

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



Produção de biodiesel a partir de pastas de gordura e resíduo de glicerol

Andreia Filipa Dantas Évora

Novembro de 2010

Orientador: Doutora Elisa Ramalho

Produção de biodiesel a partir de pastas de gordura e resíduo de glicerol

ANDREIA FILIPA DANTAS ÉVORA
NOVEMBRO DE 2010

Orientador: Doutora Elisa Ramalho



Agradecimentos

A elaboração desta Tese não teria sido possível sem a presença de algumas pessoas:

Agradeço à minha orientadora, Doutora Elisa Ramalho, pela ajuda, motivação e empenho, que sem a qual a realização deste trabalho não teria sido possível. Agradeço não só pela orientação na Tese mas também por ter tido ao longo da minha formação um papel fundamental através dos conhecimentos transmitidos como pelo seu profissionalismo, dedicação e seriedade.

Agradeço à Empresa SOCIPOLE, S.A., pelo fornecimento da matéria-prima para a realização desta tese.

Gostaria igualmente de agradecer às Engenheiras Ana Paula Capeto e Magda Marques por toda a disponibilidade e paciência para me ajudar em muitos momentos difíceis vividos no Laboratório de Tecnologias.

Agradeço à Doutora Paula Cristina Silva pela sua constante disponibilidade para esclarecimento de dúvidas e pelo seu apoio constante.

Agradeço ao Engenheiro Abel Duarte, por me ter ajudado num capítulo muito importante deste trabalho (“Incerteza dos resultados”).

Agradeço aos meus colegas do CIETI, em especial ao António, pela sua paciência e amabilidade em me ajudar sempre que precisava, e à Patrícia Pereira por me ter fornecido dados importantes para a continuidade deste trabalho.

Agradeço às minhas colegas e alunas do ISEP, M^a João, Mariana e Joana, por me ajudarem no laboratório em todos os momentos.

Agradeço também ao João Soares e ao João Ferreira, pelo grande apoio que me deram na fase final da minha tese.

Agradeço aos meus pais e irmãs, que sempre me apoiaram nos momentos bons e menos bons ao longo de todos estes anos. Em especial, agradeço à minha irmã Ana, pelo seu constante incentivo nos momentos em que tudo parece difícil, obrigada por tudo o que aprendi contigo.

Por fim, mas não menos importante, agradeço ao meu namorado Luís, pelo constante apoio ao longo destes meses de trabalho.

Resumo

O principal objectivo deste trabalho consistiu na produção de biodiesel a partir de resíduos fornecidos pela Empresa SOCIPOLE, S.A. Esta, forneceu, pastas de gordura (depósito formado nos óleos usados), só aproveitadas pela empresa para a produção de sabões, e resíduo de glicerol proveniente da produção de biodiesel. Com as pastas de gordura, foi feito um estudo onde se variaram alguns parâmetros, tais como: o tipo de reactor, catalisador, temperatura, agitação, tempo de reacção, razão molar gordura:metanol e condições de secagem. O estudo mais pormenorizado foi efectuado com o NaOH, como catalisador. Foram feitos vários ensaios para os tempos de reacção de 30 minutos, 1 hora e 2 horas, a 65°C e razão molar gordura:metanol 1:6, tendo-se obtido respectivamente 86,7; 88,1 e 87,5% para o teor de ésteres. No caso da resina catiónica forte como catalisador, aparentemente não houve reacção ao fim de 12h, enquanto no ensaio que utilizou o ácido sulfúrico, o teor de ésteres foi de 82,6%, ao fim de 12h com razão molar gordura:metanol igual a 1:11.

Quanto à produção de biodiesel a partir do resíduo de ácidos gordos resultante da purificação do resíduo de glicerol, foi feito um estudo preliminar usando diferentes catalisadores, uma resina catiónica forte, ácido sulfúrico e zircónia sulfatada. Este resíduo continha cerca de 60% de ácidos gordos e aproximadamente 39% de ésteres metílicos. Dos três catalisadores usados, o que permitiu obter maior teor de ésteres foi a zircónia sulfatada, tendo-se obtido 82,9% trabalhando a 60°C durante 18 horas com agitação de 230rpm e razão molar ácidos gordos:metanol de 1:12. O ensaio em que se obteve menor percentagem de ésteres (56,4%) foi com resina catiónica.

Com as duas matérias-primas obteve-se sempre um teor de ésteres, no produto final, abaixo dos 96,5% estabelecidos pela Norma Europeia EN 14103. Estes resultados reflectem provavelmente a composição complexa das matérias-primas. As pastas de gordura podem conter compostos não esterificáveis, solúveis no biodiesel, ou mais dificilmente esterificáveis nas condições operacionais usadas. Já o resíduo de ácidos gordos apresenta uma cor escura o que indica a existência de compostos corados, talvez polímeros. Portanto, para se tirar conclusões fundamentadas é necessário fazer análises mais completas das pastas de gordura e do resíduo de ácidos gordos, assim como ao biodiesel produzido de forma a identificar as possíveis contaminações existentes nos produtos com esta proveniência.

Palavras-chave: Biodiesel, Resíduo de glicerol, Valorização de resíduos, Pastas de gordura

Abstract

The main objective of this work was the production of biodiesel from wastes supplied by the Company SOCIPOLE, SA.. The company supplied two types of raw material, fat pastes (a deposit formed in waste frying oils) which the company normally uses in the production of soaps, and a residue of glycerol from biodiesel production.

A preliminary study was made with fat pastes. Different parameters were studied: type of reactor and catalyst, temperature, agitation, reaction time, fat:methanol molar ratio and drying conditions. A more detailed study was performed with NaOH as catalyst. In this study tests with reaction time of 30minutes, 1hour and 2hours were done, at 65°C and 1:6 fat:methanol molar ratio. The methyl ester content results for 30minutes, 1hour and 2hours were respectively: 86,7 , 88,1 and 87,5%.

Tests with a strong cationic resin as a catalyst showed no reaction after a reaction time of 12hours, and the tests using sulphuric acid presented an ester content of 82,6%,after 12hours with 1:11 fat:methanol molar ratio.

A preliminary study for biodiesel production from fatty acids was done, using different catalysts: a strong cationic resin, sulphuric acid and sulfated zirconia. This fatty acid residue, a waste resulting from the glycerol waste purification process, contained about 60% of fatty acids and approximately 39% of methyl esters. The catalyst test that presented a better ester content (82,9%) was the one with the sulfated zirconia, working at 60°C for 18hours, 230rpm and a fat:methanol molar ratio of 1:12. The lowest ester content (56,4%) was obtained when a strong cationic resin was tested.

The ester content in the final products, obtained from the two raw materials were below the value established in the European Norm EN 14103, 96,5%. These results show that the composition of these raw materials may be more complex than the composition of frying oils. The fat paste composition can include some compounds that are soluble in the biodiesel but can't be esterified or compounds that are difficult to esterify under the operating conditions used in the present work. The fatty acid residue presents a dark color which indicates the presence of colored compounds, probably polymers. To understand why the ester content is always below the limit it is suggested that a more complete analysis of the fat pastes, glycerol waste and biodiesel products should be made in order to identify some possible contaminations of these raw-materials and products.

Key-Words: Biodiesel, Waste valorization, Fat Pastes, Glycerol Waste, Catalysts

Índice

1. Introdução.....	1
1.1. Objectivos.....	1
1.2. Enquadramento.....	2
1.3. Estrutura.....	2
2. Fundamentação teórica	5
2.1. A importância do meio ambiente para o homem.....	5
2.2. A Problemática dos resíduos e a sua valorização.....	6
2.3. Biocombustíveis	7
2.3.1. Biodiesel	8
2.3.1.1. Matérias-primas e composição do Biodiesel.....	9
2.3.1.2. Processos para a produção de Biodiesel.....	10
2.3.1.3. Produção de biodiesel a partir de ácidos gordos livres	14
2.3.1.4. Catalisadores na produção de Biodiesel.....	15
2.3.1.5. Propriedades físico-químicas do biodiesel.....	19
2.4. Glicerol	21
3. Parte Experimental	23
3.1. Ensaio Preliminares	23
3.2. Produção de Biodiesel a partir das pastas de gordura.....	24
3.2.1. Produção de Biodiesel por Catálise homogénea básica (com NaOH) ...	24
3.2.2. Produção de Biodiesel por Catálise homogénea ácida (com H ₂ SO ₄).....	25
3.2.3. Produção de Biodiesel por Catálise heterogénea (com Resina catiónica)	26
3.3. Produção de Biodiesel a partir de resíduo de ácidos gordos	27
3.3.1. Produção de ácidos gordos a partir do resíduo de glicerol.....	27
3.3.2. Produção de biodiesel utilizando resina catiónica forte como catalisador	28
3.3.3. Produção de biodiesel utilizando ácido sulfúrico como catalisador	29

3.3.4.	Produção de biodiesel utilizando Zircónia sulfatada como catalisador ...	30
4.	Resultados e discussão	33
4.1.	Caracterização da matéria-prima.....	33
4.2.	Produção de Biodiesel a partir da matéria-prima	36
4.2.1.	Pastas de gordura	36
4.2.2.	Resíduo de ácidos gordos	51
5.	Conclusões.....	59
	Bibliografia.....	63
A.	Procedimentos Experimentais utilizados na caracterização das pastas de gordura III	
A.1.	Determinação do índice de acidez	III
A.2.	Determinação da viscosidade	IV
A.3.	Determinação da densidade	V
A.3.1.	Determinação da densidade através do Método do densímetro.....	V
A.3.2.	Determinação da densidade através do Método do Picnómetro.....	VI
A.4.	Determinação do número de iodo	VI
A.5.	Determinação do teor de água – Método de Titulação Karl-Fisher por Coulometria.....	VII
A.6.	Determinação do índice de saponificação.....	VIII
B.	Procedimentos Experimentais utilizados na análise do biodiesel produzido	XI
B.1.	Determinação do CFPP	XI
B.2.	Determinação do teor de sódio	XII
B.3.	Determinação dos FAMES.....	XIII
C.	Cálculos efectuados na caracterização da matéria-prima (pastas de gordura) XV	
C.1.	Determinação do índice de acidez	XV
C.2.	Determinação da viscosidade	XVI
C.3.	Determinação do número de iodo.....	XVII
C.4.	Determinação do teor de água.....	XVIII
C.5.	Determinação do índice de saponificação.....	XIX

D.	Resultados Experimentais obtidos	XXI
D.1.	Cromatogramas do teor de ésteres do biodiesel produzido a partir das pastas de gordura.....	XXI
D.2.	Cromatogramas do teor de ésteres do biodiesel produzido a partir dos ácidos gordos.....	XXXI
E.	Cálculos efectuados nas análises do biodiesel produzido a partir das pastas de gordura	XXXV
E.1.	Determinação do índice de acidez	XXXV
E.2.	Determinação da viscosidade	XXXV
E.3.	Determinação da densidade através do Método do Picnómetro	XXXVIII
E.4.	Determinação do número de iodo	XXXIX
E.5.	Determinação do teor de água.....	XL
E.6.	Determinação do teor de sódio	XL
E.7.	Determinação dos FAMES.....	XLI
F.	Cálculos efectuados nas análises do biodiesel produzido a partir dos ácidos gordos	XLV
F.1.	Determinação dos FAMES.....	XLV
G.	Incerteza dos resultados	XLIX
G.1.	Incerteza dos resultados na Caracterização da matéria-prima	XLIX
G.1.1.	Índice de acidez.....	XLIX
G.1.2.	Viscosidade	LI
G.1.3.	Densidade	LII
G.1.4.	Número de iodo	LIII
G.1.5.	Teor de água	LV
G.1.6.	Índice de saponificação	LVI
G.2.	Incerteza dos parâmetros analisados nas amostras dos ensaios da Produção de Biodiesel.....	LIX
G.2.1.	Índice de acidez.....	LIX
G.2.2.	Viscosidade	LXII

G.2.3. Densidade	LXIII
G.2.4. Número de iodo	LXVI
G.2.5. Teor de água	LXIX
G.2.6. CFPP	LXXII
G.2.7. Teor de sódio.....	LXXIII
G.2.8. Teor de ésteres	LXXV
H. Especificações técnicas da resina utilizada.....	LXXIX
I. Fichas de dados de segurança dos produtos químicos utilizados	LXXXI

Índice de figuras

Figura 1.1. Esquema representativo da produção de biodiesel: A- Produção de biodiesel a partir das pastas de gordura; B- Produção de biodiesel a partir do resíduo de glicerol	2
Figura 2.1. Caracterização física típica dos resíduos urbanos (Martinho & Gonçalves, 2000)	7
Figura 2.2. Representação gráfica da Produção de Biodiesel (2000-2006) (EIPRO, 2008)	9
Figura 2.3. Reacção de Craqueamento (a) e Hidrocraqueamento (b). (Oliveira et al, 2008)	11
Figura 2.4. Reacções implicadas na transesterificação utilizando metanol (Monteiro, 2009)	12
Figura 2.5. Reacção de Esterificação (Oliveira et al, 2008).....	13
Figura 2.6. Estrutura de glicerol. (Pagliaro & Rossi, 2008).....	21
Figura 2.7. Reacção de esterificação de um ácido carboxílico (Santos et al, 2009)	22
Figura 4.1. Representação gráfica do teor de ésteres médio vs tempo de reacção	51
Figura A.1. Viscosímetro Capilar	V
Figura D.1 Cromatograma obtido para o Ensaio 1- 1ª Injecção	XXI
Figura D.2. Cromatograma obtido para o Ensaio 2- 1ª Injecção.....	XXII
Figura D.3. Cromatograma obtido para o Ensaio 3- 1ª Injecção.....	XXII
Figura D.4. Cromatograma obtido para o Ensaio 5- 1ª Injecção.....	XXIII
Figura D.5. Cromatograma obtido para o Ensaio 6- 1ª Injecção.....	XXIII
Figura D.6. Cromatograma obtido para o Ensaio 7- 1ª Injecção.....	XXIV
Figura D.7. Cromatograma obtido para o Ensaio 8- 1ª Injecção.....	XXIV
Figura D.8. Cromatograma obtido para o Ensaio 9- 1ª Injecção.....	XXV
Figura D.9. Cromatograma obtido para o Ensaio 10- 1ª Injecção.....	XXV
Figura D.10. Cromatograma obtido para o Ensaio 11- 1ª Injecção.....	XXVI
Figura D.11. Cromatograma obtido para o Ensaio 12- 1ª Injecção.....	XXVI
Figura D.12. Cromatograma obtido para o Ensaio 13- 1ª Injecção.....	XXVII

Figura D.13. Cromatograma obtido para o Ensaio 14- 1ª Injecção.....	XXVII
Figura D.14. Cromatograma obtido para o Ensaio 15- 1ª Injecção.....	XXVIII
Figura D.15. Cromatograma obtido para o Ensaio 18- 1ª Injecção.....	XXVIII
Figura D.16. Cromatograma obtido para o Ensaio 19- 1ª Injecção.....	XXIX
Figura D.17. Cromatograma obtido para o Ensaio 20- 1ª Injecção.....	XXIX
Figura D.18. Cromatograma obtido para o Ensaio 21- 1ª Injecção.....	XXX
Figura D.19. Cromatograma obtido para os ácidos gordos – 1ª Injecção.....	XXXI
Figura D.20. Cromatograma obtido para o ensaio A1.2- 1ª Injecção.....	XXXI
Figura D.21. Cromatograma obtido para o ensaio A2- 1ª Injecção.....	XXXII
Figura D.22. Cromatograma obtido para o ensaio A6 i- 1ª Injecção.....	XXXII
Figura D.23. Cromatograma obtido para o ensaio A6 S- 1ª Injecção.....	XXXIII
Figura D.24. Cromatograma obtido para o ensaio A7 S- 1ª injeção.....	XXXIII
Figura D.25. Cromatograma obtido para o ensaio A8- 1ª Injecção.....	XXXIV
Figura D.26. Cromatograma obtido para o ensaio A9 i- 1ª Injecção.....	XXXIV
Figura E.1 Cromatograma obtido na 1ª injeção do Ensaio 1.....	XLII
Figura E.2. Cromatograma obtido na 2ª injeção do Ensaio 1.....	XLII
Figura F.1. Cromatograma obtido na 1ª injeção do Ensaio A1.2.....	XLV
Figura F.2. Cromatograma obtido na 2ª injeção do Ensaio A1.2.....	XLVI
Figura G.1. Representação gráfica do Teor de sódio vs Concentração dos padrões de sódio.....	LXXIV

Índice de tabelas

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do biodiesel (Norma EN 14214:2003, 2003)	20
Tabela 4.1. Factores de caracterização das pastas de gordura	33
Tabela 4.2. Factores de caracterização do resíduo de glicerol	35
Tabela 4.3. Condições operatórias para os ensaios de 1 a 13 utilizando as pastas de gordura	37
Tabela 4.4 Condições operatórias para os ensaios de 14 a 21 utilizando as pastas de gordura	38
Tabela 4.5. Valores experimentais e respectivas incertezas das análises efectuadas ao biodiesel produzido a partir das pastas de gordura	40
Tabela 4.6. Quadro resumo dos ensaios efectuados para os três tempos de reacção e respectivos valores de viscosidade e teor de ésteres.	41
Tabela 4.7. Factores de caracterização do resíduo de ácidos gordos.....	52
Tabela 4.8. Condições operatórias para os ensaios efectuados utilizando o resíduo de ácidos gordos	53
Tabela 4.9 Massa de resíduo de ácidos gordos utilizada na produção de biodiesel, massa da fase rica em ésteres obtida, teor de ésteres em percentagem mássica na mistura final e conversão de ácidos gordos em ésteres em todos os ensaios efectuados	54
Tabela C.1. Valores de massa de amostra, volume e concentração de hidróxido de sódio e índice de acidez para os três ensaios efectuados.	XV
Tabela C.2. Valores de tempo e viscosidade para os três ensaios efectuados	XVI
Tabela C.3. Valores de massa de amostra, volume de tiosulfato de sódio e número de iodo para os três ensaios efectuados e para o branco.	XVII
Tabela C.4. Valores de massa de amostra, volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra e do branco, concentração de ácido clorídrico e massa molecular do hidróxido de potássio e índice de saponificação	XIX
Tabela E.1. Valores de massa de amostra, volume e concentração de hidróxido de sódio e índice de acidez para o primeiro ensaio.	XXXV
Tabela E.2. Valores de tempo e viscosidade para as três leituras efectuadas no Ensaio 1	XXXVI

Tabela E.3. Factores correctivos da viscosidade (ϑ) para o Viscosímetro Capilar 100 (Norma EN 3104:1994, 1994)	XXXVII
Tabela E.4. Valores de massas de picnómetro (vazio, com água e amostra), temperatura e massa volúmica da água.	XXXVIII
Tabela E.5. Valores de massa de amostra, volume de tiosulfato de sódio e número de iodo para o primeiro ensaio e para o branco.	XXXIX
Tabela E.6 Leituras efectuadas do teor de água para o ensaio 1.....	XL
Tabela E.7. Valor de Teor de sódio para o Ensaio 1	XLI
Tabela E.8. Valores de massa da amostra de biodiesel, volume e concentração da solução padrão de metilheptadecanoato utilizados para a preparação das amostras a analisar no cromatografo, área do padrão e somatório das áreas dos picos.....	XLIII
Tabela F.1. Valores de massa da amostra de biodiesel, volume e concentração da solução padrão de metilheptadecanoato utilizados para a preparação das amostras a analisar no cromatografo	XLVI
Tabela F.2. Índice de acidez dos ácidos gordos, massa molecular do hidróxido de potássio, do ácido oleico e do éster do ácido oleico	XLVII
Tabela F.3. Massa de ácidos gordos, massa de biodiesel e teor de ésteres para o ensaio A7S	XLVIII
Tabela G.1. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erros dos aparelhos utilizados na determinação do índice de acidez.....	LI
Tabela G.2. Dados necessários para a determinação da incerteza do índice de acidez da matéria-prima.....	LI
Tabela G.3. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erro do aparelho utilizado.....	LII
Tabela G.4. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erros dos aparelhos utilizados	LIV
Tabela G.5. Dados necessários para a determinação da incerteza da matéria-prima	LIV
Tabela G.6. Massa de água e de amostra, erro do Coulometro e erro da balança utilizados.....	LVI
Tabela G.7. Erros dos aparelhos utilizados.....	LVIII
Tabela G.8. Índice de acidez e incerteza associada para todos os ensaios.....	LXI

Tabela G.9. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erro do aparelho utilizado	LXII
Tabela G.10. Viscosidade e incerteza associada para todos os ensaios.	LXIII
Tabela G.11. Densidade e incerteza associada para todos os ensaios efectuados .	LXV
Tabela G.12 Número de iodo e incerteza associada para todos os ensaios efectuados	LXVIII
Tabela G.13 Dados essenciais à determinação dos erros de leitura das leituras efectuadas	LXX
Tabela G.14. Teores de água em percentagem para as duas leituras e respectivo desvio padrão	LXX
Tabela G.15. Teor de água e incerteza associada para todos os ensaios efectuados	LXXI
Tabela G.16. CFPP e incerteza associada para todos os ensaios efectuados.....	LXXIII
Tabela G.17. Valores de concentração dos padrões de sódio e teor de sódio.....	LXXIV
Tabela G.18. Valores de incerteza do declive, ordenada na origem, e o coeficiente de correlação (R^2).....	LXXV
Tabela G.19. Teor de ésteres para a determinação da incerteza do cromatografo.	LXXVI
Tabela G.20. Número de injeções, desvio padrão e valor de t-student para (n-1) repetições	LXXVII
Tabela H.1. Especificações da Resina Dowex	LXXIX
Tabela H.2. Condições de operação recomendadas para a Resina Dowex.....	LXXIX
Tabela I.1 Ficha de dados de segurança da acetona e do ácido acético glacial ...	LXXXI
Tabela I.2 Ficha de dados de segurança do ácido clorídrico e do ácido sulfúrico	LXXXII
Tabela I.3 Ficha de dados de segurança do ciclohexano e do etanol	LXXXIII
Tabela I.4 Ficha de dados de segurança do éter dietílico e da fenolftaleína	LXXXIV
Tabela I.5 Ficha de dados de segurança do heptano e do hexano	LXXXV
Tabela I.6 Ficha de dados de segurança do hidróxido de potássio e do hidróxido de sódio	LXXXVI

Tabela I.7 Ficha de dados de segurança do iodeto de potássio e do reagente de Wijs	LXXXVII
Tabela I.8 Ficha de dados de segurança da solução de amido e do sulfato de amónia	LXXXVIII
Tabela I.9 Ficha de dados de segurança do tiosulfato de sódio	LXXXIX

Listas de abreviaturas, siglas, símbolos

a- Declive da recta de ajuste

$AG_{\text{ác.oleico}}$ - Teor de ácidos gordos expressos em ácido oleico

$A_{\text{padrão}}$ - Área do pico do padrão (metilheptadecanoato)

A_{picos} - Área dos picos obtidos nos cromatogramas

b- Ordenada na origem da recta de ajuste

C- Concentração

C_{HCl} - Concentração da solução de ácido clorídrico

C_{KOH} - Concentração da solução de KOH

$C_{\text{padrão}}$ - Concentração da solução padrão de metilheptadecanoato

$C_{\text{tiosulfato de sódio}}$ - Concentração da solução de tiosulfato de sódio

CFPP- Cold Filter Plugging Point- temperatura limite de filtrabilidade

$\text{Erro}^2_{\text{balança}}$ - Erro de leitura da balança ao quadrado

$\text{Erro}^2_{\text{balão volumétrico}}$ - Erro de leitura do balão volumétrico de 1000ml ao quadrado

$\text{Erro}^2_{\text{bureta}}$ - Erro de leitura da bureta ao quadrado

$\text{Erro}^2_{\text{conc. solução}}$ - Erro de leitura da concentração da solução de tiosulfato de sódio ao quadrado

$\text{Erro}^2_{\text{coulometro}}$ - Erro de leitura do Coulometro ao quadrado

$\text{Erro}^2_{\text{cronometro}}$ - Erro de leitura do cronómetro utilizado ao quadrado

$\text{Erro}_{\text{Eq. } T_{\text{filtrabilidade}}}$ - Erro de leitura do CFPP

$\text{Erro}_{\text{estatístico}}$ - Erro estatístico

$\text{Erro}_{\text{estatístico}_{\text{FAMES}}}$ - Erro estatístico do teor de ésteres

$\text{Erro}_{\text{leitura}_{\text{médio}}}$ - Erro de leitura médio

$\text{Erro}_{\text{leitura}_{\text{1}}}$ - Erro de leitura associado à primeira leitura efectuada

$\text{Erro}_{\text{leitura}_{\text{2}}}$ - Erro de leitura associado à segunda leitura efectuada

FAME -Fatty acid methyl esters (ésteres metílicos de ácidos gordos)

H₂- Hidrogénio

He- Hélio

IA- Índice de acidez

IA_{AG}- Índice de acidez dos ácidos gordos

IA_{médio}- Índice de acidez médio

II- Número de iodo

II _{médio}- Número de iodo médio

I *sap.*- Índice de saponificação

k_{visc}- Constante impressa no viscosímetro utilizado

m- Massa

m_{AG}- Massa de ácidos gordos utilizada na produção de biodiesel

m_{água}- Massa de água que uma dada massa de amostra de biodiesel contém

m_{amostra}- Massa da amostra

m_{biodiesel}- Massa de biodiesel

m_{Borax}- Massa de bórax utilizada na padronização da solução de ácido clorídrico utilizada para a determinação do índice de saponificação

m_{metanol}- Massa de metanol utilizada para a produção de biodiesel

m_{KOH}- Massa de hidróxido de potássio pesada para a preparação da solução de KOH

m_{pic.água}- Massa do picnómetro com água

m_{pic.amostra}- Massa do picnómetro com a amostra

m_{pic.vazio}- Massa do picnómetro vazio

M_{ác.oleico}- Massa molecular do ácido oleico

M_{ESTER ác.oleico}- Massa molecular do éster do ácido oleico

MM_{Borax}- Massa molecular do bórax

MM(KOH)- Massa molecular de hidróxido de potássio

m_{metanol}- Massa de metanol utilizada na produção de biodiesel

N- Número de leituras efectuadas

% *Esteres*- Teor de ésteres em percentagem

$\% Esteres_{AG}$ - Teor de ésteres dos ácidos gordos em percentagem

$\% AG_{\acute{a}c.oleico}$ - Teor de ácidos gordos expresso em ácido oleico em percentagem

$\% Esteres_{m\acute{e}dio}$ - Teor de ésteres médio em percentagem

$\% Esteres_1$ - Teor de ésteres em percentagem para a primeira injeção

$\% Esteres_2$ - Teor de ésteres em percentagem para a segunda injeção

T- Temperatura

$T_{ambiente}$ - Temperatura ambiente

$T_{aquecimento}$ - Temperatura utilizada na produção de biodiesel

t- Tempo

Teor de água (%) - Teor de água em percentagem

Teor de água $_1$ (%) - Teor de água para a primeira leitura, em percentagem

Teor de água $_2$ (%) - Teor de água para a segunda leitura, em percentagem

Teor de ésteres $_{AG}$ - Teor de ésteres dos ácidos gordos em percentagem

Teor de ésteres $_{AG_{\acute{a}c.oleico}}$ - Teor de ésteres dos ácidos gordos expresso em ácido oleico em percentagem

Teor de ésteres $_{biodiesel}$ - Teor de ésteres da amostra de biodiesel em percentagem

$t_{n-1 (95\%)}$ - Valor t-student a 95%, para (n-1) repetições

V- Volume

$V_{\acute{a}gua}$ - Volume de água

V_1 - Volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação do branco

V_2 - Volume de Tiosulfato de Sódio gasto na titulação da amostra

V_b - Volume de solução utilizado para a preparação da solução de KOH

$V_{HCl Branco}$ - Volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco para a determinação do índice de saponificação

$V_{HCl Amostra}$ - Volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra para a determinação do índice de saponificação

$V_{HCl padrozina\c{c}o}$ - Volume de ácido clorídrico gasto na padronização da solução de ácido clorídrico.

V_{KOH} - Volume de hidróxido de potássio gasto na titulação

$V_{padrão}$ - Volume da solução padrão de metilheptadecanoato

X - Conversão de reacção

Letras Gregas

Δa - Incerteza associada ao declive da recta de ajuste

Δb - Incerteza associada à ordenada na origem da recta de ajuste

$\Delta CFPP$ - Incerteza do CFPP

$\Delta C_{tiossulfato\ de\ sódio}$ - Erro associado à concentração da solução de tiosulfato de sódio

$\Delta FAMES$ - Incerteza do teor de ésteres

ΔIA - Incerteza do índice de acidez

ΔII - Incerteza do número de iodo

$\Delta I\ sap.$ - Incerteza do índice de saponificação

$\Delta m_{água}$ - Erro associado à massa de água

$\Delta m_{amostra}$ - Erro associado à massa da amostra de biodiesel

Δm_{borax} - Erro associado à massa de bórax utilizada na padronização da solução de ácido clorídrico

Δm_{KOH} - Erro associado à massa de KOH para a preparação da solução de KOH

$\Delta m_{pic.amostra}$ - Erro associado à massa do picnómetro com a amostra

$\Delta m_{pic.água}$ - Erro associado à massa do picnómetro com água

$\Delta m_{pic.vazio}$ - Erro associado à massa do picnómetro vazio

Δt - Erro associado ao tempo, relativamente à viscosidade

ΔT_{H_2O} - Incerteza associada ao teor de água

ΔV_1 - Erro associado ao volume gasto na titulação do branco com tiosulfato de sódio

ΔV_2 - Erro associado ao volume gasto na titulação da amostra com tiosulfato de sódio

ΔV_b - Erro associado ao volume da solução de KOH preparada para a determinação do índice de acidez

$\Delta V_{HCl_{amostra}}$ - Erro associado ao volume gasto na titulação da amostra com ácido clorídrico

$\Delta V_{HCl_{branco}}$ - Erro associado ao volume gasto na titulação do branco com ácido clorídrico

$\Delta V_{HCl_{padronização}}$ - Erro associado ao volume de ácido clorídrico utilizado na padronização da solução de ácido clorídrico

ΔV_{KOH} - Erro associado volume de hidróxido de potássio gasto na titulação

$\Delta \mu$ - Incerteza associada à viscosidade

$\Delta \rho$ - Incerteza da densidade

ϑ - Factor de correcção da viscosidade

$\left(\frac{\partial IA}{\partial m_{amostra}}\right)$ - Derivada parcial do índice de acidez em ordem à massa de amostra de biodiesel

$\left(\frac{\partial IA}{\partial m_{KOH}}\right)$ - Derivada parcial do índice de acidez em ordem à massa de KOH utilizada para a preparação da solução de KOH

$\left(\frac{\partial IA}{\partial V_b}\right)$ - Derivada parcial do índice de acidez em ordem ao volume de solução utilizado para a preparação da solução de KOH

$\left(\frac{\partial IA}{\partial V_{KOH}}\right)$ - Derivada parcial do índice de acidez em ordem ao volume de KOH gasto na titulação

$\left(\frac{\partial II}{\partial V_1}\right)$ - Derivada parcial do número de iodo em ordem ao volume gasto na titulação do branco com tiosulfato de sódio

$\left(\frac{\partial II}{\partial V_2}\right)$ - Derivada parcial do número de iodo em ordem ao volume gasto na titulação da amostra de biodiesel com tiosulfato de sódio

$\left(\frac{\partial II}{\partial m_{amostra}}\right)$ - Derivada parcial do número de iodo em ordem à massa de amostra de biodiesel

$\left(\frac{\partial II}{\partial C_{tiosulfato\ de\ sódio}}\right)$ - Derivada parcial do número de iodo em ordem à concentração do tiosulfato de sódio

$\left(\frac{\partial Isap.}{\partial m_{amostra}}\right)$ - Derivada parcial do índice de saponificação em ordem à massa da amostra

$\left(\frac{\partial Isap.}{\partial m_{borax}}\right)$ - Derivada parcial do índice de saponificação em ordem à massa de bórax utilizada na padronização da solução de ácido clorídrico

$\left(\frac{\partial Isap.}{\partial V_{HCl_{amostra}}}\right)$ - Derivada parcial do índice de saponificação em ordem ao volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra

$\left(\frac{\partial Isap.}{\partial V_{HCl_{Branco}}}\right)$ - Derivada parcial do índice de saponificação em ordem do volume de ácido clorídrico gasto na titulação do branco

$\left(\frac{\partial Isap.}{\partial V_{HCl_{padronização}}}\right)$ - Derivada parcial do índice de saponificação em ordem ao volume de ácido clorídrico utilizado para a padronização da solução de ácido clorídrico

$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{amostra}}\right)$ - Derivada parcial do teor de água em ordem à massa de amostra

$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{água}}\right)$ - Derivada parcial do teor de água em ordem à massa de água

$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t}\right)$ - Derivada parcial da viscosidade em ordem ao tempo

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_{pic. amostra}}\right)$ - Derivada parcial da densidade em ordem à massa do picnómetro com amostra de biodiesel

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_{pic. água}}\right)$ - Derivada parcial da densidade em ordem à massa do picnómetro com água

$\left(\frac{\partial \rho}{\partial m_{pic. vazio}}\right)$ - Derivada parcial da densidade em ordem à massa do picnómetro vazio

$\Sigma(A_{picos})$ - Somatório das áreas dos picos

μ - Viscosidade

$\mu_{média}$ - Viscosidade média

ρ - Densidade

$\rho_{água}(T_{ambiente})$ - Densidade da água medida à temperatura ambiente

σ - Desvio padrão

Capítulo 1

Introdução

Desde sempre que os problemas ambientais são de grande importância para o Homem. Hoje é indiscutível o facto do Homem se encontrar totalmente dependente dos recursos naturais para a sua sobrevivência e bem-estar. Desta forma é imprescindível gerir de forma racional estes recursos para garantir a preservação do meio ambiente. Este, deve ser preservado, não só pela escassez de recursos naturais, mas também pela produção incessante de resíduos decorrentes das actividades diárias do Homem.

Os resíduos produzidos pelo Homem podem ser classificados segundo diversas terminologias não havendo, no entanto, uma classificação internacionalmente aceite. Contudo sabe-se que a grande parte dos resíduos produzidos são os Resíduos Urbanos. Nesta classe podem-se destacar, os óleos alimentares usados e as gorduras vegetais/animais, como resíduos não facilmente biodegradáveis, produzidos em massa por todos nós, que podem ser valorizados e utilizados na produção de biocombustíveis. (Martinho & Gonçalves, 2000)

A SOCIPOLE, S.A. sensibilizada perante esta problemática de produção contínua de resíduos, está a direccionar os seus recursos no sentido de aproveitamento destes mesmos resíduos, com o objectivo principal de produção de biodiesel.

1.1. Objectivos

O principal objectivo deste trabalho de Dissertação de Mestrado consiste na produção de biodiesel a partir de resíduos fornecidos pela Empresa SOCIPOLE, S.A..

Esta, forneceu dois tipos de matéria-prima para esta produção, pastas de gordura e um resíduo de glicerol. As pastas de gordura são resíduos que resultam da deposição de óleos alimentares usados, já o resíduo de glicerol é obtido a partir da produção de biodiesel por via alcalina.

Seguidamente, encontra-se na Figura 1.1 um possível esquema representativo da produção de biodiesel a partir das pastas de gordura e dos ácidos gordos, um resíduo

resultante da purificação do resíduo de glicerol, como se pode ver pelos esquemas A e B, respectivamente.

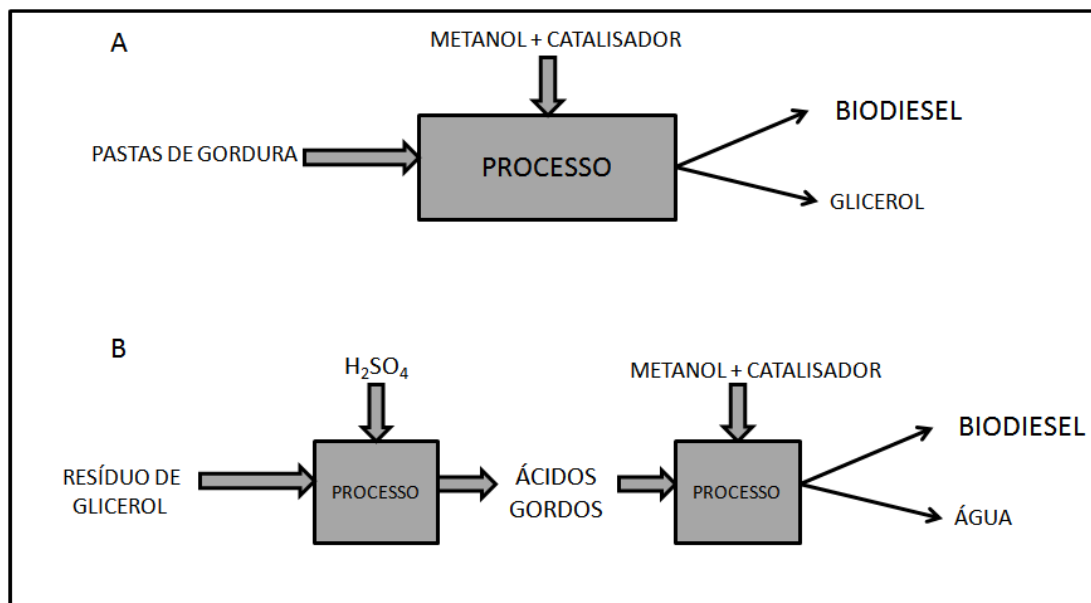


Figura 1.1. Esquema representativo da produção de biodiesel: A- Produção de biodiesel a partir das pastas de gordura; B- Produção de biodiesel a partir do resíduo de glicerol

1.2. Enquadramento

Tendo em conta o que foi dito anteriormente, a realização deste trabalho surge no âmbito da disciplina “Dissertação/ Estágio”, correspondente ao segundo ano do Mestrado em Engenharia Química - Ramo Optimização Energética na Indústria Química, combinando a necessidade da Empresa SOCIPOLE, S.A., na valorização de resíduos, pastas de gordura e ácidos gordos provenientes do processo de purificação do glicerol, subproduto da indústria do biodiesel, para a produção de biocombustíveis.

1.3. Estrutura

O presente trabalho encontra-se dividido em 5 capítulos ao longo dos quais são abordados os vários temas apresentados.

O **Capítulo 1** está reservado para a Introdução do tema da Dissertação e os seus objectivos.

No **Capítulo 2** é apresentada a pesquisa bibliográfica que serve de fundamentação teórica relativamente: à Problemática/Valorização dos resíduos, aos biocombustíveis em particular ao Biodiesel, Processos para a produção de biodiesel, Os catalisadores na produção de biodiesel e o glicerol.

O **Capítulo 3** é dedicado à Parte Experimental da Dissertação, onde são referidos os ensaios experimentais efectuados, tais como: Ensaios preliminares de caracterização da matéria-prima, Produção de biodiesel a partir das pastas de gordura por diferentes catálises e a Produção de biodiesel a partir de ácidos gordos com diversos catalisadores.

No **Capítulo 4**, estão presentes os Resultados Experimentais e a respectiva discussão, no que respeita à Caracterização da matéria-prima, Produção de biodiesel a partir das pastas de gordura e do resíduo de glicerol (ácidos gordos provenientes das glicerinas).

O **Capítulo 5** é dedicado às conclusões tiradas do estudo realizado, assim como às limitações observadas durante o mesmo e ainda sugestões para futuros trabalhos.

Capítulo 2

Fundamentação teórica

2.1. A importância do meio ambiente para o homem

O Homem no seu dia-a-dia necessita de condições adequadas e saudáveis para a sua sobrevivência, tais como: ar com baixos níveis de poluição, água pura em grandes quantidades, uma cidade limpa e com saneamento, assim como segurança, equipamentos para lazer, entre outros que lhe garantam uma boa qualidade de vida.

Desde muito cedo, que o Homem se apercebeu que os recursos naturais não eram inesgotáveis, e como tal, se não estabelecesse uma relação de coexistência equilibrada com o meio ambiente, a Terra estaria ameaçada assim como o próprio Homem. (Conjur, 2001)

A palavra recurso significa algo a que o homem recorre para ultrapassar uma dificuldade, sendo os recursos naturais, tudo aquilo que o Homem retira à natureza para o seu proveito de forma a satisfazer as suas necessidades básicas. (Horta & Faria, 1996)

Existem dois tipos de recursos naturais: os recursos renováveis, que normalmente existem na natureza em abundância e que facilmente se renovam - são recursos que têm potencial para durarem indeterminadamente sem reduzir a oferta disponível, pois são substituídos por processos naturais (por exemplo: a fauna e a flora) e os não renováveis – são todos aqueles que se encontram na natureza em quantidades limitadas, isto é, existem em quantidades fixas em vários lugares da crosta terrestre e têm capacidade de renovação apenas por processos geológicos, físicos e/ou químicos, que ocorrem em centenas de milhões de anos (por exemplo: petróleo, gás natural, carvão). (Horta & Faria, 1996; Warren, 1993)

Neste sentido, e dentro do conceito de responsabilidade social está implícita a nossa obrigação perante o mundo, isto é, devemos protegê-lo de modo a garantir a nossa subsistência, assim como o futuro das gerações seguintes. Surge então o conceito de sustentabilidade, que assenta em três pilares básicos: a actividade económica, o meio ambiente e o bem-estar global da sociedade. O desenvolvimento sustentável só é conseguido quando estes factores entram em equilíbrio. (Beaud et al, 1993)

Desta forma, é importante salientar que as acções do Homem perante a Natureza podem ter fortes consequências ambientais. Assim sendo e no seguimento desta Tese, faz sentido falar num assunto que nos dias de hoje é de grande importância, “A problemática dos resíduos e a sua valorização”.

2.2. A Problemática dos resíduos e a sua valorização

Por toda a parte ouvimos falar do aquecimento global, do buraco na camada de ozono, da subida do nível do mar, da desflorestação e tanto outros problemas que afectam o Planeta e a nossa vida - estes são chamados de “Problemas Ambientais”.

Dos vários problemas ambientais que existem no nosso planeta, pode-se destacar a produção de resíduos como sendo um “grande problema na actualidade”.(Nunes, 1993; Savi, 2005)

Todos nós falamos de resíduos, sem muitas das vezes saber do que realmente se trata, neste sentido pode-se definir resíduos como:” Quaisquer substâncias ou objectos de que o detentor se desfaz ou têm intenção ou obrigação de se desfazer, nomeadamente os identificados na Lista Europeia de Resíduos”. (Decreto-Lei nº178/2006, 2006)

Os resíduos são muitas vezes classificados como sendo “aquilo que aparece nos contentores do lixo”, tudo aquilo que é inútil ou que não dá lucro, mas isto está muito longe de ser verdade. (Alves, 2005; Nunes, 1993)

Estas substâncias que à partida parecem sem valor nenhum, podem-se tornar úteis para nós, é a chamada “Valorização de Resíduos”. A valorização é definida como: todo o tipo de tratamento de resíduos que permite encontrar uma utilização atribuindo-lhes um valor económico. Esta, tem a vantagem de minimizar a utilização das fontes naturais, na maioria das vezes não renováveis, assim como evitar que os resíduos tenham um destino final pouco ecológico. (Pio et al, 2003; Pichat, 1995; Martinho & Gonçalves, 2000)

A classificação dos resíduos nem sempre é fácil, isto porque os resíduos têm uma característica muito particular, a heterogeneidade. Desta forma não existe uma classificação internacionalmente definida e aceite.

Em Portugal, os resíduos são classificados de acordo com o decreto-lei nº 178/ 2006 de 5 de Setembro, onde actualmente estão em vigor três planos sectoriais: resíduos

urbanos, resíduos industriais e resíduos hospitalares. (Chambel, Decreto-Lei nº178/2006, 2006; Martinho & Gonçalves, 2000)

Neste caso, apenas irão ser referenciados os Resíduos Urbanos. Este tipo de resíduos inclui os resíduos domésticos, os resíduos produzidos em instalações públicas e comerciais, bem como restos de construções e demolições, isto é, possuem origens em diferentes fontes, o que faz com que a sua composição e produção sejam muito variadas, como se pode verificar pelo gráfico da Figura 2.1. (Pichat, 1995; Ambiente, 1999)

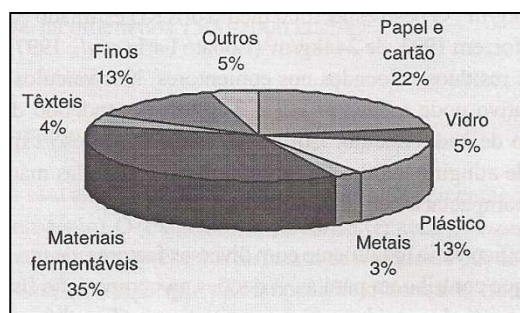


Figura 2.1. Caracterização física típica dos resíduos urbanos (Martinho & Gonçalves, 2000)

Os resíduos urbanos não são apenas sólidos, pode falar-se nos óleos alimentares usados e nas gorduras vegetais/animais que são produzidos em grandes quantidades pela maioria dos países da União Europeia. Como todos sabem, este tipo de resíduos não é facilmente biodegradável. Assim sendo, tanto os óleos usados como as gorduras podem ser utilizados como matéria-prima para a obtenção de Biocombustíveis, mais propriamente Biodiesel. (Castelis, 2005; Pichat, 1995)

2.3. Biocombustíveis

Os Biocombustíveis são definidos, segundo o Decreto-Lei nº62 de 21 de Março de 2006, como combustíveis líquidos ou gasosos para transportes produzidos a partir de biomassa, isto é, são combustíveis produzidos a partir de uma fracção biodegradável de produtos e resíduos provenientes da agricultura (incluindo substâncias vegetais e animais) e da silvicultura, assim como da fracção biodegradável dos resíduos industriais e urbanos. Existem vários tipos de Biocombustíveis, dos quais se podem destacar os seguintes: bioetanol, biodiesel, biogás, biometanol, bioéter dimetilico, bioéter etil-ter-butílico, bioéter metil-ter-butílico, biocombustíveis sintéticos, biohidrogénio. (Decreto-Lei nº 62/2006, 2006)

No seguimento do que foi dito anteriormente, embora existam vários tipos de biocombustíveis, apenas se fará referência ao Biodiesel, visto que este biocombustível está no âmbito de estudo deste trabalho.

2.3.1. Biodiesel

Biodiesel é o termo normalmente utilizado para definir um biocombustível produzido a partir de óleos vegetais ou animais (virgens/usados) e gorduras, com qualidade de combustível para motores diesel.

Quimicamente e segundo a American Society for Testing and Materials (ASTM), o biodiesel é definido como: “derivado de mono-alquil éster de ácidos gordos de cadeia longa, proveniente de gorduras renováveis ou de gorduras animais, sendo que a sua utilização está associada à substituição de combustíveis fósseis em motores de ignição por compressão.”. (Castelis, 2005; Souza & Ferrari, 2007; Sousa, 2009)

Este biocombustível pode ser utilizado para substituir total ou parcialmente os combustíveis derivados do petróleo (os chamados “blends biodiesel”), visto que estes últimos emitem grande quantidade de gases poluentes levando à degradação ambiental, assim como são fontes esgotáveis. (Oliveira et al, 2008; Sales et al, 2006)

Embora seja inegável o potencial de energia gerado pelos combustíveis fósseis, é de salientar que actualmente a realidade económica e social têm um peso cada vez maior, pois actualmente são requeridos meios de produção e produtos finais mais benéficos tanto a nível económico como ambiental Assim sendo, os benefícios desta energia alternativa são incalculáveis, pois além de ser uma tecnologia menos poluente, acarreta vantagens económicas, sociais e essencialmente ambientais. (Sales et al, 2006; Souza & Ferrari, 2007)

O biodiesel como combustível possui ainda, outras características que lhe conferem algumas vantagens sobre os combustíveis fósseis, tais como: a redução significativa das emissões de dióxido de carbono (CO₂) para a atmosfera, a diminuição do efeito de estufa; a redução da dependência do petróleo e menor dependência energética; o biodiesel é biodegradável, não tóxico, não inflamável e tem boas propriedades lubrificantes. (Gerpen et al, 2007; Radich, 2006)

Com todas estas vantagens, o biodiesel torna-se num biocombustível de grande importância, pois reúne melhores características que o diesel de petróleo (isto é verdade não só para o B100), o que leva à sua produção/utilização em grande escala,

como se pode verificar pela Figura 2.2. Esta, mostra muito bem essa produção e utilização desde o ano 2000 a 2006, que tem vindo a aumentar significativamente. (Irfan et al, 2000; EIPRO, 2008)

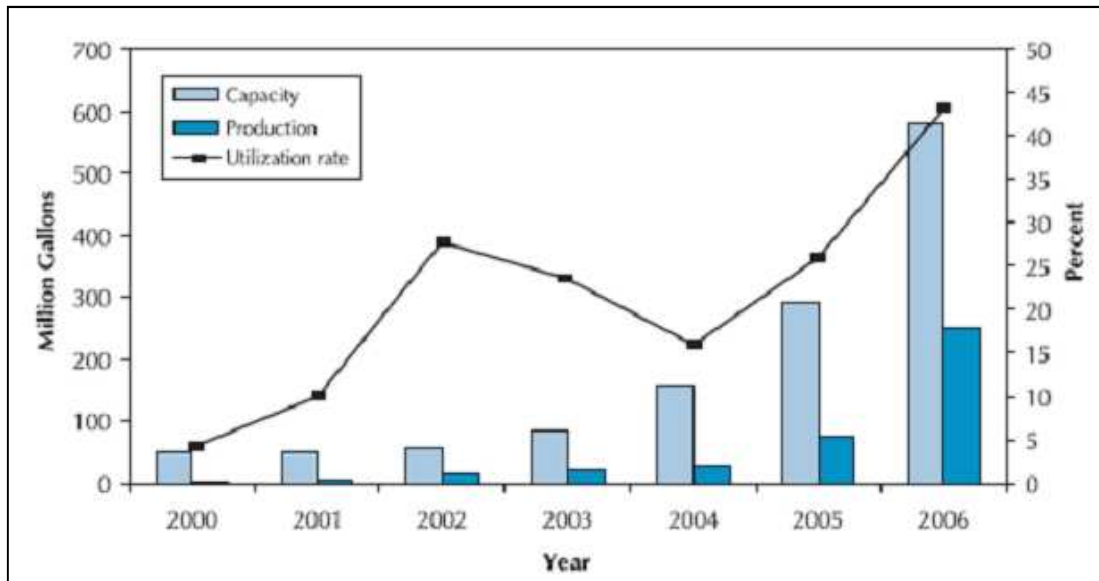


Figura 2.2. Representação gráfica da Produção de Biodiesel (2000-2006) (EIPRO, 2008)

Além de todas estas vantagens, o biodiesel tem alguns inconvenientes relacionados com a sua utilização em motores diesel, sendo o maior deles o aumento das emissões de óxidos de azoto (NOx). Embora o biodiesel possa ser utilizado puro (B100), tem a desvantagem de conduzir a modificações de certos componentes utilizados nos sistemas de injeção de combustível. (Coelho & Costa, 2007; Rosa, 2005; Monteiro, 2009)

2.3.1.1. Matérias-primas e composição do Biodiesel

As matérias-primas utilizadas para a produção de biodiesel são normalmente: óleos vegetais, gordura animal, óleos e gorduras residuais. (Biodiesel.com.br)

Óleos vegetais:

Os óleos vegetais são classificados como substâncias hidrofóbicas (insolúveis em água) que pertencem à categoria dos lípidos. São produtos naturais compostos por moléculas de triglicerídeos e ácidos gordos, entre outros compostos em pequenas quantidades. (Brito, 2008; Rei, 2007; Cunha, 2008)

Gorduras animais:

As gorduras animais são diferentes dos óleos vegetais no que respeita às propriedades químicas. Os óleos vegetais na sua composição têm na grande maioria ácidos gordos insaturados, enquanto que nas gorduras animais a sua composição é maioritariamente ácidos gordos saturados. (Cunha, 2008)

Ácidos gordos:

Estes compostos encontram-se na Natureza como substâncias livres ou esterificadas. A grande maioria destes compostos encontra-se esterificada com o glicerol, dando origem aos triglicerídeos. (Monteiro, 2009)

Triglicerídeos:

São compostos que resultam da combinação do glicerol (um triácool) com ácidos gordos, isto é, um triglicerídeo é formado pela união de três ácidos gordos a uma molécula de glicerol, cujos três grupos hidroxilo se ligam aos radicais carboxilo dos ácidos gordos. Tanto os óleos, como as gorduras são estruturas complexas de triglicerídeos, cujas suas propriedades físico-químicas dependem essencialmente do número de átomos de carbono nas moléculas de triglicerídeos. (Monteiro, 2009)

2.3.1.2. Processos para a produção de Biodiesel

O Biodiesel pode ser obtido utilizando diversos processos, dos quais se podem destacar: o craqueamento térmico (ou pirólise), a transesterificação, a esterificação e as microemulsões.

As reacções de transesterificação e esterificação são consideradas as fundamentais e mais importantes reacções em síntese orgânica. Vários processos foram desenvolvidos para a produção de biodiesel, no entanto o mais simples e o mais utilizado é processo químico que utiliza óleos vegetais ou gorduras animais, associadas a um álcool (metílico ou etílico) denominado transesterificação. (Sousa, 2009; Barbosa et al, 2009; Dias et al, 2009)

Craqueamento térmico

O craqueamento térmico é um processo que se baseia na quebra das moléculas de óleo/gorduras, formando uma mistura de hidrocarbonetos (idêntica ao diesel convencional) e compostos oxidados. Este é um processo de conversão por acção do

calor na ausência de ar ou oxigénio, isto é, os óleos/gorduras são aquecidos a uma temperatura que ronda os 450°C, sendo que por vezes este método requer o uso de um catalisador para quebrar as ligações químicas de forma a se obter moléculas mais pequenas. (Oliveira et al, 2008)

Quando o craqueamento térmico é feito na presença de moléculas de hidrogénio, é designado por Hidrocraqueamento. Este tem a vantagem de eliminar completamente os produtos oxigenados no fim da reacção, o que muitas vezes é problemático no craqueamento térmico.

Estes processos muitas vezes não são utilizados porque o equipamento é muito caro, e pelo facto dos produtos finais, na nomenclatura internacional, não serem considerados como biodiesel mas sim, bio-óleo. (Oliveira et al, 2008)

A Figura 2.3, mostra as reacções químicas de Craqueamento térmico e Hidrocraqueamento, representadas por (a) e (b), respectivamente.

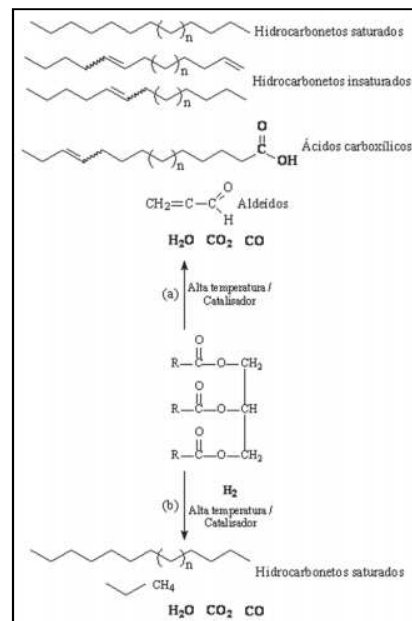


Figura 2.3. Reacção de Craqueamento (a) e Hidrocraqueamento (b). (Oliveira et al, 2008)

Transesterificação

A transesterificação é o processo habitualmente utilizado na obtenção de biodiesel a partir de óleos/gorduras. Esta reacção química é a etapa de conversão desses óleos/gorduras em ésteres metílicos/etílicos de ácidos gordos, isto é, é a reacção entre as moléculas de triglicerídeos com álcoois de baixo peso molecular, para produzir

ésteres e glicerina, normalmente na presença de um catalisador. (Monteiro, 2009; Coelho & Costa, 2007; Oliveira et al, 2008; Gerpen et al, 2007)

A reacção de transesterificação equivale a três reacções sucessivas e reversíveis, em que os monoglicérideos e os diglicérideos são mediadores na reacção. O triglicérideo é sucessivamente convertido em diglicérideo, monoglicérideo e no final da reacção em glicerina, como se pode verificar pela Figura 2.4. Em cada uma destas reacções é libertada uma mole de éster metílico, isto neste caso particular pois utilizou-se o metanol (Oliveira et al, 2008; Monteiro, 2009)

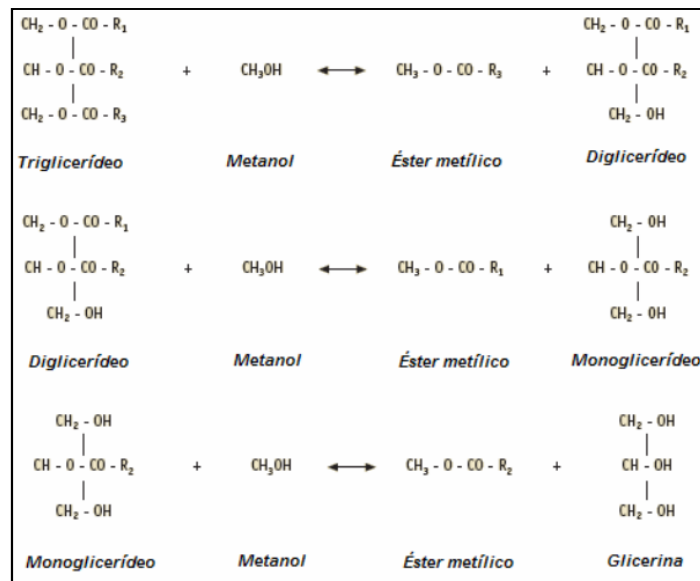


Figura 2.4. Reacções implicadas na transesterificação utilizando metanol (Monteiro, 2009)

A reacção de transesterificação implica a utilização de um catalisador, isto para que a velocidade de reacção e o seu rendimento sejam significativamente maiores, já que este tipo de reacção é muito lento. Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade de uma dada reacção, sem que esta sofra qualquer alteração na sua estrutura. A escolha do catalisador a usar deve ser bem ponderada e de acordo com a matéria-prima a utilizar. Desta forma, existem diversos tipos catalisadores já estudados para a produção de biodiesel sendo estes: homogéneos, heterogéneos e enzimáticos. Contudo os catalisadores normalmente utilizados na produção de biodiesel são os catalisadores homogéneos básicos, como o hidróxido de sódio ou potássio. (Monteiro, 2009; Amorim, 2009; Gerpen et al, 2007)

O tema “Catalisadores”, será referenciado no subcapítulo “Catalisadores para a produção de Biodiesel”, que se encontra a seguir.

Esterificação

O processo de produção de biodiesel por esterificação consiste na obtenção de ésteres a partir da reacção entre um ácido gordo e um álcool (metanol/etanol), com a formação de água como subproduto, como se pode verificar pela Figura 2.5. (Oliveira et al, 2008; Monteiro, 2009)

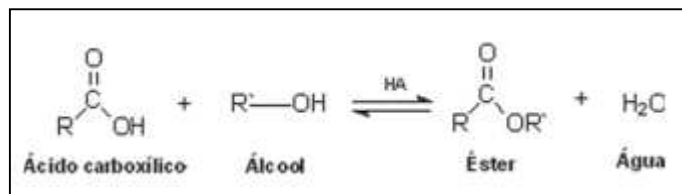


Figura 2.5. Reacção de Esterificação (Oliveira et al, 2008)

Este processo tem vindo a ser combinado com a transesterificação com o objectivo de aproveitar de uma forma mais eficaz o subproduto dos ácidos gordos. Este aproveitamento é feito normalmente através do aquecimento da mistura álcool - ácidos gordos, na presença de um ácido (normalmente H_2SO_4), que para além de catalisador, desempenha a função de substância higroscópica, isto é, o ácido absorve a água formada na reacção. (Oliveira et al, 2008)

Este processo difere da transesterificação, visto que a matéria-prima utilizada na produção de biodiesel são ácidos gordos em vez de triglicerídeos. Esta diferença torna-se numa vantagem na medida que podem ser utilizadas matérias-primas de baixo valor agregado (resíduos), forma-se apenas água como subproduto. Contudo, existem alguns inconvenientes na utilização da esterificação, tais como: o álcool pode sofrer reacções das quais podem resultar éter ou até mesmo a descarboxilação do ácido gordo. (Oliveira et al, 2008; Monteiro, 2009)

Microemulsões

Este é fundamentalmente um processo em que o contacto entre os reagentes é melhorado recorrendo, por exemplo a surfactantes para promover emulsões estáveis. No caso da produção de biodiesel, as microemulsões de óleos vegetais são preparadas com álcoois (os mais utilizados são metanol e etanol) e um surfactante, e normalmente permitem solucionar problemas associados à alta viscosidade apresentada pelos óleos vegetais.

Apesar de se insistir nos estudos das microemulsões, tem vindo a se verificar que este método de produção de biodiesel na prática é muito difícil e traz problemas ligados ao entupimento de válvulas e depósito de substâncias (ex.: carbono). (Pietre, 2006)

2.3.1.3. Produção de biodiesel a partir de ácidos gordos livres

Actualmente, a produção de biodiesel é feita maioritariamente a partir de óleos vegetais, metanol e um catalisador, normalmente alcalino.

Existe uma problemática no que diz respeito ao uso desses óleos para a produção de biodiesel, por isso têm sido efectuados estudos com o objectivo de se conseguir uma produção alternativa de biodiesel.

Desses estudos, pôde-se verificar que óleos e gorduras, como os resíduos de restaurante e gorduras animais poderiam ser convertidos em biodiesel, pois constituem matérias-primas de baixo custo. Contudo, existem algumas dificuldades no processamento deste tipo de matérias-primas, já que estas muitas das vezes contêm grandes quantidades de ácidos gordos livres que não podem ser convertido em biodiesel usando apenas um catalisador alcalino.

Normalmente os resíduos de gordura têm na sua composição cerca de 10% a 25% ácidos gordos livres. Um valor bastante elevado, para se conseguir produzir biodiesel recorrendo apenas a um catalisador alcalino, pois as reacções de transesterificação de catalise alcalina apenas toleraram cerca de 1% de ácidos gordos livres.

Sendo assim, nestes casos, a técnica utilizada para reduzir o teor de ácidos gordos livres é feito através de um pré-tratamento com um ácido, para esterificar os ácidos gordos livres, seguido de uma transesterificação dos triglicéridos, pois este tipo de catalisadores é demasiado lento para ser utilizado na conversão de triglicéridos em biodiesel. Assim sendo este, constitui um método eficaz e eficiente para converter matérias-primas de alto teor de ácidos gordos livres em biodiesel.

A esterificação dos ácidos gordos livres em meio ácido é também é um método utilizado na produção de biodiesel a partir de resíduos com elevados teores de ácidos gordos livres. À semelhança dos óleos, estes resíduos, após esterificação passam por uma reacção de transesterificação de triglicéridos, da qual resulta biodiesel.

Um importante factor a ter em consideração na esterificação de ácidos gordos livres é a formação de água na reacção. A água pode interferir na reacção de conversão de ácidos gordos livres em ésteres, pois desloca o equilíbrio no sentido inverso do

pretendido impedindo que a reacção de esterificação se dê em grande extensão. (Canakci & Gerpen, 2001)

2.3.1.4. Catalisadores na produção de Biodiesel

Os catalisadores são substâncias que aumentam a velocidade da reacção, sem serem consumidos. Dependendo do tipo de catalisadores utilizados na produção de biodiesel a reacção de transesterificação pode ocorrer por catálise homogénea ou heterogénea, ácida ou básica. Mais recentemente está a ser estudada a transesterificação utilizando fluidos supercríticos e transesterificação utilizando co-solventes.

Catálise Homogénea

A catálise homogénea é a mais utilizada na produção de biodiesel. O catalisador permanece dissolvido no meio reaccional, devendo este ser removido logo após a síntese. Este processo catalítico pode ocorrer por via ácida ou por via básica.

A catálise básica é a mais utilizada, já que permite atingir elevadas conversões com pequenos tempos de reacção, utiliza catalisadores que possibilitam maiores velocidades de reacção, maiores rendimentos, não sendo necessárias elevadas temperaturas, pressões e razões álcool/óleo. (Amorim, 2009; Sousa, 2009; Ferreira et al, 2008)

Quanto à catálise ácida esta tem a vantagem da reacção de transesterificação poder ser efectuada com matéria-prima de alto teor de ácidos gordos livres, e portanto serem utilizados óleos residuais não neutralizados. Contudo existem desvantagens, associadas à sua utilização, tais como: a reacção de transesterificação ser mais lenta comparativamente à catálise básica, podendo haver reacções colaterais, que dificultam a purificação dos produtos finais. (Viswanathan & Ramaswamy, 2006; Talukder et al, 2009; Amorim, 2009; Ferreira, 2008; Sousa, 2009)

Catálise Heterogénea

A catálise heterogénea surgiu com o objectivo de minimizar os problemas decorrentes da utilização de catalisadores homogéneos, para aumentar o rendimento da reacção facilitando a separação do catalisador e diminuir os custos associados à produção de biodiesel. (Sousa, 2009).

Na catálise heterogénea, o catalisador encontra-se no estado sólido e não se dissolve nos reagentes durante a reacção. Este tipo de catálise é bastante eficaz na reacção de transesterificação. Os catalisadores mais utilizados neste tipo de catálise são classificados à semelhança dos catalisadores homogéneos, como ácidos e básicos. Na catálise heterogénea, para além das resinas, pode utilizar catalisadores como as enzimas, compostos de metais alcalino-terrosos, silicato de titânio, óxidos de zinco, magnésio e cálcio, entre outros. Os catalisadores heterogéneos mais utilizados são ácidos, pois permitem simultaneamente reacções de transesterificação de triglicerídeos e esterificação de ácidos gordos livres. (Amorim, 2009; Sousa, 2009)

Transesterificação utilizando fluidos supercríticos

O processo de obtenção de biodiesel é feito normalmente através de uma reacção de transesterificação utilizando catalisadores (ácidos/básicos). Este é um processo convencional, onde a nível energético não são exigidos grandes gastos, assim como não se utilizam temperaturas e pressões elevadas. Contudo, apresenta alguns inconvenientes: tempo de reacção elevado, formação de subprodutos indesejáveis (sabões), dificuldade na separação do catalisador, entre outros, que contribuem para a diminuição do rendimento da reacção. Desta forma, é necessário recorrer a novas tecnologias que permitam minimizar os problemas anteriormente referidos, e que possibilitem a obtenção de biodiesel de qualidade e isento de contaminantes. (DAMBISKI, 2007; SFE- Supercritical Fluid Extraction research group; Medeiros et al, 2006)

Uma alternativa a estes problemas é a reacção de transesterificação sem catalisadores, isto é, utilizando fluidos supercríticos. Esta é uma reacção de transesterificação dos óleos/gorduras em condições de pressão e temperatura elevadas, normalmente, acima das condições críticas do álcool utilizado. O termo "supercrítico" significa que a temperatura e a pressão do solvente em questão são suficientemente elevados, isto é, acima do seu ponto crítico, de modo o solvente não se comporte como líquido nem completamente como gás. (Lee et al, 2006)

As vantagens inerentes a este processo são: ausência de pré-tratamento do óleo, assim como de procedimentos de remoção de catalisador, redução dos custos de produção, menor consumo de energia no processo global, visto que, embora os equipamentos sejam mais caros, possibilitam reacções mais rápidas e conseqüentemente maiores rendimentos e menores custos na purificação. (DAMBISKI, 2007; SFE- Supercritical Fluid Extraction research group; Medeiros et al, 2006)

Os fluidos supercríticos podem ser produzidos de duas formas: através do aquecimento de um gás a uma temperatura acima da sua temperatura crítica, ou então através da compressão de um líquido a uma pressão acima da sua pressão crítica. Normalmente, neste tipo de processo utiliza-se o metanol supercrítico. (DAMBISKI, 2007)

Transesterificação utilizando co-solventes

Como foi referenciado anteriormente a reactividade dos compostos químicos é maior no estado supercrítico do que no estado líquido ou gás. É desta forma que, os co-solventes são utilizados com o objectivo de diminuir a temperatura e a pressão do processo não catalítico, assim como permitem também a solubilidade entre as fases. (Medeiros et al, 2006; Resende et al, 2005)

O processo de transesterificação utilizando co-solventes permite a conversão simultânea dos ácidos gordos livres e dos triglicerídeos. Os co-solventes usualmente utilizados são: o hexano, o tetrahidrofurano (THF) e o metil-ter-butil-éter (MTBE). Estes permitem que os ácidos gordos, os triglicerídeos e o metanol sejam inteiramente miscíveis, o que leva a que a reacção seja mais rápida. (Medeiros et al, 2006; Resende et al, 2005)

Tendo em conta que o processo de produção de biodiesel normalmente utilizado é a transesterificação, há que ter em conta os diferentes tipos de catalisadores que podem ser utilizados neste processo. Pode-se falar por exemplo do NaOH (ou KOH), do ácido sulfúrico, da zircónia sulfatada e das resinas, já que estes estão no âmbito de estudo deste trabalho.

NaOH e KOH

O NaOH e o KOH, são exemplos de catalisadores homogéneos básicos, normalmente utilizados na produção de biodiesel. Estes catalisadores têm as seguintes vantagens: a reacção de transesterificação é cerca de 4mil vezes mais rápida do que usando catálise ácida, permitem um bom desempenho na transesterificação alcalina e têm baixo custo. Paralelamente a estas vantagens, existem desvantagens na utilização de catalisadores básicos homogéneos, como a difícil separação do catalisador no final da reacção, o facto deste tipo de catálise requer, por vezes, rigorosas especificações, isto é, a matéria-prima não deve conter água e o teor de ácidos gordos livres deve ser baixo, pois levam à formação de sabões, o que reduz o rendimento da reacção. (Viswanathan & Ramaswamy, 2006; Ferreira et al, 2008; Brucato et al, 2009)

Ácido sulfúrico (H₂SO₄)

O ácido sulfúrico é um dos vários catalisadores ácidos normalmente utilizados na produção de biodiesel. A utilização deste tipo de catalisadores permite obter altos rendimentos e utilizar óleos e gorduras que possuem um alto teor de ácidos gordos livres. Desta forma, a utilização de catalisadores ácidos poderá vir a desempenhar um papel importante no futuro no que diz respeito à produção de biodiesel, pois é um processo económico, já que não necessita de uma etapa extra para converter os ácidos gordos livres em ésteres, evitando assim a formação de sabão. Contudo existem alguns inconvenientes, tais como: requerer uma grande razão molar álcool / óleo, grandes quantidades de catalisador para alcançar altas taxas de conversão e levar a uma cinética de reacção muito lenta. (Garcia, 2006; Brolese et al)

Zircónia Sulfatada

A zircónia é conhecida por apresentar uma actividade catalítica em reacções de oxidação, redução e reacções catalisadas por ácidos e bases.

No que diz respeito à zircónia sulfatada, as suas propriedades catalíticas dependem: do tipo de zircónia (por exemplo: Zr(OH)₄, ZrOCl₂·8H₂O, e Zr(NO₃)₄), do agente de precipitação e sulfatação (por exemplo: H₂SO₄, (NH₄)₂SO₄, H₂S e SO₂), da temperatura de calcinação, assim como do seu método de preparação.

Apesar de existirem vários métodos de preparação da zircónia sulfatada, o mais comum, é o método calcinação de uma mistura de ZrOCl₂·8H₂O com (NH₄)₂SO₄, na ausência de qualquer solvente, a 600°C.

Desta forma, a zircónia sulfatada adquire uma actividade catalítica superior à zircónia não modificada. Contudo esta apresenta desvantagens, como por exemplo: problemas associados à sua preparação e a rápida desactivação do catalisador. A perda actividade da zircónia sulfatada deve-se muitas vezes à perda do sulfato durante o processo. (Garcia, 2006)

Resinas

As resinas são um exemplo de catalisadores heterogéneos. Este tipo de catalisadores tem várias vantagens, tais como: permitir uma fácil separação do glicerol, a simplificação das etapas de purificação deste subproduto, não levar à formação de sabões, permitir uma fácil separação do catalisador heterogéneo visto que este pode

ser separado por filtração/decantação e poder ainda ser recuperado de uma forma simples, o que implica menores custos associados e de produção. (Garcia, 2006; Brucato et al, 2009; Vieira et al; Ferreira et al, 2008)

Apesar de todas estas vantagens, a grande desvantagem da utilização de catalisadores ácidos e/ou básicos em fase heterogénea é que o rendimento da reacção de transesterificação ainda é relativamente baixo em comparação à catálise homogénea. Isto deve-se ao facto de haver problemas relacionados com a difusão, já que os sistemas heterogéneos comportam-se como um sistema trifásico (óleo-metanol-catalisador. (Pietre, 2006)

2.3.1.5. Propriedades físico-químicas do biodiesel

O biodiesel para ser considerado adequado para o uso como combustível automóvel deve cumprir uma série de especificações. Na Tabela 2.1, estão representadas as propriedades físico-químicas do biodiesel estabelecidas pelas respectivas Normas Europeias. Estas estabelecem os limites mínimo e máximo para as propriedades representadas.

Tabela 2.1. Propriedades físico-químicas do biodiesel (Norma EN 14214:2003, 2003)

Propriedade	Unidades	Limites		Norma Europeia
		Mínimo	Máximo	
Porcentagem de Éster	% (m/m)	96,5	----	EN 14103
Densidade a 15°C	kg/m ³	860	900	EN ISO 3675 EN ISO 12185
Viscosidade a 15°C	mm ² /g	3,5	5,00	EN ISO 3104
Ponto de inflamação	°C	120	---	pr EN ISO 3679
Conteúdo de Enxofre	mg/kg	---	10,0	pr EN ISO 20846 pr EN ISO 20884
Resíduo de Carbono (em 10% de resíduo destilado)	% (m/m)	---	0,30	EN ISO 10370
Número de Cetano	---	51,0	---	EN ISO 5165
Conteúdo de cinzas sulfatadas	% (m/m)	---	0,02	ISO 3987
Conteúdo de água	mg/kg	---	500	EN ISO 12937
Contaminação total	mg/kg	---	24,0	EN 12662
Corrosão de Cobre (3h a 50°C)	Classificação	Classe 1		EN ISO 2160
Estabilidade à oxidação a 110°C	Horas	6,0	---	EN 14112
Índice de acidez	mgKOH/g	---	0,50	EN 14104
Índice de lodo	glodo/100g		120	pr EN 14111
Éster de metilo de ácido linoleico	% (m/m)	---	12,0	pr EN 14103
Ésteres de metilo polisaturados	% (m/m)	---	1,0	---
Conteúdo de metanol	% (m/m)	---	0,20	EN 14110
Conteúdo em monoglicerídeos	% (m/m)	---	0,80	EN 14105
Conteúdo em diglicerídeos	% (m/m)	---	0,20	EN 14105
Conteúdo em triglicerídeos	% (m/m)	---	0,20	pr EN 14105
Glicerol livre	% (m/m)	---	0,02	EN 14105 EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	---	0,25	EN 14105
Metais do grupo I (Na+K)	mg/kg	---	5,0	EN 14108 EN 14109
Metais do grupo II (Ca+Mg)	mg/kg	---	5,0	pr EN 14538
Conteúdo de fósforo	mg/kg	---	10,0	pr EN 14107

2.4. Glicerol

Actualmente, como foi referenciado no capítulo anterior, os biocombustíveis desempenham um importante papel, pois são uma alternativa renovável e ambientalmente segura aos combustíveis fósseis. Sabe-se que a produção de biodiesel é cada vez maior e conseqüentemente a formação de subprodutos também o é. (Rivaldi et al)

O glicerol é o principal subproduto gerado na produção de biodiesel, assim sendo para evitar futuros problemas ambientais derivados da sua acumulação, têm sido estudadas outras formas de utilização do glicerol. (Rivaldi et al; Arruda et al, 2007)

Glicerol, é o nome comum do composto orgânico 1,2,3-propanotriol, é um poliálcool e a sua estrutura química encontra-se representada na Figura 2.6. (Rivaldi et al)

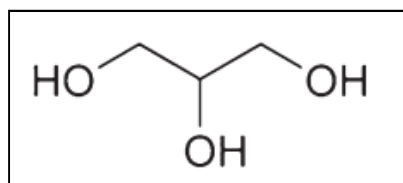


Figura 2.6. Estrutura de glicerol. (Pagliaro & Rossi, 2008)

Este composto químico encontra-se em diferentes espécies, das quais se podem destacar os protistas unicelulares e os mamíferos. Contudo, dificilmente se encontra glicerol na sua forma “livre” nesses organismos, pois na maioria das vezes o glicerol encontra-se como triglicerídeo combinado com ácidos gordos, como ácidos oleico, palmítico e esteárico. Além destes, o glicerol pode ser encontrado em óleos, azeites ou gorduras animais. (Arruda et al, 2007)

O glicerol na sua forma pura, apresenta-se como um líquido viscoso e incolor, inodoro, higroscópico e não tóxico. É solúvel em água, porém insolúvel em éter e clorofórmio.

Devido às suas propriedades físico-químicas o glicerol puro pode ser utilizado em inúmeras áreas, tais como: indústria alimentar, química, farmacêutica, têxtil, em aplicações terapêuticas, entre outras. (Rivaldi et al; Arruda et al, 2007)

O glicerol é o subproduto do processo de produção de biodiesel. Neste subproduto encontram-se normalmente dissolvidos sabões. Estes são facilmente separados por reacção com um ácido, obtendo-se ácidos gordos livres, que podem ser utilizados para a produção de biodiesel. Esta produção é feita por esterificação – a qual consiste

numa reacção de condensação de um ácido carboxílico com um álcool na presença de um catalisador, que normalmente é o ácido sulfúrico, obtendo-se para além de um éster metílico uma molécula de água, como se pode verificar pela Figura 2.7. (Santos et al, 2009)

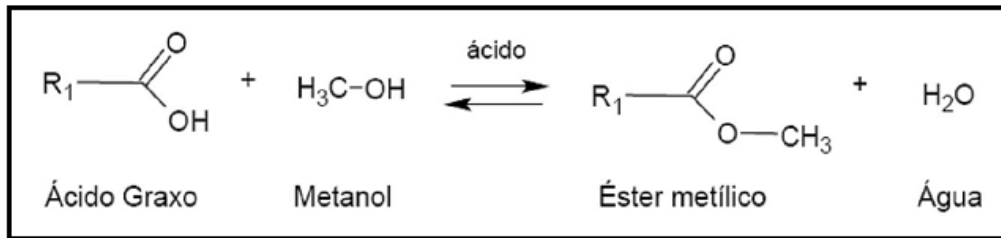


Figura 2.7. Reacção de esterificação de um ácido carboxílico (Santos et al, 2009)

Capítulo 3

Parte Experimental

3.1. Ensaio Preliminares

Numa fase inicial do trabalho, foi efectuada a caracterização da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel. A matéria-prima em estudo foi fornecida pela Empresa SOCIPOLE, S.A.. Esta, forneceu dois tipos de matéria-prima, pastas de gordura e resíduo de glicerol, ambos para a produção de biodiesel.

No que diz respeito às pastas de gordura, a SOCIPOLE, S.A. adquire óleos alimentares usados, os quais deixa durante algum tempo a decantar. Este resíduo que fica no fundo é então designado de “Pastas de Gordura”. A sua composição não é conhecida, isto é, não se sabe ao certo a sua constituição, podendo eventualmente ser uma mistura de gorduras vegetais, animais e resíduos orgânicos.

Quanto ao resíduo de glicerol, este é proveniente da produção de biodiesel por via alcalina na Empresa, contendo na sua composição sabões.

Caracterização da matéria-prima

A caracterização da matéria-prima foi efectuada apenas para as pastas de gordura, no que diz respeito à caracterização dos ácidos gordos livres, esta não foi efectuada neste trabalho (esta caracterização foi retirada do Trabalho “Aproveitamento e valorização de resíduos provenientes da produção de Biodiesel” efectuada pela Patrícia Pereira).

Para a caracterização das pastas de gordura teve-se em conta vários factores, entre os quais se podem destacar: a origem da matéria-prima, o aspecto/cor, cheiro, textura/estado físico e a presença de partículas sólidas. Para além destes, foram efectuadas algumas análises para uma melhor caracterização das pastas de gordura, tais como: índice de acidez, viscosidade, densidade, número de iodo, teor de água e índice de saponificação. Todos os procedimentos necessários para esta caracterização encontram-se descritos no Anexo A.

3.2. Produção de Biodiesel a partir das pastas de gordura

Neste subcapítulo é apresentado o material, equipamento, soluções/reagentes e procedimento utilizados na produção de biodiesel a partir de pastas de gordura da Empresa SOCIPOLE, S.A..

3.2.1. Produção de Biodiesel por Catálise homogénea básica (com NaOH)

Material:

- ❖ Frasco Pyrex de 500cm³;
- ❖ Proveta de 100cm³;
- ❖ Copos de 400cm³;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos;
- ❖ Papel indicador de pH.

Equipamento:

- ❖ Banho termostaticado com agitação (Marca: UNITRONIC OR- Selecta P);
- ❖ Placa de aquecimento (Marca: Raypa Trade AG -2);
- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Hotte.

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.);
- ❖ Metanol comercial (Marca: Valente e Ribeiro, Lda.);
- ❖ Hidróxido de sódio comercial (Marca: MaiaLab, Lda.);
- ❖ Ácido sulfúrico (95-97%) (Marca: SIGMA ALORICH).

Procedimento:

1. Pesou-se cerca de 115g das pastas de gordura no frasco pyrex e anotou-se o valor da massa pesada.
2. Colocou-se o frasco fechado num banho termostaticado a 65°C com agitação (65rpm).
3. Seguidamente, pesou-se 1,15g de hidróxido de sódio num copo de 400cm³.
4. Na hotte, mediu-se 30cm³ de metanol numa proveta graduada e adicionou-se o metanol ao hidróxido de sólido e dissolveu-se.

5. Retirou-se o frasco do banho termostático e, na hotte, adicionou-se a solução metanol/hidróxido de sódio às pastas de gordura e agitou-se vigorosamente.
6. Recolocou-se o frasco bem fechado no banho e deixou-se reagir durante algumas horas, a 65°C.
7. Após a reação, retirou-se o frasco do banho, colocou-se a mistura numa ampola de decantação e esperou-se cerca de 15 minutos até à separação das fases.
8. Entretanto, aqueceu-se cerca água destilada usando a placa de aquecimento.
9. Retirou-se, com a ajuda de um copo, a fase mais densa (glicerol) e guardou-se num frasco de resíduos de glicerol.
10. Na ampola de decantação, lavou-se a fase leve (biodiesel) com água quente acidificada (com algumas gotas de ácido sulfúrico). Esperou-se que as fases se separassem e retirou-se a fase aquosa. Repetiu-se este procedimento de lavagem com água quente não acidificada, até obtenção de uma água de lavagem límpida, com pH neutro.
11. Retirou-se o biodiesel para um copo e colou-se na mufla a 100°C durante uma hora para promover a remoção de humidade.
12. Seguidamente, colocou-se o copo com o biodiesel no exsiccador durante um período de 24 horas. No final, colocou-se o biodiesel num frasco rotulado e devidamente identificado.
13. Os passos de 1 a 6 foram repetidos para diferentes condições operatórias, como: massa de matéria-prima, temperatura do banho, tempo de ensaio e forma de secagem.

3.2.2. Produção de Biodiesel por Catálise homogénea ácida (com H₂SO₄)

Material:

- ❖ Proveta;
- ❖ Copos de 400cm³;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos.

Equipamento:

- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Hotte;

❖ Reactor Parr (Marca: Parr 5100 Pressure Reactor).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.);
- ❖ Metanol comercial (Marca: Valente e Ribeiro, Lda.);
- ❖ Ácido sulfúrico (95-97%) (Marca: SIGMA ALORICH).

Procedimento:

1. Pesou-se cerca de 630g das pastas de gordura anotou-se o valor da massa pesada, e colocou-se no Reactor Parr.
2. Na hotte, mediu-se cerca de 320ml de metanol com o auxílio de uma proveta graduada. Mediu-se também cerca de 7,2ml de ácido sulfúrico.
3. Adicionou-se a mistura metanol/ácido sulfúrico às pastas de gordura.
4. Deixou-se reagir durante 12horas no Reactor Parr a 100°C.
5. Após a reacção colocou-se a mistura numa ampola de decantação e esperou-se alguns minutos até se verificar a separação das fases.
6. Retirou-se, com o auxílio de um gobelé, a fase mais densa e colocou-se num frasco de resíduos.
7. Retirou-se a fase menos densa, lavou-se com água quente até se obter uma água de lavagem bem límpida.
8. Seguidamente adicionou-se cerca de 1% de óxido de magnésio anidro relativamente à massa de biodiesel obtida, e efectuou-se uma filtração em vácuo.
9. Por fim guardou-se o biodiesel num frasco de armazenamento, devidamente rotulado e identificado.

3.2.3. Produção de Biodiesel por Catálise heterogénea (com Resina catiónica)

O procedimento utilizado para a Produção de Biodiesel por Catálise heterogénea é idêntico ao procedimento utilizado na Catálise homogénea ácida (com H₂SO₄). O que difere é o catalisador utilizado e o tempo de reacção.

Neste caso foi utilizada uma Resina catiónica forte (as características da resina encontram-se no Anexo H) e foram efectuadas duas situações de tempo de reacção: uma de 6horas e outra de 12horas, ambas no Reactor Parr.

3.3. Produção de Biodiesel a partir de resíduo de ácidos gordos

Neste subcapítulo é apresentado o material, equipamento, soluções/reagentes e procedimento utilizados na produção de biodiesel, com diferentes catalisadores, a partir do resíduo de ácidos gordos livres obtidos por reacção dos sabões existentes no resíduo de glicerol, proveniente da produção de biodiesel por via alcalina pela Empresa SOCIPOLE, S.A..

3.3.1. Produção de ácidos gordos a partir do resíduo de glicerol

Material:

- ❖ Gobelés;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos;
- ❖ Frasco de armazenamento.

Equipamento:

- ❖ Centrifuga (Marca: Sorvall SS-3 Automatic);
- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Medidor de pH (Marca: Metrohm 632 pH-Meter).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Resíduo de glicerol (Empresa: SOCIPOLE, S.A.);
- ❖ Água desmineralizada;
- ❖ Ácido sulfúrico (95-97%) (Marca: SIGMA ALORICH).

Procedimento:

1. Pesou-se o glicerol na balança, e anotou-se a massa.
2. Adicionou-se ácido sulfúrico até que o resíduo de glicerol apresentasse pH=2.
3. Colocou-se numa ampola a mistura, e esperou-se cerca de 15 minutos para fazer a separação das fases.
4. Guardou-se num frasco devidamente rotulado as fases inferiores, o glicerol e sais, e lavou-se o resíduo de ácidos gordos formados (fase superior) com água.

5. Efectuou-se a centrifugação da fase de dos ácidos gordos para obter uma melhor separação do glicerol residual e guardou-se num frasco de armazenamento rotulado e identificado.
6. Seguidamente mediu-se o índice de acidez dos ácidos gordos, por titulação com KOH, até pH=8. O procedimento da determinação do índice de acidez é efectuado da mesma forma que o procedimento presente no Anexo A.1.

3.3.2. Produção de biodiesel utilizando resina catiónica forte como catalisador

Material:

- ❖ Gobelés;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos;
- ❖ Frasco de armazenamento;
- ❖ Frasco pyrex.

Equipamento:

- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Banho termostaticado com agitação (Marca: UNITRONIC OR- Selecta P).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Resíduo de ácidos gordos;
- ❖ Resina catiónica forte (Marca: Dowex 50W- X8, as características da resina estão presentes no Anexo H);
- ❖ Metanol comercial (Marca: Valente e Ribeiro, Lda.).

Procedimento:

1. Pesou-se cerca de 30g de resíduo de ácidos gordos num frasco pyrex e anotou-se o valor da massa pesada.
2. Colocou-se o frasco fechado num banho termostaticado a 60°C com agitação (65rpm).
3. Seguidamente, pesou-se 0,3g de resina catiónica forte num gobelé.
4. Na hotte, mediu-se 18cm³ de metanol numa proveta graduada e adicionou-se o metanol à resina.

5. Retirou-se o frasco do banho termostaticado e, na hotte, adicionou-se a solução metanol/resina aos ácidos gordos e agitou-se vigorosamente.
6. Recolocou-se o frasco bem fechado no banho e deixou-se reagir durante 22h a 60°C.
7. Após a reacção, retirou-se o frasco do banho, colocou-se a mistura numa ampola de decantação e esperou-se cerca de 15 minutos até à separação das fases.
8. Entretanto, aqueceu-se água destilada usando a placa de aquecimento, para lavar a fase leve (biodiesel).
9. Retirou-se, com a ajuda de um copo, a fase mais densa (glicerol) e guardou-se num frasco de resíduos de glicerol.
10. Na ampola de decantação, lavou-se a fase leve (biodiesel) com água quente. Esperou-se que as fases se separassem e retirou-se a fase aquosa. Repetiu-se este procedimento de lavagem com água quente, até obtenção de uma água de lavagem límpida.
11. Retirou-se o biodiesel para um gobelé e colou-se cerca de 1% de óxido de magnésio, e deixou-se agitar durante 15 minutos.
12. Seguidamente, filtrou-se a mistura e guardou-se o biodiesel num frasco rotulado e devidamente identificado.

3.3.3. Produção de biodiesel utilizando ácido sulfúrico como catalisador

Material:

- ❖ Gobelés;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos;
- ❖ Frasco de armazenamento;
- ❖ Frasco pyrex.

Equipamento:

- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Banho termostaticado com agitação (Marca: UNITRONIC OR- Selecta P).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Resíduo de ácidos gordos;
- ❖ Ácido sulfúrico (95-97%) (Marca: SIGMA ALORICH);

- ❖ Metanol comercial (Marca: Valente e Ribeiro, Lda.).

Procedimento:

O procedimento é efectuado da mesma forma que no ponto 3.3.2 deste capítulo, à excepção do catalisador, isto é, em vez de ser utilizada a resina como catalisador é utilizado o ácido sulfúrico, cerca de 1% relativamente à massa de ácidos gordos utilizada, é também utilizada a razão molar resíduo de ácidos gordos: metanol, de aproximadamente 1:3.

3.3.4. Produção de biodiesel utilizando Zircónia sulfatada como catalisador

➤ **Preparação do catalisador - Zircónia Sulfatada**

Material:

- ❖ Cadinho de porcelana;
- ❖ Almofariz e pilão;
- ❖ Gobelés.

Equipamento:

- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Estufa (Marca: Binder);
- ❖ Exsicador.

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Sulfato de amónia comercial (Marca: Merck);
- ❖ Cloreto de zircónio octahidratado, pureza 98% (Marca: Agros organics).

Procedimento:

1. Pesou-se na balança cerca de 10g de Cloreto de zircónio octahidratado, e anotou-se a massa.
2. Pesou-se na balança cerca de 25g de sulfato de amónia, e anotou-se a massa.
3. Em seguida os dois sais foram homogeneizados durante 20 minutos num almofariz e deixou-se repousar a mistura durante umas horas (cerca de 79h).
4. Depois a amostra foi calcinada na mufla a 600°C, durante 5 horas.

➤ **Produção de biodiesel**

Material:

- ❖ Gobelés;
- ❖ Ampola de decantação;
- ❖ Frasco para resíduos;
- ❖ Frasco de armazenamento;
- ❖ Frasco pyrex;
- ❖ Proveta graduada.

Equipamento:

- ❖ Balança (Marca: KERN A ALJ 220- L);
- ❖ Estufa (Marca: Binder);
- ❖ Bomba de vácuo (Marca: KNF Neurberger D-7800 ; 0,12kW);
- ❖ Banho termostaticado com agitação (Marca: UNITRONIC OR- Selecta P).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Resíduos de ácidos gordos;
- ❖ Metanol comercial (Marca: Valente e Ribeiro, Lda.);
- ❖ Zircónia sulfatada.

Procedimento:

5. Pesou-se cerca de 30g de resíduo de ácidos gordos e colocou-se no banho termostaticado a 60°C com agitação (65rpm).
6. Pesou-se 1,5g de zircónia sulfatada, e anotou-se a massa.
7. Na hotte, mediu-se 30ml de metanol numa proveta graduada, e adicionou-se à zircónia sulfatada.
8. Adicionou-se a mistura metanol/zircónia sulfatada aos ácidos gordos.
9. Deixou-se reagir durante 22h a 60°C e com agitação (65rpm) de forma a promover bem a mistura entre todos os componentes.
10. Após a reacção colocou-se a mistura numa ampola de decantação e esperou-se até haver a separação das fases.
11. Retirou-se a fase mais densa com a ajuda de um gobelé, e guardou-se num frasco de resíduos.
12. Filtrou-se a suspensão contendo o catalisador utilizado, através de papel de filtro e usou-se um sistema de filtração por vácuo.

Capítulo 4

Resultados e discussão

4.1. Caracterização da matéria-prima

Neste subcapítulo estão presentes os resultados obtidos da caracterização da matéria-prima utilizada para a produção de biodiesel.

Na Tabela 4.1, apresenta-se a caracterização das pastas de gordura.

Tabela 4.1. Factores de caracterização das pastas de gordura

Matéria-prima	PASTAS DE GORDURA
Origem	Empresa SOCIPOLE, S.A.
Aspecto/Cor	Amarelo, um tom um pouco mais escuro que o óleo usado
Cheiro	A óleo usado
Textura/estado físico	Líquido, ligeiramente pastoso
Presença de partículas sólidas	Existem pequenas partículas sólidas
Índice de acidez ± Incerteza (mg KOH/g amostra)	1,30 ±1,8 × 10 ⁻⁴
Viscosidade ± Incerteza (mm ² /s)	68,0 ±0,50
Densidade ± Incerteza (Kg/m ³)	932 ±0,5
Número de iodo ± Incerteza (g de iodo/100g FAME)	89,2 ±6,4
Teor de água ± Incerteza (%)	0,0641 ±0,0012
Índice de Saponificação ± Incerteza (mg KOH/g amostra)	194 ±1 × 10 ⁻³

O primeiro parâmetro a ser referenciado é a origem da matéria-prima. Esta é proveniente da Empresa SOCIPOLE, S.A.. Como já foi dito anteriormente no Capítulo

3, nos Ensaio Preliminares, a Empresa adquire óleos alimentares usados, os quais deixa decantar depositar. Este resíduo que fica no fundo é então utilizado neste trabalho como matéria-prima para a produção de biodiesel, e é designado de “Pastas de Gordura”.

A composição da matéria-prima não é conhecida, não se sabe ao certo a sua constituição, pode ser eventualmente ser uma mistura de gorduras vegetais, animais e resíduos orgânicos.

No que diz respeito aos parâmetros organolépticos: cor, cheiro e textura a matéria-prima em estudo apresenta um tom amarelado, ligeiramente mais escuro comparativamente aos óleos usados; apresenta-se com um cheiro muito semelhante a óleo usado; quanto ao seu estado físico, este é líquido, ligeiramente pastoso.

Já no que diz respeito à presença de partículas sólidas, a matéria-prima apresenta algumas partículas sólidas.

Existem outros parâmetros de análise da matéria-prima de grande interesse que foram efectuados, tais como: o índice de acidez, a viscosidade, a densidade, o número de iodo, o teor de água e o índice de saponificação.

No que diz respeito ao índice de acidez da matéria-prima este é de $1,30 \pm 1,8 \times 10^{-4}$ mg KOH/g amostra. É um valor baixo e aceitável, para a reacção de transesterificação por via alcalina, não levando à formação de quantidades elevadas de sabões.

Quanto ao parâmetro viscosidade, o valor obtido foi de $68,0 \pm 0,50$ mm²/s, um valor bastante elevado.

Já no que diz respeito à densidade, esta é de grande importância na caracterização da matéria-prima e o valor obtido foi de $932 \pm 0,5$ Kg/m³. É também um valor elevado, mas de certa forma esperado, isto é, a matéria-prima utilizada é um resíduo que resulta do depósito de óleos usados, o que implica uma densidade relativamente elevada (por exemplo a densidade do óleo de girassol ronda os 800 e os 920 kg/m³).

O número de iodo também é um parâmetro bastante importante na análise da matéria-prima usada para a produção de biodiesel. Este está relacionado com as ligações duplas existentes e portanto com a maior ou menor facilidade do biodiesel se deteriorar.

O valor obtido neste ensaio para o número de iodo foi de $89,2 \pm 6,4$ g de iodo/100g FAME, é um valor relativamente baixo, o que vai condicionar o número de iodo do biodiesel produzido a partir da matéria-prima.

O teor de água da matéria-prima também foi analisado, sendo que o valor obtido para este parâmetro foi de $0,0641 \pm 0,0012\%$. Para produzir biodiesel por via alcalina, é muito importante o teor de água ser baixo, pois a água tem um efeito inibidor, isto é, condiciona a reacção de transesterificação.

Por último, pode falar-se no índice de saponificação. Este é o número em miligramas de KOH necessários para saponificar (transformar em sabão) um grama de gordura. Normalmente os valores para o índice de saponificação devem estar compreendidos entre os 180 e os 200mg KOH/g amostra. Neste caso particular, o valor obtido foi de $194 \pm 1 \times 10^{-3}$ mg KOH/g amostra, o que indica que a pasta é praticamente gordura.

Como já foi referido, anteriormente, existem dois tipos de matéria-prima que vão ser objecto de estudo neste trabalho, as pastas de gordura e o resíduo de glicerol. Assim sendo, na Tabela 4.2 encontra-se a caracterização do resíduo de glicerol, (esta caracterização foi retirada do Trabalho “Aproveitamento e valorização de resíduos provenientes da produção de Biodiesel”, efectuado pela Patrícia Pereira).

Tabela 4.2. Factores de caracterização do resíduo de glicerol

Matéria-prima	RESÍDUO DE GLICEROL
Origem	Empresa SOCIPOLE, S.A.
Aspecto/Cor	Castanho-escuro
Cheiro	A gordura, semelhante aos óleos usados
Estado físico	Líquido
Presença de partículas sólidas	Não
Densidade (kg/m³)	1021,08
Viscosidade (mm²/s)	28,53
Teor de glicerol (%)	38,87
Índice de acidez (mg KOH/g amostra)	5,98

4.2. Produção de Biodiesel a partir da matéria-prima

4.2.1. Pastas de gordura

Um dos objectivos deste trabalho é a produção de biodiesel a partir das pastas de gorduras da SOCIPOLE, S.A., e posterior análise do mesmo. Para tal, foram efectuados vários ensaios nos quais se variaram parâmetros de modo a otimizar o processo de produção de biodiesel. Seguidamente na Tabela 4.3 e na Tabela 4.4 são apresentadas as condições em que os ensaios foram efectuados.

Tabela 4.3. Condições operatórias para os ensaios de 1 a 13 utilizando as pastas de gordura

Ensaio	1	2	3	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Tipo de ensaio	Banho termostaticado							Ultra-Som	Banho termostaticado			
Tipo de catalisador	NaOH											
Massa de matéria-prima usada (g)	115,4	115,1	114,8	115,0	115,1	115,5	118,0	115,4	239,9	224,0	221,2	220,4
Massa de Catalisador (g)	1,170	1,150	1,204	1,160	1,288	1,174	1,154	1,199	2,303	2,301	2,314	2,319
Volume de metanol (ml); Razão molar gordura metanol	30; $\cong 1/6$							60; $\cong 1/6$				
T _{aquecimento} (°C)	65			85	65							
Agitação (rpm)	65							Sem agitação	65			
Tempo de ensaio (h)	3,0	2,0	2,0	3,5	1,0	0,5	0,25	1,0	0,25	0,5	1,0	2,0
Dia do ensaio	4/3/10	9/3/10		3/3/10	18/3/10	24/3/10			14/5/10			
Secagem	1h na mufla a 100°C		1h na hotte 100°C com agitação	1h na mufla a 100°C		2,5h na mufla a 100°C	1h na mufla a 100°C		Óxido de magnésio+ filtração			

Tabela 4.4 Condições operatórias para os ensaios de 14 a 21 utilizando as pastas de gordura

Ensaio	14	15	16	17	18	19	20	21
Tipo de ensaio	Reactor Parr					Banho termostatzado		
Tipo de catalisador	NaOH		Resina catiónica		Ácido sulfúrico	NaOH		
Massa de matéria-prima usada (g)	252,0	672,0	610,4	672,1	629,1	299,4	300,7	299,9
Massa de Catalisador (g)	2,300	6,720	20,010	9,602	14,407	2,917	3,173	3,013
Volume de metanol (ml); Razão molar gordura metanol	175; ≅1/6		350; ≅1/12	430; ≅1/13	320; ≅1/11	100; ≅1/6	100; ≅1/6	100; ≅1/6
T _{aquecimento} (°C)	100	65	100		100	65		
Agitação (rpm)	1300	1300rpm apenas nos 1 ^{os} 15min de ensaio		1300		165		
Tempo de ensaio (h)	1,0	1,0	6,0	12,0	12,0	0,5	1,0	2,0
Dia do ensaio	27/5/10	7/6/10	1/06/10	16/6/10	17/6/10	30/9/10		
Secagem	Óxido de magnésio+ filtração		-----	-----	Óxido de magnésio+ filtração			

Depois dos ensaios efectuados procedeu-se à análise do biodiesel produzido, através da determinação do índice de acidez, da viscosidade, da densidade, do número de iodo, do teor de água, da temperatura limite de filtrabilidade (CFPP) e do teor de ésteres (FAME), como se pode verificar pela Tabela 4.5.

Na Tabela 4.6, encontra-se um quadro resumo dos ensaios efectuados para os três tempos de reacção (30 minutos, 1 e 2 horas), e os respectivos valores de viscosidade e teor de ésteres.

Tabela 4.5. Valores experimentais e respectivas incertezas das análises efectuadas ao biodiesel produzido a partir das pastas de gordura

Ensaio	$IA \pm$ Incerteza (mg KOH/g)	$\mu \pm$ Incerteza (mm ² /s)	$\rho \pm$ Incerteza (kg/m ³)	$II \pm$ Incerteza (g/100g iodo)	Teor de água \pm Incerteza (%)	CFPP \pm Incerteza (°C)	Teor de sódio ¹ (mg NaOH/L)	Teor de Ésteres (%)
1	0,329 $\pm 1 \times 10^{-5}$	5,43 $\pm 0,10$	903 $\pm 0,3$	92,7 $\pm 0,7$	0,0409 $\pm 0,0050$	-2 ± 1	1,11	83,1 $\pm 0,6$
2	0,465 $\pm 1 \times 10^{-5}$	5,81 $\pm 0,02$	901 $\pm 0,3$	99,9 $\pm 0,8$	0,0450 $\pm 0,0011$	-2 ± 1	5,55	88,9 $\pm 0,6$
3	0,805 $\pm 1 \times 10^{-5}$	6,29 $\pm 0,10$	904 $\pm 0,3$	100,2 $\pm 0,2$	0,0876 $\pm 0,0016$	-1 ± 1	6,64	78,3 $\pm 0,6$
5	0,651 $\pm 1 \times 10^{-5}$	5,88 $\pm 0,06$	903 $\pm 0,3$	101,1 $\pm 0,8$	0,0792 $\pm 0,0019$	-1 ± 1	3,34	66,2 $\pm 0,6$
6	0,578 $\pm 9 \times 10^{-6}$	6,13 $\pm 0,03$	900 $\pm 0,3$	97,6 $\pm 0,8$	0,1230 $\pm 0,0068$	-2 ± 1	5,56	74,1 $\pm 0,6$
7	0,538 $\pm 9 \times 10^{-6}$	5,97 $\pm 0,03$	901 $\pm 0,3$	99,9 $\pm 0,8$	0,0902 $\pm 0,0618$	-3 ± 1	3,33	97,9 $\pm 0,6$
8	0,342 $\pm 9 \times 10^{-6}$	6,10 $\pm 0,03$	899 $\pm 0,3$	99,7 $\pm 0,4$	0,0733 $\pm 0,0075$	-3 ± 1	1,11	83,0 $\pm 0,6$
9	0,374 $\pm 9 \times 10^{-6}$	6,17 $\pm 0,02$	899 $\pm 0,3$	101,2 $\pm 0,8$	0,1445 $\pm 0,0639$	-3 ± 1	3,34	82,8 $\pm 0,6$
10	0,267 $\pm 5 \times 10^{-5}$	6,18 $\pm 0,05$	895 $\pm 0,3$	100,0 $\pm 0,8$	0,0978 $\pm 0,0016$	-5 ± 1	3,35	77,0 $\pm 0,6$
11	0,267 $\pm 5 \times 10^{-5}$	5,93 $\pm 0,07$	898 $\pm 0,3$	97,2 $\pm 0,8$	0,0937 $\pm 0,0012$	-4 ± 1	3,34	85,9 $\pm 0,6$
12	0,204 $\pm 5 \times 10^{-5}$	5,93 $\pm 0,02$	898 $\pm 0,3$	95,4 $\pm 0,7$	0,1574 $\pm 0,0024$	-5 ± 1	3,34	91,9 $\pm 0,6$
13	0,220 $\pm 5 \times 10^{-5}$	6,08 $\pm 0,02$	897 $\pm 0,3$	103,7 $\pm 0,8$	0,1183 $\pm 0,0027$	-5 ± 1	3,34	89,0 $\pm 0,6$
14	0,661 $\pm 2 \times 10^{-5}$	7,82 $\pm 0,23$	899 $\pm 0,3$	100,1 $\pm 0,8$	0,0706 $\pm 0,0024$	-3 ± 1	35,6	84,3 $\pm 0,6$
15	0,133 $\pm 2 \times 10^{-5}$	6,11 $\pm 0,05$	895 $\pm 0,3$	111,4 $\pm 0,8$	0,1398 $\pm 0,0018$	-3 ± 1	22,34	87,9 $\pm 0,6$
18	2,173 $\pm 9 \times 10^{-5}$	6,04 $\pm 0,01$	899 $\pm 0,3$	108,3 $\pm 0,7$	0,1048 $\pm 0,0031$	-2 ± 1	14,50	82,6 $\pm 0,6$

¹ A incerteza do teor de sódio diz respeito ao erro da recta de calibração do Fotómetro de chama utilizado, como se pode verificar no Anexo G.2.7.

Tabela 4.6. Quadro resumo dos ensaios efectuados para os três tempos de reacção e respectivos valores de viscosidade e teor de ésteres.

Ensaio	Tempo de reacção (h)	Viscosidade (mm ² /s)	Teor de Ésteres (%)
7	0,5	5,97	97,9
11		5,93	85,9
19		6,02	87,5
6	1,0	6,13	74,1
12		5,93	91,9
14		7,82	84,3
15		6,11	87,9
20		6,85	84,6
2	2,0	5,81	88,9
3		6,29	78,3
13		6,08	89,0
21		6,09	84,7

Seguidamente apresenta-se a discussão dos resultados obtidos, ensaio a ensaio.

Ensaio 1:

Na realização deste ensaio utilizaram-se as pastas de gordura, como matéria-prima, e o hidróxido de sódio, como catalisador. Para tal usou-se um banho termostaticado a 65°C com 65rpm de agitação, por 3 horas, sendo a razão molar de pastas de gordura:metanol cerca de 1:6.

No que diz respeito ao Ensaio 1, e tendo em consideração os resultados obtidos para este, apresentados na Tabela 4.5, pode-se verificar que os parâmetros que se encontram fora das gamas estabelecidas pelas normas europeias são a viscosidade, a densidade e o teor de ésteres. Já os parâmetros que se encontram dentro das gamas estabelecidas são: o índice de acidez, o número de iodo, teor de água e o teor de sódio.

No que diz respeito à viscosidade esta tem um valor de $5,43 \pm 0,10 \text{ mm}^2/\text{s}$. Este, é um valor superior ao estabelecido pela Norma Europeia EN ISO 310, que determina um valor de viscosidade entre 3,5 e 5,0 mm^2/s , o qual pode ser justificado pela forma como foi lavado e seco o biodiesel após a sua produção. A lavagem pode ser sido mal efectuada e podem estar presentes no biodiesel substâncias que contribuam para o aumento da viscosidade. Tal facto pode também influenciar o valor de densidade obtido, sendo este cerca de $903 \pm 0,3 \text{ kg}/\text{m}^3$. Um valor um pouco elevado já que as Normas Europeias EN ISO 3675 e EN ISO 12185, estabelecem o valor mínimo e máximo de 860 e 900 kg/m^3 , respectivamente.

Um parâmetro que está relacionado com a viscosidade e com a densidade é o teor de ésteres. Para este ensaio obteve-se um teor de ésteres baixo, cerca de $83,1 \pm 0,6 \%$, sendo que a Norma Europeia EN 14103 estabelece como valor mínimo para o biodiesel cerca de 96,5%. Na maior parte das vezes, quanto maiores são os parâmetros viscosidade e densidade menor é o teor de ésteres, isto porque existem compostos que não são ésteres metílicos e que apenas contribuem para o aumento destes parâmetros, como por exemplo gorduras não reagidas e glicerol.

Quanto ao índice de acidez obtido, $0,329 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ mg KOH}/\text{g}$, este é um valor dentro da gama estabelecida pela Norma Europeia EN 14104, já que esta estabelece como valor máximo 0,5 $\text{mg KOH}/\text{g}$. Este valor mostra que a quantidade de ácidos gordos livres presentes era relativamente baixa, pois o índice de acidez traduz na massa de

KOH necessária para neutralizar os ácidos gordos livres presentes (uma vez que não estão presentes ácidos inorgânicos), num grama de ésteres metílicos (FAME).

Já o número de iodo obtido foi de $92,7 \pm 0,7$ g/100g iodo, este é um valor bastante aceitável, pois a Norma Europeia EN 14111, estabelece como valor máximo 120 g/100g iodo, sendo o mais aconselhável obter-se um valor o mais próximo de 100. Este parâmetro descreve o índice de ácidos gordos insaturados e depende apenas da matéria-prima, tendo-se obtido para esta 89,2 g/100g iodo. As pequenas diferenças obtidas no número de iodo, entre a matéria-prima e os ésteres resultantes, podem ser justificadas pela dificuldade em homogeneizar a matéria-prima de forma a obter uma amostra perfeitamente representativa.

O teor de sódio para este ensaio foi de 1,11 mg NaOH/L, um valor bastante baixo pois as Normas Europeias EN 14108 e EN 14109, estabelecem um valor máximo de 5mg/kg. O teor de sódio no biodiesel pode advir do seu processo de produção e/ou eventuais contaminações. Usualmente, o sódio é oriundo do catalisador utilizado ou já existia na matéria-prima.

Quanto ao teor de água, este é baixo, cerca de $0,0409 \pm 0,0050$ %, sendo que a Norma Europeia admite como valor máximo 0,05%. A água provém normalmente da lavagem do biodiesel.

Por último temos o CFPP, para este parâmetro obteve-se cerca de -2 ± 1 °C, um valor que está de acordo com a Norma NP EN 116:2002, que define como valor mínimo de temperatura limite de filtrabilidade, -15 °C.

Em suma, verifica-se que neste ensaio apesar de a lavagem não ter sido suficiente para eliminar eventuais substâncias que aumentaram a viscosidade e a densidade, esta foi suficiente para remover o catalisador ainda presente no biodiesel, como se pode verificar pelo valor baixo do teor de sódio. Da lavagem, por vezes o biodiesel apresenta água, mas neste caso a percentagem desta foi pequena o que significa que a secagem até foi razoável, e que a água não reagiu com os ésteres do biodiesel e que não formou grandes quantidades de ácidos gordos livres, pois obteve-se um índice de acidez baixo. Para os valores altos da viscosidade e densidade provavelmente contribuíram os mono, di e triglicerídeos presentes (a percentagem de ésteres foi baixa, 83%) que não são removidos com a lavagem pois são solúveis no biodiesel e não na água.

Ensaio 2, 3, 13 e 21:

Seguidamente será efectuada a análise dos resultados dos ensaios 2, 3, 13 e 21, pois estes foram realizados nas mesmas condições operatórias à excepção da forma de secagem. Para estes ensaios utilizaram-se as pastas de gordura, como matéria-prima, e o hidróxido de sódio, como catalisador, à semelhança do ensaio 1. Para tal usou-se um banho termostático a 65°C com 65rpm de agitação, por 2 horas, sendo a razão de pastas de gordura:metanol cerca de 1:6. Quanto ao modo de secagem o ensaio 2 foi seco na mufla a 100°C durante 1 hora, o ensaio 3 na hotte também a 100°C e nos ensaios 13 e 21 utilizou-se o óxido de magnésio seguido de filtração.

No que respeita ao **Ensaio 2**, este apresenta alguns parâmetros que se encontram fora das gamas estabelecidas pelas respectivas normas, tais como: viscosidade, densidade, teor de sódio e teor de ésteres. Já o índice de acidez, o número de iodo e o teor de água, são os parâmetros que se encontram dentro dos valores estabelecidos pelas normas.

Quanto à viscosidade e densidade, obteve-se $5,81 \pm 0,02$ mm²/s e $901 \pm 0,3$ kg/m³, respectivamente. Ambos os valores são elevados e podem estar relacionados com a forma como foi lavado e seco o biodiesel ou com a presença de glicerol combinado (mono, di e triglicerídeos) pelo facto da reacção não ter consumido todo o reagente.

A lavagem pode também não ter sido suficiente para eliminar certas substâncias (como o glicerol livre) que contribuem para o aumento destes dois parâmetros, assim como a forma de secagem não ter sido a mais adequada, pois ao aquecer-se o biodiesel a 100°C pode haver degradação do biodiesel.

O mesmo acontece com o teor de sódio, que neste caso é 5,55 mg NaOH/L, um valor ligeiramente superior ao valor máximo estabelecido pela norma.

Neste ensaio obteve-se para o teor de ésteres cerca de $88,9 \pm 0,6$ %, um valor um pouco abaixo relativamente aos 96,5% considerados pela norma. Este valor está relacionado com o facto de se ter elevados valores de viscosidade e densidade, estes mostram a eventual existência de outras substâncias que não são biodiesel. Quanto aos parâmetros índice de acidez, número de iodo e o teor de água, todos eles estão abaixo dos valores descritos nas normas. O índice de acidez é $0,465 \pm 1 \times 10^{-5}$ mg KOH/g, o número de iodo é $99,9 \pm 0,8$ g/100g iodo e o teor de água é $0,0450 \pm 0,0011$ %.

No **Ensaio 3**, os valores de todos os parâmetros analisados à exceção do número de iodo, estão fora das gamas propostas pelas normas europeias. O número de iodo obtido foi de $100,2 \pm 0,2 \text{ g/100g}$ iodo, um valor muito semelhante em todos os outros ensaios, pois apenas varia de matéria-prima para matéria-prima. Quanto aos restantes parâmetros obteve-se: um índice de acidez de $0,805 \pm 1 \times 10^{-5} \text{ mg KOH/g}$; uma viscosidade de $6,29 \pm 0,10 \text{ mm}^2/\text{s}$; uma densidade de $904 \pm 0,3 \text{ kg/m}^3$; um teor de água de $0,0876 \pm 0,0016\%$; um teor de sódio de $6,64 \text{ mg NaOH/L}$ e um teor de ésteres de $78,3 \pm 0,6\%$.

Este ensaio é muito semelhante ao ensaio 2, o que diferiu, em termos de condições operatórias, foi o modo de secagem. Neste ensaio a secagem foi na hotte a 100°C com agitação durante 1 hora. Tal facto pode ter influenciado os resultados obtidos pois uma má lavagem associada a uma má secagem pode conduzir a alterações nos parâmetros. A secagem na hotte não foi bem sucedida, como se pode ver pelo teor de água obtido. Um factor a considerar é a elevada temperatura a que o biodiesel foi exposto na secagem, este foi seco sobre uma placa de aquecimento com agitação, e o aquecimento pode ter facilitado a formação de compostos, que podem ter influenciado os valores de viscosidade, densidade e índice de acidez.

No **Ensaio 13**, verificou-se que apenas a viscosidade, o teor de água e o teor de ésteres estão fora dos valores determinados pelas normas. Em geral neste ensaio conseguiu-se obter melhores resultados, comparativamente aos dois ensaios anteriores. Este diferiu dos outros, pois utilizou-se o óxido de magnésio para a secagem seguido de filtração.

O óxido de magnésio tem a característica de remover a água no biodiesel e poder ainda adsorver parcialmente eventuais contaminantes que estejam presentes. Isto associado a uma lavagem eficiente influenciou o valor de índice de acidez, $0,220 \pm 5 \times 10^{-5} \text{ mg KOH/g}$, que dos três ensaios foi o mais baixo; da densidade que se obteve $897 \pm 0,3 \text{ kg/m}^3$, sendo também o valor mais baixo dos três ensaios, e por último o teor de sódio. Este também foi baixo, cerca de $3,34 \text{ mg NaOH/L}$.

No entanto neste caso o teor de água foi elevado, cerca de $0,1183 \pm 0,0027\%$. O que significa que a secagem não foi eficiente. De novo se verifica que o teor de ésteres é inferior ao desejado e a viscosidade alta, este facto deve-se provavelmente à presença de mono, di e triglicerídeos.

Quanto ao **Ensaio 21**, este foi realizado com o objectivo de confirmar os resultados dos ensaios anteriores, tendo sido apenas determinado o teor de ésteres e a viscosidade. Estes dois parâmetros são determinantes na caracterização do biodiesel produzido.

Neste ensaio obteve-se cerca de 84,7% para o teor de ésteres e 6,09 mm²/s para a viscosidade. Estes valores são bastante próximos dos valores obtidos para os outros ensaios efectuados nas mesmas condições.

Em suma, pode-se verificar que, pela comparação dos quatro ensaios efectuados, existe uma coerência entre eles à excepção do ensaio 3, que apresenta um valor de teor de ésteres um pouco baixo em relação aos outros. Assim sendo tem-se como teor de ésteres médio para o tempo de reacção de 2 horas cerca de 87,5% (considerando apenas os ensaios 2, 13 e 21).

Ensaio 5:

Este ensaio foi realizado num banho termostaticado a 85°C com 65rpm de agitação, durante 3,5 horas, utilizando as pastas de gordura como matéria-prima e o hidróxido de sódio como catalisador, sendo a razão pastas de gordura:metanol, 1:6.

Neste ensaio apenas o teor de sódio está abaixo dos 5 mg NaOH/L estabelecidos pela norma europeia, pois obteve-se 3,34 mg NaOH/L. Sendo que os restantes parâmetros estão todos acima dos valores das respectivas normas.

Além da forma como foi efectuada a secagem, já comentada nos ensaios 1 e 2, existem dois importantes factores a considerar, a temperatura e o tempo de reacção. Neste caso um aumento do tempo de reacção não se tornou vantajoso, na medida em que não se obteve bons resultados no que diz respeito ao teor de ésteres, não se nota um acréscimo deste, mas sim uma diminuição. Mesmo utilizando uma temperatura elevada (85°C) que deveria aumentar a velocidade de reacção de transesterificação, tal não se verificou.

Ensaio 6, 12 e 20:

Os três ensaios tiveram um tempo de reacção de 1 hora num banho termostaticado a 65°C com agitação (65rpm), utilizando o hidróxido de sódio como catalisador e a razão pastas de gordura: metanol de aproximadamente 1:6. O único factor que diferiu entre eles foi o modo de secagem. Para o ensaio 6 secou-se o biodiesel obtido, na mufla a

100°C durante 1 hora, ao passo que os ensaios 12 e 20 foram secos com óxido de magnésio.

Analisando os resultados obtidos dos parâmetros estudados para estes ensaios, pode-se verificar que o ensaio 12, é aquele que apresenta melhores resultados. Neste ensaio conseguiu-se obter um teor de ésteres de $91,9 \pm 0,6$ %, assim como se obteve valores de índice de acidez, densidade, número de iodo e teor de sódio dentro dos valores estabelecidos pelas normas. Fora da gama indicada pelas normas ficou a viscosidade e o teor de água, embora a viscosidade neste ensaio tenha diminuído comparativamente ao ensaio 6.

Quanto ao ensaio 20, este foi realizado com objectivo de confirmação de resultados. Uma vez que os ensaios 6 e 12 tinham valores bastante diferentes um do outro na maioria dos parâmetros estudados. O que se verificou com o novo ensaio realizado foi um teor de ésteres mais próximo do valor do ensaio 12, sendo este cerca de 84,6%.

Os ensaios 12 e 20 foram realizados nas mesmas condições operatórias sendo a secagem efectuada da mesma forma. Assim sendo pode dizer-se que uma possível razão pela qual se obteve valores tão diferentes comparativamente ao ensaio 6 foi o facto de se ter usado o óxido de magnésio para secar o biodiesel.

Aparentemente torna-se vantajoso utilizar o óxido de magnésio, mas nota-se que este não consegue remover na totalidade os compostos presentes no biodiesel, pois a viscosidade embora tenha baixado permanece elevada, isto significa que existem compostos que se dissolvem no biodiesel que não são removidos na lavagem, nem pelo óxido de magnésio.

Ensaio 9:

Este ensaio foi realizado num banho de ultra-sons sem agitação durante 1 hora, com a razão molar pastas de gordura:metanol de aproximadamente 1:6, com o hidróxido de sódio como catalisador, sendo a secagem do biodiesel efectuada na mufla a 100°C durante 1 hora.

Este ensaio surgiu com o objectivo de se estudar a influência dos ultra-sons na produção de biodiesel, pois estes normalmente têm vantagens associadas tais como: baixo consumo de energia, facilitar a transferência de massa entre fases e por consequência a conversão de reacção, pois promovem uma melhor mistura dos reagentes e do catalisador. Foi o que se verificou neste ensaio, comparativamente ao

ensaio 6, que se realizou num banho termostatzado com 65rpm de agitação durante 1 hora, sendo as condições de secagem idênticas.

Com o banho de ultra-sons conseguiu-se obter um teor de ésteres de $82,8 \pm 0,6\%$, em comparação com os $74,1 \pm 0,6\%$ do ensaio 6, no entanto este valor foi da mesma ordem de grandeza do obtido no ensaio 20 (84,6%) e ainda bastante inferior ao obtido no ensaio 12 (91,9%).

Ensaio 7, 11 e 19:

Estes ensaios foram realizados num banho termostatzado a 65°C durante meia hora, com as pastas de gordura e o hidróxido de sódio, utilizando uma razão molar pastas de gordura:metanol de aproximadamente 1:6. Nestes ensaios a secagem foi diferente, no ensaio 7 o biodiesel foi seco na mufla a 100°C durante 2 horas e meia, enquanto que nos ensaios 11 e 19 o biodiesel foi seco com óxido de magnésio.

Pela análise dos parâmetros da Tabela 4.5, verifica-se que o ensaio 7 apresenta um teor de ésteres de $97,9 \pm 0,6\%$. Contudo os outros parâmetros, à excepção do teor de sódio, estão fora das gamas estabelecidas pelas normas.

Dado a diferença grande entre o teor de ésteres dos ensaios 7 e 11 (85,9%) foi efectuado o ensaio 19, para se poder confirmar estes valores. Neste ensaio obteve-se cerca de 87,5% para o teor de ésteres, um valor mais baixo comparativamente ao ensaio 7, mas muito aproximado do teor de ésteres do ensaio 11. Assim considerou-se que para um tempo de reacção de 30 minutos se consegue obter um teor de ésteres médio cerca de 86,7% (desprezando o ensaio 7).

Ensaio 8 e 10:

Os ensaios 8 e 10, são muito semelhantes aos ensaios 7 e 11. Estes foram realizados nas mesmas condições operatórias, diferiram apenas no tempo de reacção, que neste caso foi 15 minutos.

Pela análise dos parâmetros dos ensaios 8 e 10, verifica-se que os valores de viscosidade e teor de água excedem as gamas estabelecidas nas normas. Além destes, o teor de ésteres também é bastante baixo, oscila entre os 77,0 e os $83,0 \pm 0,6\%$. Os restantes parâmetros encontram-se dentro dos valores estabelecidos pelas normas. Através destes resultados verifica-se que apenas 15 minutos de ensaios não é suficiente, já que se obteve piores teores de ésteres comparativamente aos ensaios realizados durante 30 minutos.

Ensaio 14 e 15:

O **Ensaio 14** foi realizado no Reactor Parr com as pastas de gordura, como matéria-prima, e o hidróxido de sódio, como catalisador, usando uma razão molar de 1:6 de pastas de gordura:metanol. Este ensaio foi realizado a 100°C durante 1 hora sem agitação.

O **Ensaio 15** foi realizado também no Reactor Parr, durante 1 hora, com as pastas de gordura e o hidróxido de sódio, na mesma razão molar pastas de gordura: metanol que o ensaio 14, mas a 65°C e agitação durante os 15 minutos iniciais de reacção.

Com a realização destes dois ensaios quis-se verificar o efeito da agitação inicial na reacção entre as pastas de gordura e o metanol, por acção do NaOH, como catalisador. O que se pôde verificar foi, uma pequena melhoria dos resultados obtidos com agitação inicial (cerca de 1300rpm), visto que se conseguiu obter um teor de ésteres de $87,9 \pm 0,6\%$ relativamente a $84,3 \pm 0,6\%$ obtido no ensaio 14 no entanto um valor inferior ao ensaio 12, que também foi realizado durante 1 hora a 65°C no banho termostaticado. Embora se tenha usado uma temperatura mais elevada no ensaio 14, esta não estando associada a uma boa agitação, nem que seja apenas no início, não é suficiente.

Os teores elevados de sódio observados indiciam uma lavagem deficiente do biodiesel, o que em conjunto com glicerídeos que não reagiram, provocam o aumento da viscosidade (especialmente no Ensaio 14).

Ensaio 16 e 17:

Relativamente aos ensaios 16 e 17 não foram efectuadas quaisquer análises, pois destes não resultou biodiesel.

No que diz respeito ao **Ensaio 16**, verificou-se a formação de várias fases. A primeira fase que se formou era amarela clara e translúcida. Retirou-se parte desta fase e deixou-se na hotte durante algum tempo à temperatura ambiente e verificou-se que houve evaporação quase total do conteúdo do gobelé, concluindo-se assim que esta fase era maioritariamente metanol que não reagiu. Seguidamente encontrava-se uma película de pó, que poderia ser parte da resina. Por baixo desta fase, havia uma fase alaranjada tipo emulsão, mais densa, que deveria ser fundamentalmente a gordura não reagida. Por fim, notava-se uma fase de coloração bege com partes acastanhadas que deveria ser a resina.

O aspecto do **Ensaio 17** era muito semelhante ao do Ensaio 16, por isso efectuou-se o mesmo procedimento, isto é, retirou-se uma pequena parte da fase mais leve que se formou (amarela e translúcida) colocou-se na hotte e verificou-se a evaporação do conteúdo do gobelé rapidamente (em 48h). Não foram efectuadas análises dos ésteres eventualmente existentes na fase mais densa, pois o aspecto dessa fase era de gordura, o que não justificava a análise.

Ensaio 18:

Este ensaio foi realizado no Reactor Parr, com as pastas de gordura, como matéria-prima, e o ácido sulfúrico como catalisador, usando para tal uma razão molar pastas de gordura:metanol de aproximadamente 1:11. Este ensaio foi realizado a 100°C durante 12 horas, com agitação de 1300rpm, com o objectivo de se estudar a influência de outro tipo de catalisador, neste caso a influência da catálise ácida, com ácido sulfúrico.

Obteve-se $82,6 \pm 0,6\%$ para o teor de ésteres, um valor bastante baixo comparativamente ao valor estabelecido pela norma europeia, 96,5%. Neste ensaio a lavagem não deve ter sido eficiente pois o índice de acidez apresentou um valor muito superior aos dos outros ensaios, o que indicia a presença de ácido sulfúrico residual.

Neste tipo de catálise geralmente são necessárias temperaturas e tempos de reacção grandes, para se conseguir obter boas taxas de conversão. Contudo, só se efectuou um ensaio com este tipo de catalisador, era necessário fazer algumas réplicas para se poder tirar as devidas conclusões.

Na Figura 4.1 pode observar-se a representação gráfica do teor de ésteres médio ao longo do tempo de reacção dos ensaios realizados, para uma melhor visualização do estudo efectuado.

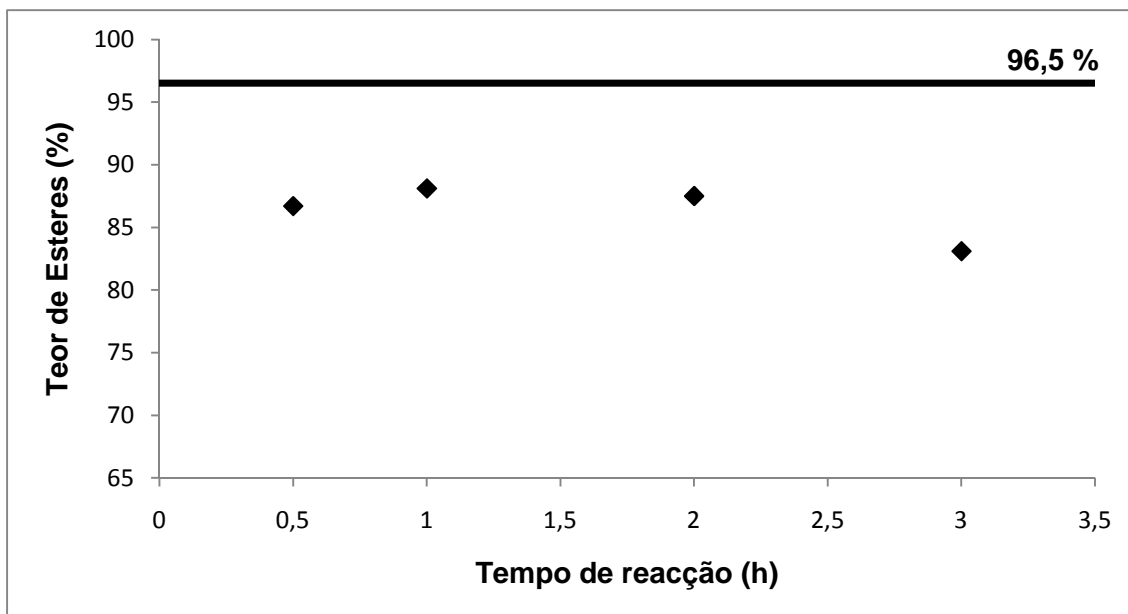


Figura 4.1. Representação gráfica do teor de ésteres médio vs tempo de reacção

Pode-se verificar que o teor de ésteres à medida que o tempo de reacção vai aumentando, não difere muito, apresentando uma tendência ligeira para um máximo correspondente ao tempo de reacção igual a 1 hora. Para o tempo de reacção de 30 minutos obteve-se um teor de ésteres médio de cerca de **86,7%**, para 1 hora de reacção **88,1%** e para 2 horas de tempo de reacção **87,5%**.

Uma análise global destes resultados aponta para a existência de dificuldade em obter valores de percentagem de ésteres e de viscosidade, do biodiesel produzido a partir das pastas de gordura, que estejam de acordo com as normas europeias.

4.2.2. Resíduo de ácidos gordos

O resíduo de ácidos gordos utilizado para a produção de biodiesel foi produzido a partir do resíduo do glicerol da SOCIPOLE, S.A.. Este resíduo foi caracterizado por: índice de acidez, densidade, viscosidade e teor de ésteres, como se pode verificar pela Tabela 4.7.

Tabela 4.7. Factores de caracterização do resíduo de ácidos gordos

Índice de acidez (mg KOH/g)	118,53
Densidade (kg/m ³)	908,41
Viscosidade (mm ² /s)	14,93
Teor de ésteres (%)	38,9
Percentagem de ácidos gordos expressa em ácido oleico (%)	59,7

Analisando os resultados obtidos nas análises efectuadas ao resíduo de ácidos gordos, pode-se verificar que este apresenta um índice de acidez elevado como era esperado. A densidade e viscosidade também são elevadas, estes valores mostram a existência de ácidos gordos livres e polímeros, sendo que estes últimos podem eventualmente ser responsáveis pela coloração escura que o resíduo de ácidos gordos apresenta.

Quanto ao teor de ésteres, pode-se verificar que o resíduo de ácidos gordos utilizado para a produção de biodiesel já contém cerca de 38,9% de ésteres. Isto pode ser explicado pois o resíduo do glicerol que dá origem aos ácidos gordos é proveniente de um processo de produção de biodiesel por via alcalina, ou seja, o resíduo de glicerol pode conter biodiesel que posteriormente se dissolve na fase de ácidos gordos. (Renzo et al, 2008)

Seguidamente, na Tabela 4.8 encontram-se as condições operatórias, para a produção de biodiesel a partir do resíduo de ácidos gordos, dos ensaios efectuados.

Tabela 4.8. Condições operatórias para os ensaios efectuados utilizando o resíduo de ácidos gordos

Ensaio	A1		A2	A3	A6		A7		A8 ²	A9	
Tipo de ensaio	Banho termostaticado								Reactor Parr	Banho termostaticado	
Tipo de catalisador	Resina Catiónica		Ácido Sulfúrico	Zircónia sulfatada		Zircónia sulfatada				Ácido Sulfúrico	
Massa de matéria-prima usada (g)	30,2		30,1	30,8	49,0		48,8		118,8	14,4	
Massa de Catalisador (g)	0,3099		0,6894	1,6181	2,3913		2,3756		5,9322	0,3038	
Volume de metanol (ml)	18,0		3,0	30,0	49,0		50,0		400,0	14,0	
Razão molar (Ácidos gordos/metanol)	1/6		12/7	1/11	1/12		1/12		1/37	1/12	
T _{aquecimento} (°C)	60								120	60	
Agitação (rpm)	65				230		230		1300	230	
Tempo de ensaio (h)	22				18				2	22	
Dia do ensaio	30/06/10				13/07/10		21/09/10		21/07/10	30/09/10	
Sub-Ensaio	A1.1	A1.2	---	---	A6 i	A6 S	A7 i	A7 S	---	A9 i	A9 S
Lavagem	---	Com água quente	Com água quente	---	---	---	---	---	---	Com água quente	
Secagem	Óxido de magnésio			---	---	---	---	Ao ar ambiente do metanol, seguindo-se a secagem da água com óxido de magnésio	---	Óxido de magnésio	---
Número de Secagens	1	2	1	---	---	---	1	---	---	1	---
Filtragem	sim			---	---	---	sim	---	---	sim	---

² Foi analisado o teor de ésteres do ensaio 8 sem secar, e após a secagem do metanol ao ar ambiente, embora não se tenha considerado isto como sub-ensaios.

Após a realização dos ensaios anteriores foram determinados os teores de ésteres, como se pode verificar pela Tabela 4.9.

Tabela 4.9 Massa de resíduo de ácidos gordos utilizada na produção de biodiesel, massa da fase rica em ésteres obtida, teor de ésteres em percentagem mássica na mistura final e conversão de ácidos gordos em ésteres em todos os ensaios efectuados

Ensaio	Massa de resíduo de ácidos gordos (g)	Massa da fase rica em ésteres (g)	Teor de ésteres na mistura final (depois secar) (%)	Conversão (%)
A1	30,2	---	56,4	---
A2	30,1	---	59,6	---
A3	30,8	---	---	---
A6	49,0	---	---	---
A6 i	---	---	5,9	---
A6 S	---	---	74,1	---
A7	48,8	---	---	---
A7 i	---	---	---	---
A7 S	---	40,0	82,9	46,43
A8	118,8	70,1	67,8	1,77
A9	14,4	---	---	---
A9 i	---	6,9	81,9	0,56

Ensaio A1:

Este ensaio foi realizado num banho termostaticado a 65°C com agitação de 65rpm, durante 22horas, utilizando uma resina catiónica forte como catalisador. Após a reacção obteve-se um ensaio com uma coloração castanha muito escura.

Analisando o ensaio A1, pôde-se verificar que o teor de ésteres 38,9% no resíduo de ácidos gordos subiu para 56,4% após a reacção de esterificação, quer isto dizer que a reacção não se deu em grande extensão.

Este ensaio foi realizado com uma resina catiónica forte como catalisador, sendo que normalmente nas catálises ácidas são necessárias extremas condições operatórias de temperatura e tempo de reacção. Estes dois factores podem ter sido limitantes na

extensão da reacção, assim como também a razão molar ácidos gordos:metanol utilizado, 1:6, não ser suficiente para que a reacção se desse em maior extensão.

Ensaio A2 e A9 (A9 i):

Ambos os ensaios utilizaram o ácido sulfúrico como catalisador e o resíduo de ácidos gordos como matéria-prima, por um tempo de reacção de 22horas. No final dos ensaios, o ensaio A2 apresentava uma única fase, enquanto que o ensaio A9 apresentava duas fases (A9i e A9S). Tanto o ensaio A2 como o A9i apresentavam uma coloração castanha bastante escura.

No que diz respeito ao ensaio A2, este foi realizado num banho termostaticado a 65°C com agitação de 65rpm, enquanto o ensaio A9 foi realizado num banho termostaticado à mesma temperatura mas com uma agitação superior, 230rpm. Nestes dois ensaios há uma diferença muito grande nas razões molares de resíduo de ácidos gordos: metanol utilizadas. O ensaio A9 foi realizado com um grande excesso de metanol e o A2 foi realizado com um pequeno excesso de ácidos gordos.

O teor de ésteres do ensaio A9 i, fase rica em ésteres, foi de 81,9%, valor bem maior que os 59,6% obtidos no ensaio A2. Para além do excesso de metanol utilizado, a agitação mais elevada pode ter sido favorável.

Contudo, ao calcular a percentagem de conversão dos ácidos gordos no ensaio A9 esta foi praticamente zero, cerca de 0,56%. Este valor deve-se provavelmente ao facto de a massa dessa fase ser muito pequena devido às perdas de massa em toda a manipulação durante o ensaio e também às perdas de ésteres verificadas poderem ser elevadas, pois os ésteres podem ter ficado parcialmente dissolvidos na outra fase

Ensaio A6, A7 e A8:

Os ensaios A6 e A7, foram realizados num banho termostaticado a 65°C com agitação de 230rpm, durante 18horas. Para estes ensaios foi usada uma razão molar ácidos gordos:metanol de aproximadamente 1:12, utilizando zircónia sulfatada como catalisador. Já o ensaio o ensaio A8 foi realizado no Reactor Parr durante 2horas a 120°C com agitação 1300rpm, com uma razão ácidos gordos: metanol de aproximadamente 1:37, utilizando o mesmo catalisador.

No que diz respeito ao ensaio A6, este foi dividido e analisado em dois sub-ensaios, pois verificou-se a formação de duas fases. Formou-se uma fase superior cor caramelo clara (A6 S) e outra fase inferior de tonalidade castanha clara (A6 i).

Para o ensaio A6i, obteve-se um teor de ésteres de cerca de 6% após a secagem da água e metanol que este continha. Este valor é muito baixo e pode ser explicado pois esta fase que se formou pode ser maioritariamente uma mistura de ácidos gordos não reagidos com alguma água que normalmente se forma neste tipo de reacção. Já o ensaio A6 S, teve um teor de ésteres bem maior, 74%, após a remoção de água e metanol.

Não se tendo obtido grandes resultados para o ensaio A6, foi feita uma réplica deste, o ensaio A7. Neste ensaio também se formaram duas fases, contudo apenas se analisou a fase superior, e foi desprezada a inferior.

No ensaio A7 S obteve-se um teor de ésteres na mistura final de aproximadamente 83%, valor mais elevado em comparação aos demais ensaios, e uma percentagem de conversão de ácidos gordos de 46,4%. Este valor de conversão baixo está, com certeza, calculado por defeito pois não só houve perdas de massa desta fase como houve ésteres que ficaram dissolvidos na fase inferior.

O ensaio A8 foi realizado com o objectivo de verificar se em condições operatórias de temperatura e agitação superiores aos Ensaio A6 e A7, se conseguiria obter uma percentagem de ésteres maior. Tal facto não foi verificado, pois obteve-se um teor de ésteres de 67,8 %, depois de secar o biodiesel. Este resultado pode ser devido ao tempo de contacto entre as fases (ácidos gordos, metanol e catalisador) ter sido demasiado curto, embora a temperatura de reacção fosse elevada. A taxa de conversão de 1,77%, só pode ser justificada com todas as perdas devidas à manipulação durante o ensaio, pois os 118,8g de matéria-prima (59,7% de ácidos gordos e 38,9% de ésteres) ficaram reduzidos a 70,1g no final do tratamento de separação do catalisador e de secagem da única fase formada.

4.2.2.1. Ensaio não contabilizados - A3

No ensaio A3, apesar de aparentemente não ter havido reacção formaram-se duas fases. A fase superior tinha uma coloração castanha muito escura quase preta. Retirou-se um pouco desta fase e colocou-se na hotte e verificou-se que passadas algumas horas houve a evaporação de quase toda a mistura, o que leva a pensar que esta primeira fase que se formou era constituída maioritariamente por metanol não reagido. A fase inferior seria eventualmente os ácidos gordos e uma pequena parte de

biodiesel que se possa ter formado. Esta fase era ligeiramente mais clara que a anterior, uma cor caramelo escuro e bastante translúcida.

Nos ensaios feitos com zircónia sulfatada verificou-se, em dois ensaios (A6 e A7) a formação de duas fases líquidas sendo a fase rica em ésteres a fase superior, no entanto no ensaio 8, também com zircónia sulfatada, só se formou uma fase líquida. A diferença nas condições de reacção deste ensaio, relativamente aos outros dois, foi o facto da quantidade de metanol relativamente à quantidade de ácidos gordos ter sido muito superior.

No ensaio com ácido sulfúrico formaram-se duas fases líquidas mas, neste caso, a fase rica em ésteres foi a fase inferior.

Capítulo 5

Conclusões

O objectivo deste trabalho era a produção de biodiesel a partir de pastas de gordura, normalmente só usadas na produção de sabões, e a partir de um resíduo de ácidos gordos. As matérias-primas foram fornecidas pela Empresa SOCIPOLE, S.A. que mostrou interesse neste trabalho. Desta forma dividiu-se o trabalho experimental em duas partes distintas.

A primeira parte diz respeito à produção de biodiesel a partir das pastas de gordura. Esta matéria-prima foi caracterizada inicialmente através de vários parâmetros, dos quais se pode destacar o índice de saponificação, para o qual se obteve um valor de 194 mg KOH/g amostra.

O índice de saponificação apresenta um valor elevado, o que significa que se trata de uma gordura que se presta à fabricação de sabão, portanto compostos que podem ser transesterificados.

Com as pastas de gordura, como matéria-prima foi feito um estudo onde se variaram alguns parâmetros, tais como: o tipo de reactor, catalisador, temperatura, agitação, tempo de ensaio e condições de secagem.

O estudo mais pormenorizado foi efectuado com o NaOH, como catalisador. Neste caso foram feitos vários ensaios para os tempos de reacção de 30 minutos, 1 hora e 2 horas, utilizando um banho termostaticado a 65°C.

O teor de ésteres médio obtido foi respectivamente 86,7% para 30 minutos de reacção, cerca de 88,1% para 1 hora e para 2 horas de tempo de reacção, 87,5%. O que se pode verificar é que para todos os ensaios o teor de ésteres obtido é bastante baixo comparativamente ao valor estabelecido pela Norma Europeia EN 14103, que estabelece como valor mínimo para o teor de ésteres no biodiesel, 96,5%. Com estes ensaios pode-se concluir que o teor de ésteres à medida que o tempo de reacção vai aumentando, não difere muito, apresentando uma tendência ligeira para um máximo correspondente ao tempo de reacção igual a 1 hora.

A composição da matéria-prima pode limitar o teor de ésteres do biodiesel produzido. Esta pode conter compostos não esterificáveis mas solúveis no biodiesel, o que condiciona a percentagem máxima de ésteres no produto final. Além disto pode ainda

haver a possibilidade de existirem triglicerídeos, diglicerídeos e monoglicerídeos, no biodiesel produzido, isto é, a reacção de transesterificação pode não se ter dado na devida extensão, o que se traduz numa diminuição da percentagem de ésteres metílicos. No entanto para se obter conclusões melhor fundamentadas, era necessária uma análise detalhada quer das pastas de gordura quer do biodiesel produzido.

Quanto aos ensaios que utilizaram outros catalisadores, verificou-se que no caso da resina catiónica forte aparentemente não houve reacção, verificou-se a existência de três fases: uma rica em metanol e uma mistura das outras duas correspondente à gordura não reagida e à resina. Quanto ao ensaio que utilizou o ácido sulfúrico, obteve-se cerca de 82,6% de teor de ésteres, um valor mais baixo do que os valores obtidos com o NaOH, como catalisador.

A conclusão destes ensaios, deveria ser efectuada após um estudo mais detalhado deste tipo de catálise, pois neste trabalho experimental não se conseguiu explorar de uma forma aprofundada este processo de produção de biodiesel. O que se sabe da literatura é que nestes casos são necessárias condições operatórias de temperatura, agitação e tempo de reacção superiores às necessárias usando catálise alcalina para se obter teores de ésteres semelhantes, no entanto pode-se dizer que nestes ensaios, à semelhança da catálise alcalina, pode ter existido a limitação da composição da matéria-prima para a obtenção de ésteres metílicos.

No que diz respeito à segunda parte deste trabalho, o objectivo foi a produção de biodiesel a partir de ácidos gordos, um resíduo formado por reacção dos sabões existentes no subproduto de glicerol proveniente de um processo de produção de biodiesel por via alcalina. Este resíduo continha cerca de 60% de ácidos gordos e aproximadamente 39% de ésteres metílicos.

Foi feito um estudo preliminar da produção de biodiesel usando diferentes catalisadores, uma resina catiónica forte, ácido sulfúrico e zircónia sulfatada. Dos três catalisadores utilizados aquele que permitiu obter melhor teor de ésteres foi a zircónia sulfatada, tendo-se obtido cerca de 82,9%. Ao passo que o ensaio de menor percentagem de ésteres foi o da resina catiónica, com cerca de 56,4%. Ambos os valores são muito baixos em relação aos 96,5% estabelecidos pela Norma Europeia EN 14103. Além disso o produto produzido tem uma cor escura o que indica a existência de compostos corados, talvez polímeros, que podem invalidar a utilização deste produto como combustível em motores tecnicamente mais exigentes. Impõe-se portanto, além de mais ensaios para verificar se é possível aumentar o teor de ésteres,

a realização de análises mais completas que identifiquem as possíveis contaminações de um produto com esta proveniência.

Bibliografia

- Alves, A. C. (2005). *A Gestão eficiente dos resíduos*. Publindústria- Edições Técnicas.
- Ambiente 1999, R. d. (s.d.). Obtido em 31 de Março de 2010, de <http://www.iambiente.pt/rea99/docs/28resid.pdf>
- Amorim, A. (2009). *Biodiesel a partir de óleo alimentar usado: estudo de catalisadores*. Aveiro.
- Arruda, P., Cássia, R., & Felipe, M. (2007). Glicerol: Um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica . *Revista Analytica* .
- Barbosa, S., Hurtano, G., Andrade, A., & Guimarães, C. (2009). Éster etílico (biodiesel): esterificação de ácidos graxos catalisada por NbCl₅ suportado em Nb₂O₅.
- Beaud, M., Beaud, C., & Bouguerra, M. (1993). *Estado do ambiente no mundo*. Instituto Piaget.
- BEL. (s.d.). Obtido em 28 de Junho de 2010, de <http://www.buschle.com.br/arquivos/SULFATO%20DE%20AMONIA%202.pdf>
- Benazzi, T. (2005). *do comportamento de fases de sistemas contendo glicerol e óleo e oliva em propano na presença de surfactante*. Brasil.
- Biodiesel.com.br*. (s.d.). Obtido em 30 de Abril de 2010, de <http://www.biodieselbr.com/plantas/oleaginosas.htm>
- BR. (2005). Obtido em 13 de Maio de 2010, de <http://www.higieneocupacional.com.br/download/hexano-petrobras.pdf>
- Brasil, M. d.-P. (s.d.). Obtido em 8 de Março de 2010, de <http://portal.mec.gov.br>
- Brasil, M. d.-P. (s.d.). MEC. Obtido em 8 de Março de 2010, de Biodiesel: <http://portal.mec.gov.br>
- Braskem. (2004). Obtido em 17 de Maio de 2010, de <http://www.higieneocupacional.com.br/download/ac-clor-braskem.pdf>
- Brazmo. (2005). Obtido em 13 de Maio de 2010, de <http://www.higieneocupacional.com.br/download/acetico-brazmo.pdf>
- Brito, Y. (2008). *Esterificação e Transesterificação em presença de complexos de titânio e zircónio*. Brasil.
- Brolese, V., Andrade, M., Medeiros, M., & Ferreira, A. . (s.d.). Sistemas Catalíticos na produção de Biodiesel por meio de óleo residual.

Brucato, A., Busciglio, A., Stefano, F., Grisafi, F., Micale, G., & Scargiali, F. (Outubro de 2009). High temperature solid-catalized transesterification for biodiesel production. p. 6.

Canakci, M., & Gerpen, J. (2001). BIODIESEL PRODUCTION FROM OILS AND FATS WITH HIGH FREE FATTY ACIDS. *American Society of Agricultural Engineers* .

Castelis, X. (2005). *Tratamiento y Valorización Energética de residuos*. Fundación Universitaria Iberoamericana.

CETESB. (2010). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.cetesb.sp.gov.br/emergencia/produtos/ficha_completa1.asp?consulta=CICLOHEXANO

Chambel, S. (s.d.). *Ideias ambientais- Decreto lei nº178/2006, 5 Setembro*. Obtido em 20 de Abril de 2010, de http://www.ideiasambientais.com.pt/artigos/178_2006_residuos.pdf

CIMM- *Dicionário*. (s.d.). Obtido em 6 de Junho de 2010, de http://www.cimm.com.br/portal/verbetes/listar_letra_ma?q=a

Coelho, P., & Costa, M. (2007). *Combustão*. Edições Orion.

Conjur. (2001). Obtido em 11 de Fevereiro de 2010, de www.conjur.com.br/2006-jan04/importancia_meio_ambiente_qualidade_vida

Conselho Empresarial, B. (Novembro de 2005). *Manual de boas práticas- Eficiência Energética*. Obtido em 10 de Fevereiro de 2010, de <http://www.bcsdportugal.org/files/496.pdf>

CPCChem. (2003). Obtido em 13 de Maio de 2010, de <http://www.novapetrene.com.br/pdf/N-HEPTANO.pdf>

Cunha, M. (2008). *Caracterização de biodiesel produzido com misturas binárias de sebo de bovino, óleo de frango e óleo de soja*. Porto Alegre- Brasil.

DAMBISKI, L. (2007). *Síntese de biodiesel de óleo de nabo forrageiro empregando metanol supercrítico* . Brasil.

Decreto-Lei nº 62/2006. (21 de Março de 2006). Portugal.

Decreto-Lei nº178/2006. (5 de Setembro de 2006). Portugal.

Dias, F., Almeida, R., Aquino, M., & Nascimento, R. (2009). Biodiesel Metílico de Óleo de Sementes de Moringa, obtido por Reação de Transesterificação com KOH . *IV SEPRONe* , p. 5.

Discovery.Channel. (s.d.). Obtido em 8 de Março de 2010, de <http://www.discoverybrasil.com/autos/rudolph/index.shtml>

EIPRO. (Julho de 2008). Obtido em 24 de Maio de 2010, de The Environmental Impacts of biofuels in New York State: www.nyserda.org/.../Draft%20Executive%20Summary%20%20Report%2008-07.pdf

F. MAIA Ind. e Com Ltda. (2002). Obtido em 18 de Maio de 2010, de www.fmaia.com.br.reagente+de+wajs.pdf

Ferreira, P., Sousa, H., & Caetano, N. (Abril de 2008). Biodiesel production from vegetable frying oil and ethanol using enzymatic catalysis.

Garcia, C. (2006). “*Transesterificação de óleos vegetais*”. Brasil.

Gerpen, J., Peterson, C., & Goering, C. (2007). Biodiesel: An Alternative Fuel for Compression Ignition Engines . p. 24.

HANNA Instruments. (1998). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.hannacom.pt/fichas_seguranca2.htm#

HANNA Instruments. (2001). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.hannacom.pt/fichas_seguranca2.htm#

Horta, J. M., & Faria, H. I. (1996). *Dicionário Fundamental das Ciências da Natureza*. Bertrand Editora.

IMOEL- fpv. (2009). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.imbel.gov.br/site/index2.php?option=com_docman&task=doc_view&gid=260&Itemid=287

Irfan, T., Wetzstein, M., & Duffield, J. (2000). Biodiesel as a Substitute for Petroleum Diesel in a Stochastic Environment. *Journal of Agricultural and Applied Economics* , 10.

Labsynth. (2009). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.hannacom.pt/fichas_seguranca2.htm#

Lee, S., Hubbe, M., & Saka, S. (2006). PROSPECTS FOR BODIESEL AS A BYPRODUCT OF WOOD PULPING – A REVIEW. p. 22.

Martinho, M., & Gonçalves, M. (2000). *Gestão de resíduos*. Universidade Aberta.

Medeiros, M. F., Oliveira, H., Kurka, P., Meireles, Â., & Sousa. (2006). Proposta de um Reator para Produção de Biodiesel em Fluidos Supercríticos.

Merck. (1999). Obtido em 13 de Maio de 2010, de <http://www.bioinfo.ulusofona.pt/Site/4/seg/acido%20sulfurico.pdf>

- Monteiro, R. (2009). *Análise de Ciclo de Vida do Biodiesel – Aplicação à Realidade Nacional*. Aveiro.
- Norma EN 14214:2003. (2003).
- Norma EN 3104:1994. (1994).
- Nunes, I. (1993). *A Terra à procura de equilíbrio, ecologia e espírito humano- Um manifesto Ecologista*. Lisboa: Editorial Presença.
- Oliveira, F., Suarez, P., & Santos, W. (Maio de 2008). Biodiesel: Possibilidades e Desafios. p. 6.
- Oliveira, J. (2005). *Gestão ambiental*. Lisboa: Lidel- Edições Técnicas.
- Pagliaro, M., & Rossi, M. (2008). *RSC Green Chemistry Book Series*. Obtido em 17 de Junho de 2010, de <http://www.rsc.org/ebooks/archive/free/BK9780854041244/BK9780854041244-00001.pdf>- charper 1_glicerol-
- PAN AMERICANA S.A. (s.d.). Obtido em 13 de Maio de 2010, de http://www.panamericana.com.br/panamericana/uploads///fispqs/HG/FISPQ_HIDROXIDO_DE_POTASSIO_SOLUCAO.pdf
- Partidário, M., & Jesus, J. (1994). *Avaliação do impacte ambiental*. CEPGA.
- Pichat, P. (1995). *A gestão dos resíduos*. Lisboa: Instituto Piaget.
- Pietre, M. (2006). *Produção de biodiesel usando catalisadores homogéneos e heterogéneos ácidos e básicos*.
- Pio, C., Barros, H., Cavalheiro, J., Dias, R., & Formosinho, S. (2003). *Co-incineração, Uma guerra para o noticiário das oito*. Porto: Campos das Letras Editores S.A.
- Promega. (2008). Obtido em 13 de Maio de 2010, de [http://www.promega.com/msds/Portugal/PortugalMSDS/E505\(P\).pdf](http://www.promega.com/msds/Portugal/PortugalMSDS/E505(P).pdf)
- Promega. (2008). Obtido em 13 de Maio de 2010, de [http://www.promega.com/msds/Portugal/PortugalMSDS/Q428\(P\).pdf](http://www.promega.com/msds/Portugal/PortugalMSDS/Q428(P).pdf)
- Rache, M. (2004). *Mecânica Diesel- caminhões- Pick-ups-Barcos*. Hemus.
- Radich, A. (2006). Biodiesel Performance, Costs, and Use. p. 8.
- Rei, P. (2007). *Procedimentos laboratoriais para o controlo da qualidade do Biodiesel*. Lisboa.

- Renzo, F., Faveri, D., Andreis, P., & Ottonello, P. (25 de Setembro de 2008). "Component Distribution between Light and Heavy Phases in Biodiesel Processes" . *Industrial & Engineering Chemistry Research- I & EC research* .
- Rezende, M., Faria, R., Oliveira, C., & Pinto, A. (2005). *Avaliação de catalisador a base de argila na produção de biodiesel*. Brasil.
- Rivaldi, J., Sarrouh, B., Fiorilo, R., & Silva, S. (s.d.). Glicerol de biodiesel. *Bioteχνologia Ciência de Desenvolvimento nº37* .
- Rosa, M. (2005). *Biodiesel uma alternativa viável aos combustíveis tradicionais*. Oeiras.
- Sales, C., Amorim, M., & Pinto, C. (2006). "Produção científica ligada ao biodiesel: classificação de artigos publicados em bases de dados internacionais entre os anos de 1998 e 2006. p. 14.
- Santos, F., Farias, F., Almeida, F., & Fernandes, F. (2009). Esterificação de Ácidos graxos para a Síntese de Biodiesel Via Irradiação Ultrassônica.
- Savi, J. (2005). *Análise de Sistemas de gerenciamento de resíduos sólidos urbano para município de pequeno porte*. Brasil.
- Seale, J. (1979). *Motores diesel*. Portugal: Editorial Presença Portugal.
- SFE - *Supercritical Fluid Extraction research group* . (s.d.). Obtido em 28 de Abril de 2010, de <http://sfe.vemt.bme.hu/angol/supercritical.html>
- Sousa, S. (2009). *Produção de biodiesel por catálise heterogénea básica*.
- Souza, W., & Ferrari, R. (2007). Physicist-chemistry comparison of biodiesel of oil of washed and distilled sunflower. p. 6.
- Talukder, M. M., ChuanWu, J., Fen, N., & Melissa, Y. (2009). Two-step lipase catalysis for production of biodiesel.
- The Energy Report*. (Maio de 2008). Obtido em 6 de Junho de 2010, de CHAPTER 14-Biodiesel: <http://www.window.state.tx.us/specialrpt/energy/pdf/14-Biodiesel.pdf>
- Vieira, A., Simões, B., & Caetano, N. (s.d.). Produção de Biodiesel por catálise enzimática e etanol.
- Viswanathan, B., & Ramaswamy, A. (2006). Selection of solid heterogeneous catalysts for transesterification reaction. p. 18.
- Warren, H. (1993). *The Dictionary of Ecology and Environmental Science* . E.U.A.: Storey Communications Inc.

Wurth. (2004). Obtido em 13 de Maio de 2010, de <http://www.wurth.pt/frontend/media/pdf/FS893%20460.pdf>

ANEXOS

A. Procedimentos Experimentais utilizados na caracterização das pastas de gordura

Seguidamente estão descritos os procedimentos utilizados na caracterização das pastas de gordura. Estes procedimentos são aplicáveis para o biodiesel, podendo também ser utilizados na caracterização da matéria-prima inicial.

A.1. Determinação do índice de acidez

A determinação do índice de acidez foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma “European Standard EN 14104:2003”, como se pode ver seguidamente.

Material:

- ❖ Balões cónicos Erlenmeyer de 250 mL;
- ❖ Microbureta (Marca: Metrohm 775 Dosimat 20ml);
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Solução de Éter dietílico e etanol (95%) (V/V) (Marca do etanol: Panreac)
- ❖ Solução alcoólica de hidróxido de potássio, $[\text{KOH}] = 0,1 \text{ mol/L}$ (padrão) (Marca do KOH: PRONALAB);
- ❖ Fenolftaleína;
- ❖ Amostra das pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Procedimento:

1. Pesou-se com rigor cerca de 20 g de amostra no balão cónico de 250 mL;
2. Adicionou-se 100mL da solução de Éter dietílico e etanol (95%) para dissolver a amostra;
3. Seguidamente, adicionou-se à mistura umas gotas de Fenolftaleína e colocou-se o balão cónico com a mistura num agitador para se efectuar a titulação com a solução de KOH;
4. Adicionou-se a solução de KOH até se atingir o ponto final da reacção, isto é, até se obter uma coloração ténue mas persistente durante 15 s.

A.2. Determinação da viscosidade

A determinação da viscosidade foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma EN ISO 3104, utilizando para tal um Viscosímetro Capilar.

Material:

- ❖ Viscosímetro capilar (Marca: CANNON FENSKE);
- ❖ Pompete;
- ❖ Banho de água com controlo de temperatura (Marca: Thermomix BM);
- ❖ Cronómetro.

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Amostra das pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Procedimento:

A determinação da viscosidade foi efectuada em duas etapas:

Enchimento do viscosímetro e condicionamento da amostra:

1. Posicionou-se o viscosímetro em posição invertida;
2. Mergulhou-se o tubo (1) no líquido a ser ensaiado, enquanto se aplicou a sucção no tubo (2) (Figura A.1);
3. Esperou-se até que o líquido atingisse a marca (4);
4. Montou-se o viscosímetro na posição apropriada, imerso num banho de água com controlo de temperatura, cerca de 40°C.

Medição manual:

1. Com o auxílio de uma pompete, a amostra que estava no bolbo (3) foi de volta para ao bolbo (6);
2. Seguidamente mediu-se o tempo de escoamento entre as marcas (5) e (4);
3. Esta medição foi repetida várias vezes.

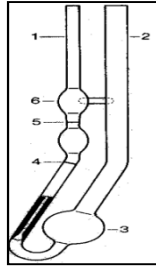


Figura A.1. Viscosímetro Capilar

A.3. Determinação da densidade

A.3.1. Determinação da densidade através do Método do densímetro

A determinação da densidade através do método do densímetro foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma EN ISO 12185.

Material/Equipamento:

- ❖ Banho termostático, com unidade de refrigeração e controle de temperatura (Marca: Frigiterm P Selecta);
- ❖ Densímetro aferido (Dujardin- Salleron Paris Serie 330);
- ❖ Copo de reacção de forma alta ($V \geq 250$ mL);
- ❖ Proveta, por norma $V = 250$ mL (diâmetro e altura adequados ao densímetro).

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Amostra de pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Procedimento:

1. Ligou-se e regulou-se o banho termostático, para a temperatura de ensaio (cerca de 15°C);
2. Encheu-se o copo de reacção com cerca de 200 mL de amostra e introduziu-se no interior do banho termostático, juntamente com a proveta;
3. Esperou-se até atingir a temperatura de ensaio. Só então é que se encheu lentamente a proveta inclinada de forma que não houvesse formação de espuma;
4. Seguidamente colocou-se a proveta na posição vertical no interior do banho;
5. Inseriu-se o densímetro na proveta, tendo o cuidado de não o deixar contactar as paredes do recipiente, nem mergulhar a haste mais de um centímetro acima do ponto em que aflora;
6. Esperou-se alguns minutos, com o densímetro em equilíbrio (imóvel);

7. Observou-se e registou-se o valor indicado na sua haste, justamente ao nível da superfície do líquido;
8. Por fim, confirmou-se a temperatura de ensaio com o termómetro aferido.

A.3.2. Determinação da densidade através do Método do Picnómetro

A determinação da densidade através do método do picnómetro foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma ASTM D1217.

Material/Equipamento:

- ❖ Picnómetro de líquidos;
- ❖ Pipetas Pasteur;
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L);
- ❖ Termómetro.

Soluções/ Reagentes:

- ❖ Amostra de pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.);
- ❖ Água desionizada.

Procedimento:

1. Pesou-se na balança analítica o picnómetro vazio e anotou-se a massa;
2. Pesou-se na balança analítica o picnómetro com água desionizada e anotou-se a massa;
3. Mediu-se com o termómetro a temperatura da água desionizada;
4. Secou-se o picnómetro e pesou-se na balança analítica o picnómetro com a amostra e anotou-se a massa.

A.4. Determinação do número de iodo

A determinação do número de iodo foi realizada tendo em conta o procedimento presente na Norma “European Standard EN 14111:2003”, através de uma titulação, como se pode verificar a seguir.

Reagentes/Soluções:

- ❖ Iodeto de potássio, 100 g/L de solução aquosa livre de iodato e de iodo (Marca: Fisher Scientific);
- ❖ Solução de amido;

- ❖ Tiosulfato de sódio 0,2 M (Marca: Panreac);
- ❖ Solvente (Mistura de volumes iguais de ciclohexano (Marca: Panreac) e ácido acético glacial (Marca: PRONALAB));
- ❖ Reagente de Wijs (Marca: Panreac);
- ❖ Amostra de pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Material e equipamento:

- ❖ Pipetas Pasteur e Pipeta Volumétrica;
- ❖ Balões cónicos Erlenmeyer de 250 mL;
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L);
- ❖ Microbureta (Marca: Metrohm 715 Dosimat 20ml)
- ❖ Provetas.

Procedimento:

1. Pesou-se numa balança analítica 0,13g a 0,15g de amostra num balão cónico;
2. Dissolveu-se a amostra utilizando 20 ml de solvente. Adicionou-se 25 ml de reagente de Wijs utilizando uma pipeta volumétrica. Agitou-se suavemente e fechou-se o matraz;
3. Preparou-se um branco, com o solvente e o reagente de Wijs, omitindo a amostra;
4. Deixou-se a amostra e o branco na escuridão durante uma hora;
5. No fim do tempo de reacção, adicionou-se 20 mL de iodeto de potássio e 150 mL de água;
6. Titulou-se com solução padrão de tiosulfato de sódio até que a cor amarela desaparece-se. Adicionou-se algumas gotas de solução de amido e continuou-se a titulação até que a coloração desaparece-se após agitação;
7. Realizou-se simultaneamente o mesmo procedimento com o branco.

A.5. Determinação do teor de água – Método de Titulação Karl-Fisher por Coulometria

O teor de água foi determinado, segundo o procedimento presente na Norma Portuguesa NP EN ISO 12937:2003.

Reagentes/Soluções:

- ❖ Solução Coulomat A AQUAMETRIC (líquido anódico) (Marca: Panreac);

- ❖ Solução Coulomat C AQUAMETRIC (líquido catódico) (Marca: Panreac);

Material e equipamento:

- ❖ Seringa (Marca: Hamilton Syringe 1001 RN 1ml);
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L);
- ❖ Coulometro (Marca: Metrohm K 684);
- ❖ Agitador (Marca: Metrohm 703 Ti Stand);
- ❖ Amostra de pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Procedimento:

1. Colocou-se no copo de reacção cerca de 105mL de Solução Coulomat A AQUAMETRIC, enquanto que no cátodo colocou-se apenas 5mL de Solução Coulomat C AQUAMETRIC;
2. Ligou-se o Coulometro e o agitador;
3. Surgiu a mensagem “WAIT” enquanto decorria o condicionamento automático da célula;
4. Pesou-se a seringa com a amostra a analisar e carregou-se na tecla “GO”; Surgiu a mensagem “ADD SAMPLE” e a amostra foi adicionada no seio do líquido do copo de titulação de modo a minimizar os erros;
5. Pesou-se novamente a seringa;
6. Carregou-se na tecla “SAMPLE” e introduziu-se o valor da massa da amostra em miligramas;
7. Anotou-se o valor de teor de água e desligou-se o aparelho e o agitador;
8. Procedeu-se à limpeza da célula utilizando ácido nítrico.

A.6. Determinação do índice de saponificação

A determinação do índice de saponificação foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma ASTM D94.

Material e Equipamento:

- ❖ Pipeta volumétrica de 20mL;
- ❖ Balões cónicos Erlenmeyer de 250mL;
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L);
- ❖ Funis de vidro;
- ❖ Bureta;

- ❖ Placa de aquecimento.

Reagentes/Soluções:

- ❖ Solução alcoólica de Hidróxido de potássio (KOH) 0,5M (Marca: PRONALAB);
- ❖ Solução-padrão de Ácido clorídrico 0,584M (Marca do HCL: PRONALAB);
- ❖ Fenolftaleína
- ❖ Amostra de pastas de gordura (Empresa: SOCIPOLE, S.A.).

Procedimento:

1. Pesou-se num balão cónico Erlenmeyer aproximadamente um grama da amostra;
2. Adicionou-se 20mL de solução alcoólica de KOH utilizando uma pipeta volumétrica;
3. Colocou-se um funil no topo do balão cónico Erlenmeyer e deixou-se refluxar durante 30 minutos;
4. Efectuou-se o mesmo procedimento para o Branco (omitindo a amostra);
5. Adicionou-se algumas gotas de fenolftaleína e titularam-se ambos os ensaios, utilizando a solução-padrão de HCl.

B. Procedimentos Experimentais utilizados na análise do biodiesel produzido

O Biodiesel depois de produzido foi analisado, e foram efectuadas as seguintes análises: a determinação do índice de acidez, a viscosidade, a densidade, a determinação do número de iodo, o teor de água, a temperatura limite de filtrabilidade (CFPP), o teor de sódio e o teor de FAMES.

Existem análises que são comuns à caracterização da matéria-prima utilizada e ao biodiesel produzido, como: determinação do índice de acidez, a viscosidade, densidade, a determinação do número de iodo e o teor de água. Assim sendo neste anexo apenas serão referenciados os procedimentos experimentais utilizados na análise do biodiesel, e que não são comuns à caracterização da matéria-prima, pois os procedimentos comuns estão presentes no Anexo A.

B.1. Determinação do CFPP

Seguidamente, é apresentado o procedimento utilizado na determinação da temperatura limite de filtrabilidade (CFPP- Cold Filter Plugging Point), segundo a Norma Portuguesa NP EN 116:2002.

Material e Equipamento:

- ❖ Aparelho automático para a determinação da temperatura limite de filtrabilidade (Marca: NTL 400);
- ❖ Banho refrigerador (Julabo FP 51).

Reagentes/Soluções:

- ❖ Acetona comercial (Marca: José Manuel Gomes dos Santos, Lda);
- ❖ Heptano (Marca: Panreac);
- ❖ Biodiesel.

Procedimento:

1. Ligou-se o aparelho para a determinação da temperatura limite de filtrabilidade e o banho de arrefecimento para a temperatura de -60°C ;
2. Efectuou-se uma pré-lavagem com acetona do sistema de filtração, seguida de secagem com ar filtrado;

3. Transvazou-se a amostra de biodiesel para o vaso de ensaio, até se atingir o traço indicador do volume de 45ml;
4. Colocou-se o vaso de ensaio no suporte e desceu-se o conjunto até se ajustar o vaso de ensaio;
5. Iniciou-se o ensaio, o aparelho entra em arrefecimento sucessivo da amostra de biodiesel;
6. Após algum tempo, a amostra começou a cristalizar e atingiu a temperatura limite de filtrabilidade;
7. Seguidamente efectuou-se o descongelamento da amostra, onde aparelho por defeito selecciona uma temperatura de descongelamento elevada;
8. Retirou-se o conteúdo do tubo e procedeu-se à lavagem do sistema com heptano e de seguida com acetona, e desligou-se o aparelho.

B.2. Determinação do teor de sódio

Seguidamente, é apresentado o material/equipamento, reagentes/soluções e o procedimento utilizados na determinação do teor de sódio.

Material e Equipamento:

- ❖ Fotómetro de chama (Marca: Corning Flame Photometer 410).

Reagentes/Soluções:

- ❖ Água desionizada;
- ❖ Biodiesel.

Procedimento:

1. Ligou-se o fotómetro de chama e seleccionou-se o filtro correspondente ao sódio (elemento que se queria determinar);
2. Calibrou-se o fotómetro de chama utilizando a solução padrão de sódio (Na^+) com concentração inferior a 30ppm;
3. Seguidamente aspirou-se a amostra de biodiesel;
4. Anotou-se o valor do teor de sódio, e desligou-se o aparelho.

B.3. Determinação dos FAMES

A determinação dos compostos denominados FAMES- ésteres metílicos de ácidos gordos - foi efectuada tendo em conta o procedimento presente na Norma EN 14103, como se pode verificar seguidamente.

Material/Equipamento:

- ❖ Frascos pequenos de cromatografia;
- ❖ Seringa de 0,5µL;
- ❖ Balança analítica (Marca: KERN A ALJ 220-L);
- ❖ Pipetas Pasteur;
- ❖ Pipeta volumétrica de 2mL;
- ❖ Pompete;
- ❖ Cromatografo (Marca: DANIGC- DPC Digital Pressure Control).

Reagentes/Soluções:

- ❖ Amostras de biodiesel;
- ❖ Solução padrão de metilheptadecanoato;
- ❖ Heptano (Marca: Panreac).

Procedimento:

1. Preparam-se as amostras, pesando na balança analítica cerca de 100mg da amostra de biodiesel, e anotou-se o seu peso;
2. Adicionou-se com o auxílio de uma pipeta volumétrica, 2ml da solução padrão de metilheptanoato, à amostra de biodiesel;
3. Ligou-se o cromatografo;
4. Abriram-se as válvulas dos gases;
5. Seguidamente, definiram-se as pressões de Ar, H₂ e He, sendo de respectivamente 1,07; 0,70 e 0,90 bar;
6. Estabeleceu-se os valores de temperatura pretendidos para o forno, detector e injector: Oven Temp= 195°C durante 8 minutos com rampa de 4°C/min até 250°C, Det Temp= 250°C e Inj Temp= 250°C, respectivamente;
7. Premiu-se a tecla “Clear” para visualizar se o aparelho estava pronto para se injectar a amostra, se assim fosse visualizava-se no ecrã “Ready”;

8. A amostra foi colocada na seringa entre ar, de forma a evitar a sua vaporização ao ser introduzida no injector;
9. Imediatamente após a injeção da amostra, premiu-se “Start” e só depois retirou-se a seringa;
10. Após a injeção de todas as amostras guardou-se os respectivos cromatogramas e desligou-se no cromatografo os gases que passam pelo detector (valores do ponto 5 iguais a zero);
Nota: Não se desligou o gás de arraste (He).
11. Diminui-se as temperaturas do forno, injector e detector para valores próximos da temperatura ambiente;
12. Desligou-se o cromatografo quando a temperatura do forno foi próxima da temperatura ambiente;
13. Fecharam-se as válvulas de entrada dos gases.

C. Cálculos efectuados na caracterização da matéria-prima (pastas de gordura)

C.1. Determinação do índice de acidez

Na determinação do índice de acidez da matéria-prima, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo A.1, sendo o valor calculado através da Equação C.1:

$$IA = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}}$$

Equação C.1

Para esta determinação foram efectuados três ensaios experimentais, como se pode verificar através da Tabela C.1.

Tabela C.1. Valores de massa de amostra, volume e concentração de hidróxido de sódio e índice de acidez para os três ensaios efectuados.

Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	C_{KOH} (mol/L)	IA (mg KOH/g amostra)
1	22,1	5,868	0,0901	1,34
2	20,1	5,142		1,29
3	21,7	5,422		1,26

Para o cálculo do índice de acidez recorreu-se à Equação C.1:

Ensaio 1:

$$IA = \frac{56,1 \times 5,868 \times 0,0901}{22,1} = 1,34 \text{ mg KOH/g amostra}$$

Ensaio 2:

$$IA = \frac{56,1 \times 5,142 \times 0,0901}{20,1} = 1,29 \text{ mg KOH/g amostra}$$

Ensaio 3:

$$IA = \frac{56,1 \times 5,422 \times 0,0901}{21,7} = 1,26 \text{ mg KOH/g amostra}$$

Índice de acidez médio:

$$IA_{\text{médio}} = \frac{1,34 + 1,29 + 1,26}{3} = 1,30 \text{ mg KOH/g amostra}$$

C.2. Determinação da viscosidade

Na determinação da viscosidade da matéria-prima, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo A.2, sendo o valor calculado através da Equação C.2:

$$\mu = k_{\text{visc}} \times (t - \vartheta)$$

Equação C.2

Para esta determinação foram efectuados três ensaios, como se pode verificar através da Tabela C.2.

Tabela C.2. Valores de tempo e viscosidade para os três ensaios efectuados

Ensaio	Tempo (s)	μ (mm ² /s)
1	669	68,33
2	664	67,82
3	664	67,82

Para o cálculo da viscosidade recorreu-se à Equação C.2 e utilizou-se o viscosímetro 200, cujo valor da constante do viscosímetro (k_{visc}) é 0,10214 mm²/s² para a temperatura de 40°C. No que diz respeito ao factor de correcção da viscosidade (ϑ), este considerou-se zero porque já não existem valores tabelados para o viscosímetro 200.

Para o cálculo da viscosidade recorreu-se à Equação C.2:

Ensaio 1:

$$\mu = 0,10214 \times (669 - 0) = 68,3 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Ensaio 2:

$$\mu = 0,10214 \times (664 - 0) = 67,8 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Ensaio 3:

$$\mu = 0,10214 \times (664 - 0) = 67,8 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Viscosidade média:

$$\mu_{\text{média}} = \frac{68,3 + 67,8 + 67,8}{3} = 68,0 \text{ mm}^2/\text{s}$$

C.3. Determinação do número de iodo

Na determinação do número de iodo da matéria-prima, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo A.4, sendo o valor calculado através da Equação C.3.

$$II = \frac{12,69 \times C_{\text{Tioossulfato de sódio}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação C.3

Para esta determinação foram efectuados três ensaios experimentais, como se pode verificar através da Tabela C.3.

Tabela C.3. Valores de massa de amostra, volume de tioossulfato de sódio e número de iodo para os três ensaios efectuados e para o branco.

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_2 (ml)	V_1 (ml)	$C_{\text{Tioossulfato de sódio}}$ (mol/L)	II (g de iodo/100g)
1	0,1402	18,922	24,182	0,200	95,2
2	0,1391	19,622			83,2
3	0,1448	21,600			45,3

Para o cálculo do número de iodo recorreu-se à Equação C.3:

Ensaio 1:

$$II = \frac{12,69 \times 0,200 \times (24,182 - 18,922)}{0,1402} = 95,2 \text{ g de iodo}/100\text{g}$$

Ensaio 2:

$$II = \frac{12,69 \times 0,200 \times (24,182 - 19,622)}{0,1391} = 83,2 \text{ g de iodo}/100\text{g}$$

Ensaio 3:

$$II = \frac{12,69 \times 0,200 \times (24,182 - 21,600)}{0,1448} = 45,3 \text{ g de iodo}/100\text{g}$$

De acordo com estes resultados, foi desprezado o Ensaio 3 visto que este valor é muito baixo em comparação aos outros dois ensaios.

Número de iodo médio:

$$II_{\text{médio}} = \frac{95,2 + 83,2}{2} = 89,2 \text{ g de iodo}/100\text{g}$$

C.4. Determinação do teor de água

A determinação do teor de água feita pelo Método de Titulação Karl-Fisher por Coulometria, de acordo com o procedimento presente no Anexo A.5. O Coulometro deu automaticamente o valor de teor de água em ppm, sendo este cerca de 641,2ppm.

Seguidamente faz-se a conversão do teor de água de ppm para percentagem, a partir da Equação C.4, tendo em consideração a massa de amostra de biodiesel injectada no Coulometro e a massa de água que a amostra contém.

$$\text{Teor de água (\%)} = \left(\frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \times 100$$

Equação C.4

Os valores de massa de água e massa de amostra, para as pastas de gordura, são respectivamente, 0,0003 e 0,4070g. Assim sendo o seu valor em percentagem é:

$$\text{Teor de água (\%)} = \left(\frac{0,0003}{0,4070} \right) \times 100 = 0,0641 \%$$

C.5. Determinação do índice de saponificação

Na determinação do índice de saponificação, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo A.6 e utilizou-se a Equação C.5:

$$I_{\text{sap.}} = \frac{(V_{\text{HCl Branco}} - V_{\text{HCl Amostra}}) \times C_{\text{HCl}} \times MM(\text{KOH})}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação C.5

Para esta determinação foi efectuado apenas um ensaio experimental, como se pode verificar através Tabela C.4.

Tabela C.4. Valores de massa de amostra, volume de ácido clorídrico gasto na titulação da amostra e do branco, concentração de ácido clorídrico e massa molecular do hidróxido de potássio e índice de saponificação

Ensaio	m_{amostra} (g)	$V_{\text{HCl Branco}}$ (ml)	$V_{\text{HCl Amostra}}$ (ml)	C_{HCl} (mol/L)	$MM(\text{KOH})$ (g/mol)	$I_{\text{sap.}}$ (mg de KOH/g amostra)
1	1,1136	13,9	7,30	0,584	56,1	194

Para o cálculo do índice de saponificação recorreu-se à Equação C.5:

$$I_{\text{sap.}} = \frac{(13,9 - 7,30) \times 0,584 \times 56,1}{1,1136} = 194 \text{ mg de KOH/g amostra}$$

D. Resultados Experimentais obtidos

Seguidamente serão apresentados os resultados obtidos relativamente à determinação do teor de ésteres para os vários ensaios efectuados. Neste anexo apenas está representado o cromatograma referente à primeira injeção de cada ensaio no cromatografo.

D.1. Cromatogramas do teor de ésteres do biodiesel produzido a partir das pastas de gordura

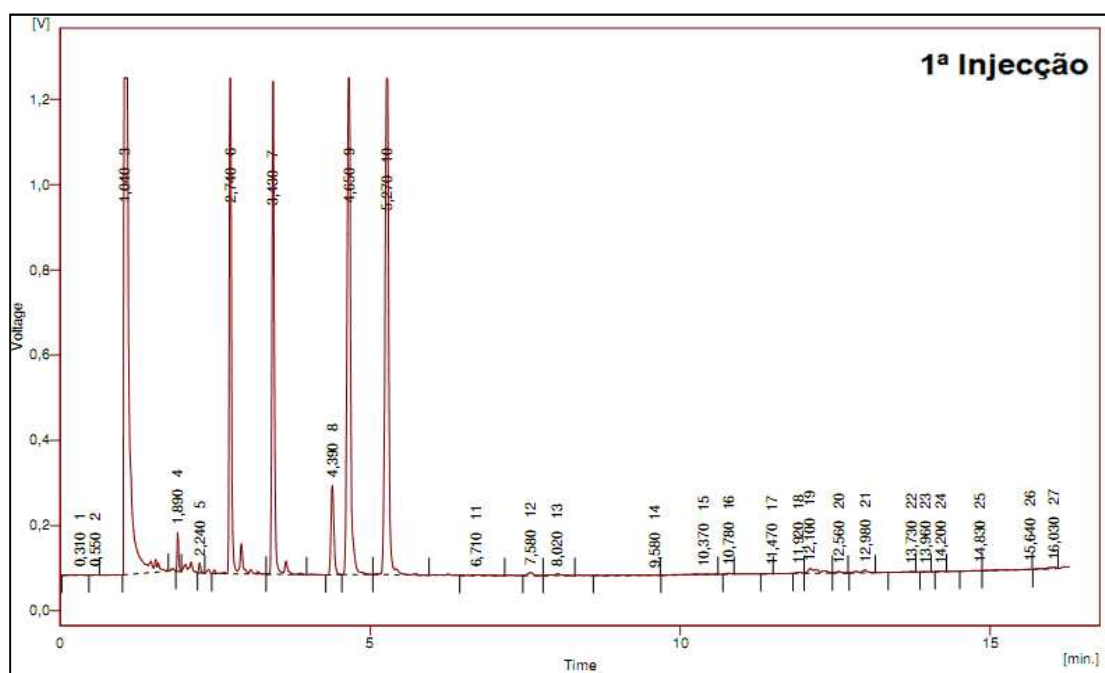


Figura D.1 Cromatograma obtido para o Ensaio 1- 1ª Injeção

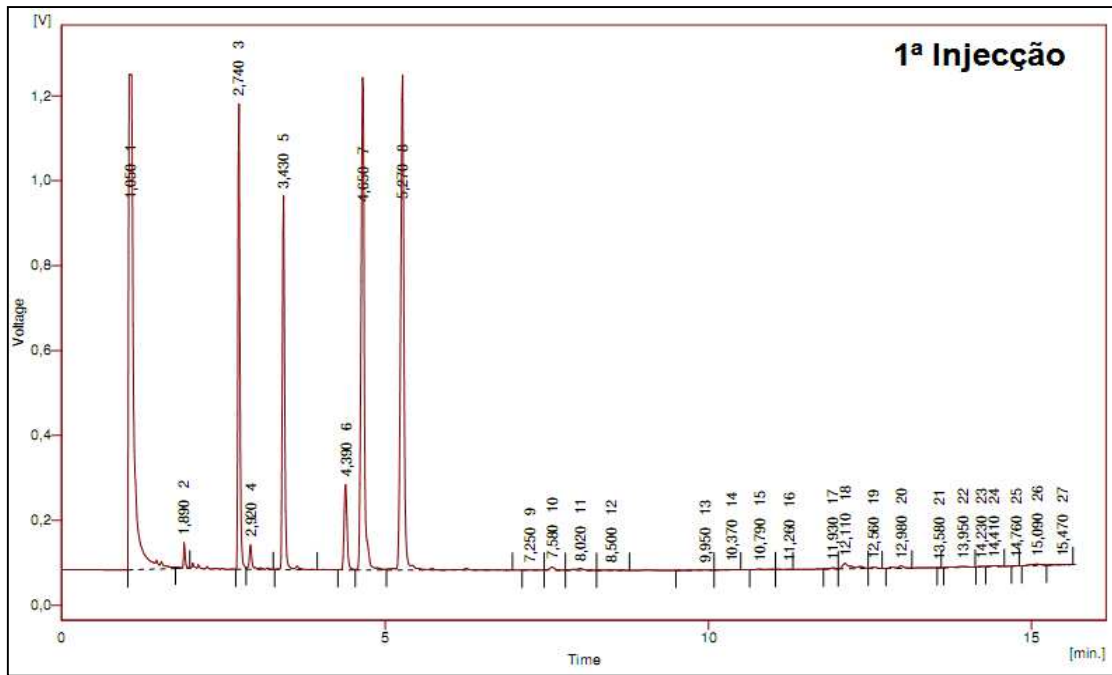


Figura D.2. Cromatograma obtido para o Ensaio 2- 1ª Injeção

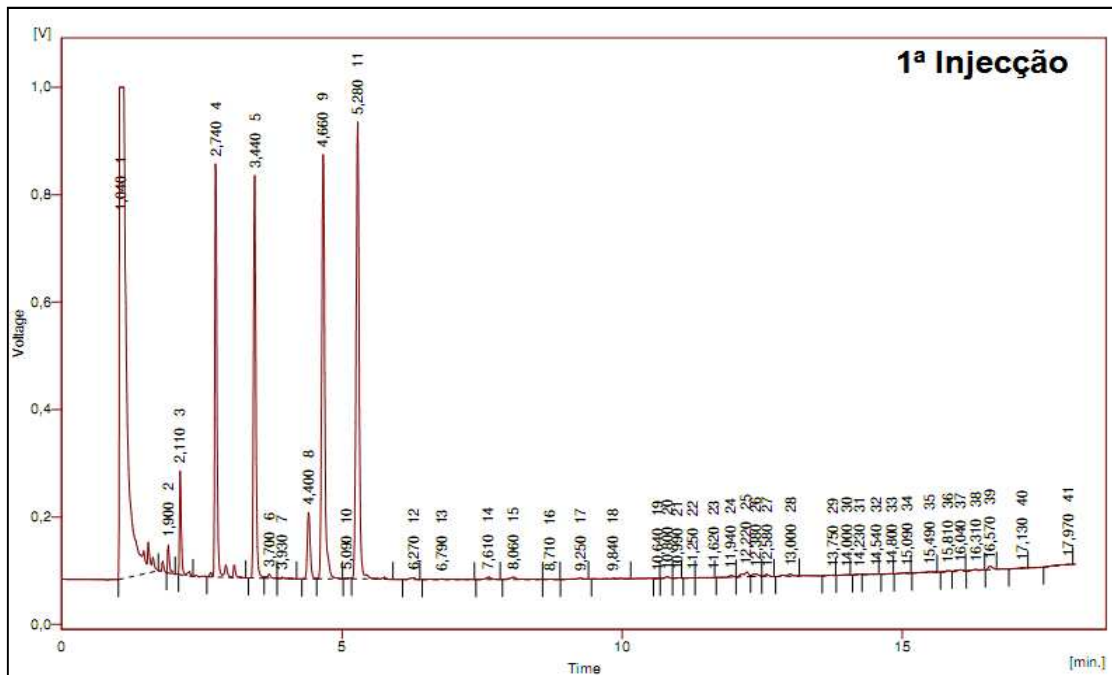


Figura D.3. Cromatograma obtido para o Ensaio 3- 1ª Injeção

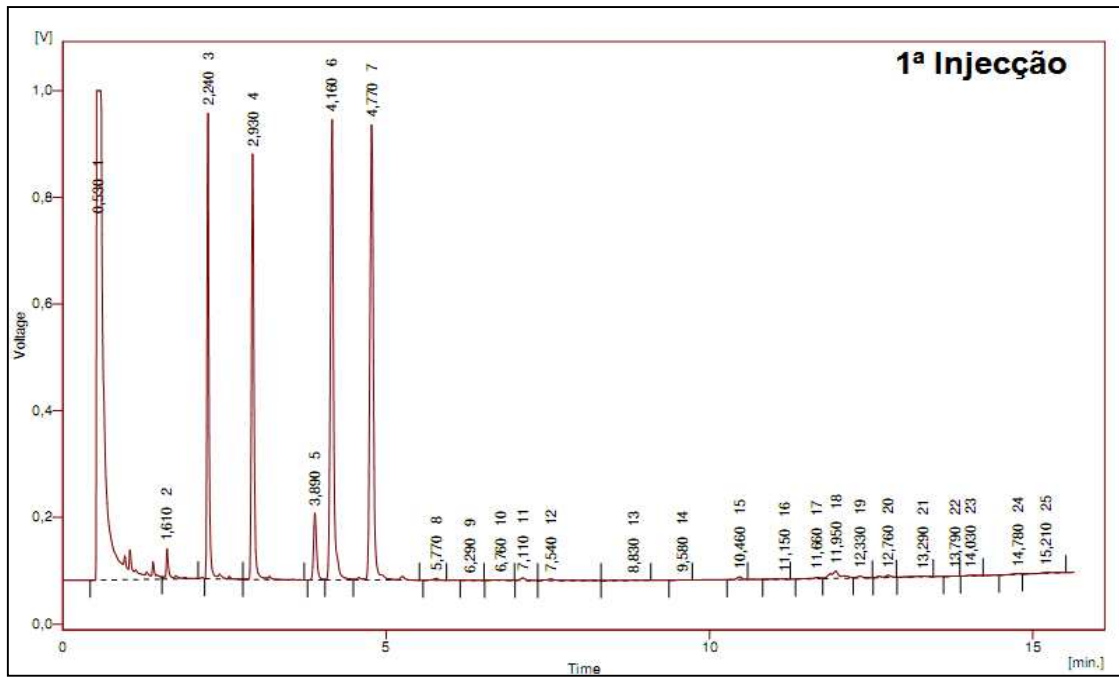


Figura D.4. Cromatograma obtido para o Ensaio 5- 1ª Injeção

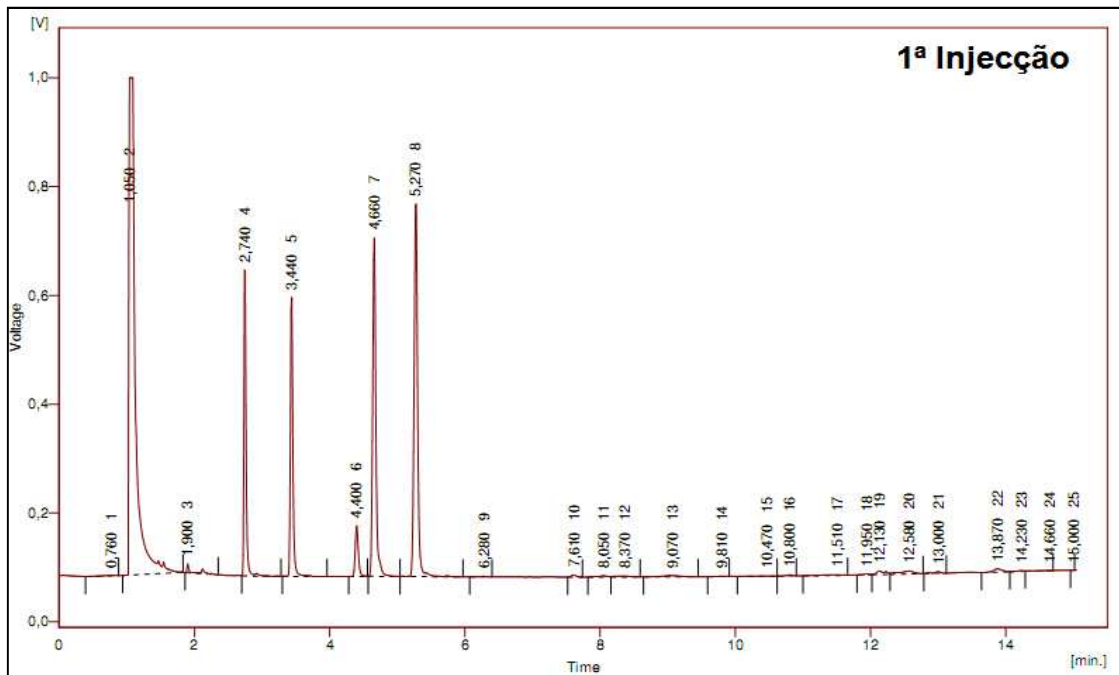


Figura D.5. Cromatograma obtido para o Ensaio 6- 1ª Injeção

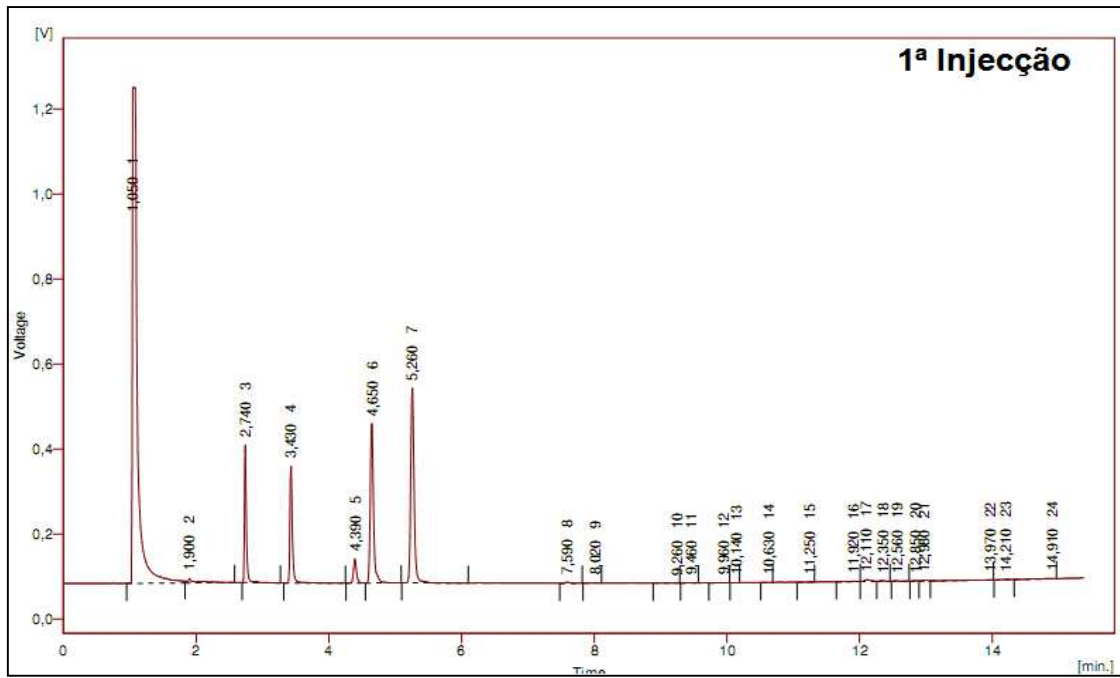


Figura D.6. Cromatograma obtido para o Ensaio 7- 1ª Injeção

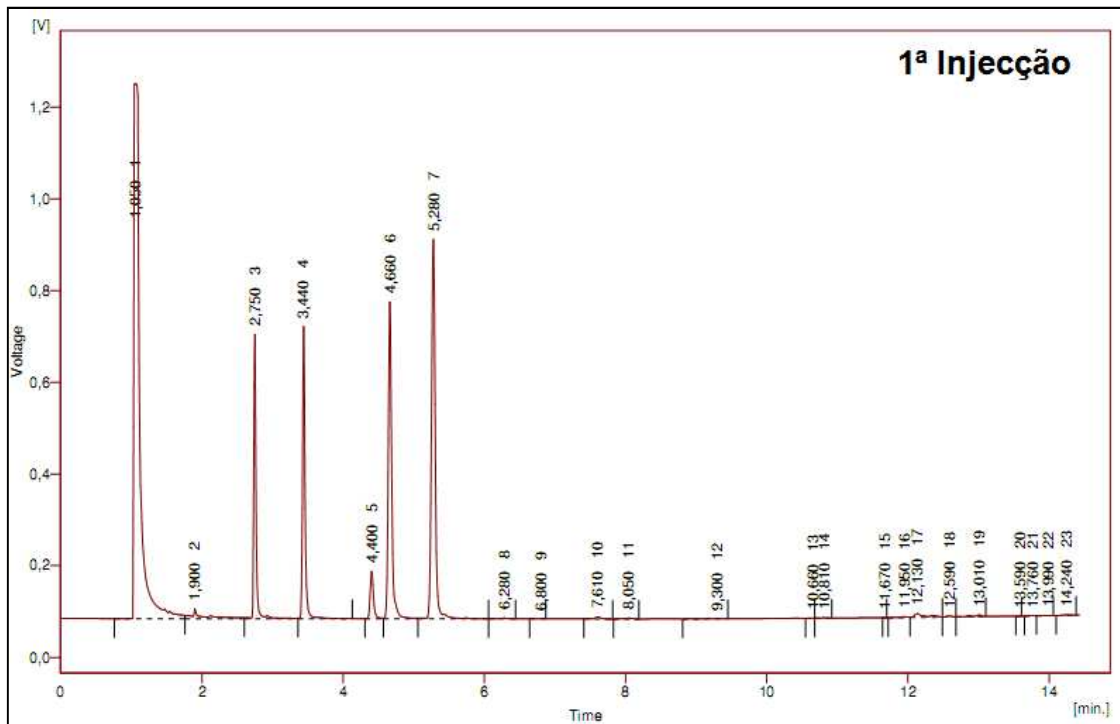


Figura D.7. Cromatograma obtido para o Ensaio 8- 1ª Injeção

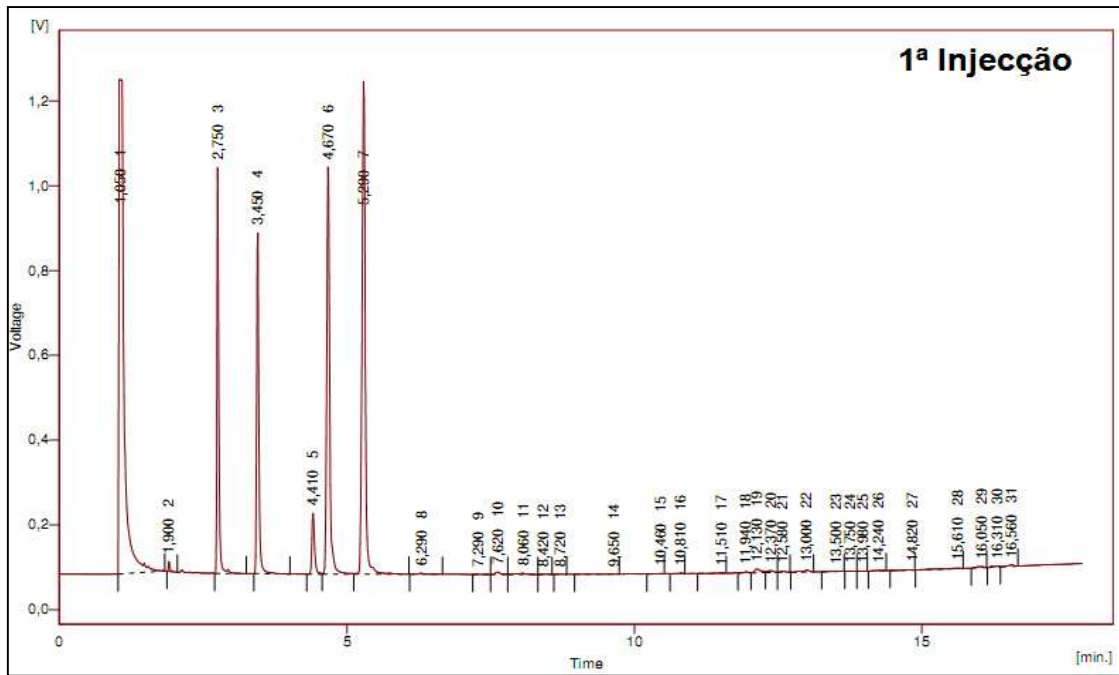


Figura D.8. Cromatograma obtido para o Ensaio 9- 1ª Injecção

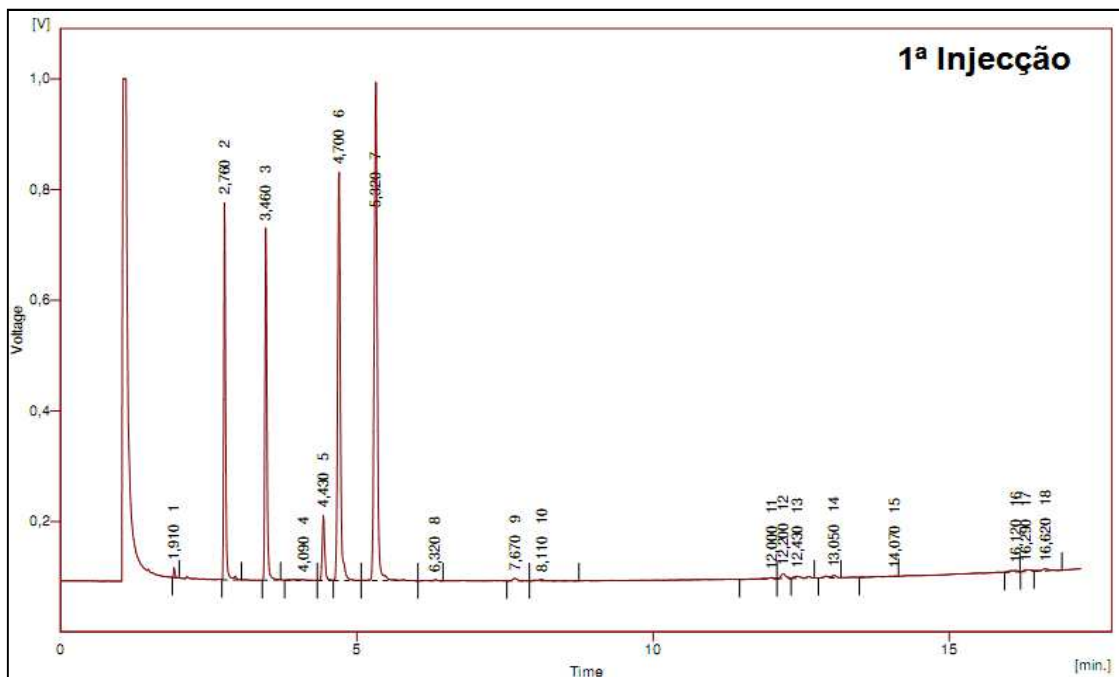


Figura D.9. Cromatograma obtido para o Ensaio 10- 1ª Injecção

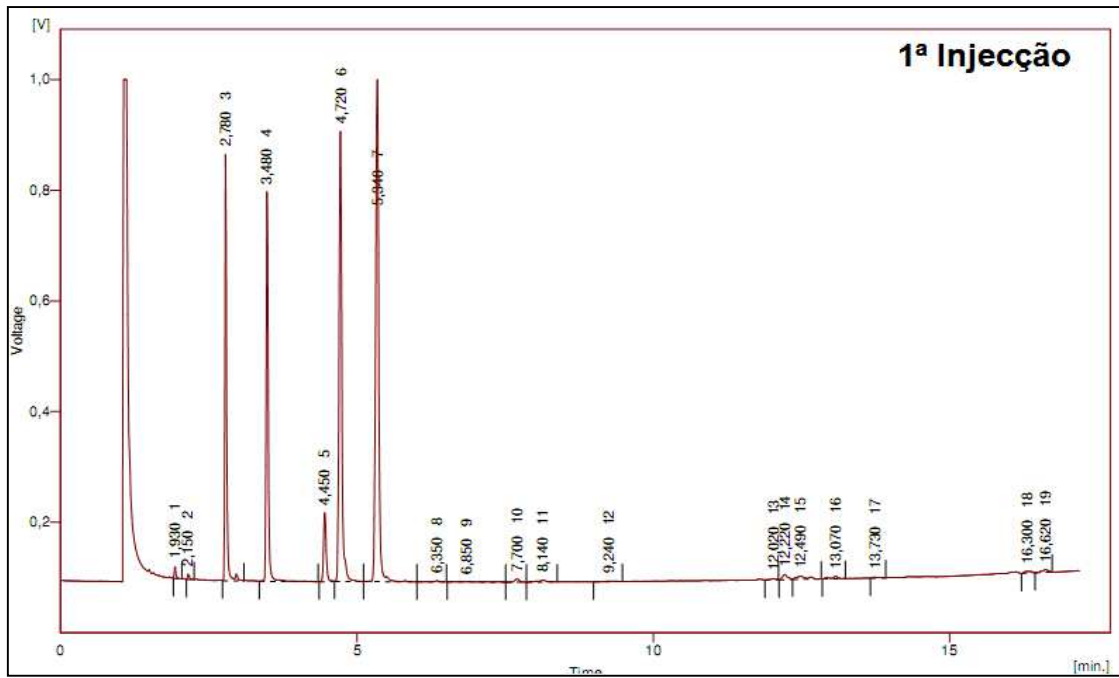


Figura D.10. Cromatograma obtido para o Ensaio 11- 1ª Injeção

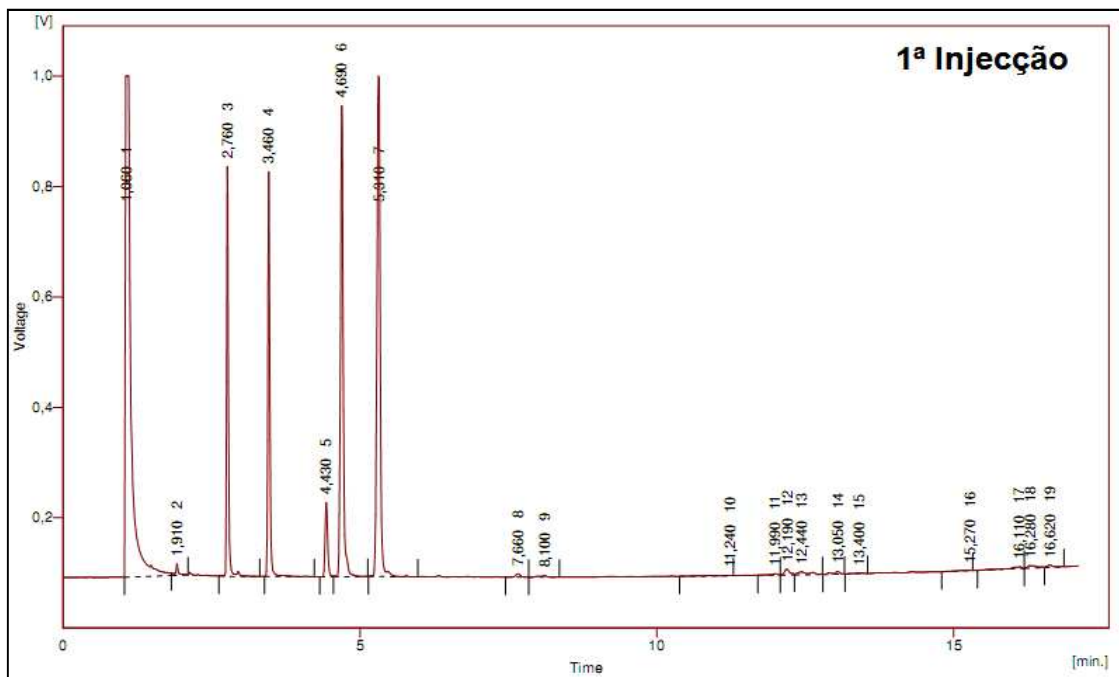


Figura D.11. Cromatograma obtido para o Ensaio 12- 1ª Injeção

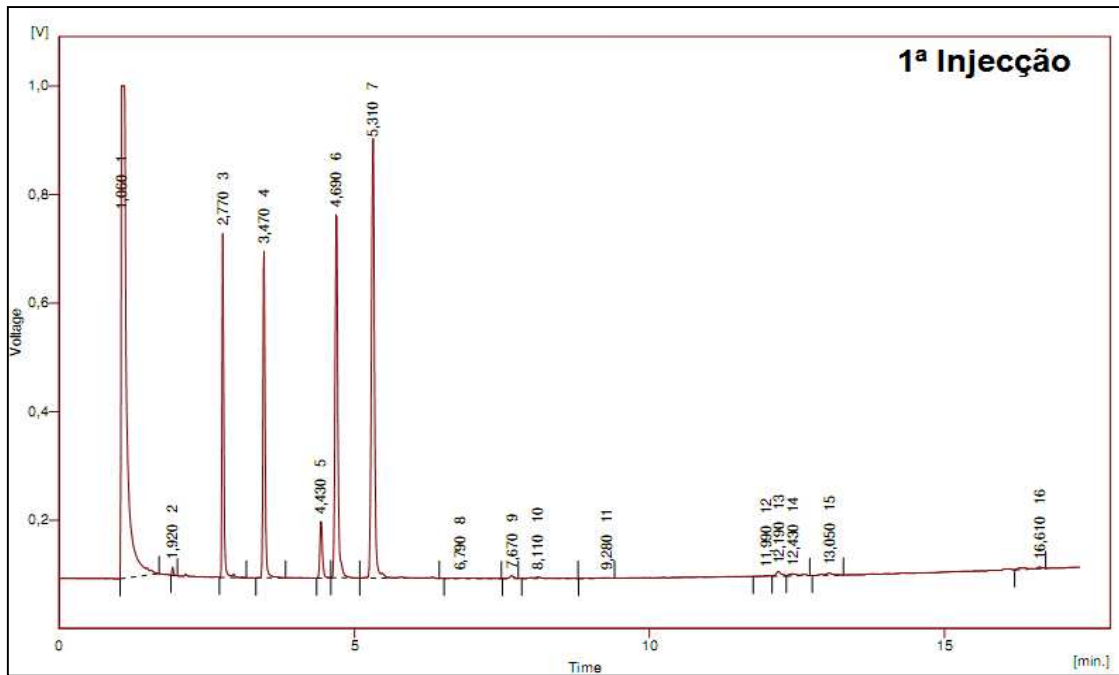


Figura D.12. Cromatograma obtido para o Ensaio 13- 1ª Injecção

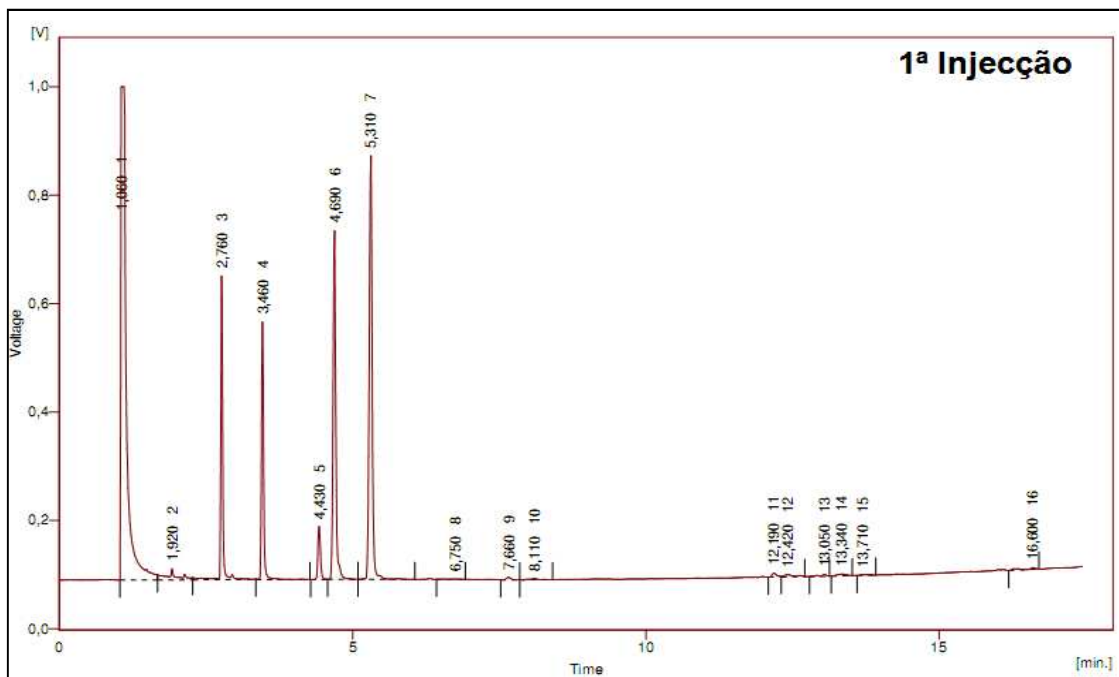


Figura D.13. Cromatograma obtido para o Ensaio 14- 1ª Injecção

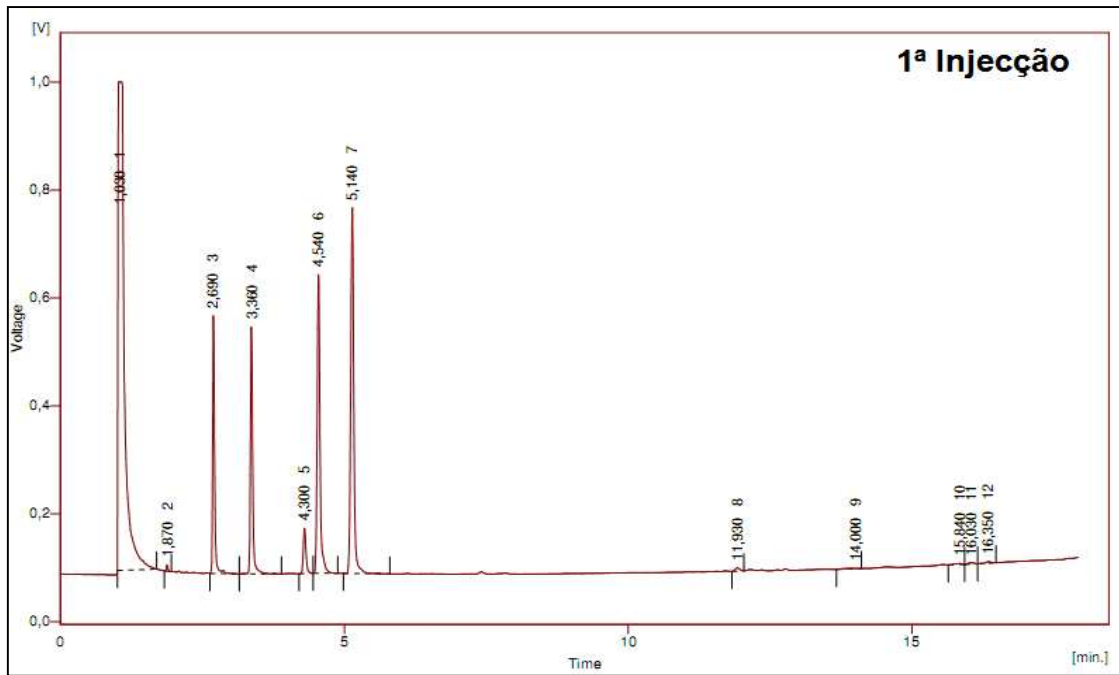


Figura D.14. Cromatograma obtido para o Ensaio 15- 1ª Injeção

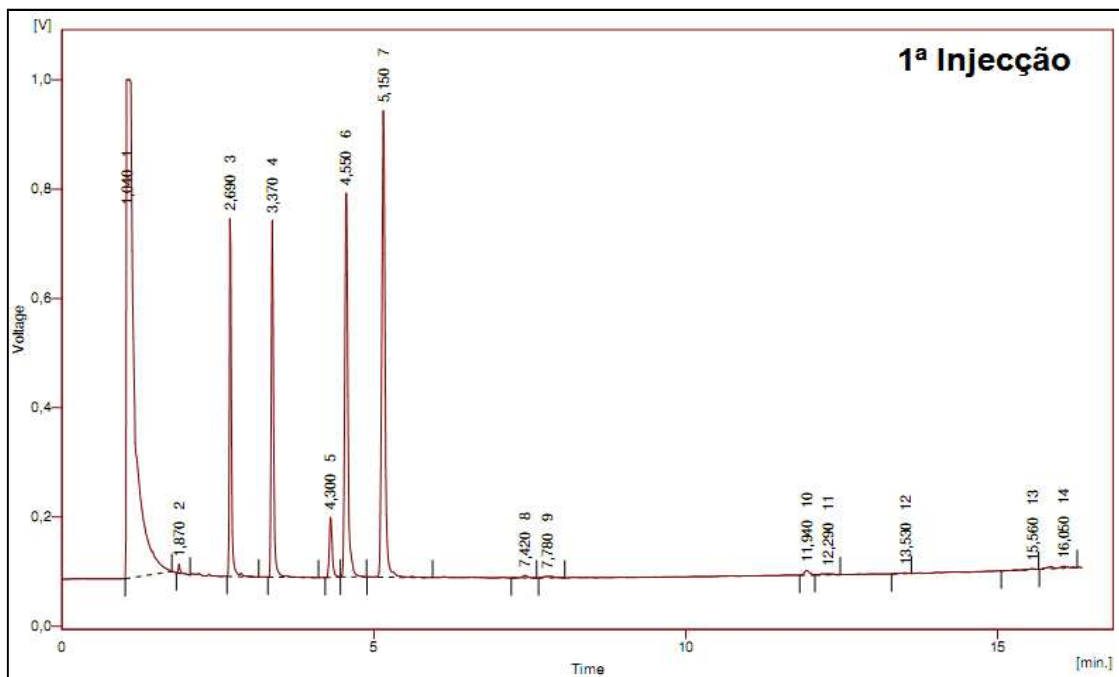


Figura D.15. Cromatograma obtido para o Ensaio 18- 1ª Injeção

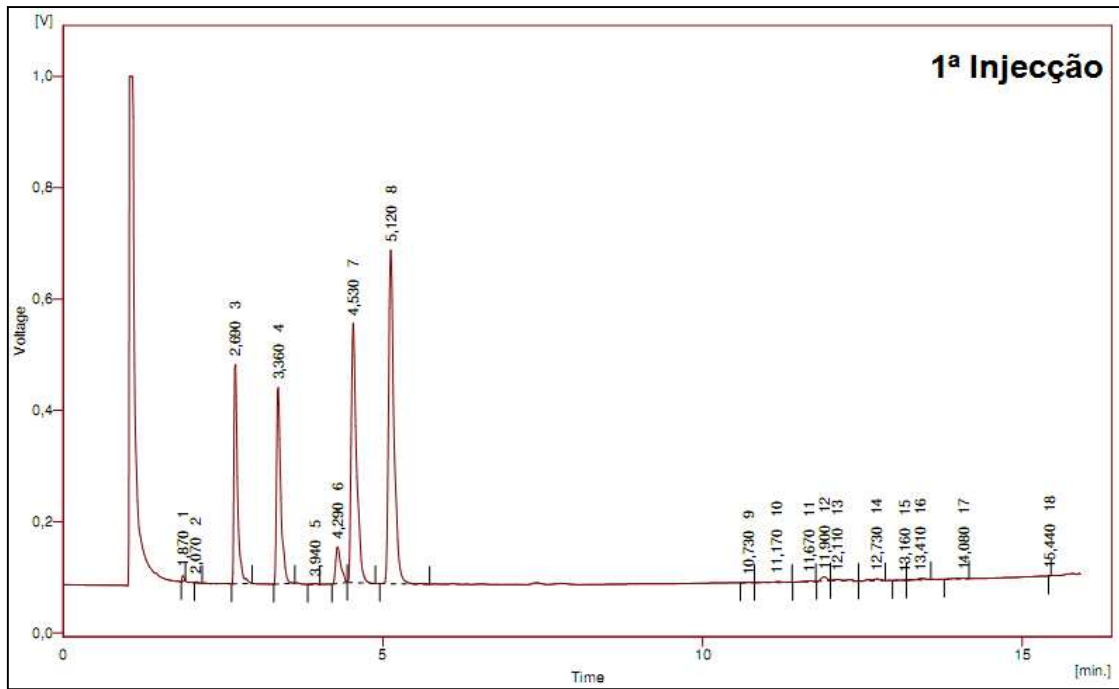


Figura D.16. Cromatograma obtido para o Ensaio 19- 1ª Injeção

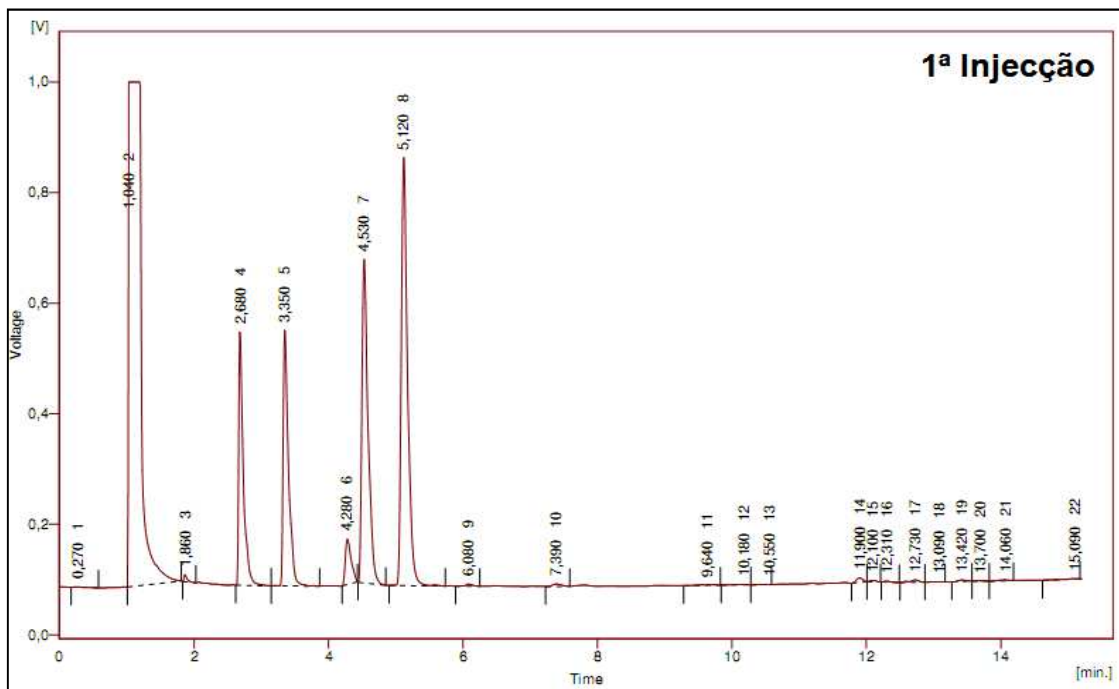


Figura D.17. Cromatograma obtido para o Ensaio 20- 1ª Injeção

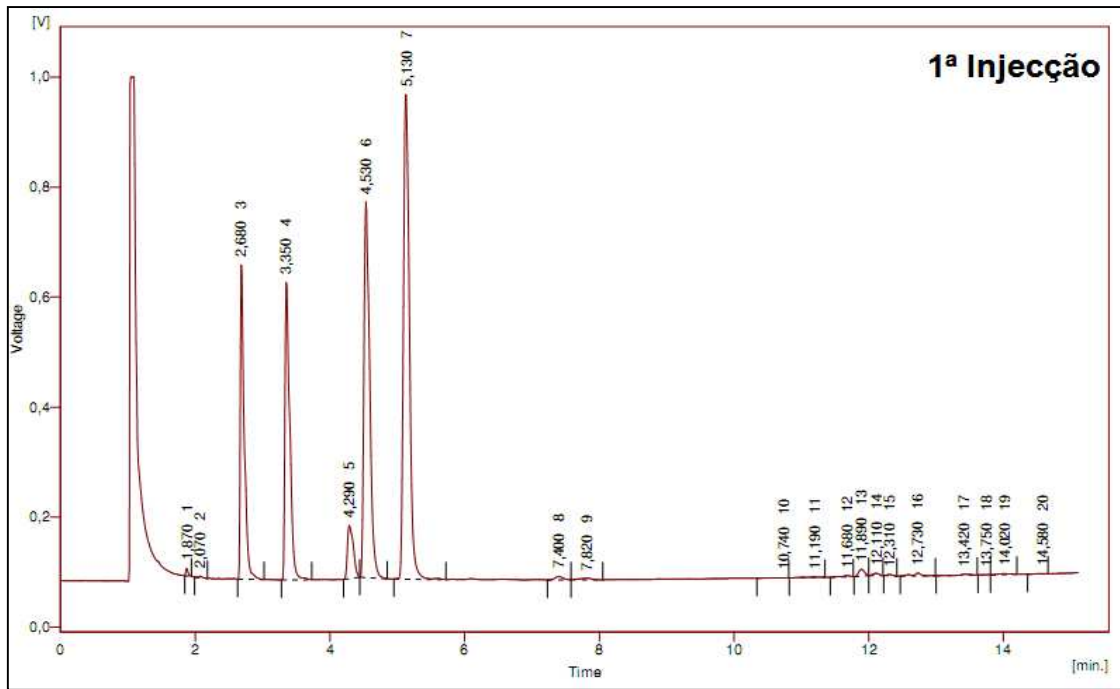


Figura D.18. Cromatograma obtido para o Ensaio 21- 1ª Injeção

D.2. Cromatogramas do teor de ésteres do biodiesel produzido a partir dos ácidos gordos

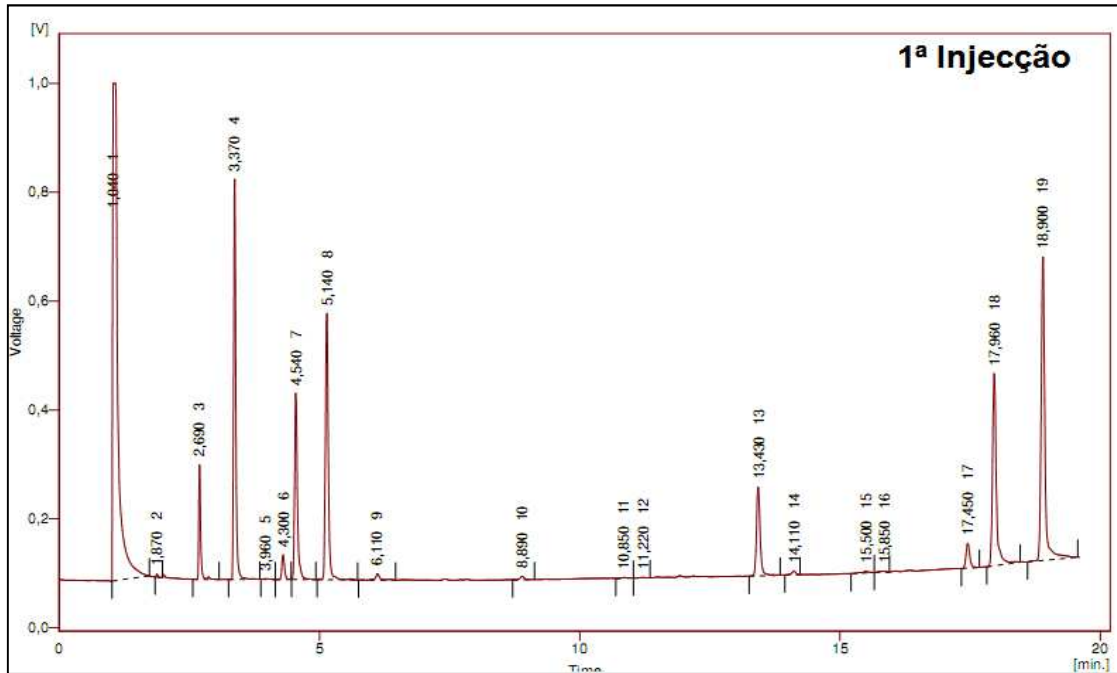


Figura D.19. Cromatograma obtido para os ácidos gordos – 1ª Injecção

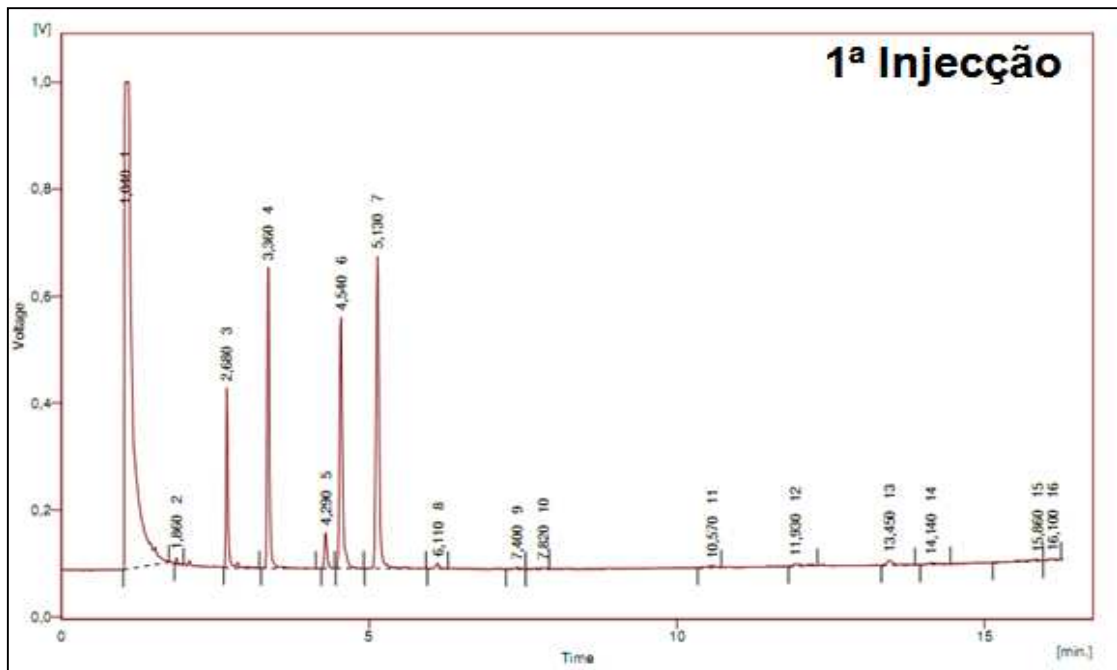


Figura D.20. Cromatograma obtido para o ensaio A1.2- 1ª Injecção

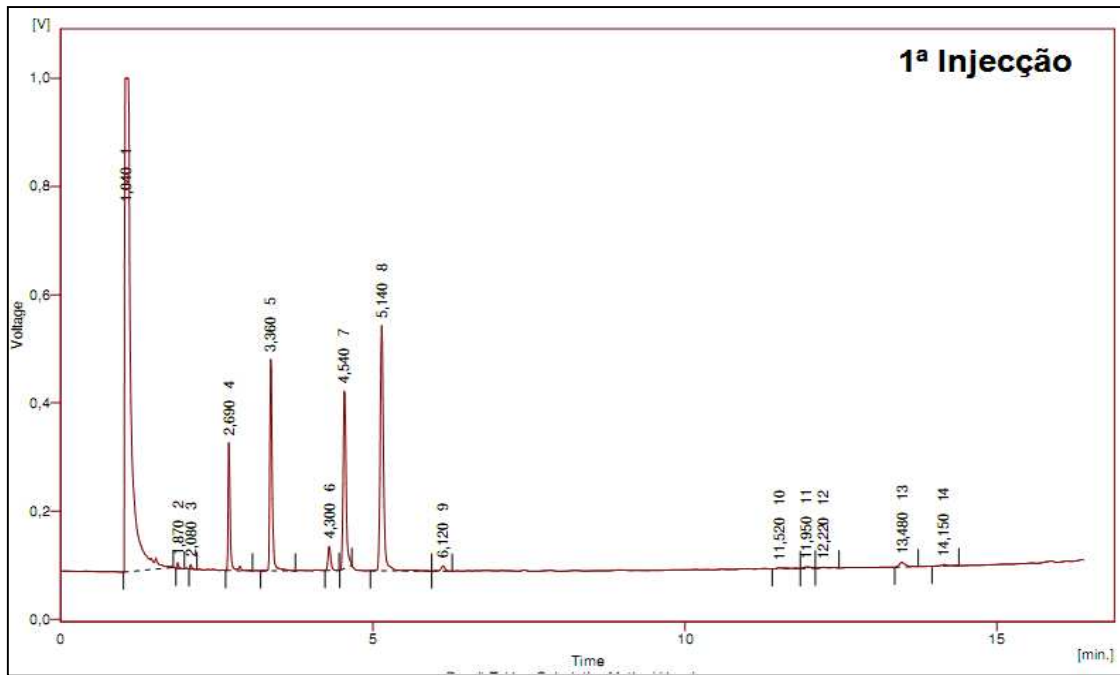


Figura D.21. Cromatograma obtido para o ensaio A2- 1ª Injecção

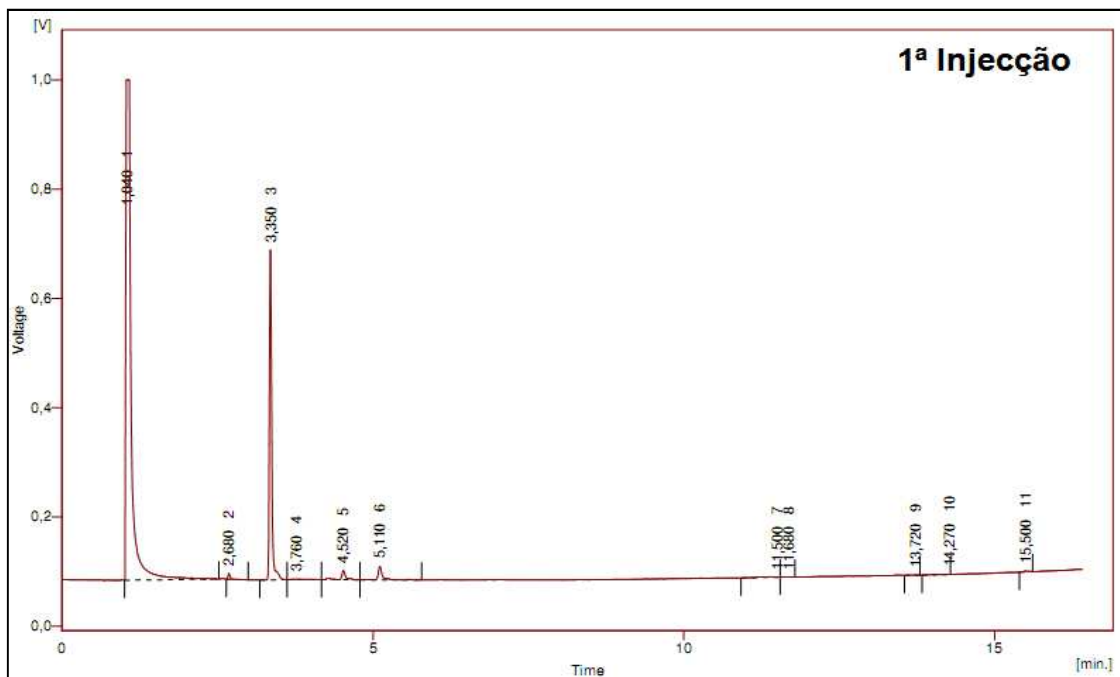


Figura D.22. Cromatograma obtido para o ensaio A6 i- 1ª Injecção

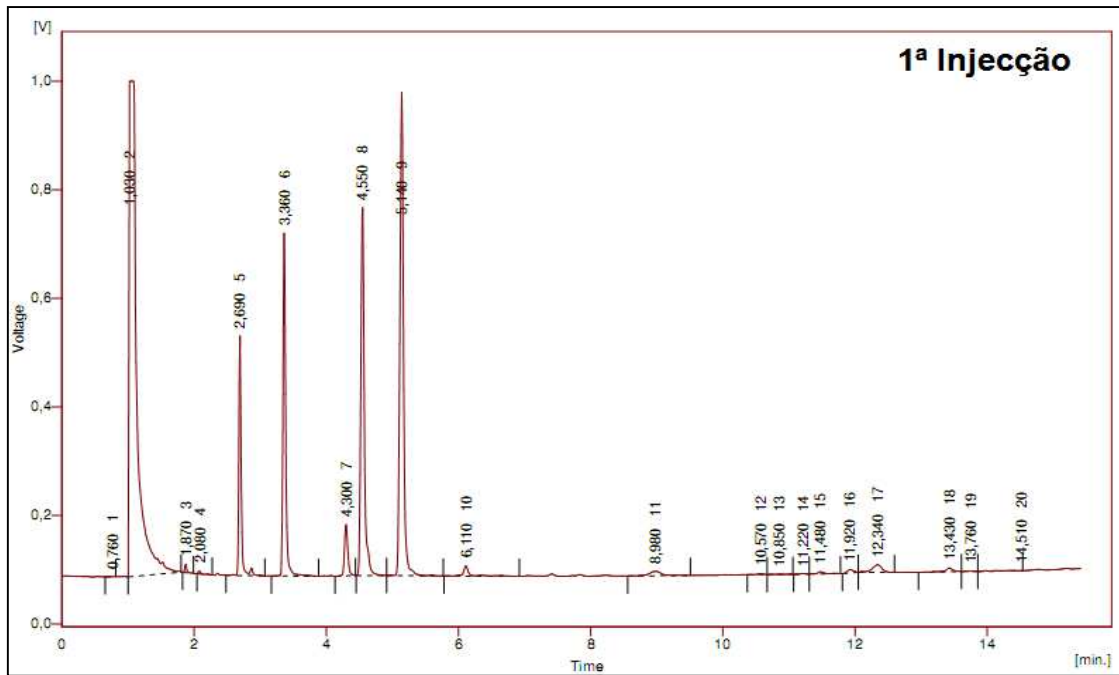


Figura D.23. Cromatograma obtido para o ensaio A6 S- 1ª Injeção

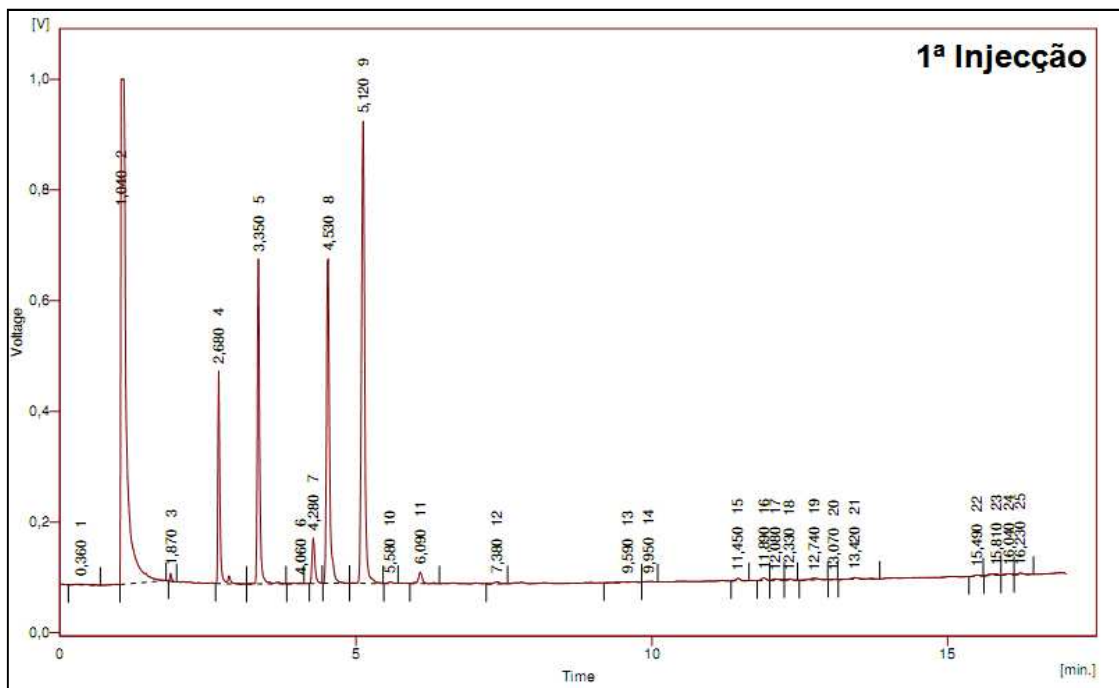


Figura D.24. Cromatograma obtido para o ensaio A7 S- 1ª injeção

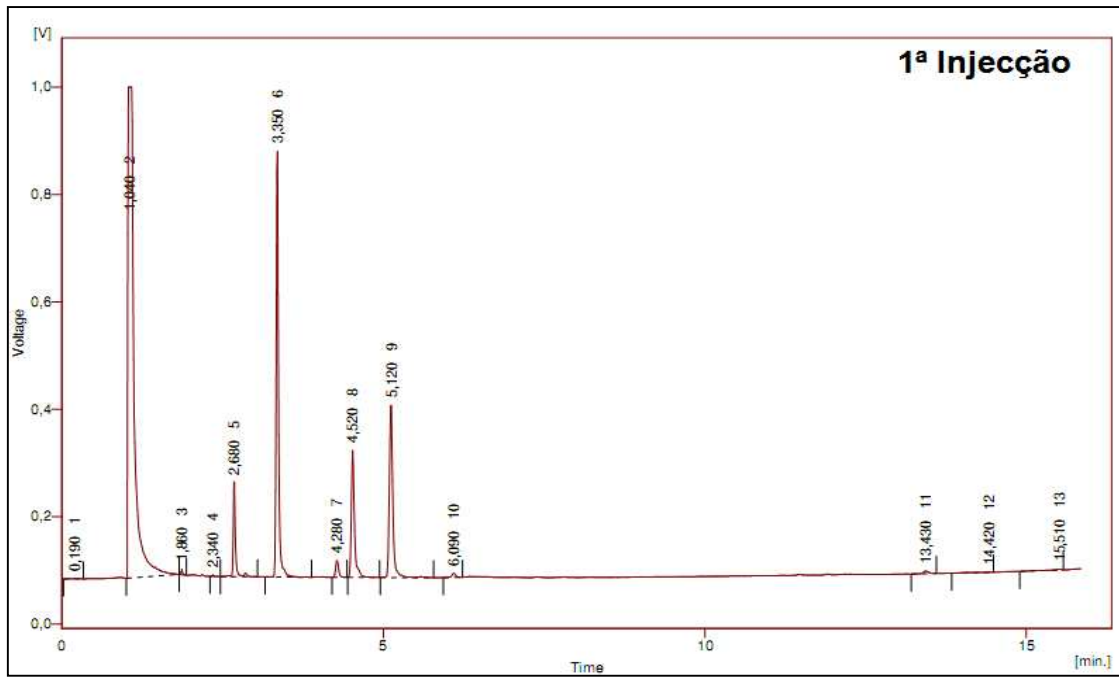


Figura D.25. Cromatograma obtido para o ensaio A8- 1^a Injeção

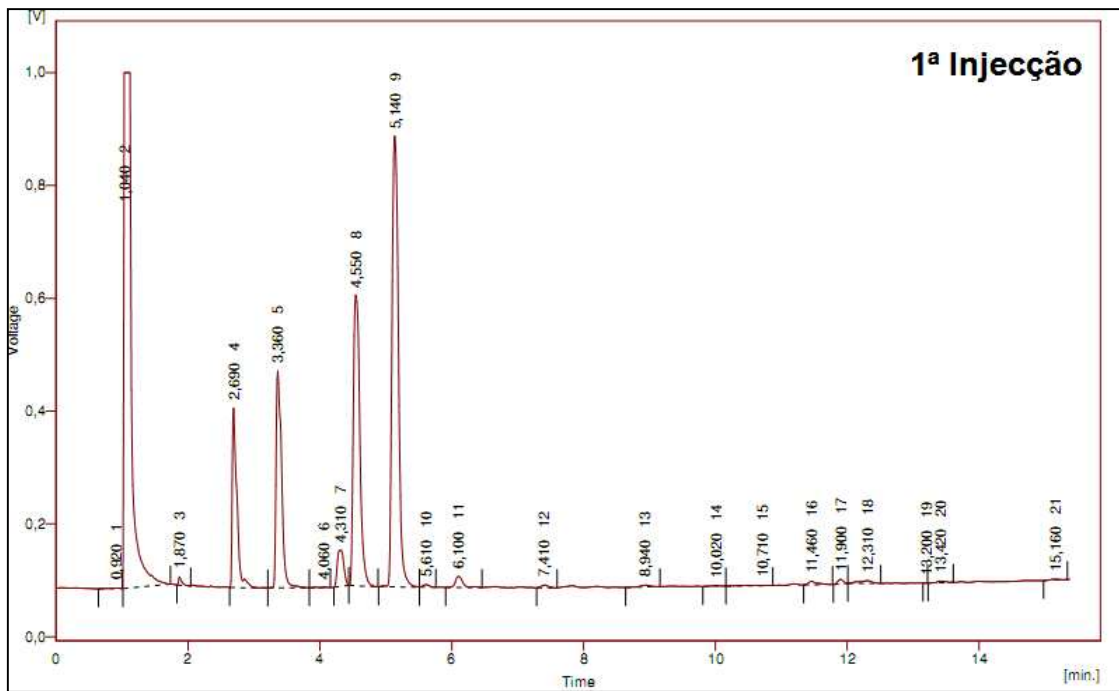


Figura D.26. Cromatograma obtido para o ensaio A9 i- 1^a Injeção

E. Cálculos efectuados nas análises do biodiesel produzido a partir das pastas de gordura

Neste trabalho experimental foram efectuados vários ensaios, contudo apenas se fará um exemplo de cálculo para um dos ensaios efectuados (Ensaio1), como forma exemplificativa.

E.1. Determinação do índice de acidez

O cálculo do índice de acidez para o Ensaio 1, é feito da mesma forma como no Anexo C.1. e utilizando a Equação C.1:

$$IA = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}}$$

Seguidamente a Tabela E.1, mostra os valores de massa de amostra, volume e concentração de hidróxido de sódio e índice de acidez para o primeiro ensaio.

Tabela E.1. Valores de massa de amostra, volume e concentração de hidróxido de sódio e índice de acidez para o primeiro ensaio.

Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	C_{KOH} (mol/L)	IA (mg KOH/g amostra)
1	19,9	1,294	0,0901	0,329

Assim sendo, obtém-se para o índice de acidez do primeiro ensaio:

$$IA = \frac{56,1 \times 1,294 \times 0,0901}{19,9} = 0,329 \text{ mg KOH/g amostra}$$

E.2. Determinação da viscosidade

Na determinação da viscosidade do biodiesel produzido no Ensaio 1, recorreu-se à Equação C.2, presente no Anexo C.2. :

$$\mu = k_{visc} \times (t - \vartheta)$$

Efectuaram-se três leituras de tempo para o cálculo da viscosidade, como se pode verificar pela Tabela E.2.. Para tal utilizou-se o viscosímetro capilar 100, cuja constante (k_{visc}) à temperatura de 40°C, é 0,01654 mm²/s².

Tabela E.2. Valores de tempo e viscosidade para as três leituras efectuadas no Ensaio 1

Leitura	Tempo (s)	μ (mm ² /s)
1	332	5,49
2	326	5,39
3	326	5,39

Tabela E.3. Factores correctivos da viscosidade (ϑ) para o Viscosímetro Capilar 100 (Norma EN 3104:1994, 1994)

Tempo de passagem (s)	Factor correctivo da viscosidade (ϑ) (s)
50	1,09
60	0,76
70	0,56
80	0,43
90	0,34
100	0,27
110	0,23
120	0,19
130	0,16
140	0,14
150	0,12
160	0,11
170	0,09
180	0,08
190	0,08
200	0,07
220	0,06
240	0,05
260	0,04
280	0,03
300	---
350	---
400	---
450	---

Assim sendo obtém-se para a viscosidade das três leituras:

1ª Leitura:

$$\mu = 0,01654 \times (332 - 0) = 5,49 \text{ mm}^2/\text{s}$$

2ª Leitura:

$$\mu = 0,01654 \times (326 - 0) = 5,39 \text{ mm}^2/\text{s}$$

3ª Leitura:

$$\mu = 0,01654 \times (326 - 0) = 5,39 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Nota: No que diz respeito ao factor de correcção da viscosidade (ϑ), este é zero porque já não existe valor tabelado para o viscosímetro 100, como se pode verificar pela Tabela E.3.

Viscosidade média:

$$\mu_{\text{média}} = \frac{(5,49 + 5,39 + 5,39)}{3} = 5,43 \text{ mm}^2/\text{s}$$

E.3. Determinação da densidade através do Método do Picnómetro

Para a determinação da densidade utilizando o Método do Picnómetro, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo A.3.2, assim como à Equação E.1 e Equação E.2.

$$\rho = \frac{(m_{\text{picnómetro+amostra}} - m_{\text{picnómetro vazio}})}{V_{\text{água}}}$$

Equação E.1

$$V_{\text{água}} = \frac{(m_{\text{picnómetro+água}} - m_{\text{picnómetro vazio}})}{\rho_{\text{água}}(T_{\text{ambiente}})}$$

Equação E.2

À semelhança das análises anteriores ao biodiesel produzido, a densidade irá ser calculada para o Ensaio 1.

Na Tabela E.4, estão presentes os valores de: massas de picnómetro (vazio, com água e amostra), temperatura e massa volúmica da água.

Tabela E.4. Valores de massas de picnómetro (vazio, com água e amostra), temperatura e massa volúmica da água.

$m_{\text{pic.vazio}}$ (g)	12,4717
$m_{\text{pic.água}}$ (g)	38,6444
$m_{\text{pic.amostra}}$ (g)	35,8648
T_{ambiente} (°C)	15
$\rho_{\text{água}}(T_{\text{ambiente}})$ (g/cm ³)	1,01

Para o cálculo da densidade do Ensaio 1, recorreu-se à Equação E.1 e Equação E.2:

$$V_{\text{água}} = \frac{(38,6444 - 12,4717)}{1,01} = 25,9 \text{ cm}^3$$

$$\rho = \frac{(35,8648 - 12,4717)}{25,9} = 0,903 \text{ g/cm}^3$$

$$\rho = 903 \text{ kg/cm}^3$$

E.4. Determinação do número de iodo

Na determinação do número de iodo do biodiesel produzido no Ensaio 1, recorreu-se à Equação C.3 que se encontra presente no Anexo C.3:

$$II = \frac{12,69 \times C_{\text{Tiosulfato de sódio}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}}$$

Na Tabela E.5, encontram-se os valores de massa de amostra, volume de tiosulfato de sódio e número de iodo para Ensaio 1 e para o branco.

Tabela E.5. Valores de massa de amostra, volume de tiosulfato de sódio e número de iodo para o primeiro ensaio e para o branco.

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_2 (ml)	V_1 (ml)	$C_{\text{Tiosulfato de sódio}}$ (mol/L)	II (g de iodo/100g)
1	0,2239	20,068	11,894	0,200	92,7

Assim sendo obtém-se para o número de iodo do ensaio 1:

Ensaio 1:

$$II = \frac{12,69 \times 0,200 \times (20,068 - 11,894)}{0,2239} = 92,7 \text{ g de iodo/100g}$$

E.5. Determinação do teor de água

À semelhança da determinação do teor de água das pastas de gordura, o teor de água do biodiesel produzido também foi determinado pelo Coulometro e feita apenas a conversão do seu valor de ppm para percentagem. Seguidamente está o exemplo de cálculo desta conversão para o Ensaio 1, a partir da Equação C.4:

$$\text{Teor de água (\%)} = \left(\frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{amostra}}} \right) \times 100$$

No ensaio 1, foram feitas duas leituras para o teor de água, sendo considerado um teor de água médio para este ensaio, tendo em consideração os valores da Tabela E.6..

Tabela E.6 Leituras efectuadas do teor de água para o ensaio 1.

Leitura	$m_{\text{água}}$ (g)	m_{amostra} (g)
1ª	0,000176	0,4202
2ª	0,000266	0,6596
Média	0,000221	0,5399

Assim sendo, obtém-se:

$$\text{Teor de água (\%)} = \left(\frac{0,000221}{0,5399} \right) \times 100 = 0,0409 \%$$

E.6. Determinação do teor de sódio

Na determinação do teor de sódio do Ensaio 1, recorreu-se ao procedimento presente no Anexo B.2, sendo o valor calculado através da Equação E.3.

$$\text{Teor de sódio(ppm)} = \frac{\text{Teor de sódio(mg/L)} \times 1000}{\rho_{\text{biodiesel}}}$$

Equação E.3

Na Tabela E.7, encontra-se o valor de teor de sódio em mg/L para o Ensaio 1, obtido a partir do fotómetro de chama e o valor calculado de teor de sódio em ppm (mg/Kg).

Tabela E.7. Valor de Teor de sódio para o Ensaio 1

Ensaio	$\rho_{biodiesel}$ (kg/m ³)	Teor de sódio (mg/L)	Teor de sódio (ppm)
1	903	1,0	1,11

Ensaio 1:

$$\text{Teor de sódio} = \frac{1,0 \times 1000}{903} = 1,11 \text{ ppm}$$

E.7. Determinação dos FAMES

A determinação do teor de ésteres é feita tem em conta o procedimento presente no Anexo B.3.. Para esta determinação, é necessário a preparação de uma amostra do biodiesel para posterior injeção no cromatografo.

Seguidamente irá ser apresentado o exemplo de cálculo da determinação do teor de ésteres para o Ensaio 1.

Para este ensaio foram feitas várias leituras da amostra no cromatografo, das quais resultaram apenas dois cromatogramas com picos representativos deste ensaio, isto é, ao longo da análise foram injectadas várias vezes a mesma amostra de modo a se ter resultados coerentes.

Na Figura E.1 e na Figura E.2, estão representados os dois cromatogramas obtidos para o Ensaio 1. A partir destes foram contabilizados os tempos dos picos representativos e que se repetiam em ambos os cromatogramas.

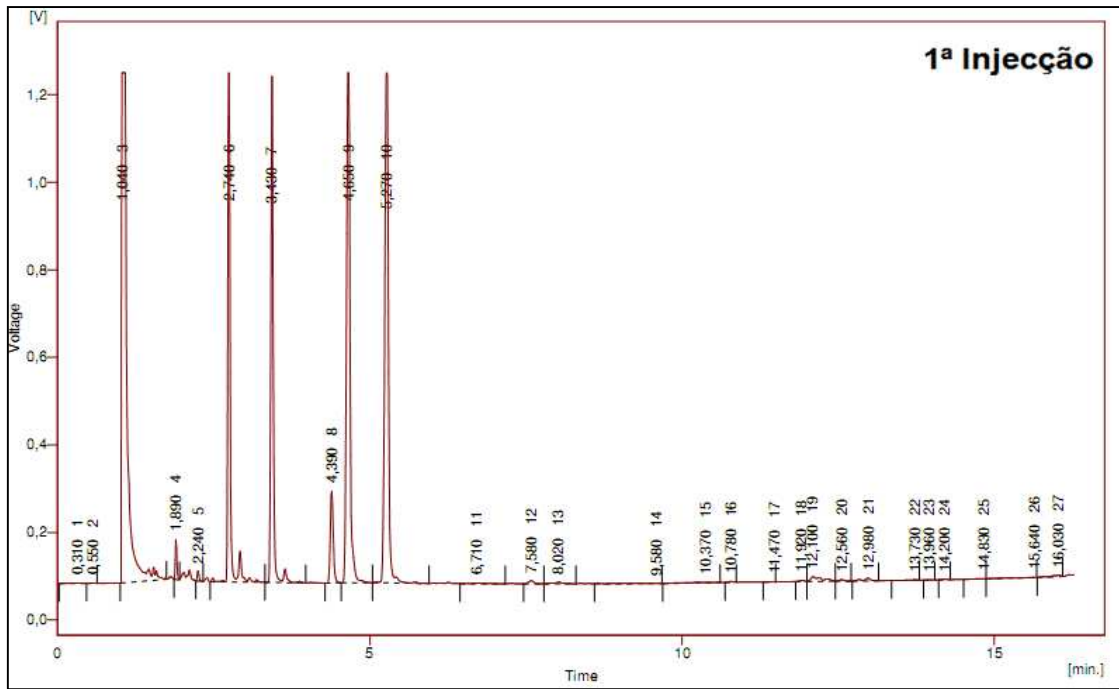


Figura E.1 Cromatograma obtido na 1ª injeção do Ensaio 1

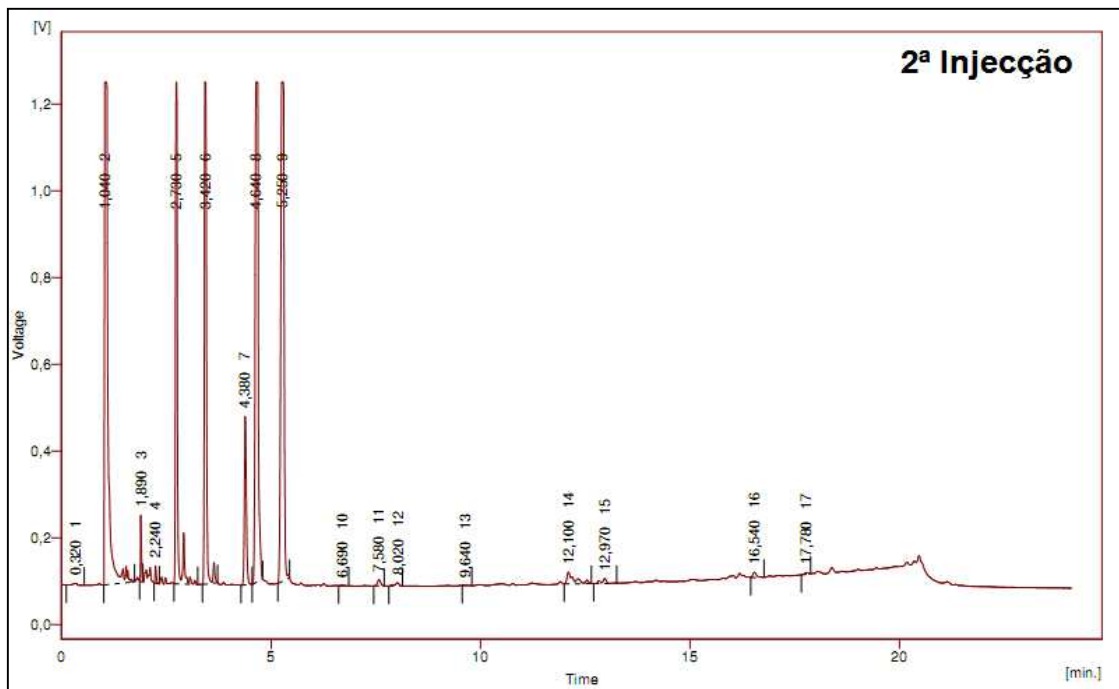


Figura E.2. Cromatograma obtido na 2ª injeção do Ensaio 1

Seguidamente na Tabela E.8, encontram-se os dados essenciais da amostra a ser analisada no cromatografo, que permitem fazer o cálculo do teor de ésteres para o Ensaio 1, a partir da Equação E.4.

Tabela E.8. Valores de massa da amostra de biodiesel, volume e concentração da solução padrão de metilheptadecanoato utilizados para a preparação das amostras a analisar no cromatografo, área do padrão e somatório das áreas dos picos

$m_{amostra}$ (mg)	104,5
$V_{padrão}$ (mL)	2,0
$C_{padrão}$ (mg/mL)	9,89
$A_{padrão}$	3120,104
$\sum(A_{picos})$	17020,933

$$\% Esteres = \left(\frac{(\sum(A_{picos}) - A_{padrão})}{A_{padrão}} \times \frac{C_{padrão} \cdot V_{padrão}}{m_{amostra}} \right) \times 100$$

Equação E.4

De seguida, encontram-se as percentagens do teor de ésteres para as duas injecções efectuadas:

$$\% Esteres_1 = \left(\frac{(17020,933 - 3120,104)}{3120,104} \times \frac{9,89 \times 2}{104,5} \right) \times 100 = 84,3$$

$$\% Esteres_2 = \left(\frac{(23156,852 - 4347,971)}{4347,971} \times \frac{9,89 \times 2}{104,5} \right) \times 100 = 81,9$$

Desta forma, o teor de ésteres médio para o Ensaio 1 é:

$$\% Esteres_{médio} = \frac{(\% Esteres_1 + \% Esteres_2)}{2} = \frac{(84,3 + 81,9)}{2} = 83,1$$

F. Cálculos efectuados nas análises do biodiesel produzido a partir dos ácidos gordos

F.1. Determinação dos FAMES

A determinação do teor de ésteres do biodiesel produzido a partir dos ácidos gordos é feita à semelhança da determinação do teor de ésteres do biodiesel a partir das pastas de gordura (Anexo E.7.).

Seguidamente encontra-se o exemplo de cálculo para o Ensaio A1.2. Para este ensaio foram feitas várias injeções da amostra de biodiesel no cromatografo, mas em termos de cálculo, apenas se contabilizaram duas injeções, pois estas foram as mais representativas do ensaio.

Na Figura F.1 e Figura F.2 estão representados os cromatogramas obtidos nas duas injeções efectuadas.

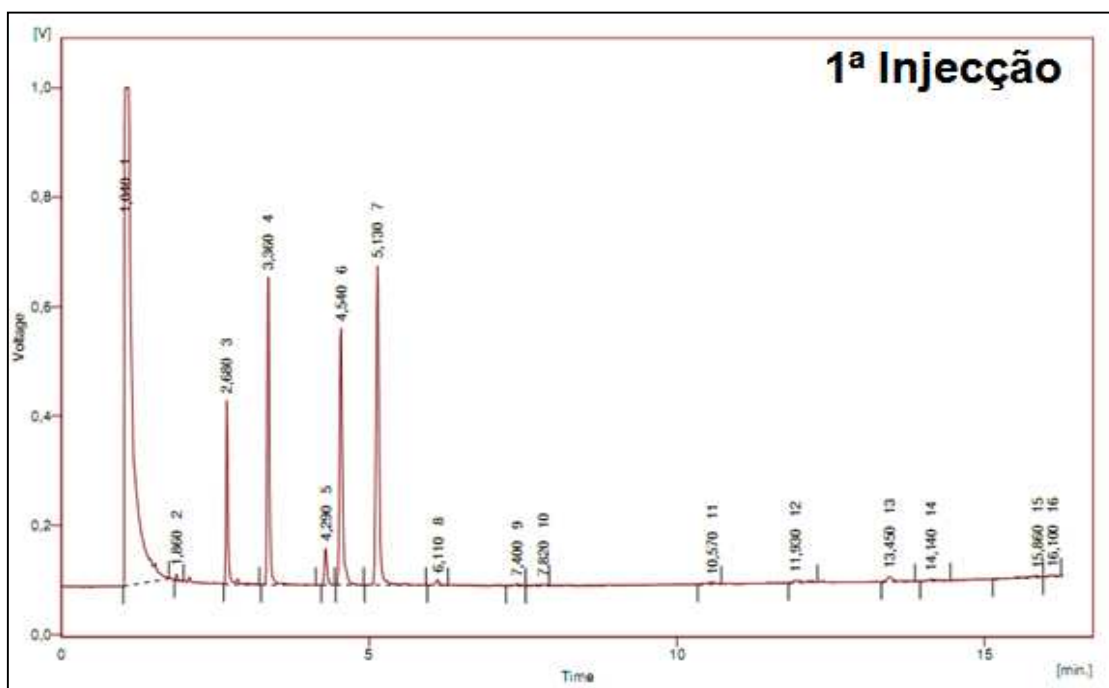


Figura F.1. Cromatograma obtido na 1ª injeção do Ensaio A1.2

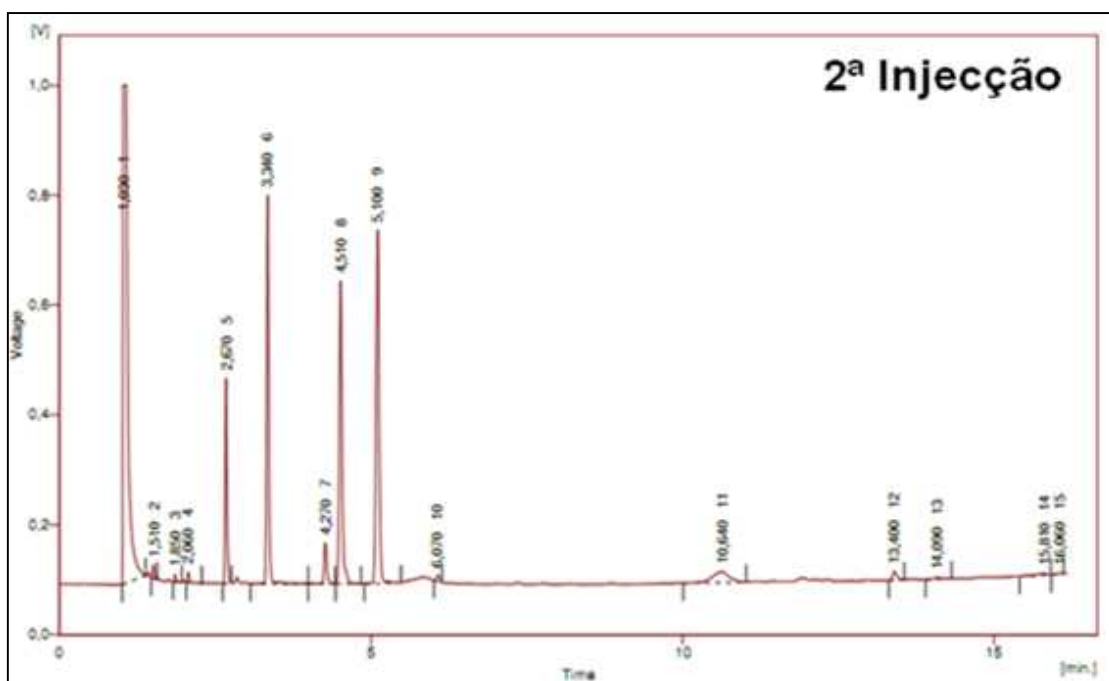


Figura F.2. Cromatograma obtido na 2ª injeção do Ensaio A1.2

Em seguida, na Tabela F.1, encontram-se os dados essenciais da amostra a ser analisada no cromatografo, que permitem fazer o cálculo do teor de ésteres para o Ensaio A1.2.

Tabela F.1. Valores de massa da amostra de biodiesel, volume e concentração da solução padrão de metilheptadecanoato utilizados para a preparação das amostras a analisar no cromatografo

$m_{amostra}$ (mg)	114,4
$V_{padrão}$ (mL)	2
$C_{padrão}$ (mg/mL)	10,0

Com os dados dos cromatogramas e da Tabela F.1, calcula-se o teor de ésteres para as duas injeções efectuadas através Equação E.4 que se encontra no Anexo E.7.:

$$\% \text{ Esteres} = \left(\frac{(\sum(A_{picos}) - A_{padrão})}{A_{padrão}} \times \frac{C_{padrão} \cdot V_{padrão}}{m_{amostra}} \right) \times 100$$

$$\% Esteres_1 = \left(\frac{(6393,398 - 1485,143)}{1485,143} \times \frac{10,0 \times 2}{114,4} \right) \times 100 = 57,8$$

$$\% Esteres_2 = \left(\frac{(7246,911 - 1722,838)}{1722,838} \times \frac{10,0 \times 2}{114,4} \right) \times 100 = 56,1$$

Desta forma o teor de ésteres médio para o ensaio A1.2 é:

$$\% Esteres_{m\u00e9dio} = \frac{(\% Esteres_1 + \% Esteres_2)}{2} = \frac{(57,8 + 56,1)}{2} = 56,9$$

C\u00e1lculo do teor de \u00e1cidos gordos expresso em \u00e1cido oleico

Seguidamente est\u00e1 presente o exemplo de c\u00e1lculo do teor de \u00e1cidos gordos expresso em \u00e1cido oleico, o qual recorre \u00e0 Equa\u00e7\u00e3o F.1.

$$\% AG_{\u00e1c.oleico} = \left(\frac{IA_{AG} \times M_{\u00e1c.oleico}}{MM(KOH) \times 1000} \right) \times 100$$

Equa\u00e7\u00e3o F.1

Tabela F.2. \u00cdndice de acidez dos \u00e1cidos gordos, massa molecular do hidr\u00f3xido de pot\u00e1ssio, do \u00e1cido oleico e do \u00e9ster do \u00e1cido oleico

IA_{AG} (mg KOH/g)	118,53
$MM(KOH)$ (g/mol)	56,1
$M_{\u00e1c.oleico}$ (g/mol)	282,46
$M_{ESTER \u00e1c.oleico}$ (g/mol)	296,47

Segundo a Equa\u00e7\u00e3o F.1 e os valores presentes na Tabela F.2, obt\u00eam-se como teor de \u00e1cidos gordos expresso em \u00e1cido oleico:

$$\% AG_{\u00e1c.oleico} = \left(\frac{118,53 \times 282,46}{56,1 \times 1000} \right) \times 100 = 59,7$$

Cálculo da percentagem de conversão

Seguidamente está presente o exemplo de cálculo da percentagem de conversão para o ensaio A7 S. Para tal, recorre-se à Equação F.2.

$$X = \left(\frac{M_{\text{ác.oleico}} \times (m_{\text{biodiesel}} \times \text{Teor de esteres}_{\text{biodiesel}} - m_{AG} \times \text{Teor de esteres}_{AG})}{M_{\text{ESTER ác.oleico}} \times m_{AG} \times AG_{\text{ác.oleico}}} \right) \times 100$$

Equação F.2

Tabela F.3. Massa de ácidos gordos, massa de biodiesel e teor de ésteres para o ensaio A7S

Ensaio	m_{AG} (g)	$m_{\text{biodiesel}}$ (g)	$\text{Teor de esteres}_{\text{biodiesel}}$
A7 S	48,8	40,0	0,829

Segundo a Equação F.2 e os valores da Tabela F.3, obtém-se:

$$X = \left(\frac{282,46 \times (40,0 \times 0,829 - 48,8 \times 0,389)}{296,47 \times 48,8 \times 0,597} \right) \times 100 = 46,4\%$$

G. Incerteza dos resultados

Neste anexo está presente a incerteza associada aos resultados experimentais e aos resultados calculados, na Caracterização da matéria-prima e na Produção do Biodiesel. A incerteza destes resultados é baseada no método da propagação dos erros.

Seguidamente serão apresentados os exemplos de cálculo da incerteza dos resultados obtidos, nas várias análises efectuadas na Caracterização da matéria-prima e na Produção do Biodiesel.

G.1. Incerteza dos resultados na Caracterização da matéria-prima

G.1.1. Índice de acidez

No que diz respeito ao índice de acidez, a incerteza associada a este cálculo é determinada através da Equação G.1. Esta determinação é baseada no método da propagação dos erros.

$$\Delta IA^2 = \left(\frac{\partial IA}{\partial V_{KOH}}\right)^2 \cdot \Delta V_{KOH}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial m_{amostra}}\right)^2 \cdot \Delta m_{amostra}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial m_{KOH}}\right)^2 \cdot \Delta m_{KOH}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial V_b}\right)^2 \cdot \Delta V_b^2$$

Equação G.1

O índice de acidez foi calculado segundo a Equação C.1 presente no Anexo C.1:

$$IA = \frac{56,1 \times V_{KOH} \times C_{KOH}}{m_{amostra}}$$

Seguidamente estão calculadas as derivadas parciais do índice de acidez em ordem a todas as variáveis, como se pode ver pela Equação G.2, Equação G.3, Equação G.4 e Equação G.5:

$$\left(\frac{\partial IA}{\partial V_{KOH}}\right) = \frac{56,1 \times m_{KOH}}{m_{amostra} \times MM(KOH) \times V_b} = \frac{m_{KOH}}{m_{amostra} \times V_b}$$

Equação G.2

$$\left(\frac{\partial IA}{\partial m_{amostra}}\right) = \frac{-MM(KOH) \times V_b \times 56,1 \times V_b \times m_{KOH}}{(m_{amostra} \times MM(KOH) \times V_b)^2} = \frac{-V_b \times m_{KOH}}{m_{amostra}^2 \times V_b}$$

Equação G.3

$$\left(\frac{\partial IA}{\partial m_{KOH}}\right) = \frac{56,1 \times V_{KOH}}{m_{amostra} \times MM(KOH) \times V_b} = \frac{V_{KOH}}{m_{amostra} \times V_b}$$

Equação G.4

$$\left(\frac{\partial IA}{\partial V_b}\right) = \frac{V_{KOH} \times m_{KOH}}{m_{amostra} \times V_b^2}$$

Equação G.5

Já no que diz respeito aos erros associados aos aparelhos utilizados na determinação do índice de acidez, estes são calculados pela Equação G.6, Equação G.7, Equação G.8 e Equação G.9, que contabilizam o erro de leitura e o erro estatístico:

$$\Delta V_{KOH}^2 = \text{Erro}^2_{bureta} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.6

$$\Delta m_{amostra}^2 = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.7

$$\Delta m_{KOH}^2 = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.8

$$\Delta V_b^2 = \text{Erro}^2_{balão\ volumétrico} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.9

Na Tabela G.1 e na Tabela G.2, estão presentes os dados essenciais para a determinação da incerteza do índice de acidez.

Tabela G.1. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erros dos aparelhos utilizados na determinação do índice de acidez

	σ	N	t_{n-1} (95%)	Erro _{bureta} (ml)	Erro _{balança} (g)	Erro _{balão volumétrico} (ml)
ΔV_{KOH}	0,3661	3	2,919986	0,04	---	---
$\Delta m_{amostra}$	1,058	3	2,919986	---	0,03	---
Δm_{KOH}	---	---	---	---	0,0003	---
ΔV_b	---	---	---	---	---	0,4

Tabela G.2. Dados necessários para a determinação da incerteza do índice de acidez da matéria-prima

$m_{amostra}$ (g)	m_{KOH} (g)	$MM(KOH)$ (g/mol)	V_b (ml)	V_{KOH} (ml)
21,3	5,0546	56,1	1000	5,477

Desta forma, o cálculo da incerteza do índice de acidez para as pastas de gordura é:

$$\begin{aligned} \Delta IA^2 = & \left(\frac{5,0546}{21,3 \times 1000} \right)^2 \cdot \left(0,04^2 + \left(\frac{0,3661 \times 2,919986}{\sqrt{3}} \right)^2 \right) + \left(\frac{-5,477 \times 5,0546}{1000 \times (21,3)^2} \right)^2 \\ & \cdot \left(0,03^2 + \left(\frac{1,058 \times 2,919986}{\sqrt{3}} \right)^2 \right) + \left(\frac{5,477}{21,3 \times 1000} \right)^2 \cdot (0,0003^2 + 0) \\ & + \left(\frac{-5,477 \times 5,0546}{21,3 \times (1000)^2} \right)^2 \cdot (0,4^2 + 0^2) \end{aligned}$$

$$\Delta IA = 1,8 \times 10^{-4} \text{mg KOH/g amostra}$$

G.1.2. Viscosidade

A viscosidade da matéria-prima foi determinada segundo a Equação C.2 que se encontra no Anexo C.2.:

$$\mu = k_{visc} \times (t - \vartheta)$$

Já a sua incerteza é calculada pela Equação G.10. Esta determinação é baseada no método da propagação dos erros.

$$\Delta \mu^2 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right)^2 \cdot \Delta t^2$$

Equação G.10

Seguidamente está calculada a derivada parcial da viscosidade em ordem ao tempo, como se pode ver pela Equação G.11:

$$\left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right) = k_{visc}$$

Equação G.11

Quanto ao erro associado ao aparelho utilizado na determinação da viscosidade da matéria-prima, este é calculado pela Equação G.12:

$$\Delta t^2 = \text{Erro}_{\text{cronometro}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.12

Tabela G.3. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erro do aparelho utilizado

	σ	N	$t_{n-1(95\%)}$	Erro _{cronometro} (s)
Δt	2,89	3	2,919986	0,01

Desta forma, e sabendo que a constante do viscosímetro (k) utilizado é 0,10214, o cálculo da incerteza da viscosidade para as pastas de gordura é:

$$\Delta \mu^2 = (0,10214)^2 \cdot \left(0,01^2 + \left(\frac{2,89 \times 2,919986}{\sqrt{3}} \right)^2 \right)$$

$$\Delta \mu = 0,5 \text{ mm}^2/\text{s}$$

G.1.3. Densidade

A densidade das pastas de gordura foi determinada através do densímetro. Desta forma, a incerteza associada a esta determinação depende apenas do erro do

aparelho. O densímetro utilizado tem uma incerteza de 0,5 Kg/m³, que corresponde ao erro associado à sua escala.

G.1.4. Número de iodo

O número de iodo foi calculado segundo a Equação C.3 que está presente no Anexo C.4:

$$II = \frac{12,69 \times C_{\text{Tioissulfato de sódio}} \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}}$$

A incerteza do número de iodo da matéria-prima é determinada a partir da Equação G.13:

$$\Delta II^2 = \left(\frac{\partial II}{\partial V_1}\right)^2 \cdot \Delta V_1^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial V_2}\right)^2 \cdot \Delta V_2^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial C_{\text{tioissulfato de sódio}}}\right)^2 \cdot \Delta C_{\text{tioissulfato de sódio}}^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial m_{\text{amostra}}}\right)^2 \cdot \Delta m_{\text{amostra}}^2$$

Equação G.13

Seguidamente estão calculadas as derivadas parciais do número de iodo em ordem a todas as variáveis, como se pode ver pela Equação G.14, Equação G.15, Equação G.16 e Equação G.17:

$$\left(\frac{\partial II}{\partial V_1}\right) = \frac{12,69 \times C_{\text{tioissulfato de sódio}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação G.14

$$\left(\frac{\partial II}{\partial V_2}\right) = \frac{-12,69 \times C_{\text{tioissulfato de sódio}}}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação G.15

$$\left(\frac{\partial II}{\partial C_{\text{tioissulfato de sódio}}}\right) = \frac{12,69 \times (V_1 - V_2)}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação G.16

$$\left(\frac{\partial II}{\partial m_{\text{amostra}}}\right) = \frac{-12,69 \times (V_1 - V_2) \times C_{\text{tioissulfato de sódio}}}{m_{\text{amostra}}^2}$$

Equação G.17

Quanto aos erros associados aos aparelhos utilizados, estes são calculados a partir da Equação G.18, Equação G.19, Equação G.20 e Equação G.7, respectivamente:

$$\Delta V_1^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1} (95\%)}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.18

$$\Delta V_2^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1} (95\%)}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.19

$$\Delta C_{\text{tiosulfato de sódio}}^2 = \text{Erro}_{\text{conc. solução}}^2$$

Equação G.20

$$\Delta m_{\text{amostra}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1} (95\%)}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Na Tabela G.4 encontram-se os valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erros dos aparelhos utilizados.

Tabela G.4. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erros dos aparelhos utilizados

	σ	N	$t_{n-1} (95\%)$	Erro _{bureta} (ml)	Erro _{balança} (g)	Erro _{conc.solução} (mol/ml)
ΔV_1	---	---	---	0,04	---	---
ΔV_2	0,4950	2	6,313752	0,04	---	---
$\Delta C_{\text{tiosulfato de sódio}}^3$	---	---	---	---	---	0,0015
$\Delta m_{\text{amostra}}$	0,0008	2	6,313752	---	0,0003	---

Na Tabela G.5 estão presentes os dados necessários para a determinação da incerteza da matéria-prima.

Tabela G.5. Dados necessários para a determinação da incerteza da matéria-prima

$m_{\text{amostra}} (g)$	$C_{\text{tiosulfato de sódio}} (mg/L)$	$V_1 (ml)$	$V_2 (ml)$
0,1397	0,031618	24,182	19,272

³ A solução de tiosulfato de sódio utilizada foi uma solução comercial, que tem um erro associado à sua preparação (0,0015mol/l)

Desta forma, o cálculo da incerteza do número de iodo para as pastas de gordura é:

$$\Delta II^2 = \left(\frac{12,69 \times 0,031618}{0,1397}\right)^2 \cdot (0,04^2 + 0) + \left(\frac{-12,69 \times 0,031618}{0,1397}\right)^2 \cdot \left(0,04^2 + \left(\frac{0,4950 \times 6,313752}{\sqrt{2}}\right)^2\right) + \left(\frac{12,69 \times (24,182 - 19,272)}{0,1397}\right)^2 \cdot (0,0015)^2 + \left(\frac{-12,69 \times (24,182 - 19,272) \times 0,031618}{0,1397^2}\right)^2 \cdot \left(0,0003^2 + \left(\frac{0,0008 \times 6,313752}{\sqrt{2}}\right)^2\right)$$

$$\Delta II = 6,4 \text{ g de iodo}/100\text{g FAME}$$

G.1.5. Teor de água

A incerteza associada ao teor de água é calculada tendo em consideração o método da propagação dos erros (Equação G.21), onde apenas é contabilizado o erro de leitura dos equipamentos utilizados visto que só foi feita uma leitura nesta determinação, sendo considerado o erro estatístico das mesmas medições, zero.

$$\Delta T_{H_2O}^2 = \left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{água}}}\right)^2 \cdot \Delta m_{\text{água}}^2 + \left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{amostra}}}\right)^2 \cdot \Delta m_{\text{amostra}}^2$$

Equação G.21

O teor de água é determinado de acordo com a Equação C.4:

$$\text{Teor de água (\%)} = \left(\frac{m_{\text{água}}}{m_{\text{amostra}}}\right) \times 100$$

Seguidamente estão presentes as derivadas parciais do teor de água em ordem às variáveis, como se pode ver pela Equação G.22 e pela Equação G.23:

$$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{água}}}\right) = \frac{100}{m_{\text{amostra}}}$$

Equação G.22

$$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{amostra}}\right) = \frac{-100 \times m_{\acute{a}gua}}{m_{amostra}^2}$$

Equação G.23

No que diz respeito aos erros associados à massa de água e massa de amostra, estes são calculados pela Equação G.24 e Equação G.25:

$$\Delta m_{\acute{a}gua}^2 = \text{Erro}_{\text{coulometro}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.24

$$\Delta m_{amostra}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.25

Em ambas, o termo correspondente ao erro estatístico é zero, pois para a matéria-prima apenas se fez uma determinação do teor de água.

Tabela G.6. Massa de água e de amostra, erro do Coulometro e erro da balança utilizados

$m_{amostra}(g)$	$m_{\acute{a}gua}(g)$	Erro _{coulometro} (g)	Erro _{balança} (g)
0,4070	261×10^{-6}	5×10^{-6}	0,0003

Desta forma, e segundo os dados da Tabela G.6 obtém-se para a incerteza associada ao teor de água para as pastas de gordura:

$$\Delta T_{H_2O}^2 = \left(\frac{100}{0,4070}\right)^2 \cdot ((5 \times 10^{-6})^2 + 0) + \left(\frac{-261 \times 10^{-6} \times 100}{0,4070^2}\right)^2 \cdot (0,0003^2 + 0) = 0,0007\%$$

$$\Delta T_{H_2O} = 0,0012\%$$

G.1.6.Índice de saponificação

O índice de saponificação é determinado pela Equação C.5 que se encontra representada no Anexo C.5.:

$$I_{sap.} = \frac{(V_{HCl\ Branco} - V_{HCl\ Amostra}) \times C_{HCl} \times MM(KOH)}{m_{amostra}}$$

Já o cálculo da incerteza do índice de saponificação para a matéria-prima é determinado segundo a Equação G.26:

$$\begin{aligned} \Delta I_{sap.}^2 = & \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial V_{HCl\ Branco}} \right)^2 \cdot \Delta V_{HCl\ Branco}^2 + \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial V_{HCl\ amostra}} \right)^2 \cdot \Delta V_{HCl\ amostra}^2 \\ & + \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial m_{borax}} \right)^2 \cdot \Delta m_{borax}^2 + \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial m_{amostra}} \right)^2 \cdot \Delta m_{amostra}^2 \\ & + \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial V_{HCl\ padronização}} \right)^2 \cdot \Delta V_{HCl\ padronização}^2 \end{aligned}$$

Equação G.26

A determinação da incerteza é feita tendo em conta o método da propagação dos erros, onde são contabilizadas as derivadas parciais do índice de saponificação em ordem às variáveis tendo em conta os erros dos aparelhos utilizados.

Quanto às derivadas parciais, estas são descritas desde a Equação G.27 à Equação G.31:

$$\left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial V_{HCl\ Branco}} \right) = \frac{2 \times m_{Borax} \times 56,1}{m_{amostra} \times V_{HCl\ padronização} \times MM_{Borax}}$$

Equação G.27

$$\left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial V_{HCl\ amostra}} \right) = \frac{-2 \times m_{Borax} \times 56,1}{m_{amostra} \times V_{HCl\ padronização} \times MM_{Borax}}$$

Equação G.28

$$\left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial m_{borax}} \right) = \frac{(V_{HCl\ Branco} - V_{HCl\ amostra}) \times 2 \times 56,1}{m_{amostra} \times V_{HCl\ padronização} \times MM_{Borax}}$$

Equação G.29

$$\begin{aligned} & \left(\frac{\partial I_{sap.}}{\partial m_{amostra}} \right) \\ & = \frac{(-V_{HCl\ padronização} \times MM_{Borax}) \times (V_{HCl\ Branco} - V_{HCl\ amostra}) \times 2 \times m_{Borax} \times 56,1}{(m_{amostra} \times V_{HCl\ padronização} \times MM_{Borax})^2} \end{aligned}$$

Equação G.30

$$\left(\frac{\partial \text{Isap.}}{\partial V_{HCl_{\text{padronização}}}} \right) = \frac{(-m_{\text{amostra}} \times MM_{\text{Borax}}) \times (V_{HCl_{\text{Branco}}} - V_{HCl_{\text{amostra}}}) \times 2 \times m_{\text{Borax}} \times 56,1}{(m_{\text{amostra}} \times V_{HCl_{\text{padronização}}} \times MM_{\text{Borax}})^2}$$

Equação G.31

No que diz respeito ao erro dos aparelhos (Equação G.32 a Equação G.36), estes apenas contabilizam o erro de leituras dos aparelhos utilizados, sendo considerado zero o erro estatístico, pois apenas foi feita uma determinação para o índice de saponificação.

$$\Delta V_{HCl_{\text{Branco}}}^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.32

$$\Delta V_{HCl_{\text{amostra}}}^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.33

$$\Delta m_{\text{borax}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.34

$$\Delta m_{\text{amostra}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.35

$$\Delta V_{HCl_{\text{padronização}}}^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1(95\%)}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.36

Na Tabela G.7, estão presentes os erros de leitura da bureta e da balança utilizadas, na determinação do índice de saponificação.

Tabela G.7. Erros dos aparelhos utilizados

	Erro _{bureta} (ml)	Erro _{balança} (g)
$\Delta V_{HCl_{\text{Branco}}}$ (ml)	0,03	---
$\Delta V_{HCl_{\text{amostra}}}$ (ml)	0,03	---
Δm_{borax} (g)	---	0,0003
$\Delta m_{\text{amostra}}$ (g)	---	0,0003
$\Delta V_{HCl_{\text{padronização}}}$ (ml)	0,03	---

Desta forma obtém-se:

$$\Delta I_{sap.} = \left(\left(\frac{2 \times 1,0150 \times 56,1}{1,1136 \times 9,1 \times 381,7} \right)^2 \times 0,03^2 + \left(\frac{-2 \times 1,0150 \times 56,1}{1,1136 \times 9,1 \times 381,7} \right)^2 \times 0,03^2 \right. \\ + \frac{(13,9 - 7,3) \times 2 \times 56,1}{1,1136 \times 9,1 \times 381,7} \times 0,0003^2 \\ + \left(\frac{(-9,1 \times 381,7) \times (13,9 - 7,3) \times 2 \times 1,0150 \times 56,1}{(1,1136 \times 9,1 \times 381,7)^2} \right)^2 \times 0,0003^2 \\ \left. + \left(\frac{(-1,1136 \times 381,7) \times (13,9 - 7,3) \times 2 \times 1,0150 \times 56,1}{(1,1136 \times 9,1 \times 381,7)^2} \right)^2 \times 0,03^2 \right)^{1/2}$$

$$\Delta I_{sap.} = 1 \times 10^{-3} \text{mg KOH/g amostra}$$

G.2. Incerteza dos parâmetros analisados nas amostras dos ensaios da Produção de Biodiesel

G.2.1. Índice de acidez

O cálculo da incerteza associada ao índice de acidez para a produção de biodiesel é efectuado da mesma forma que na caracterização da matéria-prima (Equação G.1):

$$\Delta IA^2 = \left(\frac{\partial IA}{\partial V_{KOH}} \right)^2 \cdot \Delta V_{KOH}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial m_{amostra}} \right)^2 \cdot \Delta m_{amostra}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial m_{KOH}} \right)^2 \cdot \Delta m_{KOH}^2 + \left(\frac{\partial IA}{\partial V_b} \right)^2 \cdot \Delta V_b^2$$

No que diz respeito aos erros associados aos aparelhos utilizados na determinação do índice de acidez, estes são calculados pela Equação G.6, Equação G.7, Equação G.8 e Equação G.9:

$$\Delta V_{KOH}^2 = \text{Erro}^2_{bureta} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

$$\Delta m_{amostra}^2 = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

$$\Delta m_{\text{KOH}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

$$\Delta V_b^2 = \text{Erro}_{\text{balão volumétrico}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Contudo o termo correspondente ao erro estatístico é considerado zero, pois apenas foi feita uma determinação deste parâmetro, assim sendo as equações só contabilizam o erro de leitura. Em seguida é apresentado o exemplo de cálculo da incerteza para o índice de acidez, no Ensaio 1:

$$\begin{aligned} \Delta IA^2 = & \left(\left(\frac{5,0546}{19,9 \times 1000} \right)^2 \cdot (0,04 + 0)^2 + \left(\frac{-1,294 \times 5,0546}{1000 \times (19,9)^2} \right)^2 \cdot (0,03 + 0)^2 \right. \\ & \left. + \left(\frac{1,294}{19,9 \times 1000} \right)^2 \cdot (0,0003 + 0)^2 + \left(\frac{-1,294 \times 5,0546}{19,9 \times (1000)^2} \right)^2 \cdot (0,040 + 0)^2 \right) \end{aligned}$$

$$\Delta IA = 1 \times 10^{-5} \text{mg KOH/g}$$

Na Tabela G.8 está presente o índice de acidez e a incerteza associada para todos os ensaios.

Tabela G.8. Índice de acidez e incerteza associada para todos os ensaios.

Ensaio	ΔV_{KOH} (ml)	$\Delta m_{amostra}$ (g)	C_{KOH} (mol/l)	V_{KOH} (ml)	$m_{amostra}$ (g)	m_{KOH} (g)	V_b (ml)	IA (mg KOH/g)	ΔIA (mg KOH/g)
1	0,04	0,03	0,0901	1,294	19,9	5,0546	1000	0,329	1×10^{-5}
2			0,0901	1,860	20,2	5,0546		0,465	1×10^{-5}
3			0,0901	3,328	20,9	5,0546		0,805	1×10^{-5}
5			0,0901	2,600	20,2	5,0546		0,651	1×10^{-5}
6			0,0790	2,648	20,3	4,4319		0,578	9×10^{-6}
7			0,0790	2,488	20,5	4,4319		0,538	9×10^{-6}
8			0,0790	1,560	20,2	4,4319		0,342	9×10^{-6}
9			0,0790	1,704	20,2	4,4319		0,374	9×10^{-6}
10			0,0003	0,4560	0,200	19,1744		25,582	0,267
11		0,4560		0,212	20,3438	25,582		0,267	5×10^{-5}
12		0,4560		0,154	19,3358	25,582		0,204	5×10^{-5}
13		0,4560		0,166	19,3321	25,582		0,22	5×10^{-5}
14		0,1564		1,500	19,9213	8,774		0,661	2×10^{-5}
15		0,1564		0,3000	19,8172	8,774		0,133	2×10^{-5}
18		0,1564		1,000	2,9012	6,3056		2,173	9×10^{-5}

G.2.2. Viscosidade

O cálculo da incerteza associada à viscosidade para a produção de biodiesel é efectuado da mesma forma que na caracterização da matéria-prima. A incerteza da viscosidade é calculada pela Equação G.10:

$$\Delta \mu^2 = \left(\frac{\partial \mu}{\partial t} \right)^2 \cdot \Delta t^2$$

Seguidamente encontra-se o exemplo de cálculo da incerteza da viscosidade para o Ensaio 1, no qual se fizeram três leituras para a viscosidade, tendo em consideração os valores da Tabela G.9.

Tabela G.9. Valores de desvio padrão (σ), número de repetições (N) e erro do aparelho utilizado

	σ	N	$t_{n-1} (95\%)$	Erro _{crometro} (s)
Δt	3,46	3	2,919986	0,01

Sabendo que a constante do viscosímetro (k) utilizado é $0,01654 \text{ mm}^2/\text{s}^2$, tem-se como incerteza associada à viscosidade para o Ensaio 1:

$$\Delta \mu^2 = (0,01654)^2 \cdot \left(0,01^2 + \left(\frac{3,46 \times 2,919986}{\sqrt{3}} \right)^2 \right)$$

$$\Delta \mu = 0,10 \text{ mm}^2/\text{s}$$

Na Tabela G.10, encontram-se a viscosidade e a incerteza associada para todos os ensaios efectuados.

Tabela G.10. Viscosidade e incerteza associada para todos os ensaios.

Ensaio	k_{visc}	Δt (s)	σ	t_{n-1} (95%)	μ (mm ² /s)	$\Delta \mu$
1	0,01654	0,0100	3,46	2,919986	5,43	0,10
2			0,577		5,81	0,02
3			3,46		6,29	0,10
5			2,31		5,88	0,06
6			12,1		6,13	0,03
7			1,53		5,97	0,04
8			1,15		6,10	0,03
9			0,577		6,17	0,02
10	0,023184		1,15		6,18	0,05
11			1,73		5,93	0,07
12			0,577		5,93	0,02
13			0,577		6,08	0,02
14			5,77		7,82	0,23
15			1,15		6,11	0,05
18			1,006		0	6,04

G.2.3. Densidade

A densidade foi calculada segundo a Equação E.1 e Equação E.2 que se encontram representadas no Anexo E.3., respectivamente:

$$\rho = \frac{(m_{picnómetro+amostra} - m_{picnómetro\ vazio})}{V_{água}}$$

$$V_{água} = \frac{(m_{picnómetro+água} - m_{picnómetro\ vazio})}{\rho_{água}(T_{ambiente})}$$

Já a sua incerteza associada foi determinada a partir da Equação G.37:

$$\Delta\rho^2 = \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.amostra}}\right)^2 \cdot \Delta m_{pic.amostra}^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.vazio}}\right)^2 \cdot \Delta m_{pic.vazio}^2 + \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.água}}\right)^2 \cdot \Delta m_{pic.água}^2$$

Equação G.37

Posteriormente estão representadas as derivadas parciais da densidade em ordem a todas as variáveis, como se pode ver pela Equação G.38, Equação G.39 e Equação G.40.

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.amostra}}\right) = \frac{\rho_{água}(T_{ambiente}) \times (m_{pic.água} - m_{pic.vazio})}{(m_{pic.água} - m_{pic.vazio})^2}$$

Equação G.38

$$\begin{aligned} \left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.vazio}}\right) &= \frac{-\rho_{água}(T_{ambiente}) \times (m_{pic.água} - m_{pic.vazio}) + (m_{pic.amostra} - m_{pic.vazio}) \times \rho_{água}(T_{ambiente})}{(m_{pic.água} - m_{pic.vazio})^2} \end{aligned}$$

Equação G.39

$$\left(\frac{\partial\rho}{\partial m_{pic.água}}\right) = \frac{-\rho_{água}(T_{ambiente}) \times (m_{pic.amostra} - m_{pic.vazio})}{(m_{pic.água} - m_{pic.vazio})^2}$$

Equação G.40

No que diz respeito aos erros associados aos aparelhos utilizados na determinação da densidade, estes são calculados pela Equação G.41, Equação G.42 e Equação G.43:

$$\Delta m_{pic.amostra} = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.41

$$\Delta m_{pic.vazio} = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.42

$$\Delta m_{pic.água} = \text{Erro}^2_{balança} + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}(95\%)}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Equação G.43

Nestas equações apenas é contabilizado o erro de leitura, sendo desprezado o erro estatístico, visto que só se fez uma determinação da densidade para cada ensaio.

Desta forma, obtém-se para a incerteza associada à densidade:

$$\begin{aligned} \Delta\rho^2 &= \left(\frac{1,01 \times (38,6444 - 12,4717)}{(38,6444 - 12,4717)^2} \right)^2 \cdot (0,0003)^2 \\ &+ \left(\frac{-1,01 \times (38,6444 - 12,4717) + (35,8648 - 12,4717) \times 1,01}{(38,6444 - 12,4717)^2} \right)^2 \cdot (0,0003)^2 \\ &+ \left(\frac{-1,01 \times (35,8648 - 12,4717)}{(38,6444 - 12,4717)^2} \right)^2 \cdot (0,0003)^2 \end{aligned}$$

$$\Delta\rho = 0,0003 \frac{g}{cm^3} = 0,3 \frac{kg}{m^3}$$

Na Tabela G.11, está presente densidade e a incerteza associada para todos os ensaios.

Tabela G.11. Densidade e incerteza associada para todos os ensaios efectuados

Ensaio	$m_{pic.vazio}$ (g)	$m_{pic.água}$ (g)	$m_{pic.amostra}$ (g)	Δm (g)	$\rho_{água}(T_{ambiente})$ (g/cm ³)	ρ (kg/m ³)	$\Delta\rho$ (kg/m ³)
1	12,4717	38,6444	35,8648	0,0003	1,01	903	0,3
2	12,4717	38,6444	36,8274	0,0003	1,01	901	0,3
3	12,4717	38,6444	35,8938	0,0003	1,01	904	0,3
5	12,4717	38,6444	35,877	0,0003	1,01	903	0,3
6	12,4717	38,6444	35,4976	0,0003	1,01	900	0,3
7	12,4717	38,6444	35,8132	0,0003	1,01	901	0,3
8	12,4717	38,6444	35,7747	0,0003	1,01	899	0,3
9	12,4717	38,6444	35,7715	0,0003	1,01	899	0,3
10	12,4727	38,6280	35,6413	0,0003	1,01	895	0,3
11	12,4727	38,6280	35,7315	0,0003	1,01	898	0,3
12	12,4727	38,6280	35,7153	0,0003	1,01	898	0,3
13	12,4727	38,6280	35,7031	0,0003	1,01	897	0,3
14	12,4725	38,6155	35,7439	0,0003	1,01	899	0,3
15	12,4725	38,6155	35,6409	0,0003	1,01	895	0,3
18	15,4497	43,7545	40,6334	0,0003	1,01	899	0,3

G.2.4. Número de iodo

A determinação da incerteza associada ao número de iodo, é feita tendo em conta a Equação G.13:

$$\Delta II^2 = \left(\frac{\partial II}{\partial V_1}\right)^2 \cdot \Delta V_1^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial V_2}\right)^2 \cdot \Delta V_2^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial C_{\text{tiosulfato de sódio}}}\right)^2 \cdot \Delta C_{\text{tiosulfato de sódio}}^2 + \left(\frac{\partial II}{\partial m_{\text{amostra}}}\right)^2 \cdot \Delta m_{\text{amostra}}^2$$

Quanto aos erros associados aos aparelhos utilizados, estes são calculados a partir da Equação G.18, Equação G.19, Equação G.20 e Equação G.7. Porém o termo correspondente ao erro estatístico é considerado zero, pois apenas foi feita uma determinação deste parâmetro, assim sendo as equações só contabilizam o erro de leitura:

$$\Delta V_1^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}}\right)^2$$

$$\Delta V_2^2 = \text{Erro}_{\text{bureta}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}}\right)^2$$

$$\Delta C_{\text{tiosulfato de sódio}}^2 = \text{Erro}_{\text{conc. solução}}^2$$

$$\Delta m_{\text{amostra}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2 + \left(\frac{\sigma \times t_{n-1}}{\sqrt{N}}\right)^2$$

Em seguida é apresentado o exemplo de cálculo da incerteza do número de iodo para o Ensaio 1:

$$\Delta II^2 = \left(\frac{12,69 \times 0,0316}{0,2239} \right)^2 \cdot (0,04^2 + 0) + \left(\frac{-12,69 \times 0,0316}{0,2239} \right)^2 \cdot (0,04^2 + 0) \\ + \left(\frac{12,69 \times (20,068 - 11,894)}{0,2239} \right)^2 \cdot (0,0015)^2 \\ + \left(\frac{-12,69 \times (20,068 - 11,894) \times 0,0316}{0,2239^2} \right)^2 \cdot (0,0003^2 + 0)$$

$$\Delta II = 0,70 \text{ g}/100\text{g iodo}$$

Na Tabela G.12, está presente o número de iodo e a incerteza associada para todos os ensaios efectuados.

Tabela G.12 Número de iodo e incerteza associada para todos os ensaios efectuados

Ensaio	V_1 (ml)	V_2 (ml)	ΔV_1 (ml)	ΔV_2 (ml)	$\Delta m_{amostra}$ (g)	$C_{\text{tiossulfato de sódio}}$ (g/ml)	$m_{amostra}$ (g)	II (g/100g iodo)	ΔII $(\frac{g}{100g \text{ iodo}})$
1	20,068	11,894	0,04	0,04	0,0003	0,0316	0,2239	92,7	0,7
2	20,068	12,930	0,04	0,04	0,0003		0,1813	99,9	0,8
3	20,068	19,434	0,04	0,04	0,0003		0,1492	100,2	0,2
5	20,068	14,362	0,04	0,04	0,0003		0,1432	101,1	0,8
6	24,128	18,716	0,04	0,04	0,0003		0,1407	97,6	0,8
7	24,128	18,682	0,04	0,04	0,0003		0,1383	99,9	0,8
8	24,128	20,686	0,04	0,04	0,0003		0,1491	99,7	0,4
9	24,128	18,614	0,04	0,04	0,0003		0,1383	101,2	0,8
10	24,396	18,468	0,04	0,04	0,0003		0,1504	100	0,8
11	24,396	19,304	0,04	0,04	0,0003		0,1329	97,2	0,8
12	24,396	18,090	0,04	0,04	0,0003		0,1677	95,4	0,7
13	24,396	18,386	0,04	0,04	0,0003		0,1471	103,7	0,8
14	24,321	18,933	0,04	0,04	0,0003		0,1366	100,1	0,8
15	24,321	17,678	0,04	0,04	0,0003		0,1513	111,4	0,8
18	21,197	15,345	0,04	0,04	0,0003		0,1535	108,3	0,7

G.2.5. Teor de água

A incerteza do teor de água é calculada pela Equação G.44, de uma forma diferente comparativamente às pastas de gordura, pois neste caso foram feitas duas leituras para o teor de água.

$$\Delta T_{H_2O}^2 = \text{Erro}_{\text{leitura}_m\text{édio}}^2 + \text{Erro}_{\text{estatístico}}^2$$

Equação G.44

Assim sendo, e como a determinação do teor de água em percentagem depende da massa de amostra e da massa de água do biodiesel analisado, é necessário contabilizar o erro de leitura de cada uma das leituras efectuadas pela Equação G.45, sendo posteriormente feita uma média desses dois valores.

$$\text{Erro}_{\text{leitura}}^2 = \left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{água}}} \right)^2 \cdot \Delta m_{\text{água}}^2 + \left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{amostra}}} \right)^2 \cdot \Delta m_{\text{amostra}}^2$$

Equação G.45

$$\text{Erro}_{\text{estatístico}}^2 = \left(\frac{\sigma \times t_{n-1} (95\%)}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.46

Seguidamente estão presentes as derivadas parciais do teor de água em ordem às variáveis (Equação G.22 e Equação G.23 presentes no Anexo G.1.5.) e os erros associados ao Coulometro e à balança utilizados (Equação G.47 e Equação G.48)

$$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{água}}} \right) = \frac{100}{m_{\text{amostra}}}$$

$$\left(\frac{\partial T_{H_2O}}{\partial m_{\text{amostra}}} \right) = \frac{-100 \times m_{\text{água}}}{m_{\text{amostra}}^2}$$

$$\Delta m_{\text{água}}^2 = \text{Erro}_{\text{coulometro}}^2$$

Equação G.47

$$\Delta m_{\text{amostra}}^2 = \text{Erro}_{\text{balança}}^2$$

Equação G.48

Tabela G.13 Dados essenciais à determinação dos erros de leitura das leituras efectuadas

Leitura	$m_{amostra}(g)$	$m_{\acute{a}gua}(g)$	Erro _{coulometro} (g)	Erro _{balança} (g)
1 ^a	0,4202	176×10^{-6}	5×10^{-6}	0,0003
2 ^a	0,6596	266×10^{-6}		

Na Tabela G.13, estão presentes os dados essenciais à determinação dos erros de leitura das leituras efectuadas para o teor de água, assim sendo obtém-se:

$$Erro_{leitura_1}^2 = \left(\frac{100}{0,4202}\right)^2 \cdot (5 \times 10^{-6})^2 + \left(\frac{176 \times 10^{-6} \times 100}{0,4202^2}\right)^2 \cdot (0,0003)^2$$

$$= 1,42 \times 10^{-6}$$

$$Erro_{leitura_2}^2 = \left(\frac{100}{0,6596}\right)^2 \cdot (5 \times 10^{-6})^2 + \left(\frac{266 \times 10^{-6} \times 100}{0,6596^2}\right)^2 \cdot (0,0003)^2$$

$$= 5,75 \times 10^{-7}$$

$$Erro_{leitura_m\acute{e}dio}^2 = \frac{1,42 \times 10^{-6} + 5,75 \times 10^{-7}}{2} = 9,96 \times 10^{-7}$$

Na Tabela G.14, estão presentes os teores de água em percentagem para as duas leituras, o respectivo desvio padrão e o t-student para (n-1) repetições.

Tabela G.14. Teores de água em percentagem para as duas leituras e respectivo desvio padrão

Teor de água ₁ (%)	Teor de água ₂ (%)	σ	N	$t_{n-1}(95\%)$
0,0419	0,0403	0,0011	2	6,313752

A incerteza do teor de água é dado por:

$$\Delta T_{H_2O}^2 = 9,96 \times 10^{-7} + \left(\frac{0,0011 \times 6,313752}{\sqrt{2}}\right)^2$$

$$\Delta T_{H_2O} = 0,0050 \%$$

Seguidamente na Tabela G.15 estão presentes os valores da incerteza do teor de água para todos os ensaios efectuados.

Tabela G.15. Teor de água e incerteza associada para todos os ensaios efectuados

Ensaio	$m_{amostra_1}$ (g)	$m_{amostra_2}$ (g)	$m_{\acute{a}gua_1}$ (g)	$m_{\acute{a}gua_2}$ (g)	Teor de Água (%)	σ (%)	ΔT_{H_2O} (%)
1	0,4202	0,6596	0,000176	0,000266	0,0411	0,0011	0,0050
2	0,5577	0,8276	0,000250	0,000373	0,0449	0,0002	0,0011
3	0,4894	0,6684	0,000427	0,000586	0,0875	0,0003	0,0016
5	0,3874	0,3350	0,000306	0,000266	0,0792	0,0003	0,0019
6	0,2574	0,1670	0,000318	0,000203	0,1226	0,0014	0,0068
7	0,2206	0,1720	0,000180	0,000174	0,0914	0,0138	0,0618
8	0,2963	0,3503	0,000213	0,000260	0,0731	0,0017	0,0075
9	0,2291	0,4254	0,000301	0,000645	0,1415	0,0143	0,0639
10	0,5661	0,5295	0,000555	0,000517	0,0978	0,0003	0,0016
11	0,7246	0,5559	0,000680	0,000520	0,0937	0,0002	0,0012
12	0,8589	0,6578	0,001349	0,001038	0,1574	0,0005	0,0024
13	0,6167	0,6192	0,000732	0,000730	0,1183	0,0006	0,0027
14	0,5366	0,3835	0,000380	0,000269	0,0705	0,0005	0,0024
15	0,4239	0,4027	0,000592	0,000564	0,1399	0,0003	0,0018
18	0,4951	0,4515	0,000521	0,000471	0,1048	0,0006	0,0031

G.2.6. CFPP

A incerteza associada ao valor de CFPP é determinada pela Equação G.49:

$$\Delta CFPP^2 = \text{Erro}_{\text{Eq. } T_{\text{filtrabilidade}}}^2$$

Equação G.49

Contudo apenas se contabiliza o erro de leitura, pois foi feita uma só leitura da temperatura limite de filtrabilidade, desta forma o erro estatístico é desprezado.

O erro de leitura está associado ao erro do aparelho, já que este nos dá automaticamente o valor de temperatura de cada ensaio, não sendo necessário calculá-lo. Desta forma, este é determinado tendo em conta o erro presente no catálogo do aparelho, como se pode verificar pela Equação G.50.

$$CFPP = CFPP \pm \text{Erro}_{\text{Eq. } T_{\text{filtrabilidade}}}$$

Equação G.50

Assim sendo, obtém-se para o Ensaio 1:

$$CFPP = -2 \pm 1(^{\circ}\text{C})$$

Na Tabela G.16, encontra-se os valores experimentais de CFPP e incerteza associada para todos os ensaios efectuados.

Tabela G.16. CFPP e incerteza associada para todos os ensaios efectuados

Ensaio	CFPP (°C)	Erro _{Eq. T_{filtrabilidade}} (°C)
1	-2	1
2	-2	
3	-1	
5	-1	
6	-2	
7	-3	
8	-3	
9	-3	
10	-5	
11	-4	
12	-5	
13	-5	
14	-3	
15	-3	
18	-2	

G.2.7. Teor de sódio

No que diz respeito à incerteza associada aos valores do teor de sódio, ao contrário das situações anteriores, esta diz respeito não ao erro associado ao Fotómetro de chama utilizado, mas sim ao erro da recta de ajuste efectuada para a curva de calibração do Fotómetro.

Seguidamente encontra-se a Tabela G.17, com os valores de concentração dos vários padrões utilizados e o respectivo valor de Teor de Sódio.

Tabela G.17. Valores de concentração dos padrões de sódio e teor de sódio

Concentração dos padrões de Na ⁺ (ppm)	Teor de sódio (mg/l)
5	7
10	13
20	22
30	33

Com estes valores foi efectuado um gráfico, como se pode ver pela Figura G.1.

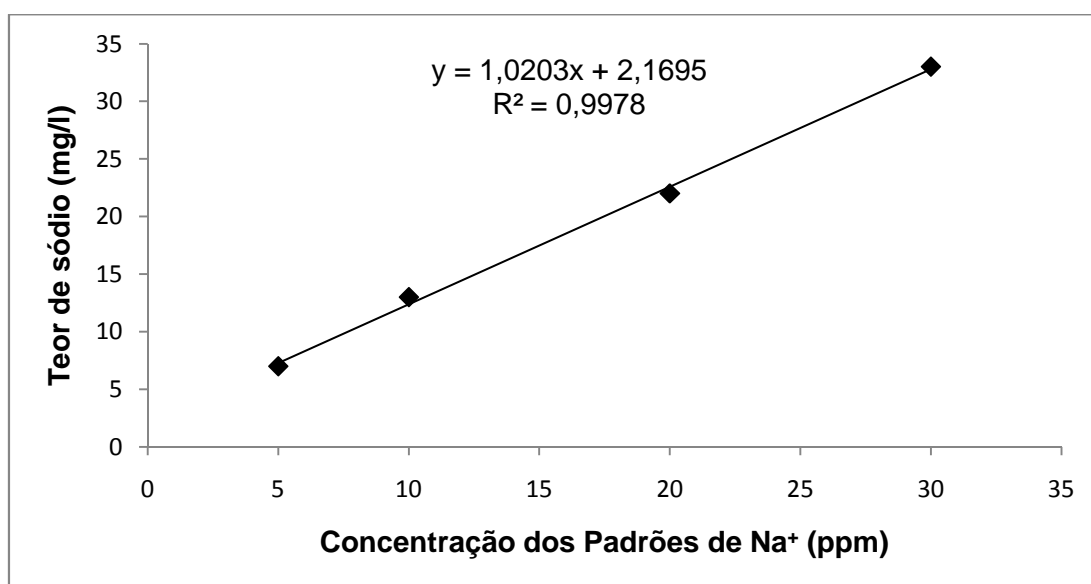


Figura G.1. Representação gráfica do Teor de sódio vs Concentração dos padrões de sódio

A incerteza do teor de sódio, como já foi mencionado anteriormente, diz respeito apenas ao erro associado à recta de ajuste efectuada para a curva de calibração do Fotómetro, isto é, a incerteza das leituras no fotómetro estão relacionadas com o erro do declive e da ordenada na origem da recta. Este erro é determinado usando a função “LINEST” da ferramenta Excel. Desta forma, obtém-se:

Tabela G.18. Valores de incerteza do declive, ordenada na origem, e o coeficiente de correlação (R^2)

	Incerteza	R^2
Declive (a)	0,0339	0,9978
Ordenada na Origem (b)	0,6398	

Neste sentido pode-se escrever:

$$y = (a \pm \Delta a)x + (b \pm \Delta b)$$

Equação G.51

$$y = (1,02 \pm 0,03)x + (2,2 \pm 0,6)$$

G.2.8. Teor de ésteres

No que diz respeito à incerteza associada ao teor de ésteres, esta à semelhança do teor de sódio, diz respeito apenas ao erro do aparelho utilizado, neste caso o cromatografo. Para tal foram efectuadas várias injeções de biodiesel do ensaio **A7 S** no cromatografo e foram determinados os respectivos teores de ésteres. Este cálculo foi efectuado da mesma forma como se exemplifica no Anexo E.7. quando se determina o teor de ésteres do ensaio 1. Tendo se utilizado cerca de 100,7mg da amostra e um volume de 2mL de padrão (metilheptadecanoato) com concentração de 10,02mg/mL.

Na Tabela G.19, estão presentes os teores de ésteres das várias injeções efectuadas do ensaio A7 S, para a determinação da incerteza do cromatografo.

Tabela G.19. Teor de ésteres para a determinação da incerteza do cromatografo.

Ensaio	% Ésteres
Erro 1	82,7
Erro 2	83,5
Erro 3	87,1
Erro 4	82,3
Erro 5	81,1
Erro 6	83,4
Erro 7	82,9
Erro 8	84,1
Erro 9	84,7
Erro 10	82,5
Erro 11	83,2
Erro 12	85,9
Ensaio	81,1
Erro 13	83,1
Erro 14	83,2
Erro 15	83,0
Erro 16	81,9

Com os dados da Tabela G.19 e Tabela G.20., a incerteza do cromatografo é determinada a partir da Equação G.52, que diz respeito apenas ao erro estatístico associado às várias injeções efectuadas:

$$\Delta FAMES^2 = \text{Erro}_{\text{estatístico FAMES}}^2 = \left(\frac{\sigma \times t_{n-1} (95\%)}{\sqrt{N}} \right)^2$$

Equação G.52

A equação contabiliza apenas o erro estatístico associado às injeções efectuadas, contudo também existem os erros associados à preparação da amostra e à preparação do padrão utilizado, mas como estes últimos têm um pequeno peso relativamente ao erro do cromatografo, não são contabilizados.

Tabela G.20. Número de injeções, desvio padrão e valor de t-student para (n-1) repetições

N	17
σ	1,54
$t_{n-1} (95\%)$	1,745884

Sendo assim, obtém-se como incerteza associada ao cromatografo:

$$\Delta FAMES = \sqrt{\frac{1,54 \times 1,745884}{\sqrt{17}}} = 0,6\%$$

A incerteza associada ao teor de ésteres, esta diz respeito ao erro do cromatografo utilizado. Isto significa que todos os ensaios efectuados vêm afectados pelo mesmo erro, sendo este de cerca de 0,6%, um valor bastante pequeno. O erro do cromatografo deriva de erros aleatórios, pois as injeções são manuais e efectuadas com uma seringa pouco precisa, e o seu estado de conservação não é muito bom, esta já não se encontra nas melhores condições.

H. Especificações técnicas da resina utilizada

- **Resina:** Dowex 50W- X8
- **Tipo:** Catiónica forte
- **Matriz:** Estireno- DVB, gel
- **Grupo funcional:** Ácido sulfónico

Tabela H.1. Especificações da Resina Dowex

Capacidade total de permuta, min	eq/l	2.0	1.8
	Kg/ft ³ de CaCO ₃	43.7	39.3
Capacidade de retenção de H₂O	%	42-48	50-56
Coefficiente de uniformidade, max		1.1	1.1

Tabela H.2. Condições de operação recomendadas para a Resina Dowex

Temperatura máxima de operação	120°C (250°F)
pH	0-14
Caudal para a regeneração em co-corrente	1-10 m/h
Caudal para a regeneração em contra corrente	5-10 m/h
Solução regeneradora	1-8 % H ₂ SO ₄
Volume de solução regeneradora	2-5 vezes o volume de resina

I. Fichas de dados de segurança dos produtos químicos utilizados

Tabela I.1 Ficha de dados de segurança da acetona e do ácido acético glacial

Acetona (Wurth, 2004)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Facilmente inflamável➤ Na sua utilização é possível a formação de misturas explosivas vapor/ar➤ Irritante➤ Os vapores libertados podem causar sonolência e tonturas <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Consultar um médico, se necessário.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima do local em perigo e deixar entrar ar fresco. Em caso de perda de consciência colocar a vítima numa posição lateral estável.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem com sabão e água. Tirar imediatamente as roupas contaminadas.➤ <u>Ingestão:</u> Lavar bem a boca com água. Não provocar o vômito. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Pode ocorrer a formação de óxidos de carbono, misturas vapor/ar explosivas e vapores perigosos, mais pesados que o ar.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó seco• CO₂• Pulverizador de jacto de água
Ácido acético glacial (Brazmo, 2005)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Corrosivo➤ Inflamável➤ Irritante <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos imediatamente com água corrente. Não colocar nenhum medicamento ou produto químico.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima da área contaminada para um ambiente arejado. Levar a vítima imediatamente ao médico.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Retirar as roupas contaminadas. Lavar o local afectado com água corrente.➤ <u>Ingestão:</u> Não provocar o vômito. Levar a pessoa imediatamente ao médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• O ácido acético não é um líquido inflamável, mas os seus vapores podem formar misturas explosivas com o ar, constituindo assim um risco de incêndio.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Água em forma de neblina; CO₂; Pó químico seco/ Espuma

Tabela 1.2 Ficha de dados de segurança do ácido clorídrico e do ácido sulfúrico

<p>Ácido clorídrico (Braskem, 2004)</p> <p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Provoca queimaduras graves. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar imediatamente os olhos contaminados com água morna e corrente por pelo menos 20 minutos. Se a irritação persistir, repetir a lavagem e consultar um médico.➤ <u>Ingestão:</u> Nunca fazer a vítima ingerir algo caso perca rapidamente a consciência ou se encontre inconsciente. A vítima deve lavar bem a boca com água.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima para local com ar fresco. Em casos graves, procurar cuidados médicos.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem a pele com água. Despir a roupa contaminada e lavá-la antes de voltar a utilizar. A menos que o contacto tenha sido superficial, procurar cuidados médicos. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Incombustível.• Pode desenvolver gases tóxicos em combustão.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó químico• CO₂
<p>Ácido sulfúrico (Merck, 1999)</p> <p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Provoca queimaduras graves <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima da área contaminada para um ambiente arejado.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar o local afectado com água corrente e retirar as roupas contaminadas.➤ <u>Ingestão:</u> Evitar o vômito e beber muita água. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não combustível. Há possibilidade de formação de fumos perigosos em caso de incêndio. Em caso de incêndio pode formar-se óxido de enxofre.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó químico

Tabela 1.3 Ficha de dados de segurança do ciclohexano e do etanol

Ciclohexano (CETESB, 2010)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Produz vapores irritantes e inflamáveis. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> enxaguar os olhos durante alguns minutos sob água corrente, inclusive as pálpebras.➤ <u>Inalação:</u> remover a vítima para um local ventilado.➤ <u>Contacto dérmico:</u> lavar imediatamente a área afectada água em abundância.➤ <u>Ingestão:</u> se os sintomas persistirem, consultar o médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Co₂• Pó químico seco• Espuma
Etanol (Promega, 2008)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Irritante➤ Facilmente inflamável. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> lavar os olhos durante alguns minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Em caso de persistência dos sintomas, consultar o médico.➤ <u>Inalação:</u> entrada de ar fresco; em caso de queixas consultar o médico.➤ <u>Contacto dérmico:</u> em geral o produto não é irritante para a pele.➤ <u>Ingestão:</u> se os sintomas persistirem, consultar o médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Co₂• Pó extintor• Jacto de água

Tabela 1.4 Ficha de dados de segurança do éter dietílico e da fenolftaleína

<p>Éter dietílico (IMOEL- fpv, 2009)</p> <p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Embora a toxicidade seja baixa, se inalado ou em contacto com a pele ou olhos causa irritação e queimaduras➤ Grande risco de incêndio e explosão por ser um líquido inflamável/volátil.➤ A exposição a vapores de éter etílico durante muito tempo causa embriaguez, levando à inconsciência. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos imediatamente com água corrente durante pelo menos 15 minutos, levantando as pálpebras para total remoção do produto➤ <u>Inalação:</u> Remover a pessoa para uma área não contaminada e arejada. Havendo disponibilidade deverá ser administrado oxigénio, caso contrário, deve-se ser feita respiração artificial.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar o corpo ou parte do corpo atingida com bastante água, durante pelo menos 15 minutos. Retirar toda a roupa/calçado atingidos pelo éter dietílico➤ <u>Ingestão:</u> Não induzir a pessoa ao vômito. Se a pessoa estiver consciente dá-se água, caso contrário deve-se apenas molhar os lábios. Em seguida encaminhar a pessoa para hospital mais próximo. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó químico seco, espuma mecânica e gás carbónico
<p>Fenolftaleína (HANNA Instruments, 2001)</p> <p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Altamente inflamável. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos com água pelo menos durante 10 minutos, se os sintomas persistirem, consultar um médico.➤ <u>Inalação:</u> Afastar a pessoa do produto e mantê-la e quente. Se os sintomas persistirem, consultar um médico➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar a área afectada com água e sabão. Retirar a roupa contaminada.➤ <u>Ingestão:</u> Lave a boca com água e consulte um médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Altamente inflamável.• Mistura vapor/ar explosiva.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Vaporizador de água, pó seco ou líquidos vaporizadores

Tabela 1.5 Ficha de dados de segurança do heptano e do hexano

Heptano (CPChem, 2003)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Altamente inflamável➤ Muito tóxico➤ Nocivo <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas. Consultar um médico, se necessário.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima para o ar livre. Em caso de desmaio, aplicar respiração artificial.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem com sabão e água. Tirar imediatamente as roupas contaminadas.➤ <u>Ingestão:</u> Não provocar o vômito, e procurar atendimento médico <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Evitar a proximidade ou o contacto com superfícies quentes, chamas ou faíscas.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• CO₂• Produtos químicos secos• Espuma• Pulverizador de água (névoa)
Hexano (BR, 2005)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Inflamável➤ Nocivo <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Enxaguar os olhos imediatamente com água corrente, mantendo as pálpebras abertas.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima para local arejado. Procurar assistência médica imediatamente.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Remover sapatos e roupas contaminadas. Lavar a pele com água e sabão abundantemente.➤ <u>Ingestão:</u> Evitar o vômito e beber muita água. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Vapores chegar a uma fonte de ignição e provocar recuo de chamas.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó químico• Espuma para hidrocarboneto• CO₂

Tabela 1.6 Ficha de dados de segurança do hidróxido de potássio e do hidróxido de sódio

Hidróxido de potássio (PAN AMERICANA S.A.)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ O produto é irritante para os olhos, pele e vias respiratórias➤ Corrosivo, pode provocar várias queimaduras.➤ Altamente higroscópico e perigoso quando manuseado incorrectamente. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar imediatamente os olhos com água corrente, inclusive as pálpebras e todas as superfícies afectadas.➤ <u>Inalação:</u> Enxaguar a boca e beber bastante água, não provocar o vômito.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar a área afectada com água (ácido acético diluído ou vinagre podem ser usados para neutralizar). Remover as roupas contaminadas debaixo do chuveiro de emergência.➤ <u>Ingestão:</u> Beber alguns copos de água e respirar ar fresco. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u> Não combustível</p>
Hidróxido de sódio (Promega, 2008)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Provoca queimaduras graves. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Irrigar cuidadosamente durante pelo menos 10 minutos. Se o desconforto persistir, procurar cuidados médicos.➤ <u>Inalação:</u> Afastar o sinistrado da fonte de exposição, mantê-lo aquecido e em repouso. Em casos graves, procurar cuidados médicos.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem a pele com água. Despir a roupa contaminada e lavá-la antes de voltar a utilizar. A menos que o contacto tenha sido superficial, procurar cuidados médicos.➤ <u>Ingestão:</u> Lavar bem a boca com água e fazer a vítima beber bastante água. Procurar cuidados médicos. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Incombustível.• Perigo de explosão, pode formar-se hidrogénio no contacto com metais leves.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Jactos de água

Tabela I.7 Ficha de dados de segurança do iodeto de potássio e do reagente de Wijs

Iodeto de potássio (HANNA Instruments, 1998)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Prejudicial se inalado, em contacto com a pele e se ingerido. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos com água abundante➤ <u>Inalação:</u> Não aplicável➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem a área afectada com água e sabão➤ <u>Ingestão:</u> Lavar bem a boca com água e beber muita água <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável
Reagente de Wijs (F. MAIA Ind. e Com Ltda, 2002)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Inflamável, provoca queimaduras graves➤ Tóxico➤ Combustível <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Enxaguar abundantemente com água, mantendo as pálpebra abertas. Consultar imediatamente um oftalmologista.➤ <u>Inalação:</u> Exposição da vítima ao ar fresco, e consultar um médico.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Tirar imediatamente a roupa contaminada Lavar com água a área afectada e Limpa-la com algodão embebido em polietilenoglicol 400.➤ <u>Ingestão:</u> Não provocar o vômito e fazer beber muita água. Não tentar neutralizar a substância tóxica Procurar atendimento médico <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Liberta vapores mais pesados do que o ar, e em combinação com o ar podem formar-se misturas explosivas.➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Pó• Espuma• Água de pulverização

Tabela 1.8 Ficha de dados de segurança da solução de amido e do sulfato de amónia

Solução de amido (Labsynth, 2009)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Produto não perigoso <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar os olhos com água corrente➤ <u>Inalação:</u> Remover a pessoa para um local ventilado➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar bem a área afectada com água corrente➤ <u>Ingestão:</u> (em grandes quantidades) em caso de mal-estar, consultar um médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Combustível➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• Combustível
Sulfato de amónia (BEL)
<p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Não há riscos para a saúde <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Lavar bem os olhos, com as pálpebras abertas, durante 15 minutos sob água corrente.➤ <u>Inalação:</u> Em caso de indisposição após a inalação de pó procurar assistência médica e colocar a vítima num local ventilado.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar muito bem com água e sabão a área atingida.➤ <u>Ingestão:</u> Lavar a boca com água e posteriormente beber abundantemente água, e procurar assistência médica. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não é inflamável• A partir de 235 °C podem formar-se, em casos de incêndio ou sobreaquecimento, vapores nocivos para a saúde.

Tabela 1.9 Ficha de dados de segurança do tiosulfato de sódio

<p>Tiosulfato de sódio (Promega, 2008)</p> <p><u>Identificação dos perigos:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ Irritante para os olhos, vias respiratórias e pele. <p><u>Primeiros socorros:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Contacto ocular:</u> Enxaguar os olhos durante alguns minutos sob água corrente, mantendo as pálpebras abertas.➤ <u>Inalação:</u> Remover a vítima para um local ventilado, e se esta estiver inconsciente, posicioná-la e transportá-la com estabilidade, deitada lateralmente.➤ <u>Contacto dérmico:</u> Lavar imediatamente e enxaguar com água em abundância e sabão.➤ <u>Ingestão:</u> Se os sintomas persistirem, consultar o médico. <p><u>Medidas de combate a incêndios:</u></p> <ul style="list-style-type: none">➤ <u>Riscos especiais:</u><ul style="list-style-type: none">• Não aplicável➤ <u>Agente extintor adequado:</u><ul style="list-style-type: none">• CO2• Pó extintor• Jacto de água.
--