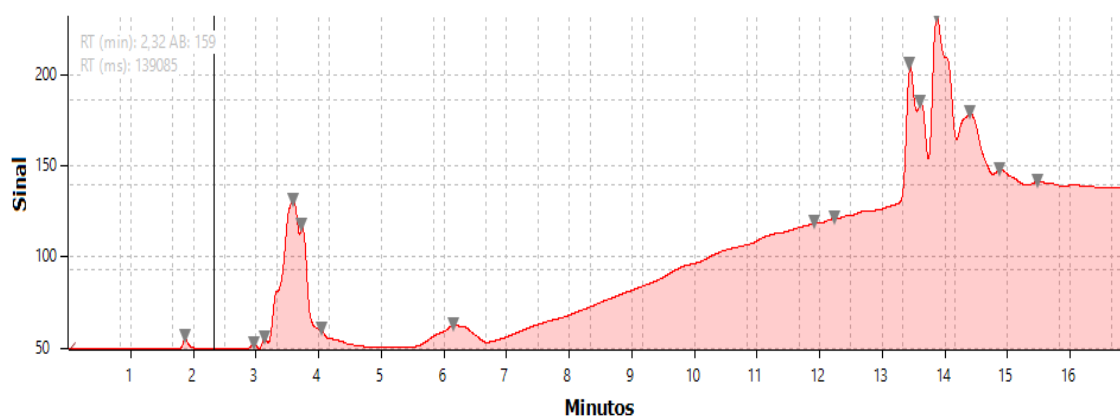


Figura 52 - Cromatograma do padrão de triglicerídeos n°5, de concentração 0,453 mg/ml.

Os resultados dos picos referentes aos triglicerídeos estão enumerados na Tabela 48, obtidos pelo *software* de integração.

Tabela 48 - Resultados dos picos dos triglicerídeos.

|                 | Área Pico 11 | Área Pico 12 | Área Pico 13 | Área Pico 14 | Área Pico 15 | Área Pico 16 | Área total  |
|-----------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|--------------|-------------|
| <b>Padrão 1</b> | 24 079,692   | 9 047,350    | 43 090,686   | 24 162,641   | 5 129,322    | 1 635,850    | 107 145,541 |
| <b>Padrão 2</b> | 18 793,3273  | 6 891,275    | 32 919,456   | 18 593,980   | 3 893,610    | 1 268,283    | 82 359,931  |
| <b>Padrão 3</b> | 13 789,590   | 4 710,402    | 23 454,910   | 13 406,031   | 2 802,082    | 867,140      | 59 030,156  |
| <b>Padrão 4</b> | 11 283,516   | 3 577,060    | 18 578,149   | 10 687,706   | 2 249,207    | 693,878      | 47 069,516  |
| <b>Padrão 5</b> | 10 666,742   | 2 299,275    | 12 424,761   | 7 042,255    | 1 451,585    | 476,524      | 34 361,142  |
| <b>Amostra</b>  | 17 376,111   | 4 617,787    | 21 638,475   | 19 779,804   | 6 254,611    | 7 554,117    | 77 220,906  |

Através da Tabela 48, foi traçada a curva de calibração e determinou-se o seu coeficiente de correlação ao quadrado, como demonstra a Figura 53.

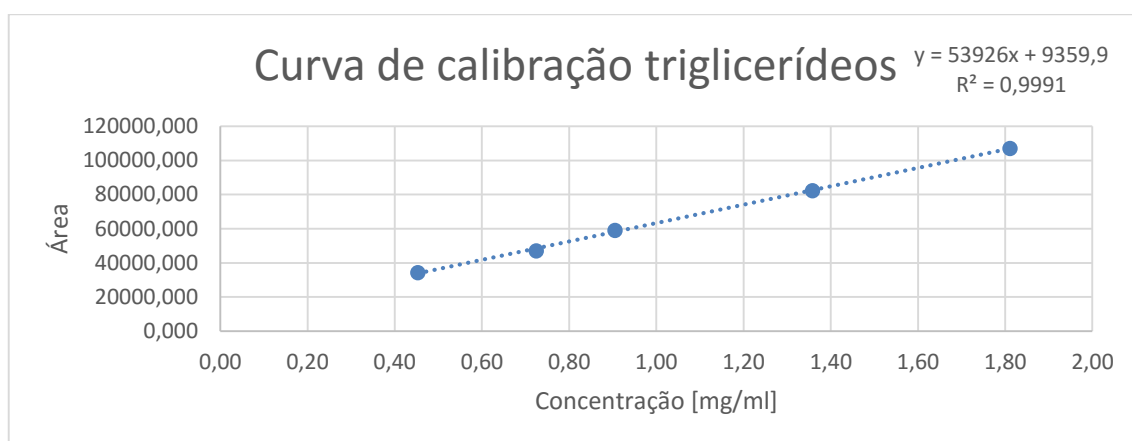


Figura 53 - Curva de calibração dos triglicerídeos.

A Tabela 49 demonstra os resultados de conteúdo de ácidos gordos livres, e assim determinar a concentração de triglicerídeos presentes nas soluções padrão, como apresentado na Tabela 50.

Tabela 49 - Resultados de conteúdo de ácidos gordos livres.

|                                 | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média  |
|---------------------------------|-----------|-----------|-----------|--------|
| <b>Volume titulação [ml]</b>    | 26,60     | 26,5      | 26,4      | 26,5   |
| <b>Volume branco [ml]</b>       | 0,10      | 0,10      | 0,10      | 0,10   |
| <b>Massa [g]</b>                | 18,66     | 18,66     | 18,66     | 18,66  |
| <b>Concentração [mol/l]</b>     | 0,0745    | 0,0745    | 0,0745    | 0,0745 |
| <b>Massa molar [g/mol]</b>      | 280       | 280       | 280       | 280    |
| <b>Ácidos gordos livres [%]</b> | 2,97      | 2,96      | 2,95      | 2,96   |

Tabela 50 - Resultados da concentração de triglicerídeos.

|                 | Volume solução padrão [Vi] | Concentração total com ácidos gordos livres [mg/ml] | Ácidos gordos livres [%] | Concentração total sem ácidos gordos livres [mg/ml] |
|-----------------|----------------------------|---|--------------------------|---|
| <b>Padrão 1</b> | 40,0                       | 1,87  | 2,96                     | 1,81  |
| <b>Padrão 2</b> | 30,0                       | 1,40  | 2,96                     | 1,36  |
| <b>Padrão 3</b> | 20,0                       | 0,933   | 2,96                     | 0,905   |
| <b>Padrão 4</b> | 16,0                       | 0,746   | 2,96                     | 0,724   |
| <b>Padrão 5</b> | 10,0                       | 0,467   | 2,96                     | 0,453   |

A Tabela 51 apresenta os resultados de conteúdo de triglicerídeos presentes na amostra.

Tabela 51 - Resultados do conteúdo de triglicéridos presentes na amostra.

|                                      | Amostra    |
|--------------------------------------|------------|
| Área                                 | 77 220,906 |
| Declive                              | 53 925,846 |
| Ordenada origem                      | 9 359,9327 |
| Concentração triglicéridos [mg/ml]   | 1 258      |
| Massa triglicéridos [mg]             | 12,58      |
| Massa total [mg]                     | 186,6      |
| Conteúdo de ésteres metílicos %[m/m] | 6,744      |

Determinou-se o LD e o LQ para verificar novamente os limiares do analito, como demonstra a Tabela 52.

Tabela 52 - Resultados da determinação de LD e LQ.

|                               | Desvio padrão residual $S_y$ | Declive m  | Limite de detecção [mg/ml] | Limite de quantificação [mg/ml] |
|-------------------------------|------------------------------|------------|----------------------------|---------------------------------|
| Soluções padrão triglicéridos | $9,93 \times 10^2$           | 53 925,846 | 0,0608                     | 0,184                           |

### 3. Título para determinação do conteúdo de água

Foram efetuados 3 ensaios com diferentes concentrações de água para verificação do título de água equivalente. A expressão para a determinação do título (mg H<sub>2</sub>O/ml) é dada pela Equação 24

$$Título = \frac{G}{A \times 1000} \quad (24)$$

Onde  $G$  é a massa de água utilizada (g) e  $A$  o volume de reagente de Karl Fischer (ml). Os resultados da determinação do título são fornecidos na Tabela 53.

Tabela 53 - Resultados do Título.

|   | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média |
|---|-----------|-----------|-----------|-------|
| Volume titulação [ml]                       | 1,884     | 3,804     | 5,484     | -     |
| Massa água [mg]                             | 10,0      | 20,0      | 30,0      | -     |
| Título [mg H <sub>2</sub> O/ml reagente KF] | 5,31      | 5,26      | 5,47      | 5,35  |

## 4. Cloretos inorgânicos

Os cálculos para análise do teste de recuperação do conteúdo de cloretos inorgânicos estão descritos nas Tabelas 54 e 55, sendo a Tabela 54, a tabela de resultados para a amostra não fortificada e a Tabela 55 a tabela de resultados para a amostra fortificada. O teste de recuperação, em percentagem é dado através da Equação 25.

$$R = \frac{(A-B) \times 100}{c} \quad (25)$$

Onde *A* corresponde ao ensaio com a amostra fortificada, *B* o ensaio com a amostra não fortificada e *C* a concentração adicionada à matriz. A adição do analito com concentração conhecida, consistiu na adição de uma concentração de cloretos de 24 miligramas por litro, na fase aquosa da amostra.

*Tabela 54 - Ensaio de amostra não fortificada.*

|  | Amostra 1 | Amostra 2 | Amostra 3 | Média/Resultado        |
|--|-----------|-----------|-----------|------------------------|
| Volume titulação [ml]                    | 19,20     | 18,50     | 18,50     | 18,73                  |
| Volume branco [ml]                       | 0,40      | 0,40      | 0,40      | 0,40                   |
| Concentração de Nitrato de prata [mol/l] | -         | -         | -         | $2,010 \times 10^{-3}$ |
| Número de moles do ião cloreto [mol]     | -         | -         | -         | $3,685 \times 10^{-5}$ |
| Volume amostra [ml]                      | -         | -         | -         | 10,00                  |
| Concentração de cloretos [mg/l]          | -         | -         | -         | 130,2                  |

*Tabela 55 - Ensaio de amostra fortificada com o resultado do teste de precisão.*

|  | Amostra fortificada 1 | Amostra fortificada 2 | Amostra fortificada 3 | Média/Resultado        |
|--|-----------------------|-----------------------|-----------------------|------------------------|
| Volume titulação [ml]                    | 22,50                 | 22,30                 | 22,00                 | 18,73                  |
| Volume branco [ml]                       | 0,40                  | 0,40                  | 0,40                  | 0,40                   |
| Concentração de Nitrato de prata [mol/l] | -                     | -                     | -                     | $2,010 \times 10^{-3}$ |
| Número de moles do ião cloreto [mol]     | -                     | -                     | -                     | $4,395 \times 10^{-5}$ |
| Volume amostra [ml]                      | -                     | -                     | -                     | 10,00                  |
| Concentração de cloretos [mg./l]         | -                     | -                     | -                     | 155,3                  |
| Ensaio de recuperação [%]                |                       |                       |                       | 104,6                  |

# Anexo III

## Procedimentos experimentais

---

### Protocolo Pré-tratamento de óleo alimentar usado

#### Materiais e equipamento

Óleo alimentar usado, gentilmente fornecido por uma *roulotte* de faturas. Hidróxido de potássio, de marca Merck, de grau ACS e composição química KOH. Fenolftaleína, de marca May and Baker, de grau analítico e composição química  $C_{20}H_{14}O_4$

Viscosímetro de Brookefield, de marca Myr, modelo V1L

#### Procedimento experimental

##### Pré-tratamento da matéria-prima

1. Filtrar o óleo alimentar usado com recurso a uma bomba de vácuo e um kitasato.

##### Solução de fenolftaleína 0,5 % m/V

1. Pesar aproximadamente 0,5 gramas de fenolftaleína e diluir em 100 mililitros de álcool etílico 95% concentrado.

##### Determinação da Massa volúmica

1. Encher uma proveta de maneira a que o densímetro consiga flutuar.
2. Efetuar a leitura e registar a temperatura.

A massa volúmica ( $kg/m^3$ ), é corrigida em relação à temperatura, através da Equação

7.

$$\rho_{15^\circ C} = \rho_T + 0,723 \times (T - 15) \quad (7)$$

Onde  $T$  é a temperatura ( $^\circ C$ ).

### Determinação da viscosidade

1. Encher um gobelé de 250 mililitros com a amostra analisada, de modo a amostra consiga cobrir cerca de 2/3 do fuso do viscosímetro.
2. Com recurso a uma manta de aquecimento e um termómetro, colocar a amostra à temperatura de 40 °C.
3. Colocar o fuso L1 e velocidade de rotação a 200 RPM.
4. Efectuar a leitura da viscosidade após estabilizar a temperatura.

A viscosidade cinemática ( $\text{mm}^2/\text{s}$ ), dada pela Equação 8.

$$\vartheta = \frac{\eta}{\rho \times 10^{-3}} \quad (8)$$

Em que  $\eta$  representa a viscosidade dinâmica (mPa.s) e  $\rho$  a massa volúmica ( $\text{kg}/\text{m}^3$ ) a 40 °C.

### Determinação do valor de ácidos gordos livres

1. Pesar a amostra com aproximadamente 20 gramas utilizando um cadinho e uma balança.
2. Dissolver a amostra na mistura dissolvente e adicionar algumas gotas de fenolftaleína.
3. Efectuar a titulação até aparecer uma coloração rosa persistente e registar o volume de titulante gasto na titulação.
4. Efectuar titulação branco, que consiste na titulação do hidróxido de potássio na solução solvente sem amostra.

O teor de ácidos gordos livres, em percentagem mássica é dado pela Equação 3.

$$\omega \text{ ácidos gordos livres} = \frac{M \times c \times (V1 - V2) \times 100}{1000 \times m} \quad (3)$$

Onde  $M$  é a massa molar de ácido linoleico ( $\text{g}/\text{mol}$ ),  $c$  a concentração de hidróxido de potássio ( $\text{mol}/\text{l}$ ),  $V1$  o volume da titulação de hidróxido de potássio (ml),  $V2$  o volume da titulação do branco (ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

## **Protocolo Reação de transesterificação**

### **Materiais e equipamentos**

O Metanol, de marca Carlo Erba Reagents, de grau ACS, composição química  $\text{CH}_3\text{OH}$ . Hidróxido de potássio, de marca Merck, de grau ACS e composição química  $\text{KOH}$ . Óleo alimentar usado gentilmente fornecido por uma *roulotte* de faturas. Gel sílica 60, de marca Fluka Chemica, de grau de alta pureza e de composição química  $\text{SiO}_2$ .

### **Procedimento experimental**

#### Pré-tratamento de óleo alimentar usado

1. Filtrar o óleo alimentar usado com recurso a uma bomba de vácuo e um kitasato.

#### Solução catalisadora de hidróxido de potássio 0,5% com metanol

1. Pesar aproximadamente 0,23 gramas de hidróxido de potássio, registar valor e colocar na estufa durante 30 minutos. Transferir o hidróxido de potássio para o exsiccador durante aproximadamente 30 minutos.
2. Repetir procedimento até obter um valor de massa constante.
3. Adicionar aproximadamente 12,2 mililitros de metanol ao hidróxido de potássio e dissolver o num gobelé tapado com um vidro de relógio (cerca de 10 minutos com agitação com barra magnética).

#### Reação de transesterificação

1. Adicionar 50 mililitros de óleo alimentar usado num balão de fundo redondo, colocar em agitação e aquecer até aos 60-70 °C.
2. Adicionar ao óleo alimentar usado a mistura do catalisador num condensador de refluxo e deixar a reação ocorrer durante 1 hora.
3. Ao fim de 1 hora, transferir a mistura para a ampola de decantação e deixar repousar até observar a separação de fases.
4. Decantar o glicerol do biodiesel.

#### Purificação do biodiesel

1. Secar o biodiesel utilizando o funil de carga com algodão e sílica.

## **Protocolo Conteúdo de ésteres metílicos**

### **Materiais e equipamento**

O 2-Propanol, de marca Fischer Scientific, grau HPLC, de composição química  $C_3H_7OH$ . Hexano, de marca Fischer Scientific, de grau reagente analítico, de composição química  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ . Metanol, de grau HPLC, de composição química  $CH_3OH$ .

O HPLC, de marca Agilent, modelo 1100, com bomba quaternária, desgaseificador a vácuo, caudal de 0,950 mililitros por minuto, detetor UV-Vis a 205 nanómetros. Coluna Hypersil BDS C18 (4,6 x 250 milímetros, 5-micron) da Agilent. Injeção de amostra de 20 microlitros.

### **Procedimento experimental**

#### Solução padrão de ésteres

1. Pesar aproximadamente 0,61 gramas de hidróxido de potássio, registrar valor e colocar na estufa durante 30 minutos. Transferir o hidróxido de potássio para o exsicador durante aproximadamente 30 minutos.
2. Repetir procedimento até se obter um valor de massa constante.
3. Adicionar aproximadamente 20,4 mililitros de metanol ao hidróxido de potássio e dissolver o num gobelé tapado com um vidro de relógio (cerca de 10 minutos com agitação com barra mililitros magnética)
4. Colocar 50 mililitros de óleo alimentar usado num balão de fundo redondo e adicionar ao óleo alimentar usado a mistura do catalisador num condensador de refluxo e deixar a reação ocorrer durante 24 horas, à temperatura de 20 °C, a velocidade 700 RPM nos primeiros 10 minutos e velocidade 100 RPM no restante tempo.
5. Ao fim de 24 horas, transferir a mistura para a ampola de decantação e deixar repousar durante 24 horas até observar a separação perfeita das fases.
6. Decantar o glicerol do biodiesel e efetuar lavagens húmidas com água destilada até se observar no efluente um pH neutro.
7. Após as lavagens, aquecer o biodiesel, a uma temperatura aproximada de 70 °C até se deixar de se observar borbulhamento.

#### Solução 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

1. Transferir 111,11 mililitros de 2-propanol para um balão volumétrico de 200 mililitros e perfazer com hexano.

#### Soluções para curva de calibração

1. Transferir com recurso à seringa do HPLC, os volumes de 20,40,60,80,100 microlitros da solução padrão de ésteres para balões volumétricos de 20 mililitros e perfazer com 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

#### Preparação amostra

1. Transferir com recurso à seringa do HPLC, o volume de 60 microlitros da amostra de biodiesel para um balão volumétrico de 20 mililitros e perfazer com 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

#### Análise da amostra e padrões

1. Efetuar análise dos padrões no HPLC, utilizando o método que consiste na eluição de metanol nos 2 primeiros minutos, seguido de gradiente de metanol e 2-propanol-hexano 5:4 (V/V), até aos 10 minutos com proporção de 50% metanol e 50% 2-propanol-hexano 5:4 (V/V), mantendo esta proporção nos 10 minutos seguintes.
2. Retirar os ficheiros AIA, com os dados da cromatografia, para análise posterior.
3. Com recurso ao *software Openchrom*, fazer a integração das áreas.

A área é dada através da Equação 26.

$$\text{Área} = m \times x + b \quad (26)$$

Onde  $m$  é o declive,  $x$  a concentração de ésteres (mg/ml) e  $b$  a ordenada na origem. O conteúdo de ésteres em fração mássica na amostra, é dada através da Equação 13.

$$\omega \text{ ésteres metílicos} = \frac{m1 \times 100}{m2} \quad (13)$$

Onde  $m1$  representa a massa de ésteres na amostra (mg) e  $m2$  é a massa total de amostra(mg).

## **Protocolo Conteúdo de triglicerídeos**

### **Materiais e equipamento**

O 2-Propanol, de marca Fischer Scientific, grau HPLC, de composição química  $C_3H_7OH$ . Hexano, de marca Fischer Scientific, de grau reagente analítico, de composição química  $CH_3(CH_2)_4CH_3$ . Metanol, de grau HPLC, de composição química  $CH_3OH$ .

O HPLC, de marca Agilent, modelo 1100, com bomba quaternária, desgaseificador a vácuo, caudal de 0,950 mililitros por minuto, detetor UV-Vis a 205 nanómetros. Coluna Hypersil BDS C18 (4,6 x 250 milímetros, 5-micron) da Agilent. Injeção de amostra de 20 microlitros.

### **Procedimento experimental**

#### Solução 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

1. Transferir 111,11 mililitros de 2-propanol para um balão volumétrico de 200 mililitros e perfazer com hexano.

#### Soluções para curva de calibração

1. Transferir com recurso à seringa do HPLC, os volumes de 10,16,20,30,40 microlitros da solução padrão de ésteres para balões volumétricos de 20 mililitros e perfazer com 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

#### Preparação amostra

1. Transferir com recurso à seringa do HPLC, o volume de 200 microlitros da amostra de biodiesel para um balão volumétrico de 20 mililitros e perfazer com 2-propanol-hexano 5:4 (V/V)

#### Análise da amostra e padrões

1. Efetuar análise dos padrões no HPLC, utilizando o método que consiste na eluição de metanol nos 2 primeiros minutos, seguido de gradiente de metanol e 2-propanol-hexano 5:4 (V/V), até aos 10 minutos com proporção de 50% metanol e 50% 2-propanol-hexano 5:4 (V/V), mantendo esta proporção nos 10 minutos seguintes.
2. Retirar os ficheiros AIA, com os dados da cromatografia, para análise posterior.

3. Com recurso ao *software Openchrom*, fazer a integração das áreas. A área é dada através da Equação 27.

$$\text{Área} = m x + b \quad (27)$$

Onde  $m$  é o declive,  $x$  a concentração de triglicerídeos (mg/ml),  $b$  a ordenada na origem.

O conteúdo de triglicerídeos em fração mássica na amostra, é dada através da Equação 14

$$\omega \text{ triglicerídeos} = \frac{m1 \times 100}{m2} \quad (14)$$

Onde  $m1$  representa a massa de triglicerídeos na amostra (mg) e  $m2$  a massa total da amostra (mg).

## **Protocolo Valor de acidez e teor de ácidos gordos livres (biodiesel)**

### **Materiais e equipamento**

Éter dietílico, de marca Riedel-de Haën, grau ACS, de composição química  $C_2H_5OC_2H_5$ . Hidróxido de potássio, de marca Merck, de grau ACS e composição química KOH. 2-Propanol, de marca Labsolve, grau ACS, de composição química  $C_3H_7OH$ . Ácido clorídrico, 35 a 39%, de marca J.T. Baker, grau ACS, de composição química HCl. Fenolftaleína, de marca May and Baker, de grau analítico e composição química  $C_{20}H_{14}O_4$

### **Procedimento experimental**

#### Solução de fenolftaleína 0,5 % m/V

1. Pesar aproximadamente 0,5 gramas de fenolftaleína e diluir em 100 mililitros de álcool etílico 95% concentrado.

#### Solução solvente

1. Medir 100 mililitros de éter dietílico e 2-propanol em iguais volumes e misturar.

#### Solução de hidróxido de potássio 0,1 mol/l

1. Pesar aproximadamente 0,56 gramas de hidróxido de potássio, registrar valor e colocar na estufa durante 30 minutos. Transferir o hidróxido de potássio para o exsiccador durante aproximadamente 30 minutos.
2. Repetir procedimento até a massa se manter constante
3. Dissolver o hidróxido de potássio num balão volumétrico de 100 mililitros e perfazer com água destilada até ao menisco.

#### Padronização do hidróxido de potássio

1. Medir cerca de 0,83 mililitros de ácido clorídrico para um balão de 100 mililitros e perfazer até ao menisco com água destilada.
2. Medir 25 mililitros de hidróxido de potássio para um balão de Erlenmeyer e adicionar algumas gotas de fenolftaleína. Titular com a solução de ácido clorídrico até a cor rosada desaparecer.
3. Registrar o volume de titulante gasto na titulação.

Em que a concentração de hidróxido de potássio padronizada (mol/l), é dada pela Equação 28.

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (28)$$

Onde,  $c_1$  é o valor da concentração de ácido clorídrico (mol/l),  $V_1$  é o volume titulado de ácido clorídrico (ml) e  $V_2$  o volume da amostra (ml).

#### Análise da amostra

1. Pesar a amostra com aproximadamente 20 gramas utilizando um cadinho e uma balança.
2. Dissolver a amostra na mistura dissolvente e adicionar algumas gotas de fenolftaleína
3. Efetuar a titulação até aparecer uma coloração rosa persistente e registrar o volume de titulante gasto na titulação.
4. Efetuar titulação branco, que consiste na titulação do hidróxido de potássio na solução solvente sem amostra.

O índice de acidez (mg KOH/g), é dado pela Equação 2

$$\omega_{acidez} = \frac{56,1 \times c \times V}{m} \quad (2)$$

Onde  $c$  é a concentração de hidróxido de potássio (mol/l) litro,  $V$  como sendo o volume da titulação de hidróxido de potássio (ml), e  $m$  a massa de amostra (g).

## Protocolo Valor de iodo

### Materiais e equipamentos

Ácido acético, 99,8%, de marca Riedel-de Haën, grau ACS, de composição química  $\text{CH}_3\text{COOH}$ . Hexano, de marca Fischer, grau HPLC, de composição química  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$ . Solução de Wijs, concentração 0,1 moles por litro, de marca Merck. A solução de amido, de marca Riedel-de Haën, grau ACS. Iodeto de potássio, de marca Carlo Erba Reagents, grau analítico, de fórmula química KI. Tiosulfato de sódio, de marca Panreac, de grau ACS e fórmula química  $\text{Na}_2\text{O}_3\text{S}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ .

### Procedimento experimental

#### Solução de amido 2% (m/V)

1. Pesar 1 gramas de amido, transferir para um gobelé e adicionar água destilada para formar uma pasta, transferir para um balão volumétrico de 50,0 mililitros e perfazer com água destilada a ferver.

#### Solução de iodeto de potássio 100 g/L

1. Pesar 10 gramas de iodeto de potássio e perfazer com água destilada num balão volumétrico de 100 mililitros.

#### Solução de tiosulfato de sódio 0,1 mol/l

1. Pesar aproximadamente 12,41 gramas de tiosulfato de sódio e perfazer com água destilada num balão volumétrico de 500 mililitros.

#### Solução solvente

1. Adicionar 10 mililitros de hexano e 10 mililitros de ácido acético. Fazer o mesmo procedimento para o branco.

#### Análise da amostra

1. Pesar o equivalente de 0,27 gramas de amostra, com recurso a um balão de Erlenmeyer e uma micropipeta.
2. Adicionar 20 mililitros de solvente às amostras e às soluções em branco.

3. Adicionar 25 mililitros de solução de Wijs a cada um dos balões e de seguida colocar uma rolha em cada um dos balões.
4. Guardar os balões durante 1 hora num local escuro.
5. Adicionar 20 mililitros de iodeto de potássio e 150 mililitros de água destilada.
6. Titular com tiosulfato de sódio até à cor amarela estiver praticamente a desaparecer.
7. Adicionar algumas gotas de solução de amido até ficar azul-escuro e continue a titulação de tiosulfato de sódio até desaparecer a cor azul.
8. Registrar o valor do volume titulado.

O valor de iodo (g Iodo/100g) é dado pela Equação 4.

$$\omega_{\text{iodo}} = \frac{12,69 \times c \times (V_1 - V_2)}{m} \quad (4)$$

Onde  $c$  é a concentração de tiosulfato de sódio (mol/l),  $V_1$  o volume de tiosulfato de sódio utilizado no teste branco (ml),  $V_2$  o volume de tiosulfato de sódio utilizado na determinação da amostra (ml) e  $m$  a massa de amostra (g).

## Protocolo Cinzas sulfatadas

### Materiais e equipamentos

Ácido sulfúrico, 96%, de marca Panreac, de composição química H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

### Procedimento experimental

#### Análise da amostra

1. Pesar cadinho, registrar a sua massa e fazer o zero
2. Adicionar cerca de 10 gramas e registrar a massa.
3. Colocar cadinho na mufla a 775 °C, até amostra queimar com a chama, manter durante aproximadamente meia hora.
4. Deixar arrefecer o cadinho no exsiccador e depois pesar.
5. Repetir procedimento até amostra ter um valor constante de massa.
6. Efetuar o branco, pesar o cadinho vazio e adicionar 1 mililitro de ácido sulfúrico concentrado.
7. Aquecer ácido sulfúrico em banho termostático até aos vapores não serem visíveis.
8. Colocar o cadinho com ácido sulfúrico na mufla a 775 °C durante meia hora.
9. Deixar arrefecer o cadinho no exsiccador e depois pesar.
10. Se for encontrada alguma cinza sulfatada no ácido sulfúrico, subtrair ao peso das cinzas sulfatadas encontradas na amostra.

A determinação da percentagem de cinzas sulfatadas em fração mássica, é dada pela Equação 5.

$$\omega \text{ cinzas} = \frac{100 \times m_2}{m_1} \quad (5)$$

Onde  $m_1$  é a massa da amostra (g) e  $m_2$  a massa de cinzas sulfatadas (g).

## Protocolo Contaminação total

### Materiais e equipamentos

Filtros de papel, de marca Whatman, modelo Reeve Angel, grau 403.

### Procedimento experimental

#### Preparação dos filtros.

1. Colocar filtro no funil de Büchner, aplicar vácuo e lavar o filtro com água destilada. Secar a 103-105 °C por aproximadamente 30 minutos na estufa.
2. Arrefecer no exsiccador por cerca de 1 hora.
3. Pesar a massa do filtro.

#### Análise da amostra

1. Pesar aproximadamente 50 gramas de amostra de biodiesel
2. Fazer a filtragem a vácuo do biodiesel, tendo o cuidado de humedecer previamente o filtro.
3. Secar a 103-105 °C por aproximadamente 30 minutos na estufa.
4. Arrefecer no exsiccador por cerca de 30 minutos.
5. Repetir procedimento até a massa se manter constante.

A determinação do cálculo da contaminação (mg/kg) é feita através da Equação 6.

$$\omega \text{ contaminação total} = \frac{1000 \times (m_2 - m_1)}{m} \quad (6)$$

Onde  $m_1$  é a massa do filtro (g),  $m_2$  a massa do filtro com contaminante (g) e  $m$  a massa de amostra (g).

## Protocolo Conteúdo de água (biodiesel)

### Materiais e equipamentos

Reagente de Karl Fischer, Aqualine™ Complete 5de marca Fischer Scientific. Água Ultrapura

O titulador de Karl Fischer, 701 KF Titrino, de marca Metrohm. Sistema de purificação de água, de marca Millipore, modelo Milli-Q™.

### Procedimento experimental

#### Titulo

1. Medir a massa equivalente a 30 microlitros de água destilada, através de uma micropipeta.
2. Introduzir a micropipeta no septo de injeção e proceder à titulação.
3. Registrar o volume gasto no titulador de Karl Fischer.

O cálculo do título (mg H<sub>2</sub>O/ml), é dado pela Equação 24.

$$T = \frac{m}{V \times 10^{-3}} \quad (24)$$

Onde  $m$  é o valor da massa (g)  $g$  e  $V$  o volume (ml) titulado com o reagente de Karl Fischer.

#### Análise da amostra

1. Medir a massa equivalente a 4 mililitros de amostra utilizando a seringa.
2. Introduzir a seringa no septo de injeção e proceder à titulação.
3. Registrar o volume gasto no titulador volumétrico de Karl Fischer.

O cálculo do conteúdo de água (mg/kg), de acordo com a Equação 9.

$$\omega_{\text{água}} = \frac{V \times T}{m \times 10^{-3}} \quad (9)$$

Onde  $V$  é o volume titulado de reagente de Karl Fischer (ml),  $T$  o Título de água equivalente (mg  $H_2O$ /ml) de reagente de Karl Fischer e  $m$  a massa de amostra (g).

## **Protocolo Reação de fermentação e destilação**

### **Materiais e equipamentos**

Levedura *Saccharomyces cerevisiae*, de marca Fermipan. A glucose anidro, de marca, Carlo Erba Reagents, grau Ph, composição química  $C_6H_{12}O_6$ . Ácido acético, 99,8%, de marca Riedel-de Haën, grau ACS, de composição química  $CH_3COOH$ .

### **Procedimento experimental**

#### Reação de fermentação

1. Pesar aproximadamente 200 gramas de glucose e pesar aproximadamente 20 gramas de levedura *Saccharomyces cerevisiae*.
2. Preparar 1000 mililitros de água e adicionar algumas gotas de ácido acético de forma a baixar o pH da água até aproximadamente 4.
3. Adicionar à água, a levedura e a glicose de agitar a solução até homogeneizar.
4. Transferir a solução para um kitasato, vedar o kitasato e aquecer a solução a 35 °C, com recurso a banho termostático.
5. Para efetuar a observação do fluxo de dióxido de carbono, ligar kitasato a um lavador de gases, com água e a saída do lavador de gases, ligar a uma proveta. O volume percorrido de água do lavador de gases para a proveta, vai indicar o fluxo de dióxido de carbono. O fim da reação é dado quando deixar de existir fluxo de dióxido de carbono.

#### Destilação

1. Após fermentação, efetuar filtração com recurso a uma bomba de vácuo.
2. Montar os equipamentos necessários para realizar a destilação fracionada.
3. Ligar a manta de aquecimento e ajustar a temperatura para 70-80 °C.
4. O fim da destilação é dado quando a massa volúmica da mistura que está a destilar se aproximar da densidade da água.

## **Protocolo Valor de acidez (bioetanol)**

### **Materiais e equipamentos**

Hidróxido de potássio, de marca Merck, de grau ACS e composição química KOH. Hidrogeno ftalato de potássio, de marca Riedel-de Haën, grau analítico, de composição química  $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$ . Fenolftaleína, de marca May and Baker, de grau analítico e composição química  $\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$

### **Procedimento experimental**

#### Solução de fenolftaleína 0,5 % m/V

1. Pesar aproximadamente 0,5 gramas de fenolftaleína e diluir em 100 mililitros de álcool etílico 95% concentrado.

#### Solução de hidróxido de potássio 0,01 mol/l.

1. Pesar aproximadamente 0,3 gramas de hidróxido de potássio, registrar valor e colocar na estufa durante 30 minutos. Transferir o hidróxido de potássio para o exsiccador durante aproximadamente 30 minutos.
2. Repetir procedimento até a massa se manter constante.
3. Dissolver o hidróxido de potássio num balão volumétrico de 500 ml e perfazer com água destilada até ao menisco.

#### Padronização do hidróxido de potássio

1. Pesar aproximadamente 0,1 gramas de hidrogeno ftalato de potássio, registrar o valor e colocar na estufa durante 30 minutos. Transferir o hidrogeno ftalato de potássio para o exsiccador durante aproximadamente 30 minutos.
2. Repetir procedimento até a massa se manter constante.
3. Adicionar 50 ml de água destilada.
4. Adicionar 2 gotas de fenolftaleína e titular com a solução de hidróxido de potássio, preparada anteriormente e registrar o volume.
5. Efetuar ensaio em branco apenas com água destilada e titular com a solução de hidróxido de potássio.

Em que a concentração de hidróxido de potássio padronizada (mol/l), é dada pela Equação 29.

$$C = \frac{1000 \times m}{204,23 \times (V_2 - V_1)} \quad (29)$$

Onde  $m$  é a massa (g) de hidrogeno ftalato de potássio,  $V_2$  o volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação da solução de hidrogeno ftalato de potássio (ml) e  $V_1$  o Volume de hidróxido de potássio utilizado na titulação do branco (ml).

### **Análise da amostra**

1. Adicionar 10 ml de amostra de bioetanol ao titulado, homogeneizar bem a solução e titular novamente até aparecer uma coloração rosa persistente e registrar o volume de titulante gasto na titulação.
2. Efetuar ensaio em branco apenas com água destilada e titular com a solução de hidróxido de potássio.

A acidez total é depois calculada como ácido acético, em fração mássica, de acordo com a Equação 12.

$$\omega_{acidez} = \frac{0,12 \times c \times V}{\rho} \quad (12)$$

Em que  $c$  é a concentração de hidróxido de potássio (mol/l),  $V$  o volume da titulação de hidróxido de potássio (ml),  $\rho$  a massa volúmica amostra (g/l) a 15 °C.

## **Protocolo Extrato seco total**

### **Procedimento experimental**

Análise da amostra

1. Pesar o equivalente a 20 ml de bioetanol em um cadinho previamente pesado.
2. Na primeira hora colocar o cadinho sobre o banho, de modo a que o líquido não entre em ebulição. Na segunda hora deixe o cadinho em contacto direto com o vapor do banho quente.
3. Complete a secagem, deixando o cadinho na estufa a 105 °C por duas horas.
4. Deixar arrefecer no exsiccador e pesar o cadinho e o seu conteúdo.

O valor de conteúdo de extrato seco (g/100ml) é dado através da Equação 30.

$$\text{Extrato seco} = r \times 5 \quad (30)$$

Onde  $r$  corresponde ao resíduo seco em 20 ml

## **Protocolo Conteúdo de Cloretos inorgânicos**

### **Materiais e equipamentos**

Cromato de potássio, 99,5%, de marca Carlo Erba Reagents, grau ACS e composição química de  $K_2CrO_4$ . Nitrato de prata, 99,8 %, de marca Sigma-Aldrich, grau ACS e de composição química  $AgNO_3$ . Etanol, de marca Fischer Scientific, de grau analítico, de composição química  $C_2H_6O$ . Cloreto de sódio, de marca Panreac, grau ACS, de composição química  $NaCl$ .

### **Procedimento experimental**

#### **Solução indicadora de cromato de potássio a 5% (m/V)**

1. Pesar 2,5 gramas de cromato de potássio e dissolver em água destilada até perfazer o volume de 50 mililitros.

#### **Solução padrão de Nitrato de prata 0.0002 mol/l**

1. Pesar aproximadamente 0,34 gramas de nitrato de prata e dissolver em água destilada até perfazer 100 mililitros.

#### **Solução padrão de cloreto de sódio 0.01 mol/l**

1. Pesar aproximadamente 0,58 gramas de cloreto de sódio e dissolver em água destilada até perfazer 1000 ml.

#### **Solução padrão de nitrato de prata 0.01 mol/l**

1. Pesar aproximadamente 1,69 gramas de nitrato de prata e dissolver em água destilada até perfazer 1000 mililitros.

#### **Padronização nitrato de prata**

1. Pipetar 20 mililitros. de solução de cloreto de sódio 0,01 moles por litro para um balão de Erlenmeyer
2. Adicionar 80 mililitros. de água destilada e 1 mililitros. de solução indicadora de cromato de potássio.
3. Titular com nitrato de prata até se observar a viragem do indicador.

Em que a concentração padronizada de nitrato de prata (mol/l) é dada pela Equação 30.

$$c = \frac{c_1 \times V_1}{V_2} \quad (30)$$

Onde  $c_1$  é a concentração de cloreto de sódio (mol/l),  $V_1$  o volume titulado de cloreto de sódio (ml) e  $V_2$  o volume de amostra (ml).

### **Análise da amostra**

1. Determinar grau alcoólico através da massa volúmica do bioetanol.
2. Adicionar 6 mililitros de amostra com 4 mililitros de água destilada e agite até homogeneizar a amostra.
3. Adicione 1 mililitros de solução indicadora de cromato de potássio
4. Titular com a solução de nitrato de prata com 0,0002 moles por litro e registrar volume de nitrato de prata gasto.
5. Fazer ensaio em branco, onde a amostra é substituída por etanol puro, com as mesmas proporções de 6:4.

O conteúdo de cloretos inorgânicos (mg/l) é dado pela Equação 11.

$$C = \frac{c \times V_1 \times M \times 1000}{V_2} \quad (11)$$

Onde  $c$  (mol/l) é a concentração molar de nitrato de prata no ponto de equivalência,  $V_1$ , o volume de titulante de nitrato de prata no ponto de equivalência (l),  $M$  a massa molar do ião cloreto (g/mol) e  $V_2$  o volume da amostra (l).

## Protocolo Conteúdo de água (bioetanol)

### Materiais e equipamentos

Reagente de Karl Fischer, Aqualine™ Complete 5 de marca Fischer Scientific. Água Ultrapura

O titulador de Karl Fischer, 701 KF Titrino, de marca Metrohm. Sistema de purificação de água, de marca Millipore, modelo Milli-Q™.

### Procedimento experimental

#### Título

1. Medir a massa equivalente a 30 microlitros de água destilada, através de uma micropipeta.
2. Introduzir a micropipeta no septo de injeção e proceder à titulação.
3. Registrar o volume gasto no titulador de Karl Fischer.

O cálculo do título (mg/ml), é dado pela Equação 24.

$$T = \frac{m}{V \times 10^{-3}} \quad (24)$$

Onde  $m$  é o valor da massa de amostra (g) e  $V$  o volume (ml) titulados com o reagente de Karl Fischer.

#### Análise da amostra

1. Medir a massa equivalente a 50 microlitros de amostra utilizando a seringa.
2. Introduzir a seringa no septo de injeção e proceder à titulação.
3. Registrar o volume gasto no titulador volumétrico de Karl Fischer.

O cálculo do conteúdo de água, em percentagem da fração mássica, como demonstra a Equação 12.

$$\omega_{\text{água}} = \frac{V \times T \times 0,001 \times 100}{m} \quad (12)$$

Onde  $V$  é o volume titulado de reagente de Karl Fischer (ml),  $T$  o Título de água equivalente (mg H<sub>2</sub>O/ml) de reagente de Karl Fischer e  $m$  a massa de amostra (g).

## rotocolo Conteúdo de Fósforo

### Materiais e equipamento

Ácido ascórbico, de marca Panreac, grau ACS e de composição química  $C_6H_8O_6$ . Ácido sulfúrico, 96%, de marca Panreac, de composição química  $H_2SO_4$ . Molibdato de amónio, de marca Riedel-de Haën, grau Ph Eur, de composição química  $(NH_4)_6Mo_7O_{24} \cdot 4H_2O$ . Tartarato de potássio e antimónio, 99%, de marca Acros Organics, de composição química  $C_4H_4O_7KSb \cdot 1/2H_2O$ . Dihidrogeno fosfato de potássio, de marca Riedel-de Haën, grau analítico, de composição química  $KH_2PO_4$ . Água destilada.

Espectrofotómetro UV-Vis, de marca Varian, modelo Cary 50, com detetor de UV-Vis a 880 nanómetros.

### Procedimento experimental

#### Solução de ácido Ascórbico 100 g/l

1. Dissolver 10 gramas de ácido ascórbico em 100 mililitros de água destilada.

#### Ácido sulfúrico $\approx 9$ mol/l

1. Adicionar 500 mililitros de água destilada num balão e adicionar lentamente 500 mililitros de ácido sulfúrico concentrado

#### Solução ácida de molibdato

1. Dissolver 13 gramas de molibdato de amónio em 100 mililitros de água destilada.
2. Dissolver 0,35 gramas de tartarato de potássio e antimónio em 100 mililitros de água destilada.
3. Adicionar as soluções de molibdato de amónio e tartarato de potássio a 300 mililitros da solução de ácido sulfúrico 9 moles por litro.

#### Solução padrão de ortofosfato 50 mg/l

1. Pesar aproximadamente 0,220 gramas de dihidrogeno fosfato de potássio e dissolver em 800 mililitros de água destilada, adicionar 10 mililitros de ácido sulfúrico 9 moles por litro e perfazer os 1000 mililitros com água destilada.

#### Solução padrão de ortofosfato 2 mg/l

1. Pipetar 20 mililitros da solução padrão de ortofosfato de 50 miligramas por litro num balão volumétrico de 500 mililitros e perfazer com água destilada.

#### Soluções para curva de calibração

1. Transferir com recurso a pipetas volumétricas, os volumes 2,5, 5, 10, 20, 30 e 40 mililitros de solução padrão de ortofosfato 2 miligramas por litro para balões volumétricos de 50 mililitros. Adicionar 1 mililitro de ácido ascórbico e 2 mililitros de solução ácida de molibdato e perfazer com água destilada. O branco é feito com água destilada e 1 mililitro de ácido ascórbico e 2 mililitros de solução ácida de molibdato.
2. Medir as absorvâncias das soluções no espectrofotómetro UV-Vis a 880 nanómetros, após um período compreendido entre os 10 e os 30 minutos.

#### Análise da amostra

1. Adicionar 20 mililitros de amostra num cadinho. Colocar o cadinho na estufa durante 30 minutos e transferir o cadinho para o exsiccador de modo a arrefecer durante aproximadamente 30 minutos.
2. Adicionar 10 mililitros de água destilada para solubilizar o resíduo seco. Transferir o resíduo para um balão volumétrico de 50 mililitros, adicionar 1 mililitro de ácido ascórbico, 2 mililitros de solução ácida de molibdato e perfazer com água destilada.
3. Medir a absorvância da amostra no espectrofotómetro UV-Vis a 880 nanómetros, após um período compreendido entre os 10 e os 30 minutos.

A absorvância é dada através da Equação 30.

$$\text{Absorvância} = m \times x + b \quad (30)$$

Onde  $m$  é o declive,  $x$  a concentração de fósforo (mg/l) e  $b$  a ordenada na origem.