

Estudo da valorização de um resíduo de ácidos gordos livres

Nuno Gama

Outubro 2011

Orientador: Doutora Elisa Ramalho

Agradecimentos

Com este trabalho termino a minha formação académica, onde foram adquiridos e avaliados conhecimentos, competências e aptidões. Sem a ajuda e colaboração de algumas pessoas, o resultado deste trabalho não seria o mesmo.

É impossível aqui reconhecer individualmente todos os professores, família, colegas e amigos que contribuíram de uma forma directa ou indirecta na realização deste trabalho, a quem estendo os meus agradecimentos e apreço.

Agradeço em primeiro lugar à orientadora deste trabalho, a Dt^o Elisa Ramalho, pela sua atenção, transmissão de conhecimentos e apoio, durante a realização deste trabalho.

Agradeço à Dt^o Susana Freitas, pela disponibilidade e apoio, na parte da corrosão.

À empresa SOCIPOLE, S.A, Sociedade Industrial de Perfumes, Óleos e Limpezas, que disponibilizou a matéria-prima essencial para cumprir os objectivos propostos neste trabalho bem como ao Laboratório de Tecnologia Química, do Instituto Superior de Engenharia do Porto, pelo espaço cedido.

Aos Engenheiros do Laboratório de Tecnologia Química, Eng.^a Marília, Eng.^a Magda e Dt^o Tomás.

A todos os meus amigos com quem sempre contei ao longo deste percurso, por todo o apoio e ajuda, nos bons e maus momentos.

Por fim, e não menos importante, aos meus pais deixo aqui um agradecimento especial, por tudo o que me têm proporcionado ao longo da minha vida, e pelo encorajamento incondicional para prosseguir os meus sonhos.

Resumo

Com o desenvolvimento económico a gestão de recursos é um desafio que a sociedade moderna enfrenta. Um desenvolvimento sustentável, que procure satisfazer as necessidades da geração actual e futuras, é fundamental. É pois necessário encontrar novas fontes de energia e reduzir/valorizar resíduos.

O objectivo deste trabalho prende-se com a valorização de um resíduo de ácidos gordos livres como fonte alternativa de energia. Estes ácidos gordos são obtidos na purificação primária da glicerina proveniente da produção de biodiesel por via alcalina, cedida pela empresa SOCIPOLE SA.

Inicialmente separaram-se os ácidos gordos livres e ésteres presentes na glicerina, e caracterizou-se o produto obtido. Efectuaram-se dois ensaios, obtendo-se 42,9% e 53,8% em massa de ácidos gordos livres e 41,7% e 34,0% de ésteres no 1º e 2º ensaio respectivamente. Além dos ésteres e ácidos gordos livres, no 1º produto existem 15,4% de matéria não esterificável e no 2º 12,2%.

Na primeira parte do trabalho, estudou-se a possibilidade de utilização directa deste produto como combustível. Determinou-se o PCI, obtendo-se 29,8 e 29,4 MJ/kg para o 1º e 2º ensaio respectivamente. Estes valores são superiores aos que se encontram no despacho 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, para biogasolina e biodiesel (27,2 MJ/kg), significando que os ácidos gordos livres separados têm forte potencial para serem usados como combustível. Efectuou-se também um estudo de corrosão de aço do corpo e tubos de uma caldeira através de ensaios de polarização, usando um Potenciostato/Galvanostato, e por variação da massa de amostras mergulhadas nos ácidos gordos livres a 105°C e à temperatura ambiente. Nas condições estudadas, os ácidos gordos não promoveram corrosão nas amostras. Por fim, fez-se a combustão de uma amostra dos ácidos gordos livres num bico de Meeker e verificou-se a formação de depósitos equivalentes a 1,93% da massa inicial.

Na segunda parte estudou-se a possibilidade de produzir biodiesel por esterificação, dos ácidos gordos livres. Fez-se um estudo prévio para verificar qual a melhor razão molar de amostra/metanol a utilizar, optando-se por 1:6. Após cinco etapas de esterificação, obteve-se um produto final com 85,6% de ésteres. Não foram então atingidos os 96,5% exigidos pela norma europeia EN 14214, devido à presença de matéria não esterificável na matéria-prima, que não foi possível separar totalmente do produto durante o processo (esterificação, lavagem e secagem).

Pela análise de todos os parâmetros, o produto obtido não pode ser considerado biodiesel, não sendo possível ser comercializado como tal. A análise dos resultados aponta para a opção da valorização do resíduo de ácidos gordos na queima directa em geradores e

caldeiras que deverá no entanto, ser precedida de um estudo mais detalhado que inclua a análise da constituição da matéria não esterificável, para garantir uma combustão segura.

Palavras-chave: Glicerol, ácidos gordos livres, corrosão dos ácidos gordos livres, biodiesel

Abstract

With the economic development the resource management is a challenge that modern society faces. Sustainable development that seeks to meet the needs of the present and future generations is essential. It is therefore necessary to find new energy sources and reduce/valorize wastes. The aim of this work is the valorization of a free fatty acids residue as an alternative energy source. These free fatty acids were obtained by the primary purification of glycerin, byproduct from the biodiesel produced by alkali catalyze, courtesy SOCIPOLE SA Company.

Initially free fatty acids and esters present in the glycerin were separated and characterized. There were two trials, resulting in 42.9% and 53.8% by weight of free fatty acids and 41.7% and 34.0% of the esters for 1st and 2nd trials, respectively. In addition to the esters and free fatty acids, there were 15.4% and 12.2% of no esterificable matter, for 1st and 2nd trials, respectively.

In the first part of this work, the viability of direct use of this product, as fuel was studied. PCI was determined yielding 29.8 and 29.4 MJ/kg for 1st and 2nd trials, respectively. These values are higher than those found in Decree Law No. 17313/2008, June 26 of 2008, for biogasoline and biodiesel (27.2 MJ/kg), meaning that separate free fatty acids have strong potential for use as fuel. Also was studied the corrosion of steel tubes and the boiler body through polarization assays, using a potentiostat/galvanostat, and by metal sample mass variation when immersed in the free fatty acids at 105 ° C and at room temperature. Under the conditions tested the fatty acids in the samples did not promote corrosion. Finally, the combustion of a sample of free fatty acids was study in a meeker nozzle and the formation of deposits was checked accounting to 1.93% of the initial mass.

In the second part of this work the possibility of producing biodiesel by esterification of free fatty acids was studied. A previous study was done to determine the best molar ratio sample/methanol, opting for 1:6. After five steps of esterification, a final product with 85.6% of esters was obtained. It was not possible to meet the 96.5% required by the European standard EN 14214, due to the presence of a significant amount of no esterification matter in the raw material which was not possible to separate completely from the product during the process (esterification, washing and drying).

The analysis of all parameters, allows to conclude that the product cannot be considered biodiesel, and cannot be marketed as such. The results induce to consider the option of using this residue in direct burning on generators and boilers. However, it should be preceded by a more detailed study that includes analysis of the constitution of matter that can't be esterified to ensure a safe combustion.

Key Words: Glycerol, Free fatty acids, Free fatty acids corrosion, biodiesel

Índice

Capítulo 1	1
Introdução.....	1
1.1. Reacção de transesterificação	1
1.2. Glicerol	3
1.3. Ácidos gordos livres	4
1.4. Reacção de esterificação	5
1.5. Biodiesel	6
1.5.1. Propriedades do biodiesel	7
Índice de acidez	9
Viscosidade.....	10
Número de iodo.....	10
Teor de água.....	11
Matéria inorgânica.....	11
Densidade.....	11
Ponto de inflamação.....	11
Ésteres.....	11
TLF	12
Poder calorífico	12
Capítulo 2.....	13
Materiais e métodos.....	13
Recuperação dos ácidos gordos.....	13
Produção de biodiesel	15
Índice de acidez.....	17
Ésteres	18
Viscosidade	19
Número de Iodo	20
Teor de água	21
Densidade	21
Ponto de inflamação	22
Poder calorífico.....	23
Corrosão.....	26
Matéria volátil à temperatura de 105 °C.....	28

Estudo do depósito após queima das amostras de ácidos gordos e da matéria inorgânica	29
Matéria inorgânica	30
Sódio	31
TLF	32
Purificação de biodiesel	33
Capítulo 3.....	35
Resultados e discussão	35
3.1.Caracterização da fase dos ácidos gordos livres.....	35
Estudo da possibilidade de utilização dos ácidos gordos livres como combustível.....	37
Ensaio de polarização potenciodinâmica	37
Ensaio de perda de massa de amostra	38
Estudo dos depósitos formados na queima	41
3.2 Obtenção e caracterização do biodiesel.....	41
Estudo prévio da razão ideal ácidos gordos/metanol.....	42
Produção de biodiesel usando a razão molar amostra/metanol 1:6.....	44
Caracterização de biodiesel usando a razão molar amostra/metanol 1:6	45
Capítulo 4.....	49
Conclusões e sugestões para trabalhos futuros.....	49
Bibliografia	55
Anexo A	57
A. Caracterização dos ácidos gordos.....	57
Anexo B	73
B. Produção e caracterização do biodiesel produzido.....	73
B.1 Estudo da produção de biodiesel considerando só os ácidos gordos presentes na amostra.....	73
B.2 Produção de biodiesel considerando a amostra constituída por ácido oleico e oleato de metilo.....	76
B.3 Produção final de biodiesel	107
Anexo C	121
C. Estudo da utilização dos ácidos gordos livres como combustível	121
C. 1 Ensaio de polarização potenciodinamica	121
C.2 Ensaio de perda de massa de amostra	121

Índice de figuras

Figura 1. 1 - Reacção de transesterificação	2
Figura 1. 2 - Reacção de saponificação	2
Figura 1. 3 - Fórmula química do glicerol	3
Figura 1. 4 - Reacção de esterificação	5
Figura 2. 1 - Glicerol utilizado para a obtenção de ácidos gordos.....	13
Figura 2. 2 - Ampola de decantação após 48h de separação.....	14
Figura 2. 3 - Fase rica em ácidos gordos livres	15
Figura 2. 4 - Representação do viscosímetro utilizado	19
Figura 2. 5 - Representação do densímetro utilizado (1) posição do densímetro (2) pormenor do menisco	22
Figura 2. 6 - Representação do aparelho de determinação do ponto de inflamação.....	23
Figura 2. 7 - Representação gráfica do perfil de temperaturas usado na determinação da matéria inorgânica.....	30
Figura 3. 1 - Cromatograma da 2ª amostra de ácidos gordos.....	36
Figura 3. 2 - 1ª amostra de “aço referência H2” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa.....	38
Figura 3. 3 - 2ª amostra de “aço referência H2” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa.....	39
Figura 3. 4 - 1ª amostra de aço “st 35,8” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa	39
Figura 3. 5 - 2ª amostra de aço “st 35,8” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa	40
Figura 3. 6 - Representação gráfica da evolução dos índices de acidez no estudo de produção de biodiesel	43
Figura 3. 7 - Representação gráfica da evolução dos índices de acidez da produção de biodiesel utilizando a razão molar amostra/metanol de 1:6.....	45
Figura 3. 8 - Cromatograma do biodiesel	47
Figura A. 1 – Cromatograma da 1ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos	58
Figura A. 2 – Cromatograma da 2ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos	59
Figura A. 3 – Cromatograma da 1ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos	60

Figura A. 4 – Cromatograma da 2ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos	61
Figura A. 5 – Cromatograma da 3ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos	62
Figura A. 6 – Curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 1ª amostra de ácidos gordos	65
Figura A. 7 – Curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 2ª amostra de ácidos gordos	66
Figura B. 1 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	78
Figura B. 2 - Cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	79
Figura B. 3 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	80
Figura B. 4 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	82
Figura B. 5 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	83
Figura B. 6 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	84
Figura B. 7 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	87
Figura B. 8 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	88
Figura B. 9 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	89
Figura B. 10 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	90
Figura B. 11 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	91
Figura B. 12 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	92
Figura B. 13 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	95
Figura B. 14 - Cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	96
Figura B. 15 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	97
Figura B. 16 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	99

Figura B. 17 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	100
Figura B. 18 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	101
Figura B. 19 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	104
Figura B. 20 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	105
Figura B. 21 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	106
Figura B. 23 - Cromatograma da 1ª análise do biodiesel final	110
Figura B. 24 - Cromatograma da 2ª análise do biodiesel final	111
Figura B. 25 - Cromatograma da 3ª análise do biodiesel final	112
Figura B. 26 - Curva de calibração referente à determinação de sódio presente no biodiesel final.....	116

Índice de tabelas

Tabela 1. 1 - Métodos e limites das propriedades do biodiesel.....	9
Tabela 3. 1 - Caracterização das amostras de ácidos gordos	35
Tabela 3. 2 - Variações da massa obtidas na realização dos ensaios de corrosão à temperatura de 105 °C.	40
Tabela 3. 3 - Variações da massa obtidas na realização dos ensaios de corrosão à temperatura ambiente	40
Tabela 3. 4 - Massas de amostra resultantes do ensaio de depósitos.....	41
Tabela 3. 5 - Valores da evolução dos índices de acidez do estudo de produção de biodiesel.....	43
Tabela 3. 6 - Médias das percentagens de esteres atingidas em cada razão molar de amostra/metanol.....	43
Tabela 3. 7 - Valores da evolução dos índices de acidez da produção de biodiesel utilizando a razão molar amostra/metanol de 1:6	44
Tabela 3. 8 - Caracterização do biodiesel	45
Tabela A. 1 - Percentagem de produto separado no glicerol	57
Tabela A. 2 – Dados do cromatograma da 1ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos.....	58
Tabela A. 3 – Dados do cromatograma 2ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos.....	59
Tabela A. 4 – Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres à 1ª amostra de ácidos gordos	60
Tabela A. 5 – Dados do cromatograma 1ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos.....	60
Tabela A. 6 – Dados do cromatograma 2ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos.....	61
Tabela A. 7 – Dados do cromatograma 3ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos.....	62
Tabela A. 8 – Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres à 2ª amostra de ácidos gordos	63
Tabela A. 9 – Índices de acidez da 1ª amostra de ácidos gordos.....	63
Tabela A. 10 – Índices de acidez da 2ª amostra de ácidos gordos.....	63
Tabela A. 11 – Percentagens de matéria volátil a 105 °C das amostras de ácidos gordos.....	64
Tabela A. 12 -Massas de amostra de amostra resultantes do ensaio de depósitos.....	64

Tabela A. 13 – Percentagens de matéria inorgânica das amostras de ácidos gordos	64
Tabela A. 14 – Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 1ª amostra de ácidos gordos.....	65
Tabela A. 15 – Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 2ª amostra de ácidos gordos.....	66
Tabela A. 16 – Valores obtidos do teor de água da 1ª amostra de ácidos gordos	67
Tabela A. 17 – Valores obtidos do teor de água da 2ª amostra de ácidos gordos	67
Tabela A. 18 – Valores obtidos do poder calorífico superior da 1ª amostra de ácidos gordos.....	67
Tabela A. 19 – Valores obtidos do poder calorífico superior da 2ª amostra de ácidos gordos.....	68
Tabela A. 20 - Fracções de hidrogénio em cada composto	68
Tabela A. 21 - Fracção de hidrogénio no 1º ensaio da 1ª amostra de ácidos gordos	69
Tabela A. 22 - Fracção de hidrogénio no 2º ensaio da 1ª amostra de ácidos gordos	69
Tabela A. 23 - Fracção de hidrogénio no 1º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos	70
Tabela A. 24 - Fracção de hidrogénio no 2º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos	70
Tabela A. 25 - Fracção de hidrogénio no 3º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos	71
Tabela A. 26 - Valores de PCI das amostras de ácidos gordos (amostra seca)	71
Tabela A. 27 – Valores obtidos da TLF da 2ª amostra de ácidos gordos.....	72
Tabela B. 1 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20.....	73
Tabela B. 2 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20.....	73
Tabela B. 3 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20.....	74
Tabela B. 4 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20.....	74
Tabela B. 5 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	74
Tabela B. 6 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	75

Tabela B. 7 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	75
Tabela B. 8 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	75
Tabela B. 9 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	75
Tabela B. 10 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10.....	76
Tabela B. 11 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3.....	76
Tabela B. 12 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3.....	77
Tabela B. 13 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3.....	77
Tabela B. 14 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3.....	77
Tabela B. 15 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3.....	78
Tabela B. 16 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	79
Tabela B. 17 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	80
Tabela B. 18 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	81
Tabela B. 19 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	81
Tabela B. 20 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	82
Tabela B. 21 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	83
Tabela B. 22 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	84
Tabela B. 23 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3.....	85
Tabela B. 24 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6.....	85
Tabela B. 25 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6.....	85
Tabela B. 26 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6.....	86

Tabela B. 27 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6.....	86
Tabela B. 28 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6.....	86
Tabela B. 29 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	87
Tabela B. 30 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	88
Tabela B. 31 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	89
Tabela B. 32 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	90
Tabela B. 33 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	91
Tabela B. 34 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	92
Tabela B. 35 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	93
Tabela B. 36 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6.....	93
Tabela B. 37 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10.....	94
Tabela B. 38 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10.....	94
Tabela B. 39 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10.....	94
Tabela B. 40 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10.....	94
Tabela B. 41 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10.....	95
Tabela B. 42 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	96
Tabela B. 43 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	97
Tabela B. 44 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	98
Tabela B. 45 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	98
Tabela B. 46 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	99

Tabela B. 47 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	100
Tabela B. 48 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	101
Tabela B. 49 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10.....	102
Tabela B. 50 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15.....	102
Tabela B. 51 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15.....	102
Tabela B. 52 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15.....	103
Tabela B. 53 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15.....	103
Tabela B. 54 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15.....	103
Tabela B. 55 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	104
Tabela B. 56 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	105
Tabela B. 57 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	106
Tabela B. 58 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15.....	107
Tabela B. 59 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados na produção final de biodiesel.....	107
Tabela B. 60 - Índices de acidez do 1º estágio da produção final de biodiesel.....	107
Tabela B. 61 - Índices de acidez do 2º estágio da produção final de biodiesel.....	108
Tabela B. 62 - Índices de acidez do 3º estágio da produção final de biodiesel.....	108
Tabela B. 63 - Índices de acidez do 4º estágio da produção final de biodiesel.....	108
Tabela B. 64 - Índices de acidez do 5º estágio da produção final de biodiesel.....	109
Tabela B. 65 - Índices de acidez do biodiesel final.....	109
Tabela B. 66 - Dados do cromatograma da 1ª análise do biodiesel final.....	110
Tabela B. 67 - Dados do cromatograma da 2ª análise do biodiesel final.....	111
Tabela B. 68 - Dados do cromatograma da 3ª análise do biodiesel final.....	112
Tabela B. 69 - Percentagem de ésteres do biodiesel final.....	113
Tabela B. 70 - Poder calorífico do biodiesel final.....	113
Tabela B. 71 - Fracções de hidrogénio em cada composto.....	113

Tabela B. 72 - Fracção de hidrogénio no 1º ensaio da amostra de biodiesel final	114
Tabela B. 73 - Fracção de hidrogénio no 2º ensaio da amostra de biodiesel final	114
Tabela B. 74 - Fracção de hidrogénio no 3º ensaio da amostra de biodiesel final	115
Tabela B. 75 - Valores de PCI do biodiesel final.....	115
Tabela B. 76 - Valores obtidos de matéria volátil a 105 °C presente no biodiesel final	115
Tabela B. 77 - Valores obtidos de matéria mineral presente no biodiesel final	116
Tabela B. 78 - Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente no biodiesel final	116
Tabela B. 79 - Valores obtidos na determinação do nº de iodo do biodiesel final	117
Tabela B. 80 - Valores obtidos na determinação da densidade do biodiesel final.....	117
Tabela B. 81 - Valores obtidos na determinação da viscosidade do biodiesel final.....	117
Tabela B. 82 - Valores obtidos na determinação da temperatura de inflamação do biodiesel final.....	118
Tabela B. 83 - Valores obtidos da TLF do biodiesel final	118
Tabela B. 84 - Valores obtidos da percentagem de ésteres metílicos de ácido linolénico	118
Tabela B. 85 - Valores obtido do teor de água	119
Tabela B. 86 - Massa de adsorvente usada	119
Tabela B. 87 - Dados do cromatograma da 1ª análise do biodiesel final após purificação.....	119
Tabela B. 88 - Dados do cromatograma da 2ª análise do biodiesel final após purificação.....	120
Tabela B. 89 - Percentagem de ésteres do biodiesel final após purificação	120
Tabela C. 1 - Velocidades de corrosão obtidas para as amostras dos constituintes da caldeira, através do Potenciostato/Galvanostato	121
Tabela C. 2 - Perda de massa das amostras com o tempo	121
Tabela C. 3 - Variações de massa à temperatura de 105 °C.....	122
Tabela C. 4 - Variações de massa à temperatura ambiente	122

Listagem de abreviaturas

Abreviatura	Nome
I.A.	Índice de Acidez
PCI	Poder calorífico inferior
PCS	Poder calorífico superior

Listagem de siglas e símbolos

Sigla/Símbolo	Nome	Unidades
A	Área	cm ²
C	Concentração	mol/L
I.A.	Índice de acidez	mg _{KOH} /g _{amostra}
m	Massa	g
M	Massa molar	g/mol
n	Moles	mol
PCI	Poder calorífico inferior	MJ/kg
PCS	Poder calorífico superior	MJ/kg
ρ	Densidade	kg/m ³
Q	Caudal	mL/min
R	Razão molar	
T	Temperatura	°C
TLF	Temperatura limite de filtrabilidade	°C
t	Tempo	s ou h
V	Volume	mL
w	Velocidade de corrosão	g/cm ² h

Capítulo 1

Introdução

Com o crescimento económico global, a procura de matérias-primas e fontes alternativas de energia, é vista como um factor necessário, para suplantar a crescente necessidade de recursos. Também, a preocupação pela redução da poluição e a própria crise energética, têm estimulado o mercado de combustíveis alternativos e o reaproveitamento de recursos que até agora não eram considerados economicamente viáveis.

A expansão da utilização de biocombustíveis, como é o caso do biodiesel, teve entre outras consequências, a produção de um volume considerável de glicerol [1]. Uma preocupação em relação à produção de biodiesel é como assimilar este subproduto [2]. Então, com o objectivo de reduzir os futuros problemas ambientais por acumulação de glicerol e tornar a produção de biodiesel mais rentável, a implementação de estratégias que utilizam o glicerol para a obtenção de produtos de maior valor acrescentado, apresenta-se como uma solução promissora e necessária, tanto do ponto de vista ambiental como económico, ao contrário da sua incineração [3].

Neste sentido, com o presente trabalho pretende-se valorizar um resíduo de ácidos gordos livres, provenientes da purificação de glicerinas, fornecidas pela SOCIPOLE, SA,. Estas glicerinas são provenientes da produção de biodiesel pela reacção de transesterificação de triglicérides em meio alcalino.

1.1. Reacção de transesterificação

A reacção de transesterificação consiste na reacção de triglicérides com metanol, originando ésteres e glicerol. Diversos aspectos, incluindo o tipo de catalisador, razão de triglicérides/álcool, temperatura ou pureza dos reagentes, têm influência no processo de transesterificação [4].

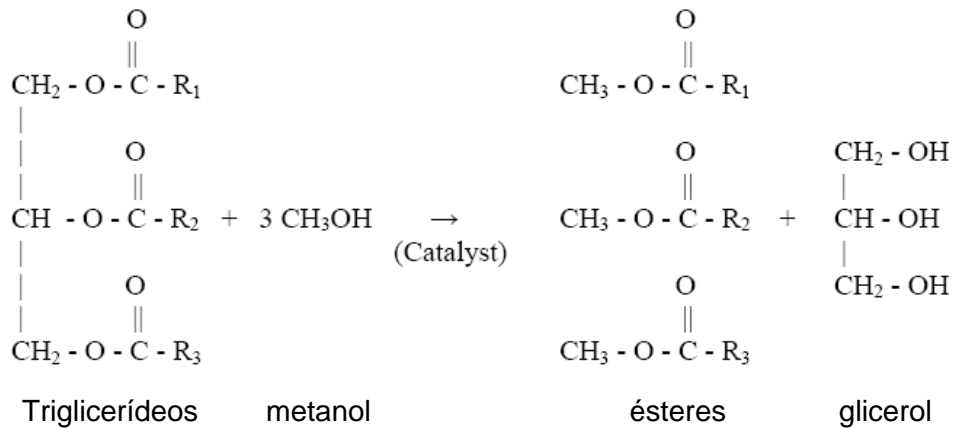


Figura 1. 1 - Reacção de transesterificação [5]

De modo a direccionar a reacção no sentido directo, para assim se obter o produto desejado, ésteres, é necessária a adição de um reagente em excesso ou remoção de um dos produtos. Como tal, na reacção de transesterificação, utiliza-se normalmente 60% a 100% de álcool em excesso, sendo o álcool mais comum o metanol, para assim garantir a reacção praticamente completa [5].

O catalisador mais usado é o hidróxido de sódio, e a sua concentração é um parâmetro que influencia a reacção de transesterificação. Uma quantidade insuficiente de catalisador pode resultar numa incompleta conversão dos triglicerídeos em ésteres metílicos de ácidos gordos. Normalmente o rendimento atinge o valor óptimo quando a concentração do catalisador é 1,5% (p/p) [6].

A temperatura também influencia claramente a reacção e o seu rendimento, devendo ser inferior ao ponto de ebulição do álcool, para assim reduzir a sua vaporização. A temperatura óptima da reacção de transesterificação situa-se à volta dos 65°C [6].

Como visto anteriormente, a transesterificação consiste na reacção de triglicerídeos frequentemente usando hidróxido de sódio como catalisador. Ora, a presença desta base forte, juntamente com os triglicerídeos, pode originar sabões.

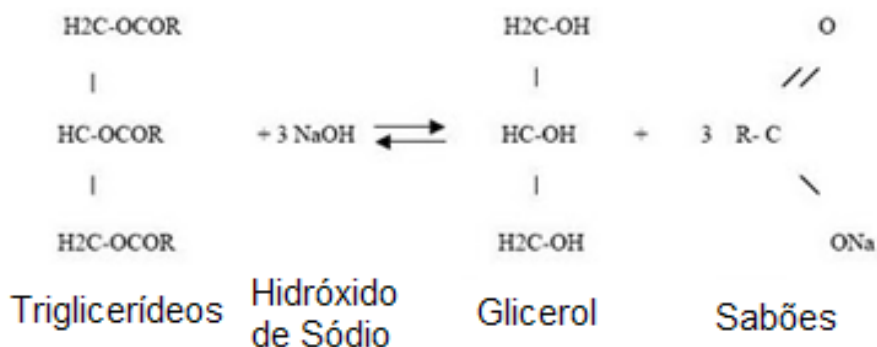


Figura 1. 2 - Reacção de saponificação

Estes sabões poder-se-ão encontrar no glicerol resultante da produção de biodiesel por via alcalina.

1.2. Glicerol

O glicerol, ou 1,2,3-propanetriol é um álcool trihidrico. Na sua forma pura apresenta-se como um líquido viscoso, incolor, inodoro e higroscópico, com sabor doce. Funde aos 17,8 °C, ferve com decomposição aos 290 °C e é miscível com água e metanol. A fórmula química do glicerol é apresentada na Figura 1. 3 [7].

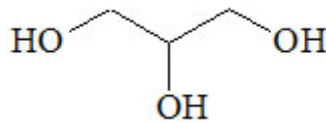


Figura 1. 3 - Fórmula química do glicerol

Na natureza, o glicerol está presente em plantas, em animais e em formas combinadas de glicerina com ácidos gordos [3]. Devido às suas características físicas e químicas e ao facto de ser inócuo, o glicerol puro apresenta diferentes aplicações na indústria farmacêutica, de cosméticos, na fabricação de resinas e aditivos e na indústria de alimentos [3]. É um produto extremamente eficaz na limpeza, logo pode ser usado como detergente ou desengordurante [6]. Também devido à sua estrutura e propriedades únicas, o glicerol tem um tremendo potencial para ser utilizado na produção de novos produtos [8].

O glicerol resultante da transesterificação de triglicerídeos com álcool, apresenta diversos componentes dissolvidos, como sais, sabões, ácidos gordos, ésteres e álcool que lhe conferem baixo valor comercial. Desta forma, existe um grande interesse na sua purificação o que lhe proporcionará um valor acrescentado [3]. Se o glicerol for destinado ao uso em alimentos, cosméticos e medicamentos, algumas etapas de purificação são necessárias como branqueamento, remoção de odores ou permuta iónica, para remover vestígios de impurezas. No entanto, a purificação a esse nível, é dispendiosa e geralmente fora do alcance da viabilidade para pequenas e médias indústrias [7].

1.3. Ácidos gordos livres

Os ácidos gordos livres são um constituinte essencial do nosso dia-a-dia, apesar de muitas vezes não serem reconhecidos como tal. De facto, praticamente todas as categorias de cosméticos, contêm algum tipo de ácido gordo livre ou derivado [9].

Os ácidos gordos livres são cadeias longas de átomos de carbono e hidrogénio, e existem pelo menos cinco tipos destas cadeias, que normalmente estão presentes nas gorduras animais e nos óleos:

- Palmítico – 16 carbonos (16:0)
- Esterástico – 18 carbonos (18:0)
- Oléico – 18 carbonos e uma ligação dupla (18:1)
- Linoleico – 18 carbonos e duas ligações duplas (18:2)
- Linolénico – 18 carbonos e três ligações duplas (18:3)

Os ácidos gordos livres são designados normalmente, por dois números entre parênteses, em que o primeiro significa o número de carbonos na cadeia, enquanto o segundo número, significa o número de ligações duplas. O número de átomos de carbono inclui o que está ligado ao átomo de oxigénio no fim da cadeia. É no fim desta cadeia que o metanol se liga, quando são formados ésteres metílicos [5].

Os ácidos gordos livres que são usados industrialmente, são frequentemente subprodutos de outras indústrias. Estes, juntamente com outras fontes de energia renováveis, podem aumentar a contribuição para a sociedade, pela substituição dos cada vez mais caros, produtos petroquímicos que derivam de fontes fósseis e insubstituíveis [9].

Uma aplicação dos ácidos gordos livres poderá ser na queima directa em caldeiras, geradores ou outros tipos de maquinaria, não automóvel. Há, no entanto, factores a ter em consideração para um correcto funcionamento dos equipamentos, como a deposição de sedimentos nos depósitos ou tubagens que podem entupir filtros ou outros componentes, a formação de resíduos nos queimadores e igualmente importante, a corrosão que poderá ocorrer.

Tendo em conta a concentração, temperatura e tempo de exposição, os ácidos orgânicos são menos corrosivos do que os ácidos inorgânicos, pois são ligeiramente ionizados [10]. Osman, *et al.*, [11] estudaram inibição de corrosão de ácidos gordos etoxilados, em aços com baixo teor de carbono na presença de água e concluíram que a corrosão do metal é inibida pela presença destes ácidos gordos. Por sua vez, Quraishi, *et al.*, [12] estudaram a inibição de corrosão de ácidos gordos em aço maciço, e concluíram que todos os oxidiazóis de ácidos gordos são efectivamente inibidores de corrosão. É de esperar então um baixo poder de corrosão dos ácidos gordos.

Outra aplicação dos ácidos gordos livres é a sua utilização na produção de biodiesel pela reacção de esterificação.

1.4. Reacção de esterificação

A reacção de esterificação dos ácidos gordos livres em meio ácido é apresentada na Figura 1. 4, sendo um equilíbrio em que ácidos gordos reagem com um álcool, originando ésteres e água.

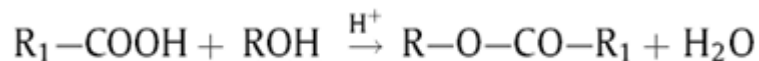


Figura 1. 4 - Reacção de esterificação [5]

Muitos dos factores que afectam o rendimento da reacção de transesterificação, aplicam-se também à reacção de esterificação. Para se obter o produto desejado, é necessário a adição de um reagente em excesso ou remoção de um dos produtos.

Esta reacção produz água como um produto e em sistemas fechados, esta tende a acumular-se, limitando o avanço da reacção. Logo, os processos de esterificação têm de ter uma estratégia eficaz de remoção de água, para assim minimizar a quantidade de álcool necessária para a reacção. A água pode ser removida por vaporização ou centrifugação, ou em alternativa fazer reagir os ácidos gordos com álcool em diversos estágios. A maior parte da água é removida ao fim do primeiro estágio e a adição de álcool e catalisador “frescos”, vão permitir um maior rendimento de reacção [5].

Tanto na reacção de transesterificação, como na reacção de esterificação, é usado um álcool de cadeia curta. O metanol é o mais usado, podendo também ser usado etanol. O etanol reage mais lentamente do que o metanol, no entanto apresenta diversas vantagens, como o facto de ser renovável, ser não tóxico e ser mais seguro no manuseamento e armazenamento [10]. O metanol é produzido por diversos processos, sendo o mais comum a destilação de produtos líquidos de madeira e carvão, gás natural e gás de petróleo [13].

Sendo o álcool um reagente, para garantir bons rendimentos na reacção de esterificação é necessário adicioná-lo em excesso. KELKAR, *et al.* [14] estudaram a esterificação de ácidos na síntese de biodiesel, onde mostram a influência positiva na conversão de ácidos gordos livres com o aumento da quantidade de álcool nas reacções de esterificação.

O catalisador ácido mais usado na reacção de esterificação é o ácido sulfúrico e como na reacção de transesterificação, o catalisador é misturado com álcool, e em seguida

adicionado aos ácidos gordos, ou à matéria-prima que contém elevada quantidade de ácidos gordos livres [5].

A reacção de esterificação de ácidos gordos livres, é relativamente rápida, completando-se geralmente em duas horas, sendo a temperatura ideal cerca de 65 °C [15]. Os ácidos gordos livres, convertem-se assim em ésteres.

1.5. Biodiesel

Quimicamente, o biodiesel é uma mistura de ésteres, geralmente metílicos, podendo ser produzido a partir de fontes não tóxicas e biológicas, como os óleos vegetais, gorduras animais e óleos usados.

O biodiesel surge com a criação dos motores diesel, no final do século XIX. Um motor com maior eficiência termodinâmica concebido por Rudolf Diesel foi construído para operar com óleo mineral. A utilização de óleo vegetal no motor diesel foi testada por solicitação do governo francês com a intenção de estimular a auto-suficiência energética nas suas colónias do continente africano, minimizando assim, os custos relativos às importações de carvão e combustíveis líquidos. Nas décadas seguintes houve uma descontinuidade do uso de óleo vegetal como combustível, provocada principalmente, pelo baixo custo do diesel mineral, por alterações políticas no governo francês e por razões técnicas.

O gasóleo é largamente utilizado nos sectores dos transportes, na agricultura, no comércio, na indústria e para a produção de energia. Devido à escassez dos recursos energéticos não renováveis e ao seu custo cada vez mais elevado, a busca intensiva por combustíveis alternativos ao petróleo, como o biodiesel, apresenta grande importância, para os países emergentes, uma vez que a sua produção auxilia a conservação do meio ambiente, mediante a redução dos gases responsáveis pelo aquecimento global e contribui para o desenvolvimento social e a geração de emprego [16].

O biodiesel pode ser produzido a partir de uma grande variedade de matérias-primas, incluindo a maior parte de óleos vegetais, gorduras animais ou óleos usados. O custo das matérias-primas é o maior factor económico e determina a viabilidade ou não, da produção de biodiesel [13]. Uma vez que o custo das matérias-primas representa cerca de 70-80% do custo total da produção de biodiesel, escolher a matéria-prima correcta é muito importante [6].

Os óleos vegetais (como os de soja, semente de algodão, amendoim ou girassol), são matérias-primas promissoras para a produção de biodiesel, uma vez que são renováveis e podem ser produzidas em larga escala, sem grande prejuízo para o ambiente. Estes óleos vegetais incluem os comestíveis e não comestíveis. No entanto, o consumo de

óleos vegetais pode causar problemas como o aumento da competitividade do mercado de óleos comestíveis, elevando o preço dos alimentos assim como o do biodiesel. Além disso, pode causar desflorestação, pois mais florestas são destruídas para se obter área de cultivo. Para contrariar estas desvantagens, pode-se utilizar óleos não comestíveis, ou que não são adequados ao consumo humano [6]. Além disso, o preço de óleos usados é 2,5 a 3 vezes menor relativamente aos óleos vegetais virgens, podendo reduzir significativamente o custo da produção de biodiesel [13].

O biodiesel é miscível com diesel de origem fóssil em qualquer proporção, o que fez com que, misturas de biodiesel com diesel mineral, começassem a ser comercializadas por todo o mundo [7]. Então, no mercado dos biocombustíveis adotou-se a expressão BXX na qual B significa biodiesel e XX a proporção do biocombustível misturado ao óleo diesel. Assim, a sigla B2 significa 2% de biodiesel, derivado de fontes renováveis e 98% de óleo diesel e o B5 equivale a 5% de biodiesel e 95% de óleo mineral. É importante notar, que estas misturas com óleo mineral não são designadas de biodiesel.

Em condições ideais, todos os átomos de carbonos dos combustíveis fósseis reagem, originando dióxido de carbono, e todos os átomos de hidrogénio reagem, originando água. Virtualmente, todos os combustíveis seguem este raciocínio, no entanto, quando o enxofre está presente no combustível, pode oxidar, originando óxidos de enxofre. Estes óxidos de enxofre podem reagir com vapor de água, formando ácido sulfúrico e outros compostos de enxofre, elevando o nível de emissões. O biodiesel produzido a partir de óleo vegetal, tem muito baixo teor de enxofre, no entanto, em algumas gorduras animais isso não acontece necessitando de tratamento posterior. Também os compostos aromáticos são classes de hidrocarbonetos que proporcionam elevado teor de energia, no entanto contribuem para o aumento dos NO_x . No caso do biodiesel, estes compostos não estão presentes.

1.5.1. Propriedades do biodiesel

Baseado nas limitações geográficas e preços das matérias-primas, o biodiesel pode ser então produzido a partir de diversas matérias-primas, originando assim um produto final com diferentes propriedades [17]. Também, no final da produção de biodiesel, obtêm-se compostos derivados da própria produção, tais como triglicerídeos não reagidos, restos de álcool ou catalisador, assim como outros resíduos que podem contaminar o produto final. Estes contaminantes podem conduzir a diversos problemas na utilização do biodiesel, como a deposição nos motores, entupimento dos filtros, ou deterioração do combustível.

Uma vez que a qualidade do biodiesel é muito importante, normas como a europeia (EN 14214) e a americana (ASTM D6751), limitam a quantidade de contaminantes do

biodiesel. No âmbito destas normas, são introduzidas restrições em contaminantes individuais pela inclusão de itens como o glicerol livre e total para limitar o glicerol, ponto de inflamação para limitar o álcool residual, índice de acidez para limitar os ácidos gordos livres, cinzas para limitar o catalisador residual, etc [16].

Para atingir os requisitos das normas do biodiesel, não é necessária a quantificação dos componentes individuais, mas sim a quantificação das classes de componentes. A determinação da qualidade do combustível é então, um aspecto de grande importância para o sucesso da comercialização do biodiesel. A elevada qualidade do combustível, é um pré-requisito na aceitação do biodiesel no mercado [16].

Os valores das propriedades do biodiesel são então especificados pela norma americana ASTM D 6751 e pela norma europeia EN 14214. Cada propriedade e o método de análise encontram-se na Tabela 1. 1.

Tabela 1. 1 - Métodos e valores das propriedades do biodiesel [6]

Propriedade	Unidades	Limites		Método de análise	
		ASTM D6751	EN 14214	ASTM D6751	EN 14214
Temperatura de inflamação	°C	130,0 min	101,0 min	D93	ISSO CD3679e
Viscosidade cinemática a 40 °C	mm ² /s	1,9-6,0	3,5-5,0	D445	EN ISSO 3104
Número de cetano	-	47 min	51 min	D613	EN ISSO 5165
Enxofre nas cinzas	% (m/m)	0,020 max		D874	ISO 3987
Corrosão no cobre	-	No. 3 max	Classe 1	D130	EN ISSO 2160
Índice de acidez	mg KOH/g	0,80 max	0,5 max	D664	pr EN 14104
Glicerol livre	% (m/m)	0,020 max		D6584	pr EN 14105m pr EN 14106
Glicerol total	% (m/m)	0,240 max	0,25 max	D6584	pr EN 14105m
Conteúdo de fósforo	% (m/m)	0,001 max	0,01 max	D4951	pr EN 141101
Resíduos de carbono					
ASTM D6751 (amostra 100%)	% (m/m)	0,050 max	-	D4530	-
EN 14214 (10% bottoms)		-	0,3 max	-	EN ISSO 10370
Temperatura de congelação	°C		-	D2500	-
Densidade a 15 °C	kg/m ³	860-900	860-900	-	EN SIO 3675 EN SIO 12185
Destilação T90 AET	°C	360 max	-	D1160	-
Enxofre (grau S 15)	ppm	0,0015 max	-	D5453	-
Enxofre (grau S 500)	ppm	0,05 max	-	D5453	-
Conteúdo de enxofre	mg/Kg	-	10 max	-	-
Água e sedimentos	% vol	0,050 max	-	D2709	-
Conteúdo de água	mg/Kg	-	500 max	-	EN ISSO 12937
Contaminações totais	mg/Kg	-	24 max	-	EN 12662
Estabilidade oxidativa a 110 °C	h	9min	6 min	-	pr EN 14112
Índice de iodo	g _{iodo} /g _{amostra}	120max	120 max	-	pr EN 14111
Éster metílico de ácido linolénico	% (m/m)	-	12 max	-	pr EN 14103d
Ésteres metílicos polinsaturados (> 4 ligações duplas)	% (m/m)	-	1 max	-	pr EN 14103
Conteúdo de ésteres	% (m/m)	96,5	96,5	-	pr EN 14103d
Conteúdo de metanol	% (m/m)	0,2 max	0,2 max	-	pr EN 141101
Conteúdo de monoglicerídeos	% (m/m)	0,8 max	0,8 max	-	pr EN 14105m
Conteúdo de diglicerídeos	% (m/m)	0,2 max	0,2 max	-	pr EN 14105m
Conteúdo de triglicerídeos	% (m/m)	0,2 max	0,2 max	-	pr EN 14105m
Metais alcalinos (Na, K)	mg/Kg	-	5 max	-	pr EN 14108 pr EN 14109

Índice de acidez

Um parâmetro importante que deve ser determinado é o índice de acidez. Tem como objectivo determinar o teor de ácidos gordos livres presente nas gorduras ou no biodiesel. O índice de acidez é a medição directa dos ácidos gordos livres, e é dado pela quantidade de base, expressa em miligramas de hidróxido de potássio por grama de amostra necessária para neutralizar a amostra [5].

Viscosidade

A viscosidade cinemática é a resistência ao fluxo de um fluido [5]. É uma propriedade especificada nas normas do biodiesel, sendo 40 °C a temperatura a que esta propriedade é determinada [18].

Esta propriedade afecta a atomização do combustível, após a injeção nas câmaras de combustão, resultando na formação de depósitos no motor. Quanto maior a viscosidade, maior a tendência do combustível em causar problemas [16]. Uma das mais importantes razões, dos óleos vegetais não serem usados nos motores, deve-se ao facto da sua viscosidade ser elevada. A transesterificação é um dos processos que pode reduzir a viscosidade dos óleos para assim poderem ser usados como combustíveis. A viscosidade elevada, também causa problemas em climas frios, pois esta aumenta com a diminuição da temperatura [19].

A viscosidade do biodiesel é maior do que a viscosidade dos combustíveis de origem fóssil, podendo ser 1,6 vezes superior a 40 °C [20]. O biodiesel necessita ter a viscosidade prevista nas normas, 1,9-6,0 mm²/s na norma americana ASTM D6751 e 3,5-5,0 mm²/s na norma europeia EN 14212 [18].

Número de iodo

O biodiesel é um combustível renovável, biodegradável e susceptível a oxidar, quando exposto ao ar [16]. Além da oxidação pela exposição ao ar, o biodiesel está também potencialmente sujeito à degradação, devido à presença de água [21].

O índice de iodo está relacionado com o número de ligações duplas nos óleos vegetais e gorduras [16]. Enquanto o grau de saturação e o perfil dos ácidos gordos livres não tem muito impacto no processo de transesterificação, estes podem afectar as propriedades do biodiesel [5]. O índice de iodo de um óleo vegetal ou gordura animal é praticamente idêntico ao dos ésteres metílicos correspondentes [16]. O objectivo da determinação do índice de iodo é quantificar a maior ou menor tendência de um óleo ou gordura em oxidar [16]. A oxidação dos materiais gordos é promovida por factores como a temperatura elevada, presença de luz, ou materiais externos como metais ou iniciadores. A natureza dos radicais têm influência, e a geometria das ligações duplas também têm um papel importante. Os antioxidantes podem atrasar a oxidação, mas não inibi-la [21].

A estabilidade do biodiesel é uma propriedade importante quando este é armazenado por um longo período de tempo. A baixa estabilidade pode levar ao aumento do índice de acidez, viscosidade do combustível e à formação de sedimentos. Então, se a duração de armazenamento for prolongada, devem ser efectuados tratamentos com aditivos antioxidantes [16].

Teor de água

Obter um biodiesel livre de água é particularmente importante, pois a água pode promover a corrosão. Além disso, pode reagir com os ésteres, produzindo ácidos gordos livres e também proporcionar o crescimento microbiológico nos tanques de armazenamento [5]. A água pode hidrolisar os triglicerídeos em diglicerídeos e formar mais ácidos gordos livres. Tanto uma reacção como outra não são desejadas, e reduzem o rendimento da produção de biodiesel [6]. A água pode ser adicionada durante o processo, para remover contaminantes do biodiesel, mas em seguida deve ser removida por um processo de secagem, garantindo assim, que o produto final está conforme com a norma [5].

Matéria inorgânica

A matéria inorgânica ou mineral presente no biodiesel, pode ser quantificada pela sua presença nas cinzas, após a sua combustão. Para o biodiesel, este teste é um importante indicador da quantidade de resíduos metálicos presentes no combustível. Os sedimentos podem entupir os filtros, contribuir para a formação de depósitos nos injectores de combustível e outros estragos nos motores [5].

Densidade

A densidade é uma propriedade chave do combustível, que afecta directamente a performance dos motores. Muitas características da performance como o número de cetano ou poder calorífico são relacionados com a densidade. Por outro lado, os sistemas de injeção medem o combustível volumetricamente, então alterações na densidade do combustível, vai influenciar a potência do motor, devido à diferença de massa injectada [19].

Ponto de inflamação

O ponto de inflamação é a temperatura mínima para que os vapores de um líquido formem uma mistura inflamável com o ar. O biodiesel apresenta elevado ponto de inflamação, normalmente entre 160-170°C. O ponto de inflamação do biodiesel é regulado pela norma ASTM D6751, restringindo a valores superiores a 130°C, enquanto a norma europeia EN 14214 restringe o ponto de inflamação a valores superiores a 101°C. Pequenas quantidades de álcool residual presentes no biodiesel provocam um aumento significativo do ponto de inflamação, logo, de acordo com as normas, tanto o conteúdo de álcool como o ponto de inflamação, devem ser determinados para o biodiesel produzido [22].

Ésteres

Os FAME, ou ésteres metílicos de ácidos gordos, vulgarmente designados de biodiesel, são obtidos pela reacção de ácidos gordos livres com um álcool, via catálise ácida

(esterificação) ou de triglicerídeos com um álcool via catálise alcalina (transesterificação). O teor de ésteres é talvez o parâmetro mais importante na análise do biodiesel. Esta análise é efectuada por cromatografia gasosa, equipado com detector FID.

Tanto na norma ASTM D6751, como na norma EN 14214, o conteúdo de ésteres é limitado a um valor mínimo de 96,5 % (m/m).

TLF

A Temperatura Limite de Filtrabilidade (TLF) ou ColdFilterPluggingPoint (CFPP) é a temperatura mais alta, a partir da qual um determinado volume de combustível não consegue passar através de um dispositivo de filtração quando é arrefecido. É importante o seu conhecimento para, em países de clima frio, prevenir o entupimento dos motores por congelamento do combustível.

Poder calorífico

O poder calorífico de um combustível representa a quantidade de energia libertada por este durante a queima, por unidade de massa. Este pode ser classificado em PCS – Poder Calorífico Superior quando se considera que os produtos da combustão condensam, devido à diminuição de temperatura, quantificando-se o calor de vaporização da água formada na combustão, ou PCI – Poder Calorífico Inferior quando se considera que todos os produtos da combustão, incluindo a água, estão na fase gasosa, não se quantificando o calor de vaporização da água. O PCI é o poder calorífico após lhe ter sido retirada a energia necessária para vaporizar a água que se forma na reacção de combustão.

Capítulo 2

Materiais e métodos

Recuperação dos ácidos gordos

Os ácidos gordos livres foram separados do glicerol (proveniente da produção de biodiesel por transesterificação de óleos em meio alcalino). O glicerol foi fornecido pela SOCIPOLE, SA e está apresentado na Figura 2. 1.



Figura 2. 1 - Glicerol utilizado para a obtenção de ácidos gordos

Para a separação dos ácidos gordos, foi adicionado ácido sulfúrico concentrado, até que o meio atingisse pH inferior a 2. A redução do pH permite a transformação dos sabões presentes no glicerol, em ácidos gordos livres e conseqüente separação destes da fase de glicerol.

Em seguida, deixou-se a repousar em ampolas de decantação, de modo a obter uma separação de fases. Na Figura 2. 2 apresenta-se a ampola após 48h de decantação, em que se podem visualizar as três fases.

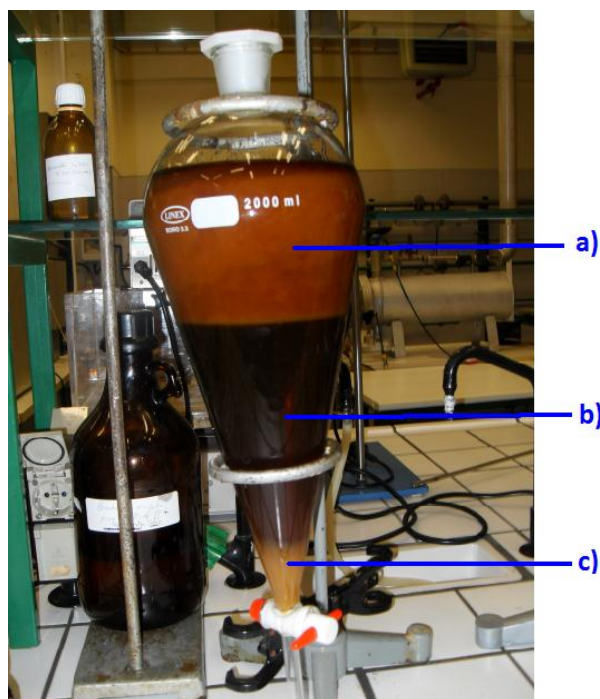


Figura 2. 2 - Ampola de decantação após 48h de separação

A fase a) é fundamentalmente constituída por ácidos gordos livres, metanol e ésteres, a fase b) é constituída por glicerol, sais dissolvidos, água, metanol e mong (matéria orgânica não glicerol), e por fim, a fase c) por sais precipitados (sulfato de sódio) em suspensão na fase de glicerol. Como a fase a) não é homogénea como se esperava, fez-se uma centrifugação desta e obtiveram-se duas fases, uma mais densa e outra menos densa, aproveitando-se a fase menos densa, pois verificou-se ser mais rica em ácidos gordos. Esta foi novamente lavada e centrifugada.

A lavagem com água aquecida é muito eficaz para remover impurezas, como sais de sódio residuais. Considera-se a lavagem terminada quando a água de lavagem se torna límpida, significando que os contaminantes foram removidos. Ao produto final pode-se adicionar óxido de magnésio para promover uma rápida secagem e em seguida é feita uma filtração e/ou centrifugação [6].

Verificou-se então que a percentagem da fase rica em ácidos gordos livres separada do glicerol, corresponde a cerca de 24% em massa do valor inicial.



Figura 2. 3 - Fase rica em ácidos gordos livres

Produção de biodiesel

Procedimento

1. Pesar uma quantidade de amostra num frasco de vidro resistente a temperaturas elevadas.
2. Manter a amostra num banho termostatizado a 60 °C, por uma hora.
3. À parte, preparar uma solução com as quantidades de metanol e de ácido sulfúrico necessárias e adicionar ao frasco contendo a amostra.
4. Agitar vigorosamente a mistura resultante e deixar num banho a 60-65 °C com agitação, por 2h de modo a ocorrer a reacção de esterificação.

Material/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Banho termostatizado com agitação,
- Balança analítica.

Reagentes

- Metanol com grau de pureza 99,99%,
- Ácido sulfúrico concentrado pa.

Cálculo do volume de metanol

O volume de metanol a usar foi determinado por duas formas distintas. Na primeira, considerou-se a relação em moles entre os ácidos gordos livres, calculados a partir do índice de acidez, e o metanol.

$$n_{amostra} = \frac{m_{amostra} \times IA}{M_{KOH}} \quad \text{equação (2.1)}$$

em que,

$n_{amostra}$ é o nº de moles de ácidos gordos livres (mol)

$m_{amostra}$ é a massa de amostra (g)

IA é o índice de acidez da amostra (mg_{KOH}/g_{amostra})

M_{KOH} é a massa molar do KOH (g/mol)

Na segunda situação, considerou-se que a amostra era constituída por uma proporção em partes iguais, de ácido oléico e oleato de metilo. A equação seguinte traduz o número de moles de amostra, assumindo esta hipótese:

$$n_{amostra} = \frac{m_{amostra}}{M_{\text{ácido oleico+oleato de metilo}}} \quad \text{equação (2.2)}$$

Em que,

$n_{amostra}$ é o nº de moles de amostra (mol)

$m_{amostra}$ é a massa de amostra (g)

$M_{\text{ácidooleico+oleato de metilo}}$ é a massa molar média de uma mistura com 50% de ácido oleico e de 50% de oleato de metilo (289,5 g/mol)

Determinado o número de moles da amostra, calculou-se o volume de metanol para cada razão molar de amostra/metanol (R):

$$V_{metanol} = \frac{n_{amostra} \times \frac{1}{R} \times M_{metanol}}{\rho_{metanol}} \quad \text{equação (2.3)}$$

Em que,

$V_{metanol}$ é o volume de metanol (ml)

$n_{amostra}$ é o nº de moles de amostra (mol)

1/R é a razão ácidos gordos livres/metanol ou amostra/metanol, dependendo da forma de cálculo no número de moles de amostra

$M_{metanol}$ é a massa molar do metanol (g/mol)

$\rho_{metanol}$ é a massa volúmica do metanol (g/dm³)

Índice de acidez

Procedimento

1. Pesar rigorosamente, uma quantidade de amostra, num matraz.
2. Dissolver a amostra em 100 ml de uma mistura de 50% de etanol e 50% de éter dietílico.
3. Adicionar algumas gotas do indicador fenolftaleína, e titular com solução de KOH até mudança da cor do indicador de amarelo palha para rosa.

Material/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Balança analítica.

Reagentes

- Etanol,
- Éter etílico,
- Solução aquosa de Hidróxido de potássio ($\approx 0,1$ mol/l),
- Fenolftaleína.

Cálculos

O valor do índice de acidez é obtido através da expressão:

$$IA = \frac{56,1 \times V \times C}{m} \quad \text{equação (2.4)}$$

Em que,

V é o volume da solução de KOH (ml),

C é a concentração da solução de KOH (mol/l),

56,1 é a massa molar de KOH (g/mol).

m é a massa da amostra (g)

Os resultados expressam-se em $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$.

Ésteres

Procedimento

1. Dissolver cerca de 100 mg de amostra em 2,00 ml de solução padrão de metileptadecanoato em heptano.
2. Injectar na coluna de cromatografia gasosa, obtendo-se assim o cromatograma correspondente.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Cromatógrafo GC Dani 1000 DPC,
- Coluna capilar em que a fase estacionária é “TR-WAX” com 30m de comprimento, 0.32mm de diâmetro interno e 0.25 µm de espessura de enchimento,
- Detector FID: split-splitless,
- Software CSW32,
- Injector automatico hta TH310A
- Balança analítica.

Condições de operação

- Hidrogénio –0,54 bar
- Ar – 1,07 bar
- Hélio – 0,9 bar
- Temperatura do forno – 195 °C durante 8 minutos, rampa 4 °C/min até 250 °C;
- Temperatura do injector – 250°C;
- Temperatura do detector – 250°C;
- Caudal do gás de arrasto – 1mL/min.
- Razão de split – 1:100
- Volume injectado – 0,1 µl

Cálculos

O cálculo da percentagem de ésteres é efectuado usando a equação 2.5:

$$\%_{\text{ésteres}} = \frac{\Sigma A_{\text{ésteres}} - A_{\text{padrão}}}{A_{\text{padrão}}} \times \frac{V_{\text{padrão}} \times C_{\text{padrão}}}{m_{\text{amostra}}} \times 100 \quad \text{equação (2.5)}$$

Em que,

$A_{\text{ésteres}}$ é a soma de todas as áreas correspondendo aos ésteres entre o C14:0 e o C24:1.

$A_{\text{padrão}}$ é a área correspondendo ao padrão

$V_{\text{padrão}}$ é o volume de padrão (ml)

$C_{\text{padrão}}$ é a concentração de padrão (mg/ml)

m_{amostra} é a massa de amostra (mg)

Viscosidade

Procedimento

1. Encher o recipiente do banho termostatizado com água.
2. Ligar o dispositivo de aquecimento e seleccionar a temperatura de 40°C.
3. Encher o bolbo do viscosímetro.
4. Mergulhar o viscosímetro no banho.
5. Deixar estabilizar a temperatura do biodiesel no viscosímetro
6. Aplicar sucção, de modo que a amostra ultrapasse a marca 5 (figura 2.4).
7. Cronometrar o tempo que a amostra demora a passar da marca 5 à marca 4.

Materiais/Equipamentos

- Banho termostatizado,
- Viscosímetro ROUTINE CANNON - FENSKE,
- Material corrente de laboratório.

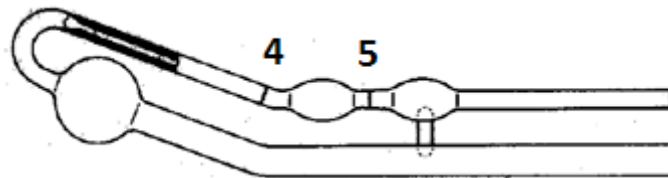


Figura 2. 4 - Representação do viscosímetro utilizado

Cálculos

O tempo de passagem em segundos (t), patente para vários capilares na tabela de correcção de Hagenbach é corrigido mediante o factor ε obtido directa ou indirectamente da tabela, para o correspondente capilar. Assim, obtém-se o tempo de efluxo ($t-\varepsilon$). Para medições absolutas, o tempo de efluxo corrigido multiplicado pela constante K impressa no viscosímetro, dará origem à viscosidade cinemática (ν) em mm^2/s .

$$\nu = K(t - \varepsilon) \quad \text{equação (2.6)}$$

Em que,

ν é a viscosidade cinemática (mm^2/s)

K é o valor de referência do viscosímetro

t é o tempo de passagem (s)

ε é o factor de correcção de Hagenbach(s)

Número de Iodo

Procedimento

1. Pesar numa balança analítica, 0,13 g a 0,15 g de amostra num matraz.
2. Dissolver a amostra, em 20 ml de uma mistura de volumes iguais de ciclohexano e ácido acético.
3. Adicionar 25 ml de reagente de Wijs, agitar suavemente e fechar o matraz.
4. Preparar um branco, com o solvente e o reagente de Wijs, omitindo a amostra.
5. Deixar a amostra e o branco na escuridão durante uma hora.
6. No fim do tempo de reacção, adicionar 20 ml de iodeto de potássio e 150 ml de água.
7. Titular com uma solução padrão de tiosulfato de sódio, até que a cor amarela, devido ao iodo, quase desapareça. Adicionar algumas gotas de solução de amido e continuar a titulação até que a coloração azul desapareça, após vigorosa agitação.
8. Repetir o procedimento para o branco.

Materiais/Equipamentos

- Balança analítica,
- Material corrente de laboratório.

Reagentes

- Ciclohexano,
- Ácido acético,
- Reagente de Wijs,
- Tiosulfato de sódio,
- Solução de amido.

Cálculos

O valor é reportado em gramas de iodo/100g de amostra, e é determinado através da seguinte expressão:

$$n^{\circ} \text{ iodo} = \frac{12,69 \times C \times (V_2 - V_1)}{m} \quad \text{equação (2.7)}$$

Em que,

C é a concentração exacta da solução padrão de tiosulfato de sódio (mol/l),

V₁ é o volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasta no ensaio em branco (ml),

V₂ é o volume da solução padrão de tiosulfato de sódio gasta na titulação da amostra (ml),

m é a massa da amostra testada (g),

Os resultados deverão ser expressos arredondando à unidade de g de iodo/100g.

Teor de água

Procedimento

1. Pesar a seringa com uma quantidade de amostra.
2. Injectar a amostra no aparelho, e pesar novamente a seringa. A diferença de massas corresponde à quantidade de amostra injectada.
3. Introduzir esse valor no aparelho, e o mesmo fornece a percentagem de água na amostra.

Materiais/equipamentos

- Seringa,
- Balança analítica,
- Coulometro (KF 684)

Reagentes

- Coulomat A e C,

Densidade

Procedimento

1. Encher uma proveta de 250 ml com a amostra.
2. Inserir o densímetro na proveta, tendo cuidado de não o deixar contactar as paredes do recipiente, nem mergulhar a haste mais de um centímetro acima do ponto em que aflora.
3. Esperar alguns minutos, com o densímetro em equilíbrio (imóvel). Observar e registar o valor indicado na sua haste, justamente ao nível da superfície do líquido.

Material/Equipamentos

- Densímetro,
- Material corrente de laboratório.

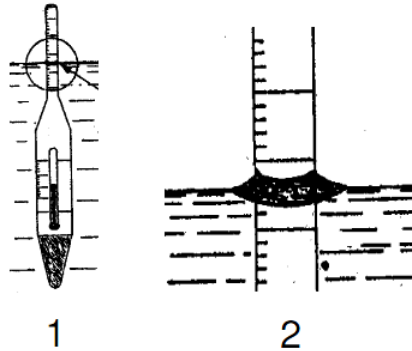


Figura 2. 5 - Representação do densímetro utilizado (1) posição do densímetro (2) pormenor do menisco

Ponto de inflamação

Procedimento

1. Ligar o equipamento no botão ON/OFF.
2. Introduzir a amostra na câmara de inflamação.
3. Abrir o gás no interruptor 9.
4. Acender a chama piloto
5. Usar o regulador 10 e 6 para que a chama de ignição forme uma bola com aproximadamente 4mm de diâmetro.
6. Premir a tecla 1 durante 4 a 5 segundos.
7. Rodar o selector 3 até se observar a temperatura pretendida no ecrã.
8. Após 2 segundos, o valor é aceite e o equipamento retornará ao menu principal.
9. O equipamento aquecerá à temperatura previamente definida assinalando a situação de estabilidade com a informação “READY” no ecrã.
10. Mover o manípulo 4 para a direita de forma a mergulhar a chama de ignição no copo mantendo a mesma durante 2 ou 3 segundos.
11. Caso se atinja o flashpoint, à temperatura indicada, surgirá a mensagem “FLASH” no ecrã.

Material/Equipamentos

- Aparelho de ponto de inflamação (modelo: RapidTester S.3 S/N 0291090401).

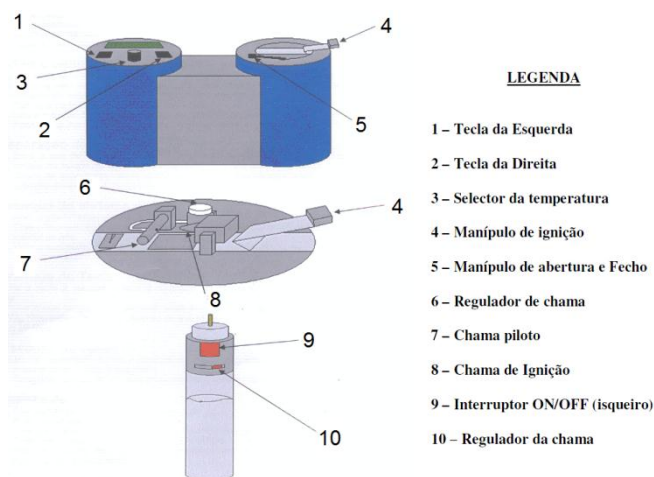


Figura 2. 6 - Representação do aparelho de determinação do ponto de inflamação

Reagentes

- Gás butano

Poder calorífico

Procedimento

1. Pesar a cápsula de combustão na balança analítica e retirar o seu peso (tarar). Colocar no seu interior uma quantidade de amostra, registando o seu valor.
2. Inserir a cápsula no aro situado na cabeça da bomba calorimétrica, que se encontra suspensa no suporte de bancada.
3. Colocar o balde do calorímetro na bancada e retirar o seu peso (tarar). Pesar exactamente 2000 g de água.
4. Medir e cortar 10 cm de fio condutor.
5. Prender o fio condutor nos orifícios dos eléctrodos existentes na cabeça da bomba calorimétrica, travando-os adequadamente.
6. A meio do fio condutor, moldar um pequeno arco. O arco de fio condutor deverá estar ligeiramente acima da superfície da amostra.
7. Humedecer o anel vedante da cabeça da bomba e abrir a válvula de saída dos gases. Inserir a cabeça do cilindro da bomba calorimétrica, de forma que não haja distúrbio na posição da amostra/fio condutor. Ajustar manualmente a bomba, certificando-se que está na posição correcta. Fechar a válvula de saída de gases.

8. A pressurização da bomba com oxigénio, implica a manipulação de uma garrafa de oxigénio à pressão máxima de 30 bar. Humedecer o exterior da entrada de oxigénio, para que o conector da garrafa de oxigénio se adapte à bomba calorimétrica facilmente.
9. Abrir a válvula do oxigénio muito lentamente até ao máximo de 30 bar e então fechar. Purgar o tubo que liga o conector à garrafa.
10. Colocar o balde previamente cheio de água, no interior do calorímetro.
11. Inserir as bananas dos cabos de ignição nos terminais dos eléctrodos existentes na cabeça da bomba.
12. Submergir lenta e cuidadosamente a bomba no balde.
13. Encaixar a tampa do calorímetro, verificando se o termistor e o agitador estão na posição correcta e os cabos de ligação estão afastados da haste do agitador.
14. Ligar o controlador no comando ON/OFF.
15. No menu principal seleccionar Calorimeter Operation.
16. No menu seguinte, certificar-se que a opção Determination está activa, assim como Bomb/EE1.
17. Seleccionar a opção Stirrer on, para iniciar a agitação mecânica.
18. Seleccionar Start. Surge a mensagem Accept Auto Sample Id, primindo No.
19. Inserir a identificação da amostra, assim como o número de identificação da bomba e o peso da amostra.
20. Inicia-se o período de pré-acondicionamento da amostra que durará aproximadamente 7 minutos.

Materiais/Equipamentos

- Bomba calorimétrica (PARR),
- Balança analítica.

Reagentes

- Oxigénio

Cálculos

Sabendo o PCS, o PCI pode ser calculado da seguinte forma:

$$PCI = PCS - 2440 \times (f_H \times 8.94) \quad \text{equação (2.8)}$$

Em que,

PCI – Poder calorífico inferior (kJ/kg)

PCS – Poder calorífico superior (kJ/kg)

2440 – Calor latente de vaporização da água (kJ/kg)

8,94 – Fração de hidrogénio na água

f_H – fracção mássica de hidrogénio no composto

Para determinar a fracção de hidrogénio na amostra, é necessário saber a percentagem de hidrogénio em cada componente da amostra. Ou seja, sabendo o número de átomos de hidrogénio, e pela massa molecular do composto, determina-se a fracção de hidrogénio:

$$f_H = \frac{n_H \times M_H}{M_{\text{composto}}} \quad \text{equação (2.9)}$$

em que,

f_H – fracção mássica de hidrogénio na amostra

n_H – número de moles de átomos de hidrogénio na amostra (mol)

M_H – massa molar de hidrogénio elementar (g/mol)

M_{composto} – Massa molecular média da amostra (g/mol)

É necessário saber também qual a composição de cada amostra, por exemplo a fracção de ésteres e ácidos gordos. Pela análise cromatográfica aos ésteres determina-se a fracção de cada um, dividindo a área do pico desse éster pela soma da área total de ésteres, multiplicando-se em seguida pela fracção de ésteres na amostra. No caso dos ácidos gordos livres, determina-se a sua fracção pela área de cada ácido gordo livre, dividindo pela soma da área total de ácidos gordos livres e multiplicando-se pela fracção de ácidos gordos livres na amostra.

$$f_{\text{éster}} = \frac{A_{\text{éster}}}{\Sigma A_{\text{ésteres}}} \times f_{\text{ésteres na amostra}} \quad \text{equação (2.10)}$$

Em que,

$f_{\text{éster}}$ – fracção mássica de um éster na amostra

$A_{\text{éster}}$ – área do pico correspondente de um determinado éster

$\Sigma A_{\text{éster}}$ – soma das áreas de todos ésteres

$f_{\text{ésteres na amostra}}$ – fracção mássica de ésteres na amostra

No caso dos ácidos gordos,

$$f_{\text{ácido gordo}} = \frac{A_{\text{ácido gordo}}}{\Sigma A_{\text{ácido gordo}}} \times f_{\text{ácidos gordos na amostra}} \quad \text{equação (2.11)}$$

Em que,

$f_{\text{ácido gordo}}$ – fracção mássica de um ácido gordo livre na amostra

$A_{\text{ácido gordo}}$ – área do pico correspondente de um determinado ácido gordo livre

$\Sigma A_{\text{ácido gordo}}$ – soma das áreas de todos ácidos gordos livres

$f_{\text{ácido gordo na amostra}}$ – fracção mássica de ácidos gordos livres na amostra

Sabendo a fracção de cada éster ou ácido gordo na amostra e sabendo a fracção de hidrogénio em cada composto, determina-se o teor de hidrogénio.

$$f_{H \text{ na amostra}} = \Sigma (f_{H \text{ no composto}} \times f_{\text{composto na amostra}}) \quad \text{equação (2.12)}$$

$f_{H \text{ na amostra}}$ – fracção mássica de hidrogénio na amostra

$f_{H \text{ no composto}}$ – fracção mássica de hidrogénio no composto

$f_{\text{composto na amostra}}$ – fracção mássica do composto na amostra

Corrosão

O estudo da corrosão, tem como objectivo verificar, como se comportam as amostras dos tubos da caldeira e do corpo da caldeira, quando sujeitos ao contacto com os ácidos gordos. Este estudo foi efectuado por dois métodos distintos, através do Potênciostato/Galvanostato e através de perda de massa de amostras ao longo do tempo. O método de perda de massa, é mais demorado, mas possibilita a determinação da velocidade de corrosão a diferentes temperaturas. É um método que permite obter a velocidade corrosão instantânea ou total. Por seu lado, através do potênciostato/galvanostato, a obtenção de resultados é mais rápida, além de ser um método mais sensível. Este método fornece uma velocidade de corrosão instantânea.

Nos ensaios de corrosão através do Potênciostato/Galvanostato,

Procedimento

1. Ligar o aparelho e o computador, montar os eléctrodos de referência, de trabalho e auxiliar.
2. Encher o reservatório com a solução amostra.

3. No programa introduzir os valores da área do provete, a gama de corrente de trabalho, o potencial inicial e final, o passo do potencial e a velocidade de varrimento.
4. Escolher como método de trabalho, linear sweepvoltametry - normal.
5. Depois de decorrido o ensaio, traçar as tangentes às curvas de polarização anódica ou catódica, da curva de tafel, obtendo-se assim, a velocidade de corrosão.

Materiais/Equipamentos

- Potênciostato/Galvanostato (Autolab),
- Eléctrodo de referência,
- Eléctrodo de trabalho,
- Eléctrodo auxiliar,
- Amostra de ácidos gordos,
- Amostra dos tubos da caldeira (st 35,8),
- Amostra do corpo da caldeira (referência aço H₂)

Relativamente aos ensaios de corrosão através da perda de massa,

Procedimento

1. Colocar as amostras previamente pesadas em 50ml de solução de ácidos gordos.
2. Manter os frascos a temperatura controlada e ao fim de um determinado período de tempo, pesar novamente as amostras.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Estufa,

Cálculos

Na determinação da velocidade de corrosão das amostras dos componentes de caldeiras, pesou-se a massa dos provetes antes dos ensaios e no fim dos ensaios. A diferença de massas inicial e final, dividindo pela área do provete e tempo de ensaio, permite determinar a velocidade de corrosão:

$$w = \frac{m_{inicial} - m_{final}}{A \times t} \quad \text{equação (2.13)}$$

Em que,

w é a velocidade de corrosão (g/cm²h)

m_{inicial} é a massa de amostra antes do ensaio de corrosão (g)

m_{final} é a massa de amostra após do ensaio de corrosão (g)

A é a área do provete (cm²)

t é o tempo de ensaio (h)

Matéria volátil à temperatura de 105 °C

Procedimento

1. Pesar rigorosamente uma quantidade de amostra num cadinho.
2. Colocar a amostra na estufa a 105 °C.
3. Ao longo do tempo, medir a massa de amostra e quando esta permanecer constante, é sinal que não resta matéria volátil, terminando assim o ensaio.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Estufa,
- Balança analítica.

Cálculos

Na determinação da percentagem da matéria volátil, subtrai-se a massa de amostra final, à massa de amostra inicial, dividindo-se o resultado pelo valor inicial. A equação é apresentada a seguir.

$$\%_{\text{matéria volátil}} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{equação (2.14)}$$

Em que,

$\%_{\text{matéria volátil}}$ é a percentagem de matéria volátil na amostra

m_{inicial} é a massa de amostra antes de ser colocada na estufa (g)

m_{final} é a massa de amostra após ser colocada na estufa (g)

Estudo do depósito após queima das amostras de ácidos gordos e da matéria inorgânica

Procedimento

1. Pesar rigorosamente uma quantidade de amostra num cadinho.
2. Colocar a amostra na estufa a 105 °C.
3. Após pesagem, queimar a amostra num bico de Meeker.
4. Quando a chama se extinguir, pesar novamente a amostra.
5. Colocar a amostra na mufla até atingir 800 °C, por 30 minutos e pesar novamente.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Mufla,
- Estufa,
- Bico de Meeker,
- Balança analítica.

Cálculos

No estudo do depósito do biodiesel na queima, subtraiu-se a massa de amostra após ter sido queimada, à massa de amostra inicial, dividindo-se o resultado pelo valor inicial. A equação é demonstrada a seguir.

$$\%_{\text{depósito após queima}} = \frac{m_{\text{após queima}}}{m_{\text{antes queima}}} \times 100 \quad \text{equação (2.15)}$$

Em que,

$\%_{\text{depósito na queima}}$ é a percentagem de amostra que permaneceu após a queima no bico de Meeker em base seca

$m_{\text{após queima}}$ é a massa de resíduo após queima no bico de Meeker (g)

$m_{\text{antes queima}}$ é a massa de amostra antes da queima no bico de Meeker em base seca (g)

Em seguida o resíduo que permaneceu após a queima, foi levado a 800 °C numa mufla, por 30 minutos.

$$\%_{\text{depósito após mufla}} = \frac{m_{\text{após mufla}}}{m_{\text{antes queima}}} \times 100 \quad \text{equação (2.16)}$$

Em que,

$\%_{\text{depósito após mufla}}$ é a percentagem de resíduo de matéria inorgânica

$m_{\text{após mufla}}$ é a massa (de matéria inorgânica) da amostra após ensaio na mufla (g)

$m_{\text{antes queima}}$ é a massa de amostra antes da queima no bico de Meeker em base seca (g)

Matéria inorgânica

Procedimento

1. Pesar rigorosamente uma quantidade de amostra num cadinho e secar a amostra numa estufa.
2. Colocar a amostra na mufla, durante 10 horas. A amostra deve atingir os 800 °C nas primeiras 6 horas e permanecer constante por mais 4 horas como descrito na **Erro! A rigem da referência não foi encontrada.**
3. No fim das 10 horas, medir novamente a massa de amostra resultante, sendo esta correspondente à matéria inorgânica.

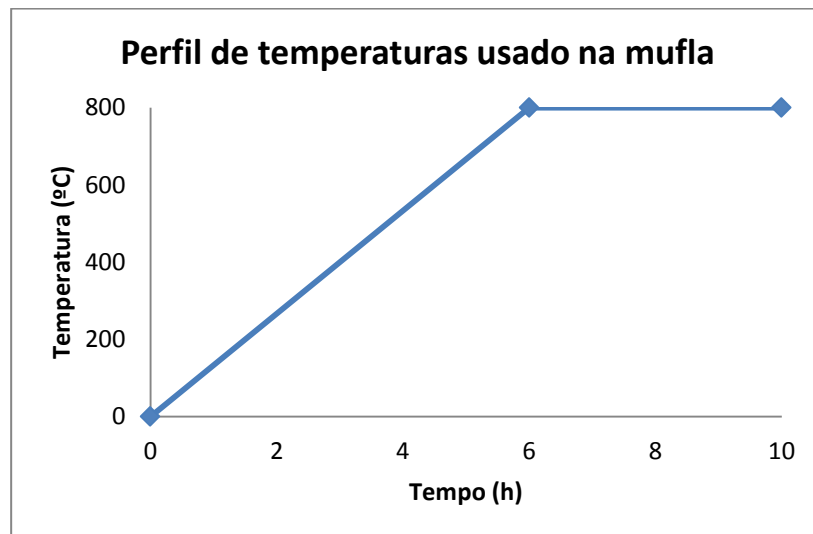


Figura 2. 7 - Representação gráfica do perfil de temperaturas usado na determinação da matéria inorgânica

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Mufla,
- Balança analítica.

Cálculos

Na determinação da percentagem da matéria inorgânica, dividiu-se a massa de amostra final, à massa de amostra inicial. A equação é demonstrada a seguir.

$$\%_{\text{matéria inorgânica}} = \frac{m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 \quad \text{equação (2.17)}$$

Em que,

$\%_{\text{matéria inorgânica}}$ é a percentagem de matéria inorgânica na amostra

m_{final} é a massa de cinzas da amostra (g)

m_{inicial} é a massa de amostra antes de ser colocada na mufla (g)

Sódio

Procedimento

1. Dissolver as cinzas, resultantes na determinação da matéria inorgânica da amostra, em água desmineralizada ligeiramente acidificada, num balão de 50 ml.
2. Abrir a válvula correspondente à alimentação de ar.
3. Rodar o botão FUEL no sentido inverso aos ponteiros do relógio, até completar 9 voltas.
4. Abrir a válvula da garrafa de propano.
5. Ligar o aparelho no botão POWER.
6. Seleccionar o filtro correspondente ao sódio.
7. Efectuar a curva de calibração do fotómetro recorrendo-se a padrões de sódio com concentrações entre 5 – 30 ppm. Aspirando o branco, ajustando a zero rodando o botão BLANK e aspirando o padrão de concentração mais elevada, ajustando a sensibilidade utilizando os botões correspondentes.
8. Aspirar a amostra e registar o valor obtido.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Fotómetro de chama (Coming),

Reagentes

- Padrões de sódio,
- Propano comercial.

Cálculos

As unidades do valor obtido são mg/l. Com esse valor e com o volume da solução, obtém-se o valor de sódio presente na amostra.

$$m_{\text{sódio}} = C_{\text{sódio}} \times V_{\text{solução}} \quad \text{equação (2.18)}$$

Em que,

$m_{\text{sódio}}$ é a massa de sódio presente na amostra (mg)

$C_{\text{sódio}}$ é o valor registado no fotómetro (mg/l)

$V_{\text{solução}}$ o volume de solução utilizado na preparação da análise (ml)

Sabendo-se a massa sódio presente na amostra e a massa de cinzas, obtém-se a percentagem de sódio nas cinzas.

$$\%_{\text{sódio}} = \frac{m_{\text{sódio}}}{m_{\text{cinzas}}} \times 100 \quad \text{equação (2.19)}$$

Em que,

$\%_{\text{sódio}}$ é a percentagem de sódio na amostra

$m_{\text{sódio}}$ é a massa de sódio presente (mg)

m_{cinzas} é a massa de cinzas (mg)

TLF

Procedimento

1. Proceder à limpeza do equipamento que consiste na pré-lavagem com acetona do sistema de filtração, seguida da secagem com ar filtrado.
2. Filtrar uma toma de aproximadamente 50 mL de amostra à temperatura ambiente, embora nunca a uma temperatura inferior a 15°C, através de papel de filtro seco de $5 \pm 1 \mu\text{m}$ de porosidade.
3. O aparelho entra em modo automático realizando o arrefecimento sucessivo do fluido a ensaiar. Quando a amostra parar de refluir e iniciar-se a cristalização, o ensaio para, fornecendo a TLF da amostra.
4. Deixar a amostra fundir e proceder-se a uma nova lavagem do sistema conforme se encontra explicado no ponto 1.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Aparelho automático para a determinação da temperatura limite de filtrabilidade (NTL 450).

Purificação de biodiesel

Procedimento

1. Num goblé, adicionar adsorvente ao biodiesel, na proporção de um grama de adsorvente, por cada ml de biodiesel,
2. Promover a agitação numa placa de agitação, durante 30 minutos,
3. Filtrar o produto obtido.

Materiais/Equipamentos

- Material corrente de laboratório,
- Placa de agitação.

Reagentes

- Adsorvente ECO₂ PURE

Capítulo 3

Resultados e discussão

3.1. Caracterização da fase dos ácidos gordos livres

Ao longo do trabalho, foram efectuadas a separação e posterior caracterização de ácidos gordos livres por duas vezes. Os produtos dessas separações serão designados por “1ª amostra de ácidos gordos” e “2ª amostra de ácidos gordos”. Os processos de separação e caracterização dos ácidos gordos foram realizados do mesmo modo, tanto para a 1ª, como para a 2ª amostra. Após a separação do glicerol, verificou-se que a parte da fase rica em ácidos gordos livres separada da glicerina proveniente da SOCIPOLE, SA, corresponde a cerca de 24% em massa.

Na Tabela 3. 1 são apresentados os valores obtidos na caracterização das duas amostras de ácidos gordos

Tabela 3. 1 - Caracterização das amostras de ácidos gordos

Amostra	1ª Amostra	2ª Amostra
Ésteres (%)	41,7	34,0
IA (mg _{KOH} /g amostra)	85,14	106,75
Ácidos gordos expresso em ácido oleico (%)	42,9	53,8
Matéria volátil a 105 °C (%)	6,06	1,96
Matéria inorgânica (%)	0,53	0,05
Sódio nas cinzas de matéria inorgânica (%)	3,14	3,07
Teor de água (%)	0,600	0,803
PCI (MJ/kg)	29,8	29,4
TLF (°C)	-	13
T inflamação (°C)	-	> 300

Analisando a Tabela 3. 1 pode-se verificar que a 1ª e 2ª amostra, são constituídas principalmente por ésteres e ácidos gordos livres. A soma da percentagem destes, representa 84,6% e 87,8% em massa da totalidade da 1ª e 2ª amostra respectivamente. Relativamente à 1ª amostra, dos restantes 15,4%, 1,13% corresponde a água e matéria inorgânica, restando 14,27% de compostos orgânicos não identificados. No caso da 2ª amostra, o peso da água e matéria inorgânica, corresponde a 0,85%, não sendo identificável também 11,35% da sua composição.

Esta matéria orgânica não identificada irá acarretar problemas, pois poderá ser matéria não esterificável, e na produção de biodiesel poderá conduzir à não obtenção das percentagens de ésteres pretendidas. Também não sendo identificada, esta matéria poderá conter compostos que após a queima possam ser prejudiciais ao meio ambiente.

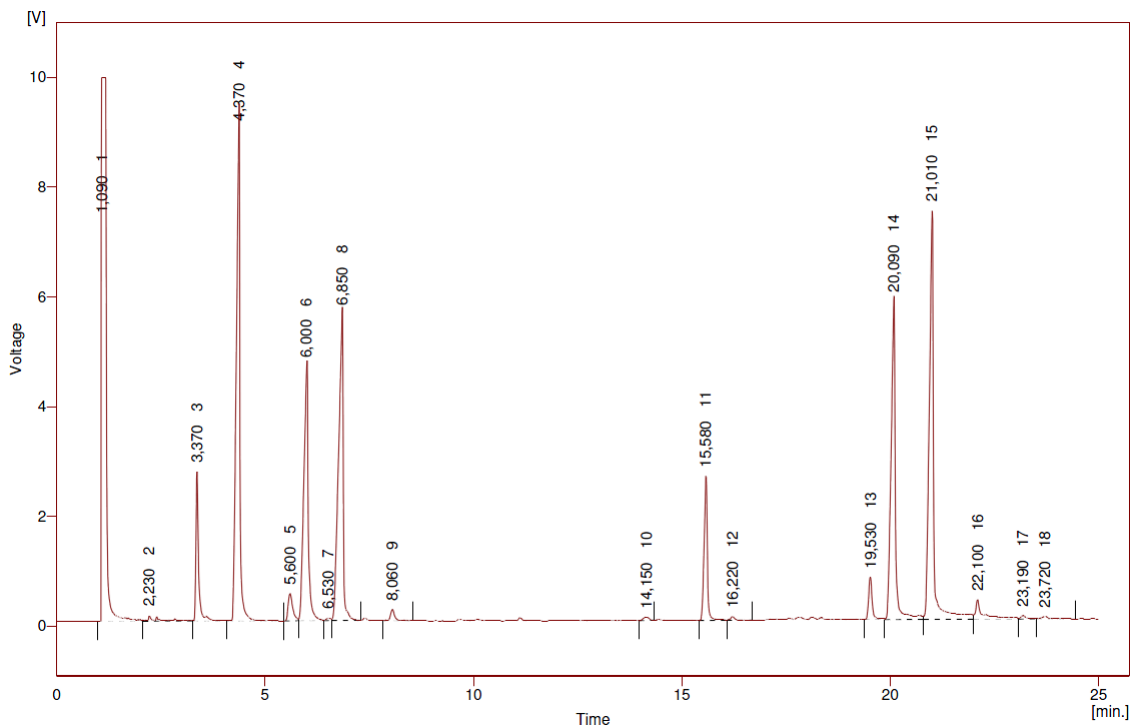


Figura 3. 1 - Cromatograma da 2ª amostra de ácidos gordos

A Figura 3. 1 corresponde a um cromatograma da 2ª amostra de ácidos gordos. Nesta figura pode-se comprovar a existência de ésteres metílicos de ácidos gordos, nomeadamente o pico 2 correspondente ao do C14:0, o pico 3 correspondente ao do C16:0, o pico 5 correspondente ao do C18:0, o pico 6 correspondente ao do C18:1, o pico 8 correspondente ao do C18:2, o pico 9 correspondente ao do C18:3, mas também a existência de ácidos gordos livres, nomeadamente o pico 11, correspondente ao ácido palmítico, o pico 13, correspondente ao ácido esterástico, o pico 14, correspondente ao

ácido oleico, o pico 15, correspondente ao ácido linoleico e o pico 16, correspondente ao ácido linolénico.

Como os ácidos gordos derivaram de glicerol, obtido na produção de biodiesel por transesterificação em que o catalisador usado é o hidróxido de sódio, existe cerca de 3% de sódio presente na matéria inorgânica das amostras.

A TLF e a temperatura de inflamação foram determinadas apenas na segunda amostra de ácidos gordos. Relativamente à TLF obteve-se 13°C o que pode conduzir a problemas na sua possível utilização na queima directa. Em climas frios ou durante a noite, facilmente se atinge esta temperatura, solidificando assim o potencial combustível. Na determinação da temperatura de inflamação, atingiu-se o limite do aparelho (300 °C), não se obtendo o seu valor exacto. Mesmo não se obtendo o seu valor exacto, a temperatura de 300 °C é muito superior à temperatura de inflamação requerida no biodiesel, que é 130°C na norma americana e 101 °C na norma europeia.

Relativamente ao PCI, obtiveram-se os valores de 29,8 e 29,4 MJ/kg para a 1ª e 2ª amostra, superiores aos valores que se encontram no Despacho 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, para biogasolina e biodiesel (27,2 MJ/kg), significando assim que os ácidos gordos livres separados, têm forte potencial para serem usados como combustível.

Estudo da possibilidade de utilização dos ácidos gordos livres como combustível

Tendo em vista a possibilidade dos ácidos gordos serem usados directamente como combustível, estudou-se a possibilidade de estes promoverem corrosão, assim como a possibilidade de originarem depósitos durante a sua queima.

Relativamente ao estudo de corrosão e com o objectivo de verificar como se comportam as amostras de aço do corpo da caldeira (aço H2, referência indicada pela empresa SOCIPOLE SA) e dos tubos de caldeira (st 35,5) da empresa SOCIPOLE SA, quando se encontram em contacto com os ácidos gordos livres, foi efectuado um estudo por dois métodos distintos, através de ensaios de polarização usando um Potenciostato/Galvanostato e através da variação de massa das amostras ao longo do tempo quando mergulhadas nos ácidos gordos livres a temperatura controlada.

Ensaios de polarização potenciodinâmica

Nestes ensaios verifica-se que não ocorre corrosão possivelmente devido à formação de um filme protector por adsorção de moléculas de ácidos gordos. Este efeito

inibidor da corrosão por parte dos ácidos gordos foi referido por vários autores, como Quraishi, *et al* [12] e Osman, *et al* [11].

Ensaio de perda de massa de amostra

Numa primeira fase destes ensaios, as amostras foram submersas nos ácidos gordos livres, durante 640 horas dentro de uma estufa a 105 °C. Numa segunda fase, as amostras foram deixadas na mesma solução, mas à temperatura ambiente, durante 1008 horas, perfazendo um total de 1648 horas de ensaio.

Nas Figura 3. 2, Figura 3. 3, Figura 3. 4 e Figura 3. 5, pode-se observar o aspecto da superfície das amostras de aço, antes e depois dos ensaios de corrosão.

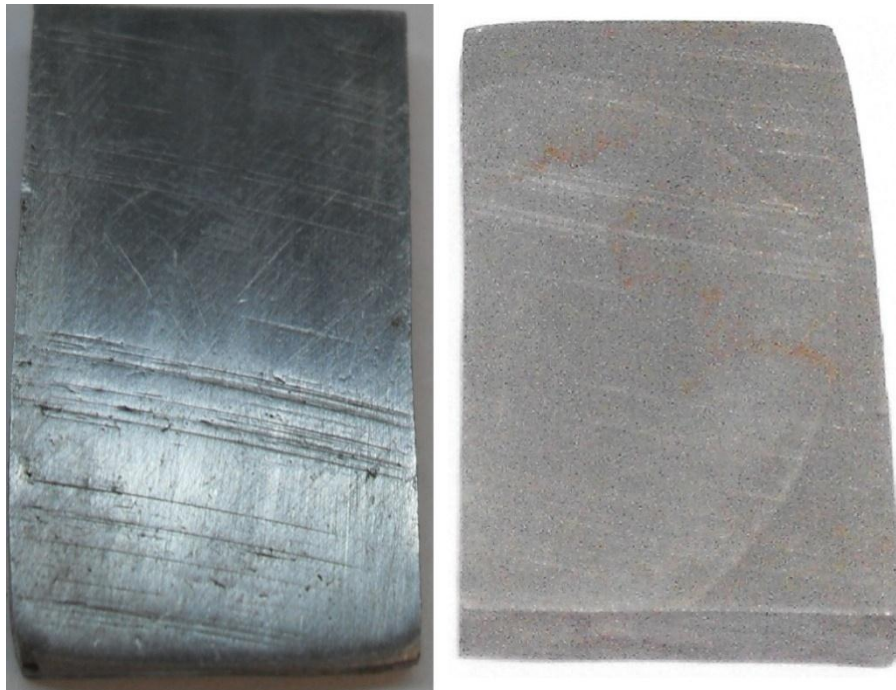


Figura 3. 2 - 1ª amostra de “aço referência H2” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa

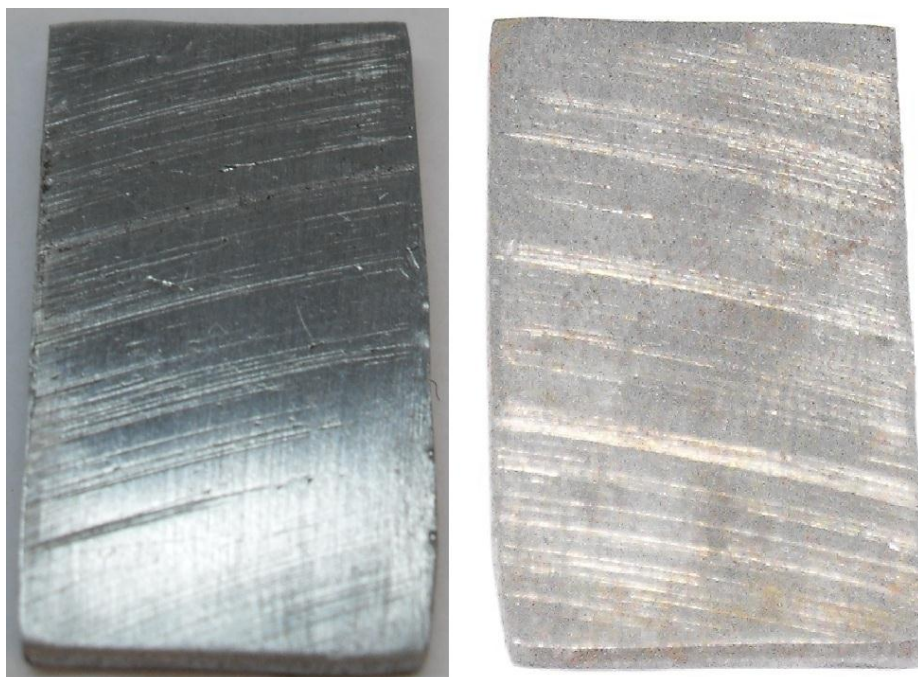


Figura 3. 3 - 2ª amostra de “aço referência H2” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa



Figura 3. 4 - 1ª amostra de aço “st 35,8” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa



Figura 3. 5 - 2ª amostra de aço “st 35,8” antes e depois do ensaio de corrosão por perda de massa

Embora possa não ser claramente perceptível nas figuras, as amostras perderam brilho e tornaram-se mais suaves ao toque após o ensaio de perda de massa, o que indica a formação de um filme nas suas superfícies. Este filme protector deve ser responsável pelo efeito inibidor dos ácidos gordos livres.

Na Tabela 3. 2 e na Tabela 3. 3 são apresentadas as variações de massa das amostras de aço “Referência H2”, e “st 35,8” ao longo do tempo.

Tabela 3. 2 - Variações da massa obtidas na realização dos ensaios de corrosão à temperatura de 105 °C.

Amostra	Ensaio	m (g)		Variação de massa	
		t = 0 h	t = 640 h		
Aço H2	1	8,4072	8,3909	0,19%	0,20%
	2	10,5686	10,5458	0,22%	
st 35,8	1	5,7278	5,7074	0,36%	0,40%
	2	4,7019	4,6815	0,43%	

Tabela 3. 3 - Variações da massa obtidas na realização dos ensaios de corrosão à temperatura ambiente

Amostra	Ensaio	m (g)		Variação de massa	
		t = 0 h	t = 1008 h		
Aço H2	1	8,3909	8,3874	0,04%	0,03%
	2	10,5458	10,5446	0,01%	
st 35,8	1	5,7074	5,7023	0,09%	0,10%
	2	4,6815	4,6765	0,11%	

Como indicado na bibliografia, as variações de massa das amostras são muito pequenas. Por um lado não se observam sinais de ter ocorrido corrosão e, por outro parece ter ocorrido formação de um filme fino de moléculas orgânicas à superfície das amostras que deve conferir uma inibição à corrosão.

Estudo dos depósitos formados na queima

Para o estudo do depósito formado na queima, queimou-se uma determinada massa da 2ª amostra de ácidos gordos num bico de Meeker. Inicialmente, secou-se a amostra numa estufa a 105 °C, em seguida a amostra foi queimada no bico de Meeker e por fim, o resíduo resultante deste ensaio foi levado a 800 °C numa mufla. Na Tabela 3. 4 encontram-se os resultados desses ensaios.

Tabela 3. 4 - Massas de amostra resultantes do ensaio de depósitos

Estufa			Chama			Mufla		
m inicial (g)	m final (g)	m removida (%)	m inicial (g)	m final (g)	m residual (%)	m inicial (g)	m final (g)	m residual (%)
15,6894	15,3911	1,90%	15,3911	0,2969	1,93%	15,3911	0,0077	0,05%

Pela análise da Tabela 3. 4 constata-se que 98,07% da amostra em base seca é queimada, ou seja, existe formação de depósitos de 1,93% da amostra.

Em seguida o resíduo resultante deste ensaio foi levado a 800 °C numa mufla e verifica-se que apenas existe formação de depósitos de 0,05% da amostra. Ou seja, corresponde a uma percentagem idêntica de depósitos, obtida no ensaio da determinação da matéria inorgânica.

3.2 Obtenção e caracterização do biodiesel

A produção de biodiesel foi efectuada pela esterificação dos ácidos gordos livres com metanol, usando ácido sulfúrico como catalisador (1% em massa, relativamente à massa de amostra). No fim de cada estágio, foi analisado o índice de acidez. Foram realizadas esterificações dos ácidos gordos livres, até que o índice de acidez fosse inferior a 0,5 mg_{KOH}/g_{amostra}, desde que houvesse uma massa de amostra suficiente que possibilitasse a realização de novos estágios, pois existiam perdas de massa devido à retirada de amostra para análise.

Inicialmente fez-se um estudo prévio, no sentido de se estudar qual seria a razão molar de ácidos gordos/metanol ideal.

Estudo prévio da razão ideal ácidos gordos/metanol

Inicialmente estudou-se qual seria razão molar de ácidos gordos livres/metanol ideal, assumindo que os ácidos gordos presentes na amostra são apenas ácido oleico. Na realização de cada estágio, determinou-se o número de moles de ácidos gordos pelo número de acidez, e correspondente volume de metanol a adicionar.

Tanto nos ensaios de produção de biodiesel, com razão ácidos gordos/metanol, de 1:10, como 1:20, atingiram-se valores de índice de acidez próximos de 2,50, não se conseguindo baixar o mesmo. Isto deve-se ao facto, de na determinação do volume de metanol necessário para a reacção de esterificação, se contabilizar a massa de ácidos gordos livres ainda presentes (pelo número de acidez), valor que ia baixando de estágio para estágio. Nos últimos estágios, uma vez que o número de acidez já era reduzido, o volume de metanol a usar na reacção era também muito reduzido, entre 1 a 2 ml gerando concentrações muito baixas de ésteres.

No sentido de contrariar esta situação, determinou-se o volume de metanol de maneira diferente. A amostra não era constituída apenas por ácidos gordos livres, mas também apresentava uma concentração alta de ésteres, o que limitaria logo à partida a conversão de equilíbrio se não fosse compensada por uma concentração elevada de reagente. Assim, a quantidade de metanol usada foi determinada assumindo que a amostra era constituída por ácido oléico e oleato de metilo em partes iguais e a proporção de metanol foi efectuada relativamente ao número de moles total de ácidos mais ésteres. O volume de metanol utilizado em cada estágio foi sempre o determinado para o primeiro estágio.

Estudou-se então as razões molares de amostra/metanol 1:3, 1:6, 1:10 e 1:15. Partiu-se da 1ª amostra de ácidos gordos, ou seja, com um índice de acidez de 85,14 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, obtendo-se valores de índice de acidez a cada estágio, que são apresentados na Tabela 3. 5 e na Figura 3. 6.

Tabela 3. 5 - Evolução dos valores do índice de acidez no estudo de produção de biodiesel

Estágio	IA (mgKOH/gamostra)			
	1:03	1:06	1:10	1:15
1	16,94	5,30	3,27	2,79
2	5,90	2,49	2,06	1,98
3	4,16	1,29	1,27	1,02
4	3,59	1,26	1,04	0,98

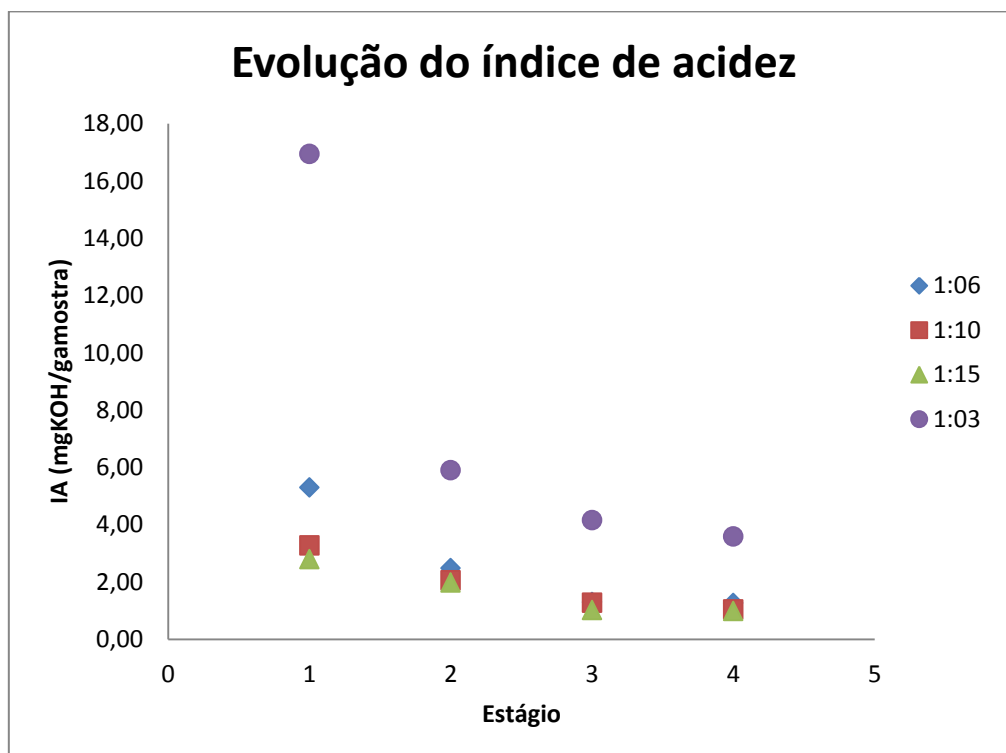


Figura 3. 6 - Representação gráfica da evolução dos índices de acidez no estudo de produção de biodiesel

Pela análise da Figura 3. 6 pode-se verificar que no caso das razões de 1:6, 1:10 e 1:15, atingiram-se valores finais idênticos, ao contrário da razão 1:3.

Para um melhor estudo da razão óptima, na Tabela 3. 6 estão representadas as percentagens de ésteres atingidas, em cada razão:

Tabela 3. 6 - Médias das percentagens de esteres atingidas em cada razão molar de amostra/metanol

Razão	% Esteres
1:3	80,8%
1:6	82,3%
1:10	80,5%
1:15	86,8%

Pela análise da Tabela 3. 6 pode-se verificar que as percentagens de ésteres obtidas para cada razão, não atingem os 96,5% que as normas exigem, embora já fosse espectável devido à existência de 14,27% de compostos orgânicos não esterificáveis.

Pode-se verificar também que as percentagens não se encontram muito distantes, e têm tendência a aumentar com o aumento da quantidade de metanol, à excepção é o caso da razão 1:10, cuja percentagem de ésteres diminuiu relativamente às restantes.

Na razão 1:15, obteve-se uma percentagem final de ésteres de 86,8%, sendo este valor elevado, tendo em conta que se partiu de uma amostra com 14,27% de compostos orgânicos não esterificáveis. No entanto, esta diferença parece aceitável considerando que a percentagem de compostos orgânicos não esterificáveis é calculada por um somatório de parâmetros cujo erro experimental pode ser superior a 0,1% e também haver sempre a possibilidade de uma pequena parte dessa matéria não esterificável ser arrastada na lavagem.

Produção de biodiesel usando a razão molar amostra/metanol 1:6

Como os valores atingidos da percentagem de ésteres são próximos e a diferença dos volumes de metanol usados é bastante significativa, optou-se por utilizar a razão 1:6, para produzir biodiesel em quantidade suficiente, que permitisse realizar uma análise mais completa do produto obtido.

Partindo da 2ª amostra de ácidos gordos, com um índice de acidez de 106,75 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ e após 5 estágios de esterificação, o produto final atingiu um índice de acidez de 1,55 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, apesar de não se situar abaixo do estipulado pelas normas (0,5 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$), concluiu-se não ser economicamente viável atingir esse valor, pelo que se decidiu não realizar novas esterificações. Na Tabela 3. 7 e Figura 3. 7 está apresentada a evolução dos valores dos índices de acidez ao longo de cada estágio.

Tabela 3. 7 - Valores da evolução dos índices de acidez da produção de biodiesel utilizando a razão molar amostra/metanol de 1:6

Estágio	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)
1	10,04
2	2,56
3	2,08
4	1,84
5	1,55

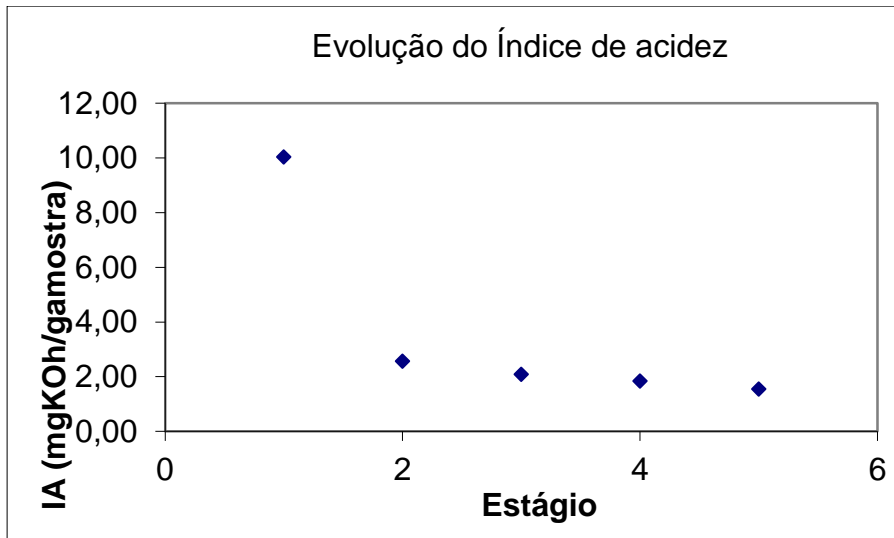


Figura 3. 7 - Representação gráfica da evolução dos índices de acidez na produção de biodiesel utilizando a razão molar amostra/metanol de 1:6

Caracterização de biodiesel usando a razão molar amostra/metanol 1:6

Após a realização do 5º estágio, fizeram-se diversas análises ao produto obtido, e os resultados encontram-se na Tabela 3. 8.

Tabela 3. 8 - Caracterização do biodiesel

Ésteres (%)	85,6
IA (mg _{KOH} /g amostra)	1,55
Ácidos gordos expresso em ácido oleico (%)	0,78
Matéria volátil (%)	0,40
Matéria inorgânica (%)	0,05
Sódio nas cinzas (%)	0,00
Teor de água (%)	0,131
PCS (MJ/kg)	30,9
TLF (°C)	-5
T inflamação (°C)	157
Viscosidade (mm ² /s)	6,694
Densidade (kg/m ³)	882,5
Índice de lodo (g _{lodo} /100g)	98
Éster metílico de ácido linolénico (%)	1,4

Pela análise da Tabela 3. 8 pode-se verificar que a percentagem de ésteres não atingiu os 96,5% e que o índice de acidez foi superior a $0,5 \text{ mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, valor que as normas exigem. Mais uma vez, os 96,5% de ésteres não foram atingidos, porque 11,35% da amostra inicial, são compostos não esterificáveis, que não foi possível remover.

Relativamente à TLF esta foi de $-5 \text{ }^\circ\text{C}$ e a temperatura de inflamação foi $157 \text{ }^\circ\text{C}$, valor muito acima dos valores mínimos exigidos pelas normas ASTM D6751 e a EN 14214, 130°C e $101 \text{ }^\circ\text{C}$ respectivamente.

A densidade situou-se entre os $860\text{-}900 \text{ kg}/\text{m}^3$, e o número de iodo obtido situou-se abaixo dos $120 \text{ g}_{\text{Iodo}}/100\text{g}$, parâmetros obrigatórios segundo a norma EN 14214, enquanto a viscosidade ultrapassou os valores exigidos pelas normas ASTM D6751 e a EN 14214, $1,9\text{-}6,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ e $3,5\text{-}5,0 \text{ mm}^2/\text{s}$ respectivamente.

Pode-se ainda comparar o teor de água e a percentagem de éster metílico de ácido linolénico. A percentagem de éster metílico de ácido linolénico foi de 1,4%, valor muito abaixo do 12%, valor máximo exigido pela norma EN 14214. O teor de água verificou-se ser de 0,131%, ou seja $1310 \text{ mg}/\text{kg}$, muito acima dos $500 \text{ mg}/\text{kg}$ exigidos pela norma EN 14214. Esta diferença poderia ser minimizada, como uma secagem mais eficaz do produto obtido, como por exemplo a adição de mais óxido de magnésio aquando da secagem, e/ou uma separação mais prolongada da água/biodiesel aquando da decantação.

Por fim, analisaram-se os parâmetros que não estão estabelecidos nas normas, como a percentagem de matéria volátil a $105 \text{ }^\circ\text{C}$ (0,40%), percentagem de matéria inorgânica (0,05%) e percentagem de sódio nas cinzas que se obteve um valor inferior ao limite de detecção do aparelho. Analisando estes parâmetros, pode-se concluir que não têm um peso significativo na composição do produto obtido.

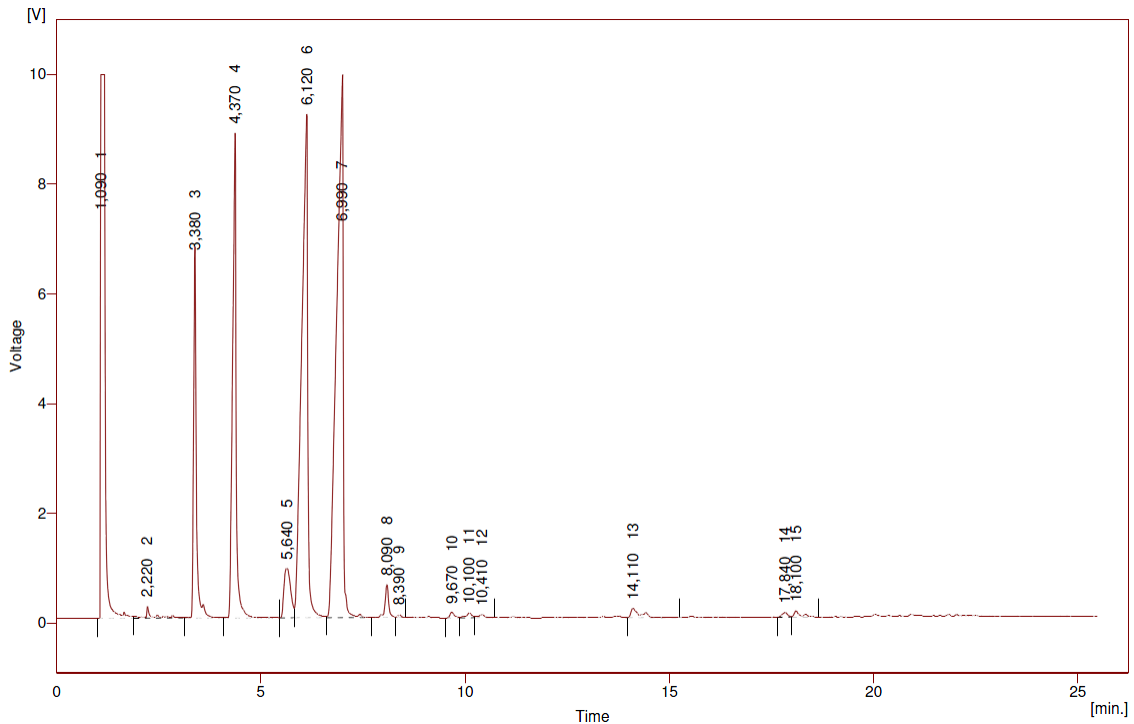


Figura 3. 8 - Cromatograma do biodiesel

A Figura 3. 8 corresponde a um cromatograma do biodiesel. Quando comparada com a Figura 3. 1 pode-se verificar a conversão de ácidos gordos livres em ésteres. Os picos correspondentes aos ácidos gordos livres (15,760 min – ácido palmítico, 19,700 – ácido esterático, 20,180 – ácido oleico, 21,100 – ácido linoleico e 22.350 – ácido linolénico) são praticamente inexistentes, enquanto os picos correspondentes aos ésteres aumentaram (pico 2 correspondente ao éster C14:0, 3 correspondente ao éster C16:0, pico 5 correspondente ao éster C18:0, pico 6 correspondente ao éster C18:1, pico 7 correspondente ao éster C18:2, pico 8 correspondente ao éster C18:3).

Outro parâmetro analisado foi o PCI obtendo-se 30,9 MJ/kg e quando comparado com o PCI da matéria-prima de que se partiu para produzir este biodiesel, pode-se verificar que foi semelhante aos 29,4 MJ/kg da 2ª amostra. Verifica-se também ser superior aos valores que se encontram no despacho 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, para biogasolina e biodiesel (27,2 MJ/kg), comprovando assim a sua potencialidade como combustível.

Como a percentagem de ésteres obtida não foi a necessária, tentou-se utilizar um adsorvente, no sentido de remover os compostos orgânicos não identificados. Para tal utilizou-se o adsorvente ECO₂ PURE, mas não se obteve o resultado esperado, pois a percentagem de ésteres diminuiu de 85,6% para 83,9%.

Capítulo 4

Conclusões e sugestões para trabalhos futuros

Este trabalho teve como objectivo a valorização de um resíduo de ácidos gordos livres, separado da glicerina obtida na produção de biodiesel por via alcalina, cedida pela empresa SOCIPOL,SA. Como tal, estudou-se a viabilidade da utilização dos ácidos gordos livres como fonte alternativa de energia, mais concretamente o seu uso directo como substituto de combustíveis fósseis em caldeiras ou geradores, mas também na produção de biodiesel.

Os ácidos gordos livres foram separados da glicerina e nos dois ensaios de separação efectuados (designados por 1ª e 2ª amostra), obteve-se um produto com 42,9% de ácidos gordos livres e 41,7% de ésteres na 1ª amostra, e 53,8% de ácidos gordos livres e 34,0% de ésteres na 2ª amostra. Embora estes produtos sejam basicamente constituídos por ésteres e ácidos gordos livres, 84,6% e 87,9% em massa, na 1ª amostra existe 15,4% de matéria não esterificável e na segunda 12,1%. Esta matéria não esterificável é composta por água (0,600% e 0,803% para a 1ª e 2ª amostra respectivamente), matéria inorgânica (0,53% e 0,05% para a 1ª e 2ª amostra respectivamente) e por matéria orgânica não esterificável (14,3% e 11,3% para a 1ª e 2ª amostra, respectivamente), constituída provavelmente por produtos da oxidação e polimerização ocorrida nos ácidos gordos livres ou nos triglicerídeos usados no processo de transesterificação que deu origem à glicerina.

Na primeira parte deste trabalho, estudou-se a possibilidade de usar directamente os ácidos gordos livres, como combustível. Determinou-se então o PCI destas amostras, obtendo-se 29,8 e 29,4 MJ/kg para a 1ª e 2ª amostra. Estes valores são superiores aos valores que se encontram no despacho 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, para biogasolina e biodiesel (27,2 MJ/kg), significando assim que os ácidos gordos livres separados têm forte potencial para serem usados como combustível. Analisou-se também a TLF e a temperatura de inflamação mas apenas na 2ª amostra de ácidos gordos. Relativamente à TLF obteve-se 13°C, valor elevado que pode conduzir à necessidade de condições especiais na utilização deste combustível na queima directa pois, em climas frios ou durante a noite, facilmente se atinge esta temperatura. Na determinação da temperatura de inflamação, atingiu-se o limite do aparelho (300°C), não se obtendo um valor para este parâmetro.

Outro fenómeno que pode afectar o bom funcionamento das caldeiras ou geradores, é a corrosão. Como tal, estudou-se o comportamento de amostras de aço dos tubos (st

35,8) e do corpo de uma caldeira (referência aço H2), cedidas pela empresa SOCIPOLE SA, quando em contacto com os ácidos gordos livres. Este estudo foi efectuado por dois métodos distintos, através de estudos de polarização usando um Potenciostato/Galvanostato e através da variação de massa de amostras ao longo do tempo quando mergulhadas nos ácidos gordos livres a temperatura controlada.

O comportamento dos dois aços na presença dos ácidos gordos é o de um metal com um filme com características protectoras, ou filme passivo, possivelmente devido à adsorção de moléculas de ácidos gordos à superfície do metal.

Relativamente ao estudo da variação de massa das amostras, numa primeira fase estas foram submersas nos ácidos gordos livres, durante 640 horas dentro de uma estufa a 105°C. Verificou-se então, uma variação de massa muito pequena, 0,20% para as amostras de “aço H2” e 0,40% para as amostras de aço “st 35,8”. Numa segunda fase, as amostras foram deixadas na mesma solução, mas à temperatura ambiente, durante 1008 horas. As variações de massas a esta temperatura foram ainda inferiores relativamente às obtidas no ensaio anterior. Obteve-se 0,03% de variação de massa para as amostras de “aço H2” e 0,10% para as amostras de aço “st 35,8”. Comprova-se assim a informação obtida na bibliografia, uma vez que as variações de massa de provetes em contacto com ácidos gordos são muito baixas, assim como o estudo de M. A. Fasal, *et al.* [26], em que as variações de massa diminuem com a diminuição da temperatura. No final destes ensaios, as amostras perderam brilho e tornaram-se mais suaves ao toque, o que traduz a formação de um filme nas suas superfícies, filme este, possivelmente resultado da adsorção de moléculas de ácidos gordos com características inibidoras da corrosão. Comprova-se assim os estudos de Quraishi, *et al.* [12], assim como de Osman, *et al.* [11], que utilizaram ácidos gordos como inibidores de corrosão. No presente estudo não foram efectuados ensaios a temperaturas da ordem de grandeza das verificadas no queimador de uma caldeira, no entanto o material com que os queimadores são construídos é normalmente muito mais resistente à corrosão do que o das amostras disponibilizadas para os ensaios.

Por fim, estudou-se a formação de depósitos durante a queima. Queimou-se a 2ª amostra de ácidos gordos livres num bico de Meeker e verificou-se que houve formação de 1,93%, em massa, de depósitos. Este valor, embora apreciável, não foi obtido nas condições mais eficientes de queima, normalmente obtida no queimador de uma caldeira, pelo que este aspecto deverá ser melhor estudado.

Após análise da constituição da matéria não esterificável, para garantir uma combustão segura, este resíduo poderá eventualmente ser usado como substituto de combustíveis fósseis em geradores e caldeiras, valorizando assim um produto que é considerado um resíduo sem valor comercial.

Na segunda parte deste trabalho, analisou-se a possibilidade de utilização dos ácidos gordos livres, na produção de biodiesel por esterificação em meio ácido. Efectuou-se então um estudo prévio, no sentido de entender qual a melhor razão molar, amostra/metanol, a utilizar. Para isso, considerou-se que a amostra de matéria-prima era constituída por 50% de ácidos gordos livres e 50% de ésteres e estudaram-se as razões 1:3, 1:6, 1:10 e 1:20 obtendo-se ao fim de ensaios com quatro estágios de reacção um produto final com 80,8%, 82,3%, 80,5% e 86,8% de ésteres, respectivamente. Uma vez que a variação da quantidade de metanol utilizada, com as diversas razões é muito significativa quando comparada com a diferença na percentagem de ésteres obtida no produto final, optou-se por trabalhar com a razão molar 1:6. Então, procedeu-se à esterificação dos ácidos gordos livres e ao fim de cinco estágios de reacção obteve-se um produto com 85,6% de ésteres. Este valor não foi o desejado, uma vez que se encontra distante dos 96,5% exigidos pela norma europeia (EN 14214), mas não foi totalmente inesperado pois sabia-se à partida que a matéria-prima continha 11,34% de matéria orgânica não esterificável, a qual não foi possível separar do produto durante o processo (esterificação, lavagem e secagem), sem agravar o custo de produção.

Tal como a percentagem de ésteres, outros parâmetros não se enquadram no exigido pelas normas, como é o caso do índice de acidez de 1,55 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$, superior a 0,5 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$ e o valor da viscosidade que foi de 6,694 mm^2/s , ultrapassando assim os intervalos 1,9-6,0 mm^2/s ou 3,5-5,0 mm^2/s exigidos pelas normas ASTM D6751 e a EN 14214, respectivamente.

O produto obtido apresenta alguns parâmetros que se enquadram nas normas como a densidade de 882,5 kg/m^3 , situada entre 860-900 kg/m^3 , o número de iodo de 98 $\text{g}_{\text{Iodo}}/100\text{g}$ inferior a 120 $\text{g}_{\text{Iodo}}/100\text{g}$ e a temperatura de inflamação de 157 °C, valor muito acima dos valores mínimos exigidos pelas normas ASTM D6751 e a EN 14214, 130°C e 101°C respectivamente. A percentagem de éster metílico de ácido linolénico determinada foi de 1,4%, valor muito abaixo de 12%, valor máximo permitido pela norma EN 14214.

O teor de água verificou-se ser 1310 mg/kg , muito acima do valor de 500 mg/kg exigido pela norma EN 14214, no entanto este parâmetro é passível de ser reduzido tornando mais eficiente a fase de secagem do produto final.

Pela análise de todos estes parâmetros, o produto obtido não pode ser considerado biodiesel, não sendo possível ser comercializado como tal, mas o PCI obtido de 30,9 MJ/kg , superior ao valor que se encontra no despacho 17313/2008 de 26 de Junho de 2008, para biogasolina e biodiesel (27,2 MJ/kg), comprova a sua potencialidade como combustível substituto de combustíveis fósseis em geradores e caldeiras. No entanto, quando comparado com a queima directa dos ácidos gordos, este produto apresenta problemas semelhantes, tais como a presença de matéria orgânica não esterificável, que pode originar

gases de combustão não desejáveis, a possível formação de depósitos na queima e apresenta ainda a desvantagem do seu custo de produção relativamente elevado (cerca de 5 estágios de esterificação).

Assim, uma análise global aponta para a opção da queima directa, em geradores e caldeiras, como processo de valorização deste resíduo de ácidos gordos.

Como sugestões para trabalhos futuros, como este resíduo continha cerca de 11-15% de matéria orgânica não esterificável a qual poderá gerar problemas, quer na queima directa, quer na produção de biodiesel. Então, uma proposta pertinente para trabalho futuro, será a identificação e o estudo da remoção desta matéria orgânica por processos economicamente viáveis. Outra proposta será um estudo, em ambiente real ou em condições mais próximas das reais, da formação de eventuais depósitos no queimador aquando da queima directa. Também o estudo de corrosão com materiais de construção de queimadores à temperatura de queima será pertinente.

Bibliografia

- [1] Luana Bertolo Y Castro, Everton Zart, Wolmar Alípio Severo Filho, Luciano Dornelles, Rosana de Cássia de Souza Schneider; **2008**. *Tecnologia aplicada ao aproveitamento do glicerol, co-produto da produção de biodiesel*, XVI encontro de química da região sul.
- [2] Zhenle Yuan, Junhua Wang, Lina Wang WeihuiXie, Ping Chen, ZhaoyinHou, XiaomingZheng, **2010**. *Biodiesel derived glycerol hydrogenolysis to 1,2-prpanediol on Cu/MgO catalysts*, *Bioresource Technology*; 101; 7099-7103.
- [3] Juan Daniel Rivaldi, Boutros Fouad Sarroub, Rodolfo Fiorilo, Silvio Silvério da Silva; **2008**; *Estratégias biotecnológicas para o aproveitamento do glicerol gerado da produção de biodiesel*; *Biotecnologia, Ciência e Desenvolvimento*, 37; 44-51
- [4] AyhanDemirbas; **2008**; *Comparison of transesterification methods for production of biodiesel from vegetable oils and fats*; *Energy Conversion and Management*, 49; 125-130
- [5] J. Van Gerpen, B. Shanks, R. Pruszko, D. Clements, G. Knothe; **2004**; *Biodiesel Production Technology*, NREL SR-510-36244; USA
- [6] Dennis Y. C. Leung, Xuan Wu, M. K. H. Leung; **2010**; *A review on biodiesel production using catalyzed transesterification*; *Applied Energy*; 87; 1083-1095
- [7] NareshPachauri, Brian He; **2006**; *Value-added utilization of crude glycerol from biodiesel production: a survey of current research activities*; *American society of Agricultural and Biological Engineers*.
- [8] Yanna Liang, Nicolas Sarkany, Yi Cui, James W. Blackburn; **2010**; *Batch stage study of lipid production from crude glycerol derived from yellow grease or animal fats through microalgalfermentation*; *Bioresource Technology*; 101; 6745-6750.
- [9] Everett H. Pryde; **1979**; *Fatty Acids*; The American Oil Chemists 'Society-Champaign, United States of America
- [10] Mars G. Fontana, Norbert D. Greene; **1983**; *Corrosion Engineering*; McGraw-Hill International book company; USA
- [11] M. M. Osman, M. N. Shalaby; **2002**; *Some ethoxylated fatty acids as corrosion inhibitors for low carbon steel in formation water*; *Materials Chemistry and Physics*; 77; 261-269.
- [12] M. A. Quraishi, Danish Jamal; **2001**; *Corrosion inhibition by fatty acid oxadiazoles for oil well steel (N-80) and mild steel*; *Materials Chemistry and Physics*; 71; 202-205.

- [13] AyhanDemirbas; **2009**; *Biodiesel from waste cooking oil via base-catalytic and supercritical methanol transesterification*; Energy Conversion and Management, 50; 923-927
- [14] Mandar A. Kelkar, Parag R. Gogate, Aniruddha B. Pandit; **2008**; *Intensification of esterification of acids for synthesis of biodiesel using acoustic and hydrodynamic cavitation*; Ultrasonic Sonochemistry; 15; 188-194.
- [15] M. L. Pisarello, B. Dala Costa, G. Mendow, C. A. Querini; **2010**; *Esterification with ethanol to produce biodiesel from high acidity raw materials; Kinetic studies and analysis of secondary reaction*; Fuel Processing Technology; 91; 1005-1014
- [16] Gerhard Knothe, Jon Van Gerpen, Jürgen Krahl; **2005**; *The Biodiesel Handbook*; Champaign; Illinois; Estados Unidos da América
- [17] Roman M. Baladin, Ekaterina I. Lomakina, Ravilya Z. Safieva; **2011**; *Neuroal network approach to biodiesel analysis: analysis of biodiesel density, kinetic viscosity, methanol and water contents using near infrared spectroscopy*; Fuel 90; 2007-2015
- [18] Gerhard Knothe, Kevin R. Steidley; **2007**; *Kinematic viscosity of biodiesel components (fatty acid alkyl esters) and a related compounds at low temperatures*; Fuel; 86; 2560-2567
- [19] Ertan Alptekin, Mustafa Canakci; **2008**; *Determination of the density and the viscosities of biodiesel-diesel fuel blends*; Renewable Energy; 33; 2623-2630
- [20] Juliana Aparecida Aricetti, MatthieuTubino, Antonio José da Silva Maciel, Osvaldo Lopes; **2009**; *Método Rápido e de Baixo Custo para a Determinação do Índice de Iodo de Biodiesel*; Sociedade Brasileira de Química
- [21] Gerhard Knothe; **2007**; *Some aspects of biodiesel oxidative stability*; Fuel Processing Technology; 88; 669-677
- [22] Jorge Henrique Faber Boog, Eva Lúcia Cardoso Silveira, Lilia Basílio de Caland, MatthieuTubino; **2011**; *Determining the residual alcohol in biodiesel through its flash point*; Fuel, 90; 905-907
- [23] S D Toliwal, KalpeshJadav; **2009**; *Fatty acid triazoles derived from Neem, Ricebran and Karanja oils as corrosion inhibitors for mild steel*; Indian Journal of Chemical Technology; 16; 32-37
- [24] M. A. Fazal, A. S. M. A. Haseeb, H. H. Masjuki; **2011**; *Effect of temperature on the corrosion behavior of mild steel upon exposure to palm biodiesel*; Energy; 36; 3328 - 3334

Anexo A

A. Caracterização dos ácidos gordos

No presente anexo, encontram-se os resultados referentes às análises efectuadas às amostras de ácidos gordos livres.

Determinação de percentagem de produto separado

Os ácidos gordos livres e os ésteres foram separados do resíduo de glicerol, na Tabela A. 1, é apresentada a percentagem de amostra, que foi possível separar do resíduo inicial.

Tabela A. 1 - Percentagem de produto separado no glicerol

m glicerol (g)	m produto separado (g)	% produto separado
635,2	153,5	24,17%

Determinação de ésteres

Uma vez separadas as amostras de ácidos gordos livres, estas foram analisadas num cromatógrafo, no sentido de se obter as percentagens de ésteres. Na Figura A. 1, e Figura A. 2, são apresentados os cromatogramas obtidos após análise da 1^a amostra de ácidos gordos livres; na Figura A. 3, Figura A. 4 e Figura A. 5 são apresentados os cromatogramas obtidos após análise da 2^a amostra de ácidos gordos livres. Para uma melhor interpretação destes resultados, são apresentadas a Tabela A. 2, Tabela A. 3, Tabela A. 5, Tabela A. 6 e Tabela A. 7.

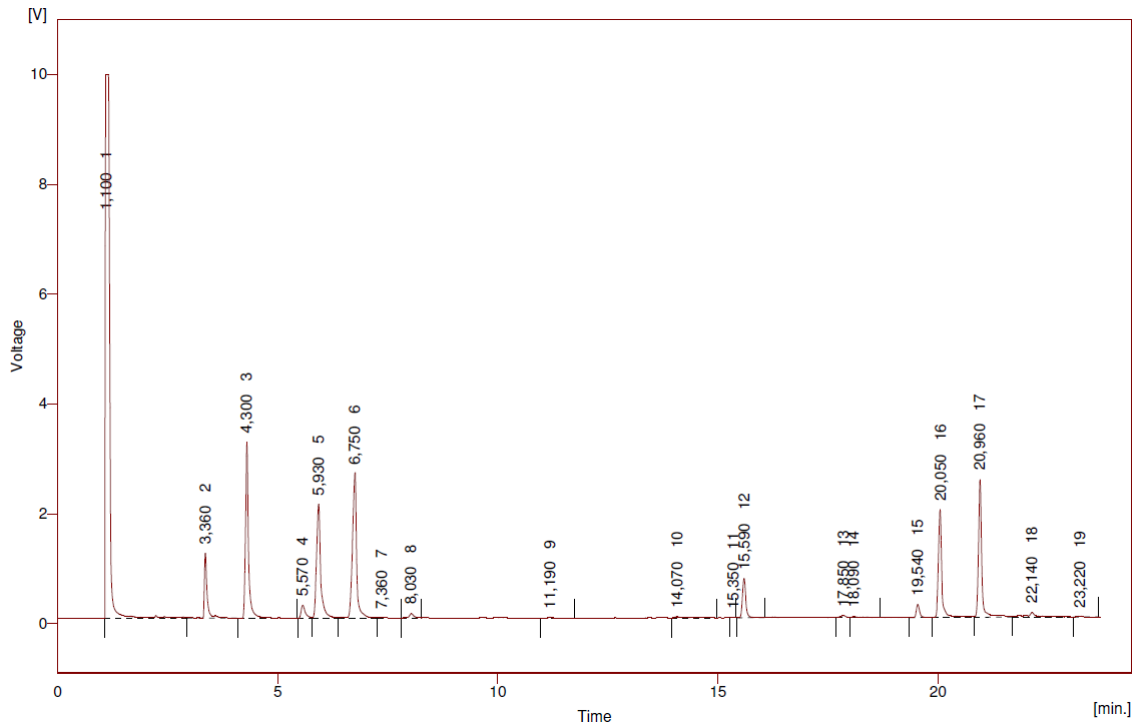


Figura A. 1 – Cromatograma da 1ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos

Tabela A. 2 – Dados do cromatograma da 1ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
3,360	2	C 16:0	5093,767
4,300	3	Padrão	15307,520
5,570	4	C 18:0	1510,544
5,930	5	C 18:1	13444,284
6,750	6	C 18:2	17135,801
14,070	10	C 22:0	327,631
18,090	14	C 24:0	274,462

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 53094,009$$

$$A_{\text{padrão}} = 15307,520$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 119,4$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,134$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 41,9$$

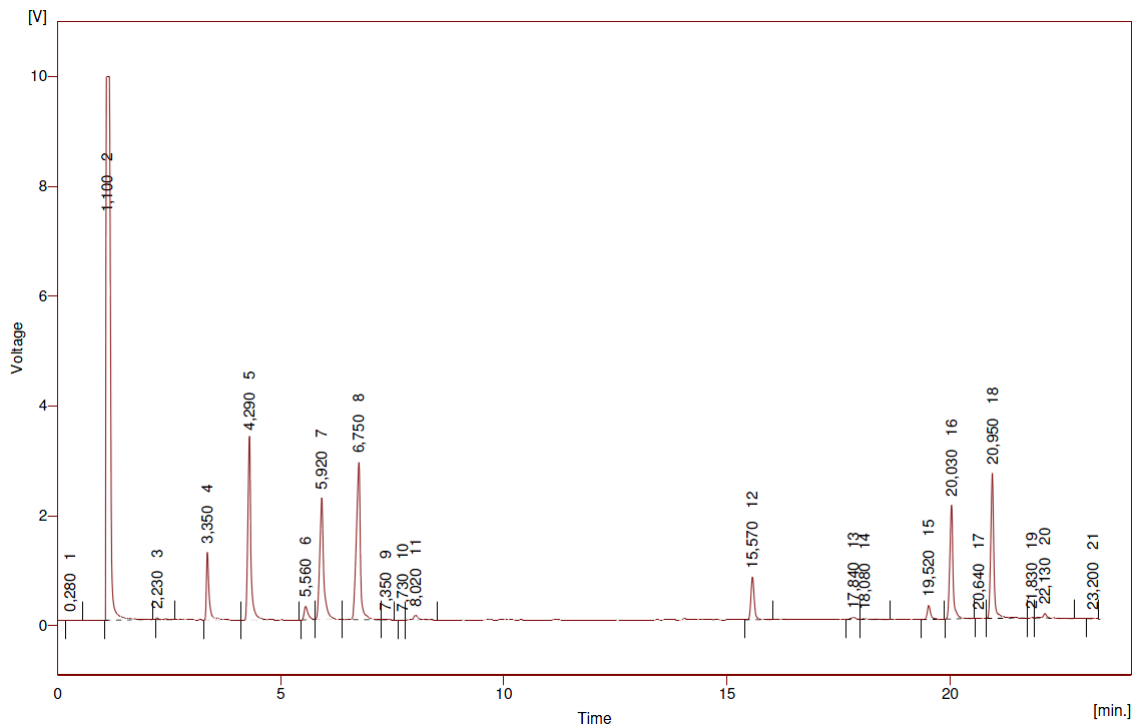


Figura A. 2 – Cromatograma da 2ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos

Tabela A. 3 – Dados do cromatograma 2ª análise da 1ª amostra de ácidos gordos

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	3	C 14:0	177,620
3,350	4	C 16:0	5102,491
4,290	5	Padrão	16095,778
5,560	6	C 18:0	1509,684
5,920	7	C 18:1	13909,414
6,750	8	C 18:2	17794,340
8,020	11	C 22:0	673,260
18,080	14	C 24:0	258,198

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 55520,785$$

$$A_{\text{padrão}} = 16095,778$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 119,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,134$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 41,6$$

Foram efectuadas duas análises ao teor de ésteres à 1ª amostra de ácidos gordos. Na Tabela A. 4, são apresentados os resultados dessas análises.

Tabela A. 4 – Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres à 1ª amostra de ácidos gordos

Análise	% Ésteres	
1	41,9%	41,7%
2	41,6%	

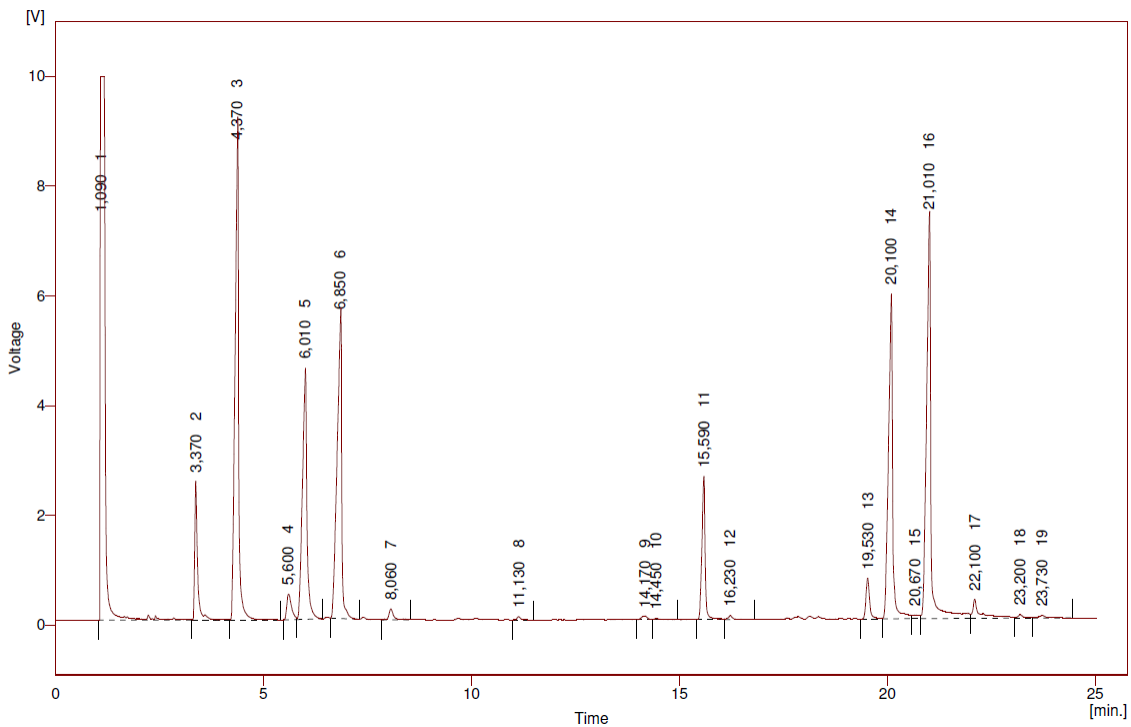


Figura A. 3 – Cromatograma da 1ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tabela A. 5 – Dados do cromatograma 1ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
3,370	2	C 16:0	12130,853
4,370	3	Padrão	54305,092
5,600	4	C 18:0	3685,833
6,010	5	C 18:1	34499,252
6,850	6	C 18:2	43236,521
8,060	7	C 18:3	1617,085
14,170	9	C 22:0	694,641

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 150169,277$
 $A_{\text{padrão}} = 54305,092$
 $m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 107,7$
 $C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,256$
 $V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$
 $\% \text{ Ésteres} (\%) = 33,6$

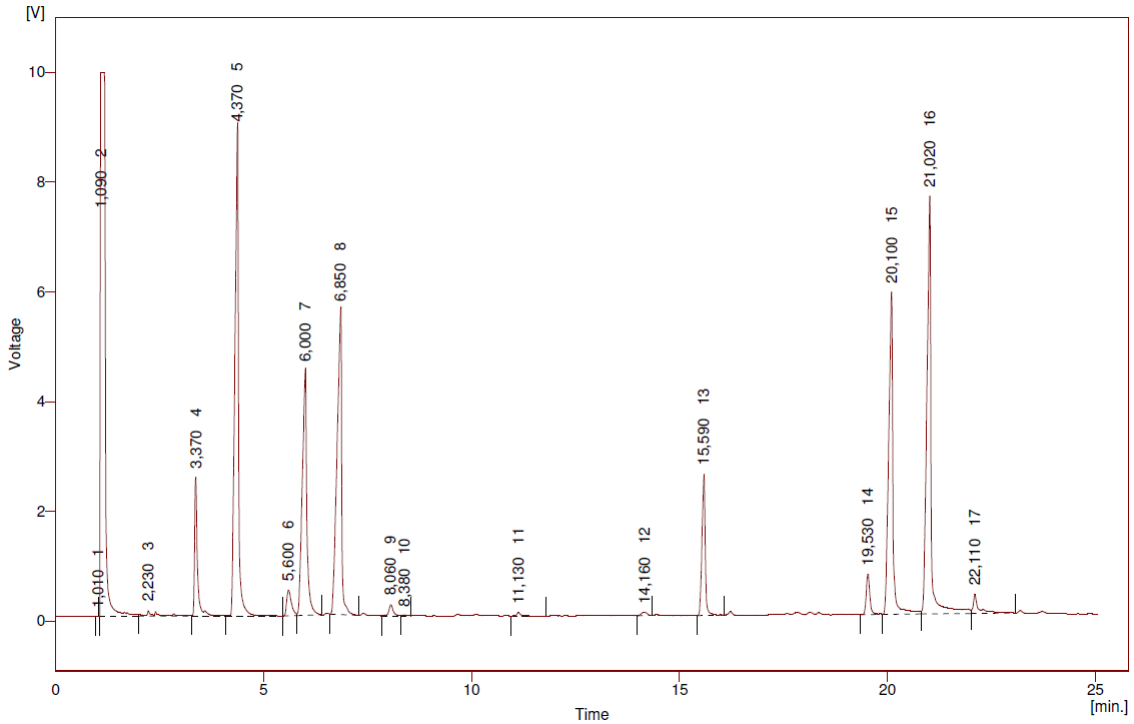


Figura A. 4 – Cromatograma da 2ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tabela A. 6 – Dados do cromatograma 2ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	3	C 14:0	1628,487
3,370	4	C 16:0	12091,483
4,370	5	Padrão	54271,963
5,600	6	C 18:0	3697,867
6,000	7	C 18:1	34462,812
6,850	8	C 18:2	43198,163
8,060	9	C 18:3	1492,710
14,160	12	C 22:0	553,087

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 151396,572$
 $A_{\text{padrão}} = 54271,963$
 $m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 107,7$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$
 $V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$
 $\% \text{ Ésteres} \text{ (}\% \text{)} = 34,1$

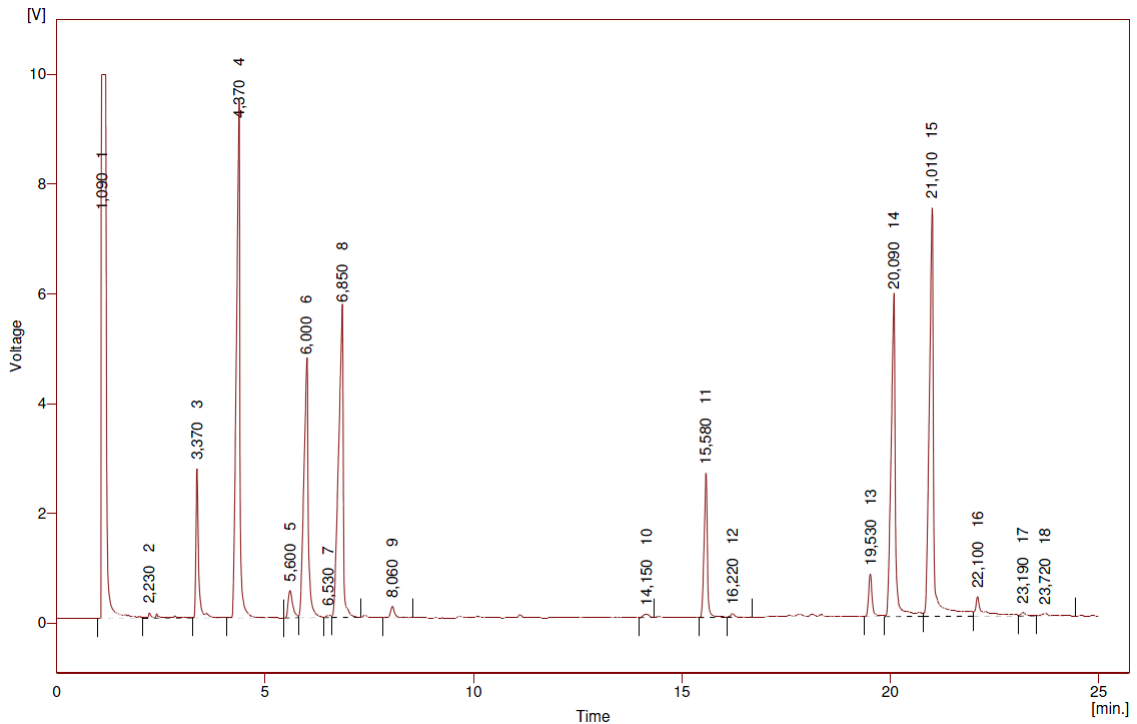


Figura A. 5 – Cromatograma da 3ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tabela A. 7 – Dados do cromatograma 3ª análise da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1418,236
3,370	3	C 16:0	12259,815
4,370	4	Padrão	54969,496
5,600	5	C 18:0	3815,180
6,000	6	C 18:1	35128,545
6,850	8	C 18:2	44204,273
8,060	9	C 18:3	1634,417
14,150	10	C 22:0	568,633

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 153998,595$
 $A_{\text{padrão}} = 54969,496$
 $m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 107,7$
 $C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$
 $V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$
 $\% \text{ Ésteres} \text{ (}\% \text{)} = 34,3$

Foram efectuadas três análises ao teor de ésteres à 2ª amostra de ácidos gordos. Na Tabela A. 8, são apresentados os resultados dessas análises.

Tabela A. 8 – Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres à 2ª amostra de ácidos gordos

Análise	% Ésteres	
1	33,6%	34,0%
2	34,1%	
3	34,3%	

Determinação do índice de acidez

Na Tabela A. 9 e Tabela A. 10, são apresentados os resultados verificados na análise do índice de acidez à 1ª e 2ª amostra de ácidos gordos, respectivamente.

Tabela A. 9 – Índices de acidez da 1ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
1	0,3902	6,30	85,26	85,14
2	0,3124	5,05	85,37	
3	0,5916	9,50	84,80	

Tabela A. 10 – Índices de acidez da 2ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
1	0,5160	10,45	106,95	106,75
2	0,4702	9,60	107,82	
3	0,5131	10,25	105,49	

Determinação de matéria volátil a 105 °C

Na Tabela A. 11, são apresentados os resultados resultantes da determinação da matéria volátil a 105 °C, das duas amostras de ácidos gordos.

Tabela A. 11 – Percentagens de matéria volátil a 105 °C das amostras de ácidos gordos

Amostra	m inicial (g)	m final (g)	% Matéria volátil
1ª	28,1063	28,0252	6,06
2ª	16,2405	15,9214	1,96

Estudo dos depósitos após a queima

Inicialmente a amostra foi seca numa estufa a 105 C, foi queimada no bico de Meeker e por fim foi o resíduo resultante deste ensaio, foi levado a 800 °C numa mufla.

Na Tabela A. 12, encontra-se os valores referentes à realização desses ensaios, partindo da 2ª amostra de ácidos gordos livres.

Tabela A. 12 -Massas de amostra de amostra resultantes do ensaio de depósitos

Estufa			Chama			Mufla		
m inicial (g)	m final (g)	m removida (%)	m inicial (g)	m final (g)	m residual (%)	m inicial (g)	m final (g)	m residual (%)
15,6894	15,3911	1,90%	15,3911	0,2969	1,93%	15,3911	0,0077	0,05%

Determinação de matéria inorgânica

Na Tabela A. 13, são apresentados os resultados resultantes da determinação da matéria inorgânica, das duas amostras de ácidos gordos.

Tabela A. 13 – Percentagens de matéria inorgânica das amostras de ácidos gordos

Amostra	m inicial (g)	m final (g)	% Matéria inorgânica
1ª	1,3722	0,0073	0,53
2ª	15,9214	0,0056	0,04

Determinação da concentração de sódio nas cinzas

Após análise da matéria inorgânica, foi analisado o teor de sódio nas cinzas resultantes. A Tabela A. 14 e Figura A. 6, referem-se à calibração efectuada quando analisada a 1ª amostra de ácidos gordos, enquanto a Tabela A. 15 e Figura A. 7, referem-se à análise da 2ª amostra de ácidos gordos.

Tabela A. 14 – Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 1ª amostra de ácidos gordos

C real (mg/L)	C lida (mg/L)
30	28
20	20
10	10
5	6
0	0
Amostra	5

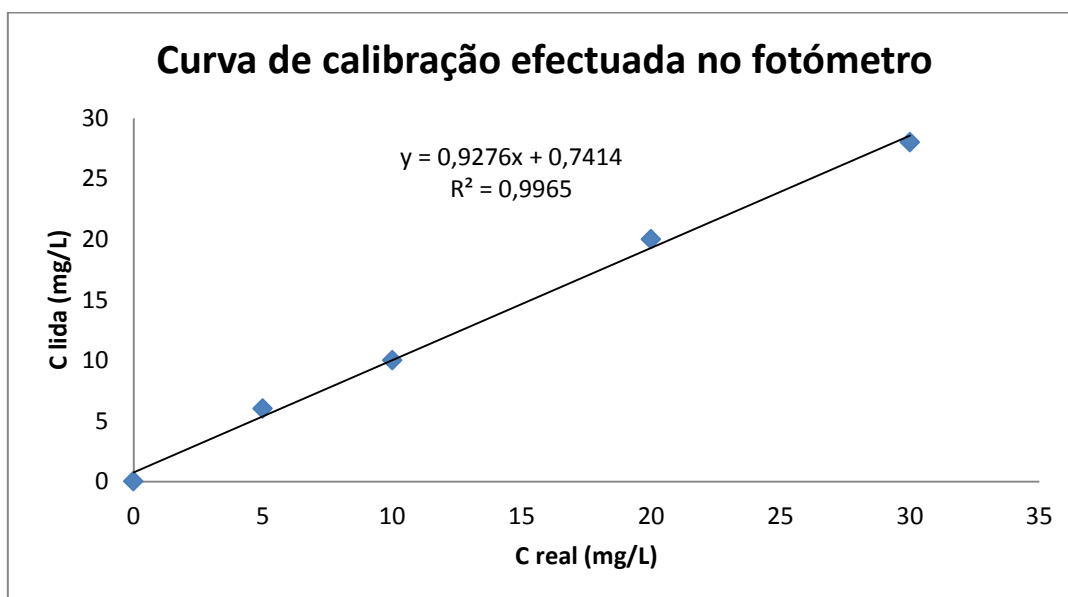


Figura A. 6 – Curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 1ª amostra de ácidos gordos

Com a equação da recta correspondente à regressão linear dos valores obtidos na curva de calibração, calculou-se a percentagem de sódio presente na amostra de ácidos gordos, sendo este 0,2259 mg, correspondendo a 3,14%.

$$C_{lida} = 0,9276 \times C_{real} + 0,7414 \Leftrightarrow C_{real} = \frac{5 - 0,7414}{0,9276} = 4,5910 \text{ mg/l}$$

$$m_{\text{sódio}} = C_{\text{real}} \times V_{\text{solução}} = 4,5910 \times 0,05 = 0,2259\text{mg}$$

$$\%_{\text{sódio}} = \frac{m_{\text{sódio}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{0,2259}{7,3} \times 100 = 3,14\%$$

Relativamente à 2ª amostra de ácidos gordos,

Tabela A. 15 – Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 2ª amostra de ácidos gordos

C real (mg/L)	C lida (mg/L)
30	26
20	19
10	11
5	7
0	1
Amostra	5

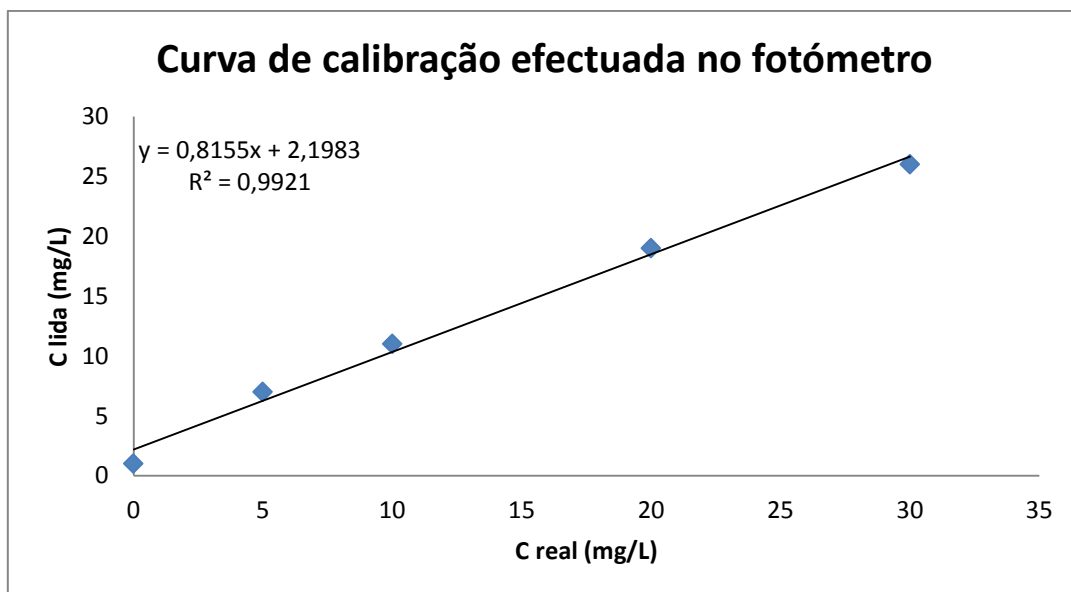


Figura A. 7 – Curva de calibração referente à determinação de sódio presente na 2ª amostra de ácidos gordos

Novamente, com a equação da recta correspondente à regressão linear dos valores obtidos na curva de calibração, calculou-se a percentagem de sódio presente na amostra de ácidos gordos, sendo este 0,1718 mg, correspondendo a 3,07%.

$$C_{\text{lida}} = 0,8155 \times C_{\text{real}} + 2,1983 \Leftrightarrow C_{\text{real}} = \frac{5 - 2,1983}{0,8155} = 3,4356\text{mg/l}$$

$$m_{\text{sódio}} = C_{\text{real}} \times V_{\text{solução}} = 3,4356 \times 0,05 = 0,1718\text{mg}$$

$$\%_{\text{sódio}} = \frac{m_{\text{sódio}}}{m_{\text{inicial}}} \times 100 = \frac{0,1718}{5,6} \times 100 = 3,07\%$$

Determinação do teor de água

Analisou-se também o teor de água da 1ª e 2ª amostra de ácidos gordos e os resultados são apresentados na Tabela A. 16 e na Tabela A. 17 respectivamente.

Tabela A. 16 – Valores obtidos para o teor de água da 1ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m amostra (g)	Teor de água (%)	
1	0,1581	0,607	0,600
2	0,0968	0,603	
3	0,0947	0,589	

Tabela A. 17 – Valores obtidos para o teor de água da 2ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m amostra (g)	Teor de água (%)	
1	0,1075	0,814	0,803
2	0,0885	0,802	
3	0,1143	0,793	

Determinação do poder calorífico

Na Tabela A. 18 e na Tabela A. 19, são apresentados os resultados das análises ao PCS das duas amostras de ácidos gordos.

Tabela A. 18 – Valores obtidos do poder calorífico superior da 1ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m amostra (g)	PCS (cal/g)	
1	1,0359	9432,55	9465,75
2	1,0461	9498,95	

Tabela A. 19 – Valores obtidos do poder calorífico superior da 2ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	m amostra (g)	PCS (cal/g)	
1	1,0503	9299,19	9328,48
2	1,0463	9357,78	

Uma vez que os valores de poder calorífico encontrados na literatura são apresentados em PCI, para converter o PCS em PCI, é necessário saber o teor de hidrogénio em cada composto que constitui as amostras de ácidos gordos. Na Tabela A. 20, são apresentados os compostos que podem ser encontrados nas amostras e o respectivo teor de hidrogénio. Depois de sabido o teor de hidrogénio em cada composto e sabendo a percentagem de cada composto na amostra, é possível determinar o teor de hidrogénio em cada amostra.

Tabela A. 20 - Fracções de hidrogénio em cada composto

Composto	M (g/mol)	nº H/mol	Fracção mássica H
Ácido Palmítico	256,420	32	0,126
Ácido Esterástico	284,480	36	0,128
Ácido Oleico	282,461	34	0,121
Ácido Linoleico	280,450	32	0,115
Ácido linolénico	278,430	30	0,109
Éster metílico do C 14:0	242,398	30	0,125
Éster metílico do C 16:0	270,460	34	0,127
Éster metílico do C 18:0	298,500	38	0,128
Éster metílico do C 18:1	296,490	36	0,122
Éster metílico do C 18:2	294,477	34	0,116
Éster metílico do C 18:3	292,457	32	0,110
Éster metílico do C 22:0	354,610	46	0,131
Éster metílico do C 24:0	382,663	50	0,132

Sabendo o teor de hidrogénio em cada composto, pode-se determinar o teor de hidrogénio em cada amostra. Na Tabela A. 21 e na Tabela A. 22 é apresentado o teor de hidrogénio determinado na 1ª e 2ª análise efectuadas à 1ª amostra de ácidos gordos, enquanto na Tabela A. 23, Tabela A. 24 e Tabela A. 25 é apresentado o teor de hidrogénio determinado na 1ª, 2ª e 3ª análises efectuadas à 2ª amostra.

Tabela A. 21 - Fração de hidrogénio no 1º ensaio da 1ª amostra de ácidos gordos

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
3,360	Éstermetílico do C 16:0	5093,767	0,133	0,127	0,008
5,570	Éstermetílico do C 18:0	1510,544	0,039	0,128	0,002
5,930	Éstermetílico do C 18:1	13444,284	0,351	0,122	0,020
6,750	Éstermetílico do C 18:2	17135,801	0,447	0,116	0,024
8,030	Éstermetílico do C 18:3	555,671	0,014	0,110	0,001
14,070	Éstermetílico do C 22:0	327,631	0,009	0,131	0,001
15,590	Ácido Palmítico	3758,369	0,123	0,126	0,007
18,070	Éstermetílico do C 24:0	274,462	0,007	0,132	0,000
19,540	Ácido Esterástico	1234,648	0,041	0,128	0,002
20,050	Ácido Oleico	10575,925	0,347	0,121	0,018
20,960	Ácido Linoleico	13319,441	0,437	0,115	0,022
22,140	Ácido linolénico	1584,489	0,052	0,109	0,002
TOTAL	Ésteres	38342,160			0,107
	Ácidos gordos livres	30472,872			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,417$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,429$$

Tabela A. 22 - Fração de hidrogénio no 2º ensaio da 1ª amostra de ácidos gordos

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,230	Éstermetílico do C 14:0	177,62	0,005	0,125	0,000
3,350	Éstermetílico do C 16:0	5102,491	0,129	0,127	0,008
5,560	Éstermetílico do C 18:0	1509,684	0,038	0,128	0,002
5,920	Éstermetílico do C 18:1	13909,414	0,353	0,122	0,020
6,750	Éstermetílico do C 18:2	17794,340	0,451	0,116	0,024
8,020	Éstermetílico do C 18:3	673,260	0,017	0,110	0,001
15,570	Ácido Palmítico	3970,231	0,133	0,126	0,007
18,080	Éstermetílico do C 24:0	258,198	0,007	0,132	0,000
19,520	Ácido Esterástico	1357,254	0,046	0,128	0,002
20,030	Ácido Oleico	10605,904	0,356	0,121	0,019
20,950	Ácido Linoleico	13259,487	0,445	0,115	0,022
22,130	Ácido linolénico	595,770	0,020	0,109	0,001
TOTAL	Esteres	39425,007			0,107
	Ácidos gordos livres	29788,646			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,417$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,429$$

Tabela A. 23 - Fração de hidrogénio no 1º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
3,370	Éstermetílico do C 16:0	12130,853	0,127	0,127	0,005
5,600	Éstermetílico do C 18:0	3685,833	0,038	0,128	0,002
6,010	Éstermetílico do C 18:1	34499,252	0,360	0,122	0,015
6,850	Éstermetílico do C 18:2	43236,521	0,451	0,116	0,018
8,060	Éstermetílico do C 18:3	1617,085	0,017	0,110	0,001
14,170	Éstermetílico do C 22:0	694,641	0,007	0,131	0,000
15,590	Ácido Palmítico	14181,585	0,119	0,126	0,008
19,530	Ácido Esterástico	4559,958	0,038	0,128	0,003
20,100	Ácido Oleico	41193,075	0,346	0,121	0,023
21,010	Ácido Linoleico	54738,091	0,460	0,115	0,028
22,100	Ácido linolénico	4431,393	0,037	0,109	0,002
TOTAL	Esteres	95864,185			0,105
	Ácidos gordos livres	119104,102			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,341$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,538$$

Tabela A. 24 - Fração de hidrogénio no 2º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,230	Éster metílico do C 14:0	1628,487	0,017	0,125	0,001
3,370	Éster metílico do C 16:0	12091,483	0,124	0,127	0,005
5,600	Éster metílico do C 18:0	3697,867	0,038	0,128	0,002
6,000	Éster metílico do C 18:1	34462,812	0,355	0,122	0,015
6,850	Éster metílico do C 18:2	43198,163	0,445	0,116	0,018
8,060	Éster metílico do C 18:3	1492,710	0,015	0,110	0,001
14,160	Éster metílico do C 22:0	553,087	0,006	0,131	0,000
15,590	Ácido Palmítico	13952,482	0,119	0,126	0,008
19,530	Ácido Esterástico	4445,496	0,038	0,128	0,003
20,100	Ácido Oleico	41530,342	0,355	0,121	0,023
21,020	Ácido Linoleico	53885,490	0,460	0,115	0,028
22,110	Ácido linolénico	3321,720	0,028	0,109	0,002
TOTAL	Esteres	97124,609			0,105
	Ácidos gordos livres	117135,530			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,341$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,538$$

Tabela A. 25 - Fração de hidrogénio no 3º ensaio da 2ª amostra de ácidos gordos

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,230	Éster metílico do C 14:0	1418,236	0,014	0,125	0,001
3,370	Éster metílico do C 16:0	12259,815	0,124	0,127	0,005
5,600	Éster metílico do C 18:0	3815,180	0,039	0,128	0,002
6,000	Éster metílico do C 18:1	35128,545	0,355	0,122	0,015
6,850	Éster metílico do C 18:2	44204,273	0,446	0,116	0,018
8,060	Éster metílico do C 18:3	1634,417	0,017	0,110	0,001
14,150	Éster metílico do C 22:0	568,633	0,006	0,131	0,000
15,580	Ácido Palmítico	14193,728	0,118	0,126	0,008
19,530	Ácido Esterástico	4539,827	0,038	0,128	0,003
20,090	Ácido Oleico	42224,819	0,350	0,121	0,023
21,010	Ácido Linoleico	55113,255	0,457	0,115	0,028
22,100	Ácido linolénico	4565,216	0,038	0,109	0,002
TOTAL	Esteres	99029,099			0,105
	Ácidos gordos livres	120636,845			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,341$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,538$$

Na Tabela A. 26 são apresentadas as médias do PCI calculado, para as duas amostras de ácidos gordos.

Tabela A. 26 - Valores de PCI das amostras de ácidos gordos (amostra seca)

Amostra	PCS (cal/g)	Fracção H na amostra		PCI (cal/g)	PCI (MJ/kg)
1ª	9465,75	0,107	0,107	7113,86	29,8
		0,107			
2ª	9328,48	0,105	0,105	7025,32	29,4
		0,105			
		0,105			

Determinação do ponto de inflamação

Relativamente à 2ª amostra de ácidos gordos, atingiu-se o limite do aparelho, 300 °C, sem que a amostra inflamasse, enquanto na 1ª amostra, não foi determinado o ponto de inflamação.

Determinação da TLF

Não foi realizada a determinação da TLF à 1ª amostra de ácidos gordos. Na Tabela A. 27, são apresentados os valores obtidos na determinação da TLF à 2ª amostra de ácidos gordos.

Tabela A. 27 – Valores obtidos da TLF da 2ª amostra de ácidos gordos

Ensaio	T (°C)	
1	13	13
2	13	
3	14	

Anexo B

B. Produção e caracterização do biodiesel produzido

No presente anexo, encontram-se os resultados referentes à produção e caracterização do biodiesel produzido.

B.1 Estudo da produção de biodiesel considerando só os ácidos gordos presentes na amostra

Nesta secção do anexo, estão presentes os valores obtidos no estudo da produção de biodiesel, na qual para o cálculo da razão molar R (amostra/metanol) se consideraram apenas os ácidos gordos presentes na amostra assumindo que eram ácido oleico.

Produção de Biodiesel, com a razão ácidos gordos livres/metanol de 1:20

No estudo da razão de ácidos gordos livres/metanol de 1:20, foram efectuados dois estágios de reacção. Na Tabela B. 1 e na Tabela B. 3 encontram-se os volumes de metanol usados no primeiro e segundo estágio respectivamente, enquanto na Tabela B. 2 e Tabela B. 4, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 1 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{metanol} (ml)	$m \text{H}_2\text{SO}_4$ (g)
1	73,4	84,20	0,73
2	82,0	94,06	0,82

Tabela B. 2 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20

	Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	
A	1	0,5260	0,40	4,02	3,99
	2	0,5635	0,45	4,22	
	3	0,4241	0,30	3,74	
B	1	0,5183	0,45	4,58	4,08
	2	0,7109	0,55	4,09	
	3	0,4429	0,30	3,58	

Tabela B. 3 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
1	42,4	2,44	0,42
2	58,2	3,43	0,58

Tabela B. 4 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:20

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,4847	0,75	2,67	2,56
	2	2,0245	1,00	2,61	
	3	2,2105	1,00	2,39	
B	1	2,0318	1,00	2,60	2,62
	2	2,2287	1,15	2,72	
	3	2,2932	1,10	2,53	

Produção de Biodiesel, com a razão ácidos gordos/metanol de 1:10

No estudo da razão de ácidos gordos livres/metanol de 1:10, foram efectuados três estágios de reacção. Na Tabela B. 5, Tabela B. 7 e na Tabela B. 9 encontram-se os volumes de metanol usados no primeiro, segundo e terceiro estágio respectivamente, enquanto na Tabela B. 6, Tabela B. 8 e Tabela B. 10, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 5 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
1	80,0	45,88	0,80
2	80,0	45,88	0,80

Tabela B. 6 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mgKOH/g amostra)	
A	1	1,2083	2,20	9,61	9,65
	3	1,5553	2,85	9,68	
B	1	1,0130	1,65	8,60	8,56
	2	1,5490	2,50	8,52	
	3	1,0680	1,73	8,55	

Tabela B. 7 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
1	85,0	5,92	0,85
2	69,9	4,32	0,70

Tabela B. 8 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mgKOH/g amostra)	
A	1	1,6471	1,25	4,01	4,06
	2	1,9280	1,50	4,11	
B	1	1,6069	1,20	3,94	4,01
	2	1,4885	1,15	4,08	

Tabela B. 9 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
A	58,6	1,72	0,59
B	61,9	1,79	0,62

Tabela B. 10 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de ácidos gordos livres/metanol 1:10

	Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{KOH} (ml)	IA (mgKOH/g amostra)	
A	1	1,8601	0,90	2,56	2,58
	2	1,7262	0,85	2,60	
B	1	1,2622	0,65	2,72	2,73
	2	1,6326	0,85	2,75	

B.2 Produção de biodiesel considerando a amostra constituída por ácido oleico e oleato de metilo.

Uma vez que a amostra não é constituída apenas por ácidos gordos, nomeadamente ácido oleico, mas também apresenta uma quantidade elevada de ésteres, nesta secção do anexo, são apresentados os valores obtidos, na produção de biodiesel, na qual o número de moles de amostra foi determinado assumindo que a amostra é constituída por 50% ácido oleico e 50% oleato de metilo. Assim considerou-se uma massa molar média para a amostra de 289,5 g/mol.

Produção de Biodiesel, com a razão amostra/metanol de 1:3

No estudo da razão de amostra/metanol de 1:3, foram efectuados quatro estágios de reacção. Na Tabela B. 11 é apresentado o volume de metanol e massa de ácido sulfúrico usados em todos os estágios, enquanto na Tabela B. 12, Tabela B. 13, Tabela B. 14 e Tabela B. 15 encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 11 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{metanol} (ml)	$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (g)
1	110,6	46	1,11
2	106,1	44	1,06

Tabela B. 12 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	0,5741	1,95	17,94	17,90
	2	0,6608	2,25	17,98	
	3	0,5197	1,75	17,78	
B	1	0,5118	1,55	15,99	15,98
	2	0,5147	1,55	15,90	
	3	0,6918	2,10	16,03	

Tabela B. 13 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	0,8876	0,90	5,35	5,34
	2	0,6941	0,70	5,33	
B	1	0,5685	0,70	6,50	6,46
	2	0,6932	0,85	6,48	
	3	0,7422	0,90	6,40	

Tabela B. 14 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	0,7895	0,60	4,01	3,98
	2	0,5911	0,45	4,02	
	3	0,6754	0,50	3,91	
B	1	0,7060	0,55	4,11	4,34
	2	0,5930	0,50	4,45	
	3	0,6535	0,55	4,44	

Tabela B. 15 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:3

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	0,6110	0,40	3,46	3,51
	2	0,8425	0,55	3,45	
	3	0,6554	0,45	3,63	
B	1	1,0863	0,75	3,65	3,66
	2	0,8735	0,60	3,63	
	3	1,0671	0,75	3,71	

Em seguida, analisou-se a percentagens de ésteres do produto obtido. A Figura B. 1, Figura B. 2 e Figura B. 3, são resultado das análises à 1ª amostra do produto obtido, enquanto a Figura B. 4, Figura B. 5 e Figura B. 6 são resultado das análises à 2ª amostra do produto obtido. No sentido de uma melhor interpretação destes cromatogramas, são apresentadas a Tabela B. 16, Tabela B. 17 e Tabela B. 18 referentes à 1ª amostra e a Tabela B. 20, Tabela B. 21 e Tabela B. 22 referentes à 2ª amostra.

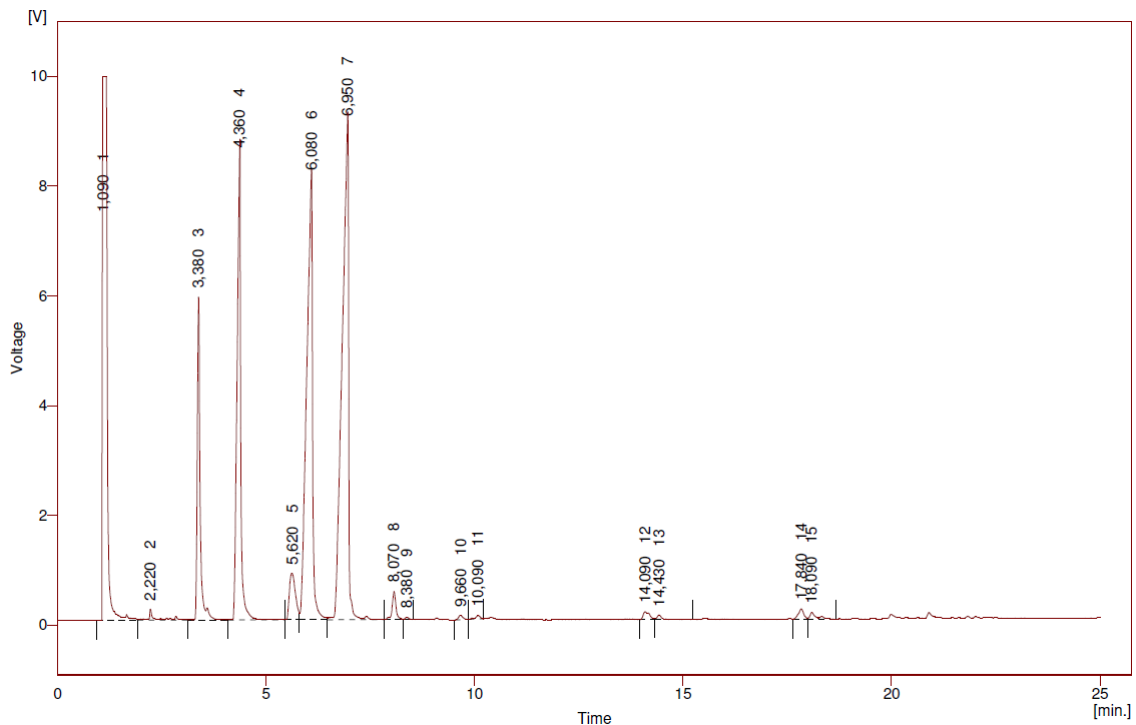


Figura B. 1 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 16 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	1949,413
3,380	3	C 16:0	28071,423
4,360	4	Padrão	52651,563
5,620	5	C 18:0	8631,008
6,080	6	C 18:1	78669,031
6,950	7	C 18:2	97045,238
8,070	8	C 18:3	3268,587
9,660	10	C 20:0	574,402
14,090	12	C 22:0	1608,616
18,090	15	C 24:0	1364,583

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 273833,864$

$A_{\text{padrão}} = 52651,563$

$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$

$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$

$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,2$

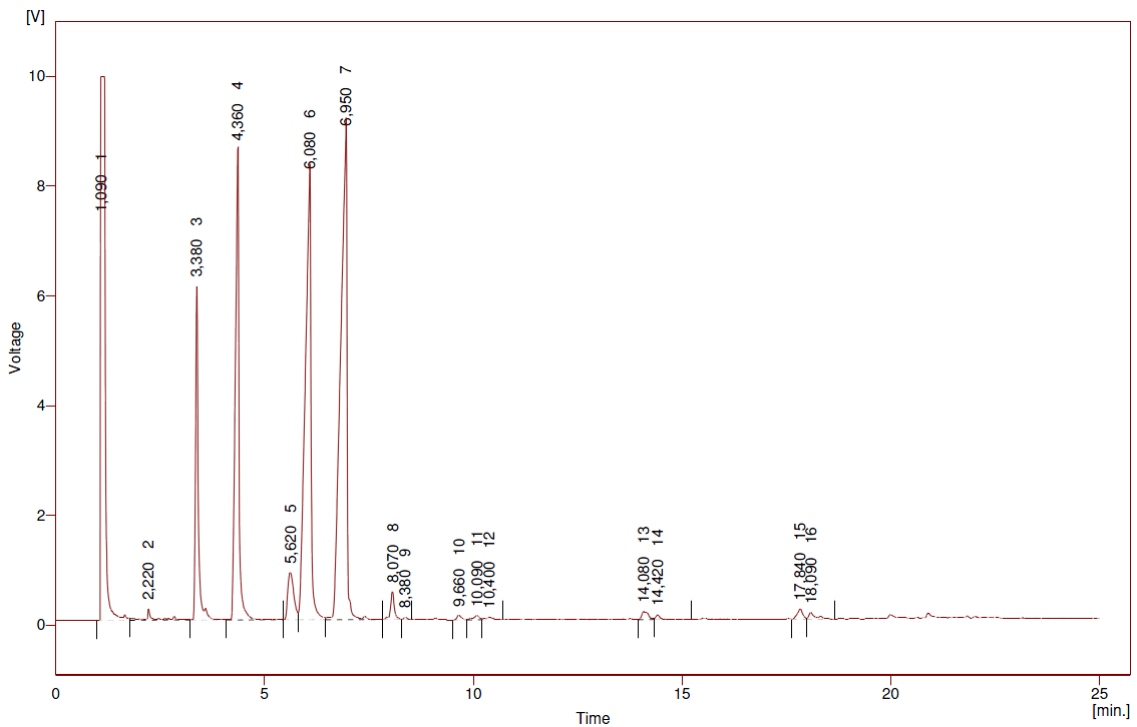


Figura B. 2 - Cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 17 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2241,753
3,380	3	C 16:0	27809,957
4,360	4	Padrão	52224,508
5,620	5	C 18:0	8607,023
6,080	6	C 18:1	78143,685
6,950	7	C 18:2	96353,968
8,070	8	C 18:3	3259,188
9,660	10	C 20:0	657,883
14,080	13	C 22:0	1619,310
18,090	16	C 24:0	1364,848

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 272282,123$

$A_{\text{padrão}} = 52224,508$

$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$

$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$

$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,5$

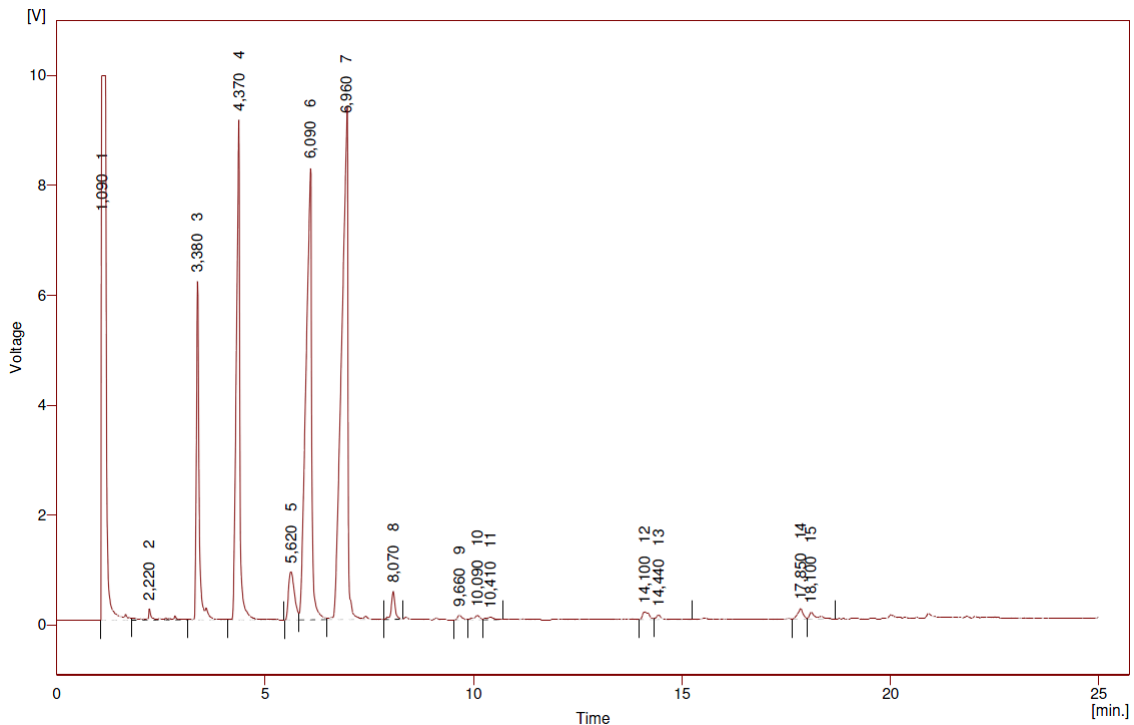


Figura B. 3 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 18 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2235,682
3,380	3	C 16:0	27918,854
4,370	4	Padrão	52421,644
5,620	5	C 18:0	8663,298
6,090	6	C 18:1	78511,625
6,960	7	C 18:2	96834,679
8,070	8	C 18:3	3148,974
9,660	9	C 20:0	661,142
14,100	12	C 22:0	1605,940
18,100	15	C 24:0	1402,758

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 273404,596$$

$$A_{\text{padrão}} = 52421,644$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,5$$

Na Tabela B. 19, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 1º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:3.

Tabela B. 19 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Análise	% Ésteres	
1	81,2%	81,4%
2	81,5%	
3	81,5%	

Relativamente ao 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão de 1.3, obteve-se os seguintes resultados:

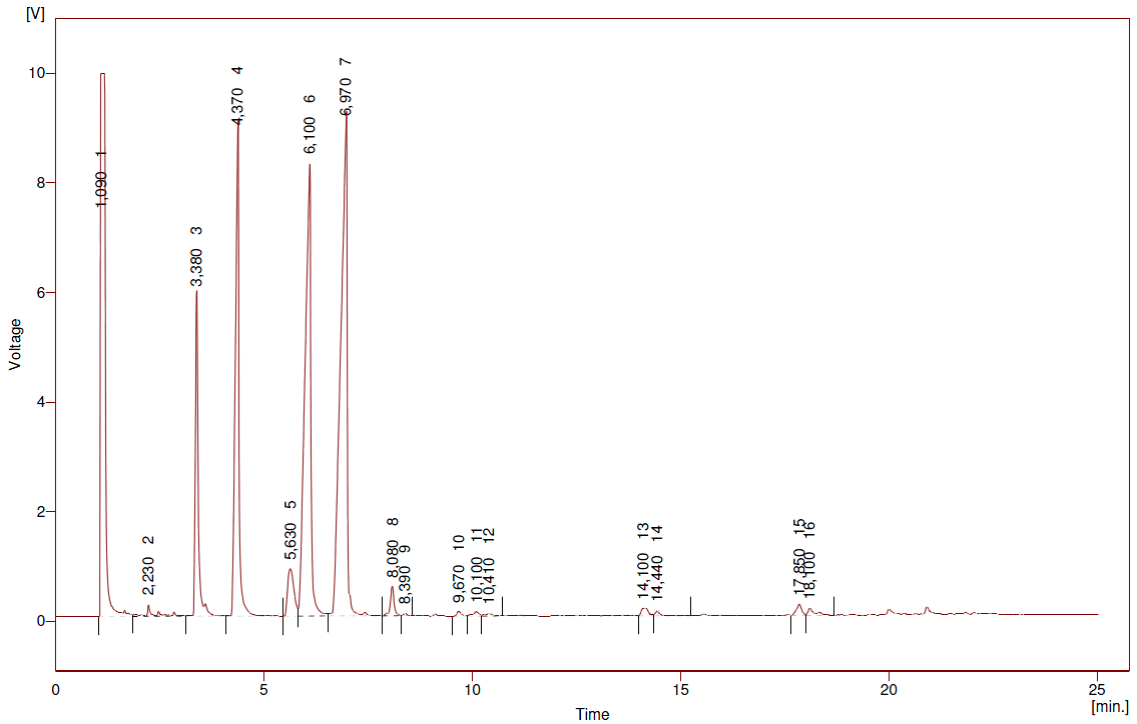


Figura B. 4 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 20 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	2501,678
3,380	3	C 16:0	28972,412
4,370	4	Padrão	54587,505
5,360	5	C 18:0	8953,153
6,100	6	C 18:1	81112,099
6,970	7	C 18:2	99748,084
8,080	8	C 18:3	3399,170
9,670	10	C 20:0	670,746
14,100	13	C 22:0	1644,578
18,100	16	C 24:0	1470,867

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 283060,292$$

$$A_{\text{padrão}} = 54587,505$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 80,7$$

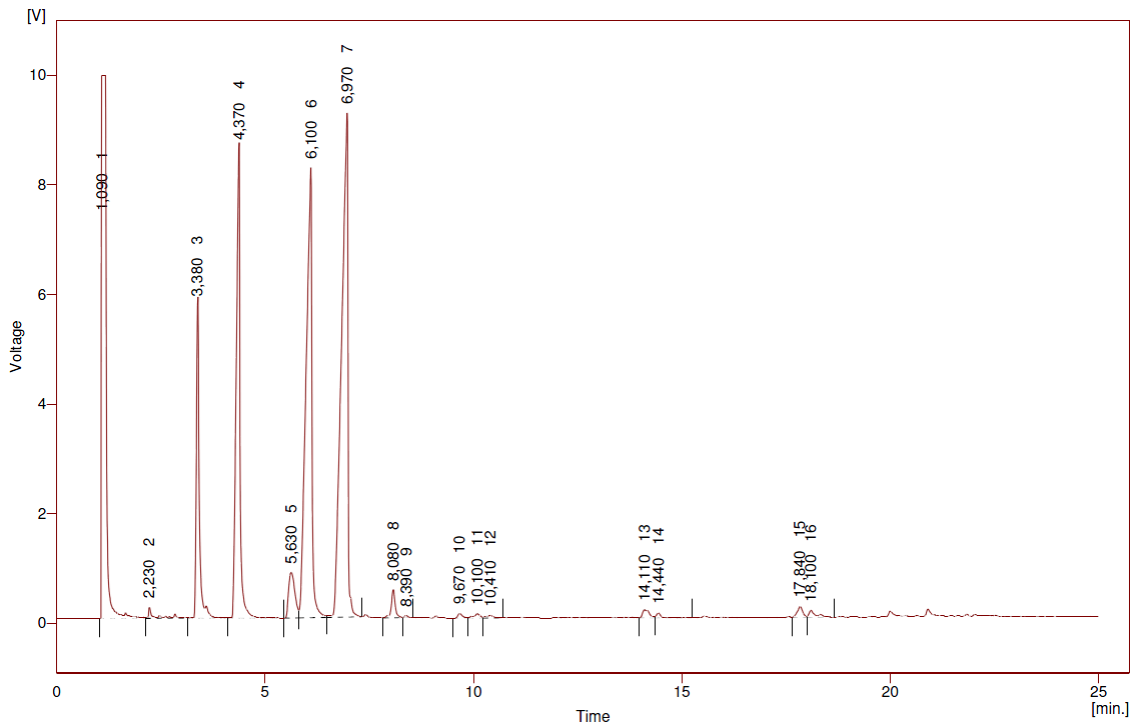


Figura B. 5 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 21 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1838,697
3,380	3	C 16:0	28734,207
4,370	4	Padrão	54357,874
5,630	5	C 18:0	8698,196
6,100	6	C 18:1	80029,038
6,970	7	C 18:2	98073,176
8,080	8	C 18:3	3358,978
9,670	10	C 20:0	665,418
14,110	13	C 22:0	1646,484
18,100	16	C 24:0	1457,489

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 278859,557$$

$$A_{\text{padrão}} = 54357,874$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 106,4$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 79,6$$

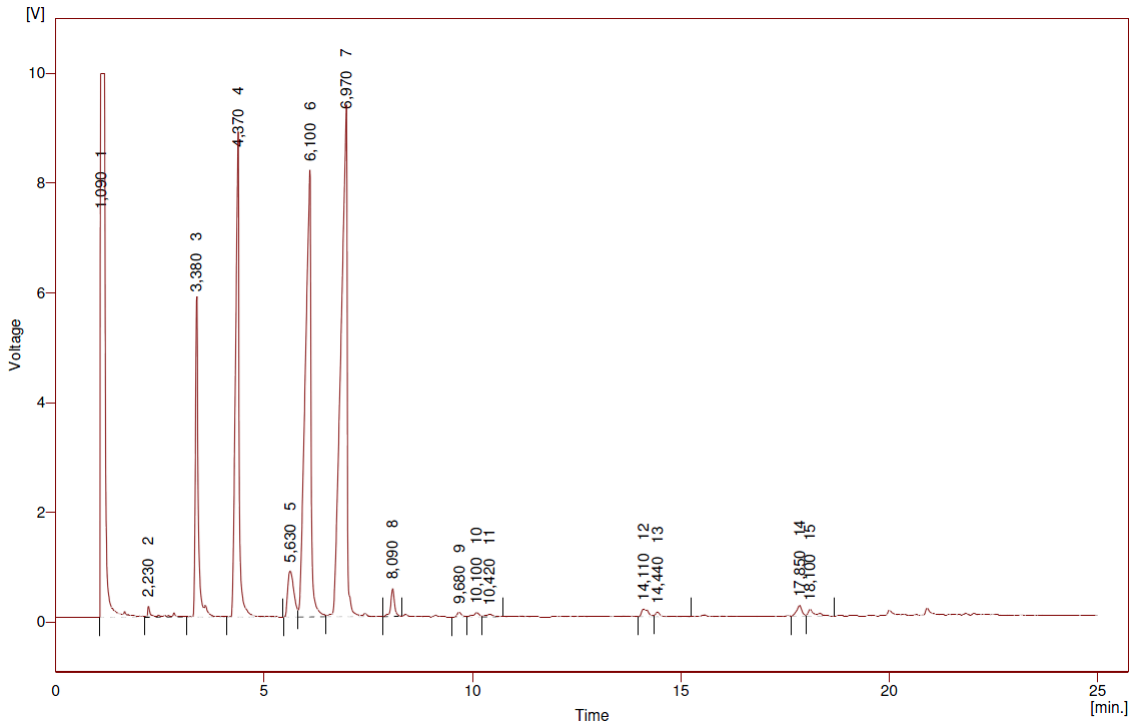


Figura B. 6 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tabela B. 22 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1754,646
3,380	3	C 16:0	27801,733
4,370	4	Padrão	52791,653
5,630	5	C 18:0	8580,016
6,100	6	C 18:1	78109,791
6,970	7	C 18:2	96788,081
8,090	8	C 18:3	3160,088
9,680	9	C 20:0	649,010
14,110	12	C 22:0	1613,646
18,100	15	C 24:0	1424,739

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 272673,403$$

$$A_{\text{padrão}} = 52791,653$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres}(\%) = 80,3$$

Na Tabela B. 23, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 2º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:3.

Tabela B. 23 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:3

Análise	% Ésteres	
1	80,7%	80,2%
2	79,6%	
3	80,3%	

Produção de Biodiesel, com a razão ácidos gordos/metanol de 1:6

No estudo da razão de ácidos gordos livres/metanol de 1:6, foram efectuados quatro estágios de reacção. Na Tabela B. 24 é apresentado o volume de metanol e massa de ácido sulfúrico usados em todos os estágios, enquanto na Tabela B. 25, Tabela B. 26, Tabela B. 27 e Tabela B. 28, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 24 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{metanol} (ml)	$m \text{H}_2\text{SO}_4$ (g)
1	80,2	67	0,80
2	80,9	68	0,81

Tabela B. 25 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6

	Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	
A	1	2,0503	2,25	5,80	5,66
	2	1,7181	1,75	5,38	
	3	2,0044	2,20	5,80	
B	1	1,3143	1,25	5,02	4,94
	2	1,9533	1,80	4,87	
	3	2,1995	2,05	4,92	

Tabela B. 26 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,3983	0,75	2,83	2,51
	2	1,3166	0,60	2,41	
	3	1,4893	0,65	2,30	
B	1	1,6177	0,80	2,61	2,46
	2	1,9268	0,85	2,33	
	3	1,6317	0,75	2,43	

Tabela B. 27 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a r razão de amostra/metanol 1:6

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	2,0732	0,60	1,53	1,40
	2	1,9264	0,50	1,37	
	3	2,2424	0,55	1,30	

Tabela B. 28 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:6

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,5809	0,45	1,50	1,38
	2	1,4300	0,35	1,29	
	3	1,5655	0,40	1,35	
B	1	1,5534	0,35	1,19	1,15
	2	1,9118	0,40	1,10	

Em seguida, analisou-se a percentagens de ésteres do produto obtido. A Figura B. 7, Figura B. 8 e Figura B. 9, são resultado das análises à 1ª amostra do produto obtido, enquanto a Figura B. 10, Figura B. 11 e Figura B. 12 são resultado das análises à 2ª amostra do produto obtido. No sentido de uma melhor interpretação destes cromatogramas, são apresentadas a Tabela B. 29, Tabela B. 30 e Tabela B. 31 referentes à 1ª amostra e a Tabela B. 33, Tabela B. 34 e Tabela B. 35 referentes à 2ª amostra.

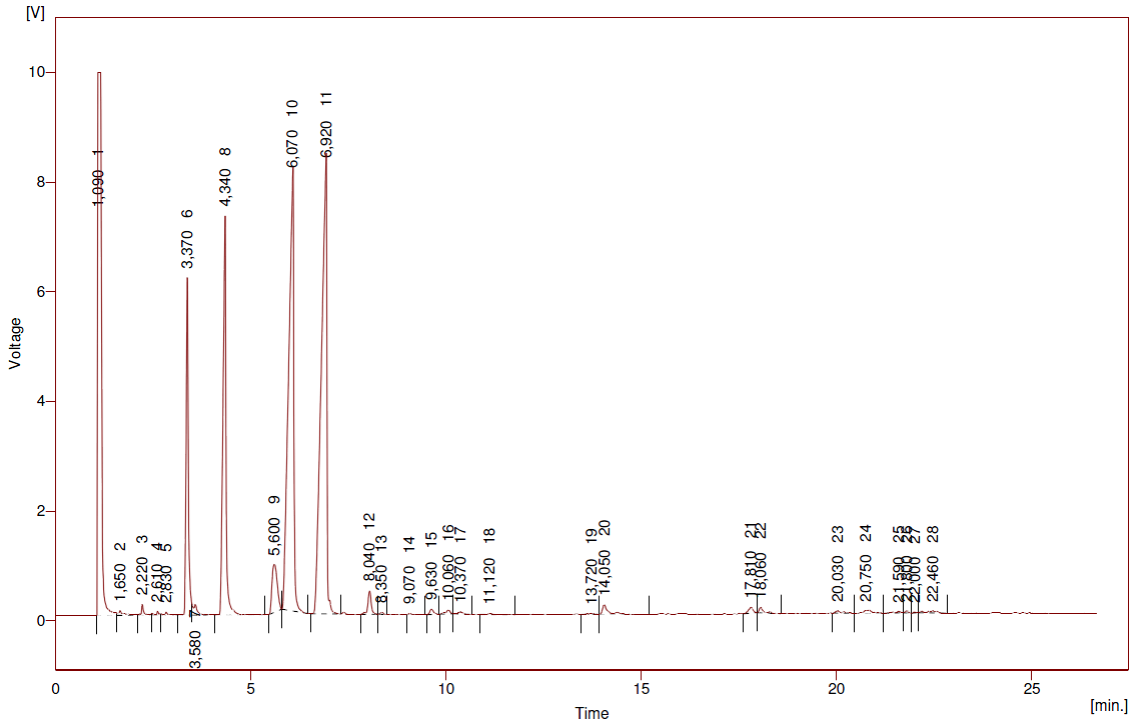


Figura B. 7 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 29 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	3	C 14:0	870,052
3,370	6	C 16:0	24636,015
4,340	8	Padrão	39314,671
5,600	9	C 18:0	8221,255
6,070	10	C 18:1	73904,263
6,920	11	C 18:2	82571,176
8,040	12	C 18:3	2594,776
9,630	15	C 20:0	652,002
14,050	20	C 22:0	1845,518
18,060	22	C 24:0	774,770

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 235384,498$$

$$A_{\text{padrão}} = 39314,671$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 122,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,8$$

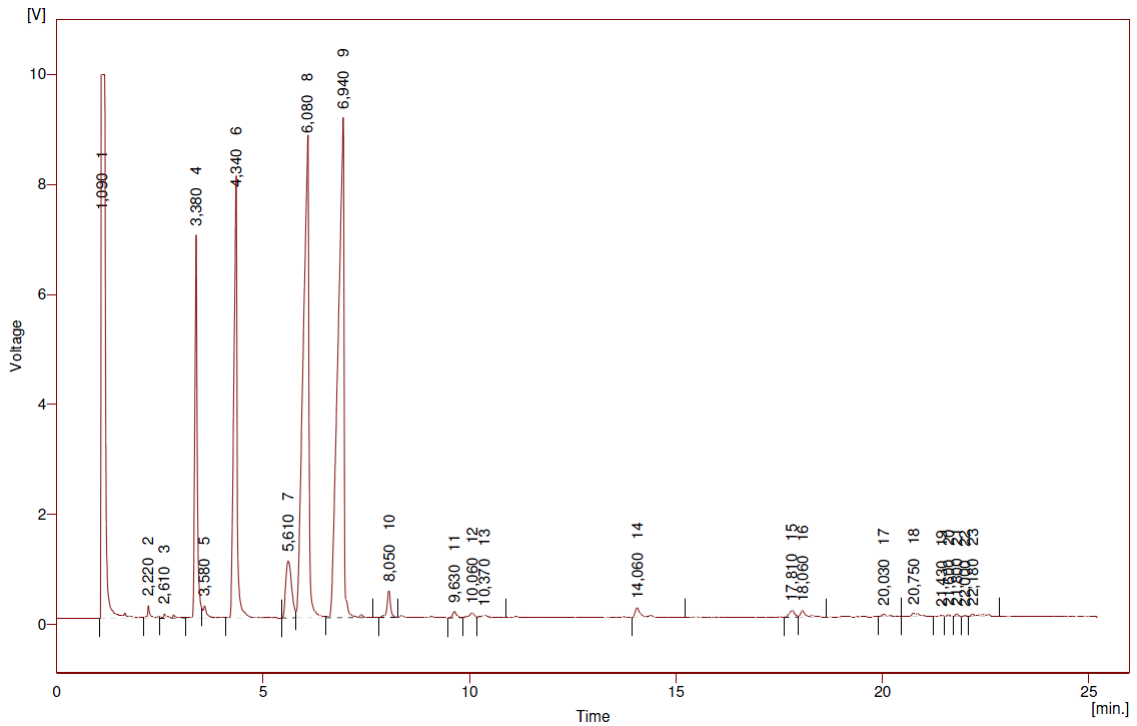


Figura B. 8 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 30 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	1044,836
3,380	4	C 16:0	28126,648
4,340	6	Padrão	44233,191
5,610	7	C 18:0	10371,180
6,080	8	C 18:1	84685,778
6,940	9	C 18:2	92223,186
8,050	10	C 18:3	2885,798
9,630	11	C 20:0	796,645
14,060	14	C 22:0	1987,175
18,060	16	C 24:0	1248,467

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 267602,904$$

$$A_{\text{padrão}} = 44233,191$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 122,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 82,8$$

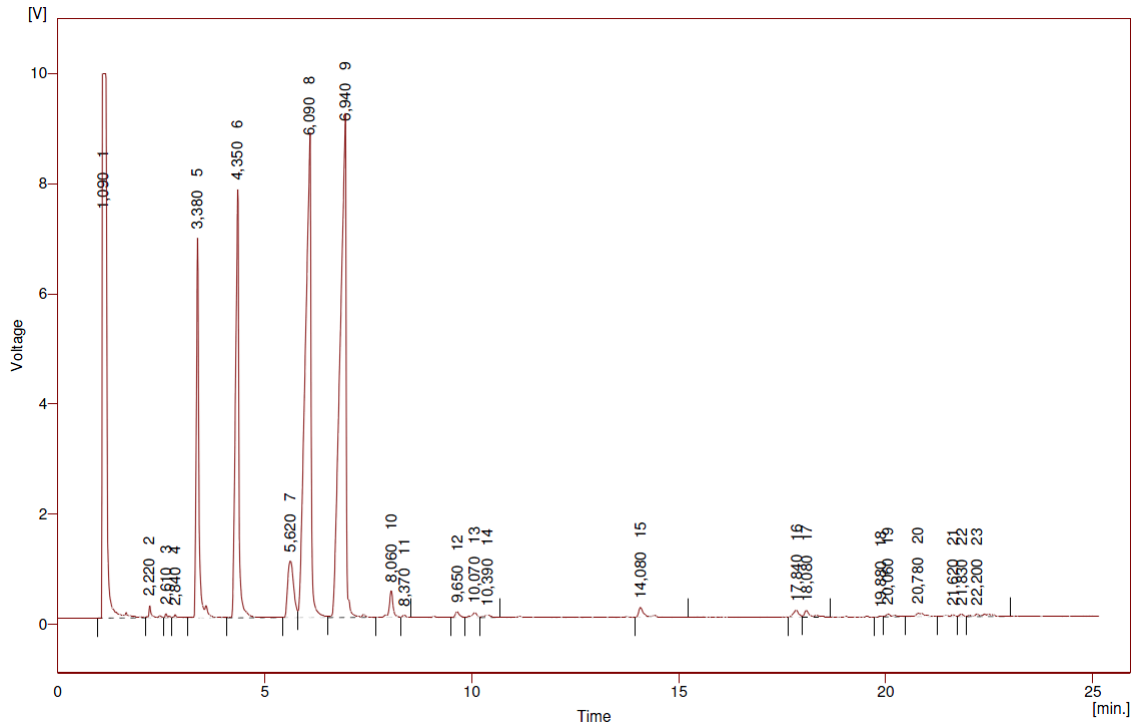


Figura B. 9 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 31 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	1120,337
3,380	5	C 16:0	29999,035
4,350	6	Padrão	44259,968
5,620	7	C 18:0	10296,131
6,090	8	C 18:1	84634,597
6,940	9	C 18:2	92246,943
8,060	10	C 18:3	3006,760
9,650	12	C 20:0	787,151
14,080	15	C 22:0	2007,576
18,080	17	C 24:0	1238,917

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 269597,415$$

$$A_{\text{padrão}} = 44259,968$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 122,4$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 83,5$$

Na Tabela B. 32, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 1º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:6.

Tabela B. 32 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Análise	% Ésteres	
1	81,8%	82,7%
2	82,8%	
3	83,5%	

Relativamente ao 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão de 1.6, obteve-se os seguintes resultados:

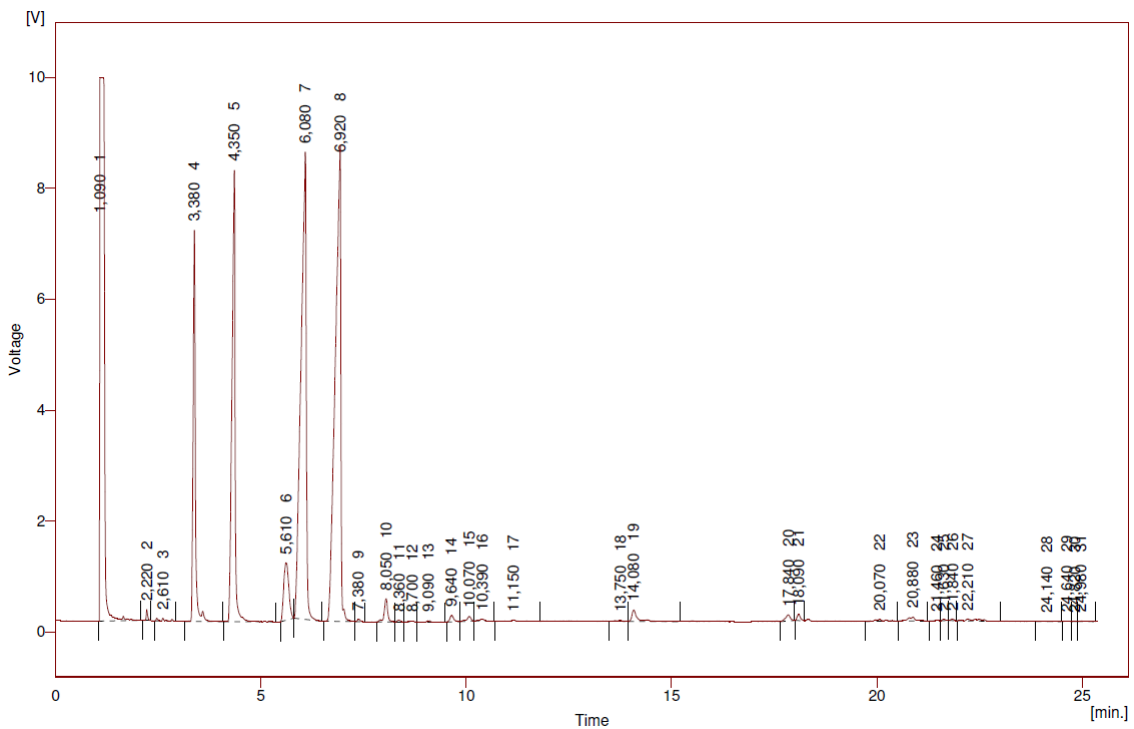


Figura B. 10 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 33 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	475,086
3,380	4	C 16:0	26700,130
4,350	5	Padrão	42812,931
5,610	6	C 18:0	8885,238
6,080	7	C 18:1	75047,979
6,920	8	C 18:2	80440,519
8,050	10	C 18:3	2409,974
9,640	14	C 20:0	727,354
14,080	19	C 22:0	1868,036
18,090	21	C 24:0	610,924

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 239978,171$

$A_{\text{padrão}} = 42812,931$

$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 114,6$

$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,034$

$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$

$\% \text{ Ésteres} (\%) = 80,6$

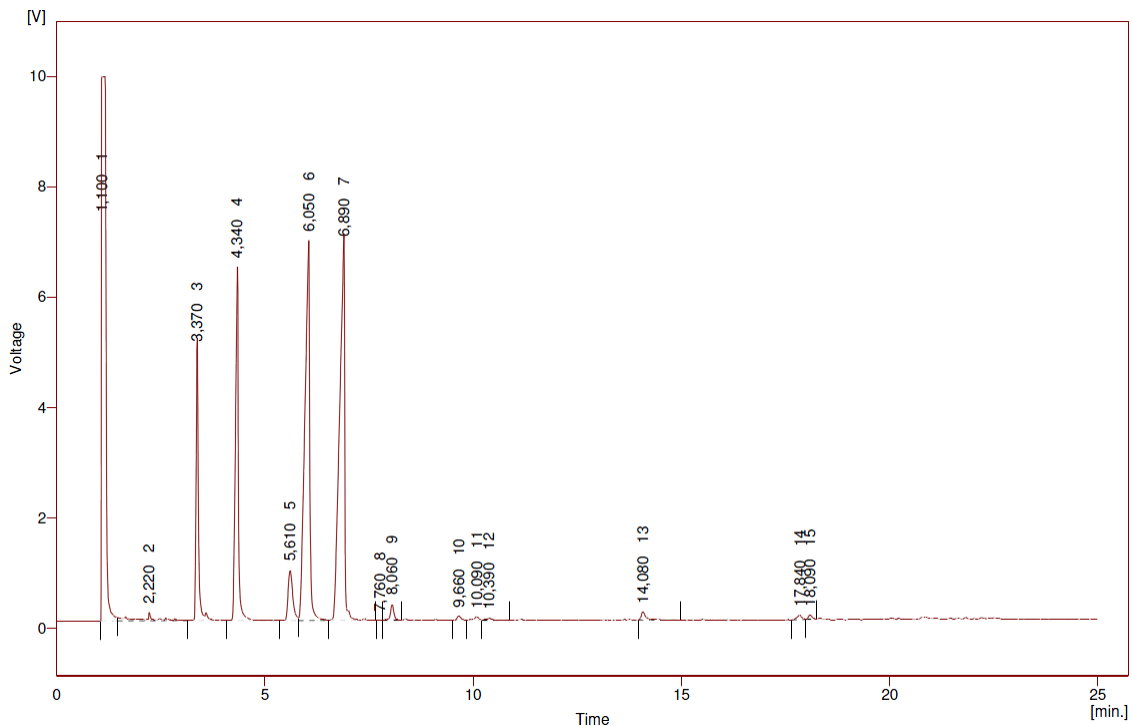


Figura B. 11 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 34 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2900,942
3,370	3	C 16:0	19904,847
4,340	4	Padrão	31568,057
5,610	5	C 18:0	7033,600
6,050	6	C 18:1	55996,260
6,890	7	C 18:2	59261,398
8,060	9	C 18:3	1738,863
9,660	10	C 20:0	560,804
14,080	13	C 22:0	1296,767
18,090	15	C 24:0	492,119

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 180753,657$

$A_{\text{padrão}} = 31568,057$

$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 114,6$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$

$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$

$\% \text{ Ésteres}(\%) = 82,8$

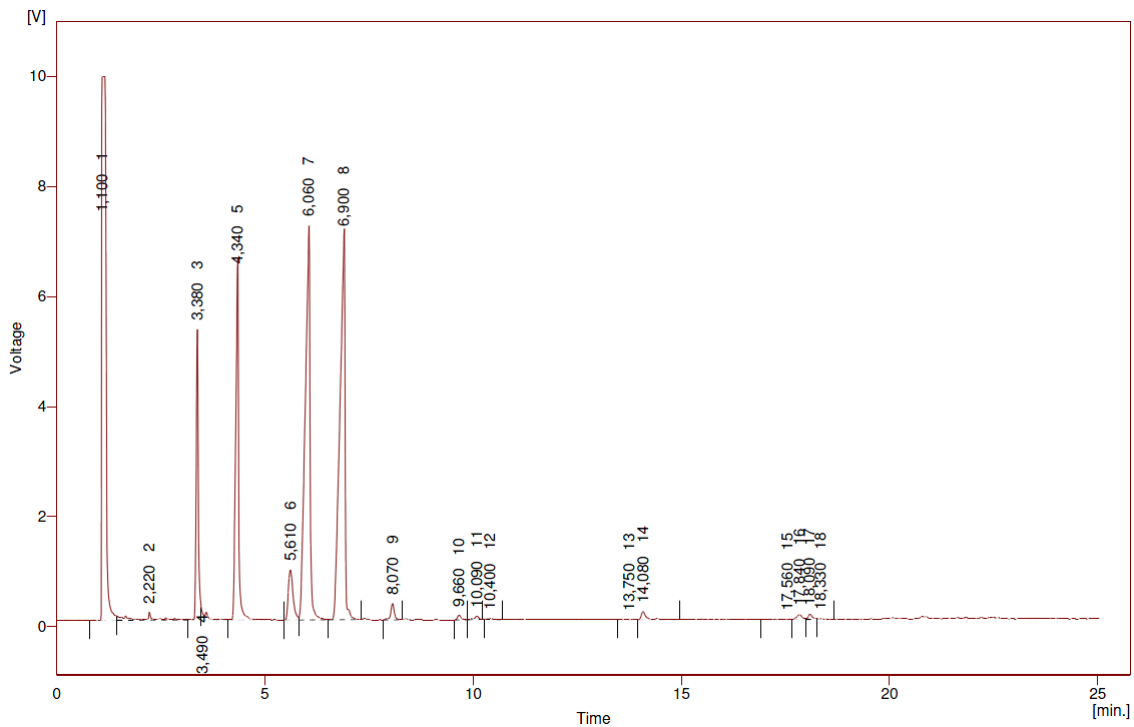


Figura B. 12 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tabela B. 35 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2600,496
3,380	3	C 16:0	18519,011
4,340	5	Padrão	32068,981
5,610	6	C 18:0	7143,518
6,060	7	C 18:1	57449,816
6,900	8	C 18:2	60447,868
8,070	9	C 18:3	1783,028
9,660	10	C 20:0	527,201
14,080	14	C 22:0	1348,845
18,090	17	C 24:0	666,067

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 182554,831$$

$$A_{\text{padrão}} = 32068,981$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 114,6$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 82,2$$

Na Tabela B. 36, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 2º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:6.

Tabela B. 36 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:6

Análise	% Ésteres	
1	80,6%	81,9%
2	82,8%	
3	82,2%	

Produção de Biodiesel, com a razão amostra/metanol de 1:10

No estudo da razão de ácidos gordos livres/metanol de 1:10, foram efectuados quatro estágios de reacção. Na Tabela B. 37 é apresentado o volume de metanol e massa de ácido sulfúrico usados em todos os estágios, enquanto na Tabela B. 38, Tabela B. 39, Tabela B. 40 e Tabela B. 41, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 37 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
1	85,7	120	0,86
2	82,9	116	0,83

Tabela B. 38 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,0740	0,70	3,44	3,30
	2	1,5763	0,95	3,18	
	3	1,7748	1,10	3,27	
B	1	1,0634	0,70	3,48	3,25
	2	1,4189	0,85	3,16	
	3	2,0467	1,20	3,10	

Tabela B. 39 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,5173	0,60	2,09	1,93
	2	1,2882	0,45	1,84	
	3	1,4149	0,50	1,87	
B	1	2,0819	0,85	2,16	2,19
	2	2,1368	0,90	2,22	

Tabela B. 40 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,7256	0,45	1,38	1,21
	2	2,0178	0,45	1,18	
	3	1,9697	0,40	1,07	
B	1	1,7425	0,45	1,36	1,33
	2	1,8308	0,45	1,30	

Tabela B. 41 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:10

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	1,3285	0,25	0,99	0,97
	2	1,1227	0,20	0,94	
B	1	1,2670	0,30	1,25	1,11
	2	1,1502	0,25	1,15	
	3	1,7043	0,30	0,93	

Em seguida, analisou-se a percentagens de ésteres do produto obtido. A Figura B. 13, Figura B. 14 e Figura B. 15, são resultado das análises à 1ª amostra do produto obtido, enquanto a Figura B. 16, Figura B. 17 e Figura B. 18 são resultado das análises à 2ª amostra do produto obtido. No sentido de uma melhor interpretação destes cromatogramas, são apresentadas a Tabela B. 42, Tabela B. 43 e Tabela B. 44 referentes à 1ª amostra e a Tabela B. 46, Tabela B. 47 e Tabela B. 48 referentes à 2ª amostra.

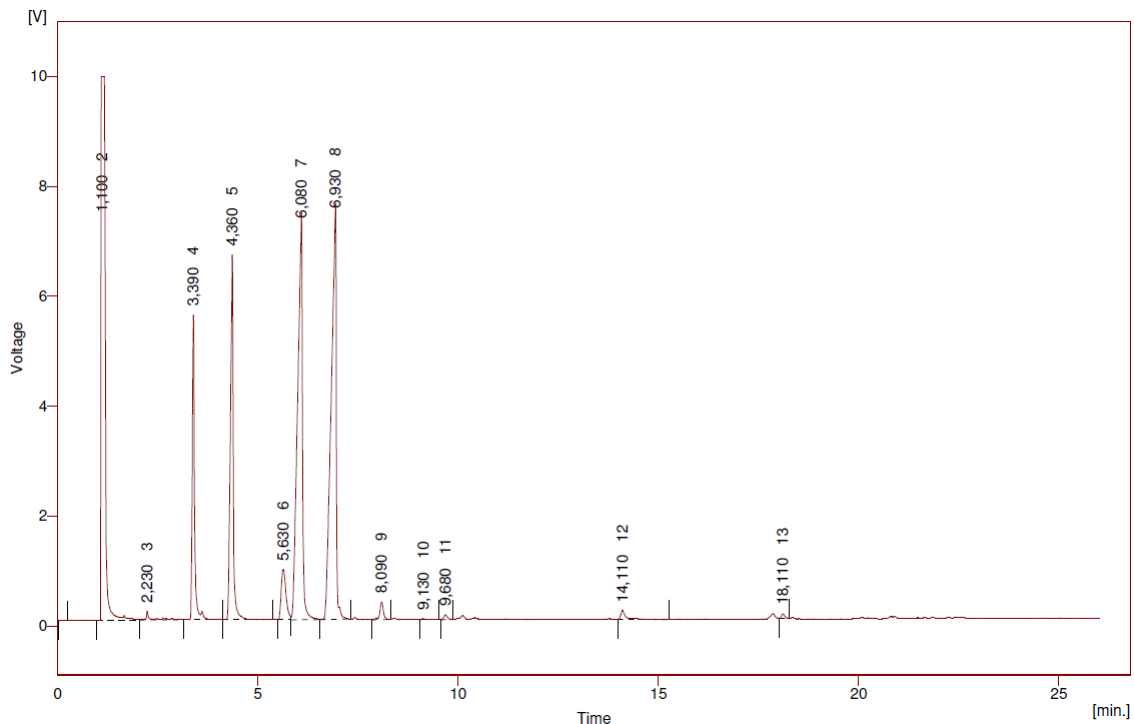


Figura B. 13 - Cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 42 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	3	C 14:0	1246,697
3,390	4	C 16:0	21477,171
4,360	5	Padrão	33180,326
5,630	6	C 18:0	7637,091
6,080	7	C 18:1	61915,434
6,930	8	C 18:2	66227,877
8,090	9	C 18:3	1980,335
9,680	11	C 20:0	560,503
14,110	12	C 22:0	1518,461
18,110	13	C 24:0	482,658

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 196226,553$

$A_{\text{padrão}} = 33180,326$

$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 121,4$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$

$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$

$\% \text{ Ésteres}(\%) = 81,2$

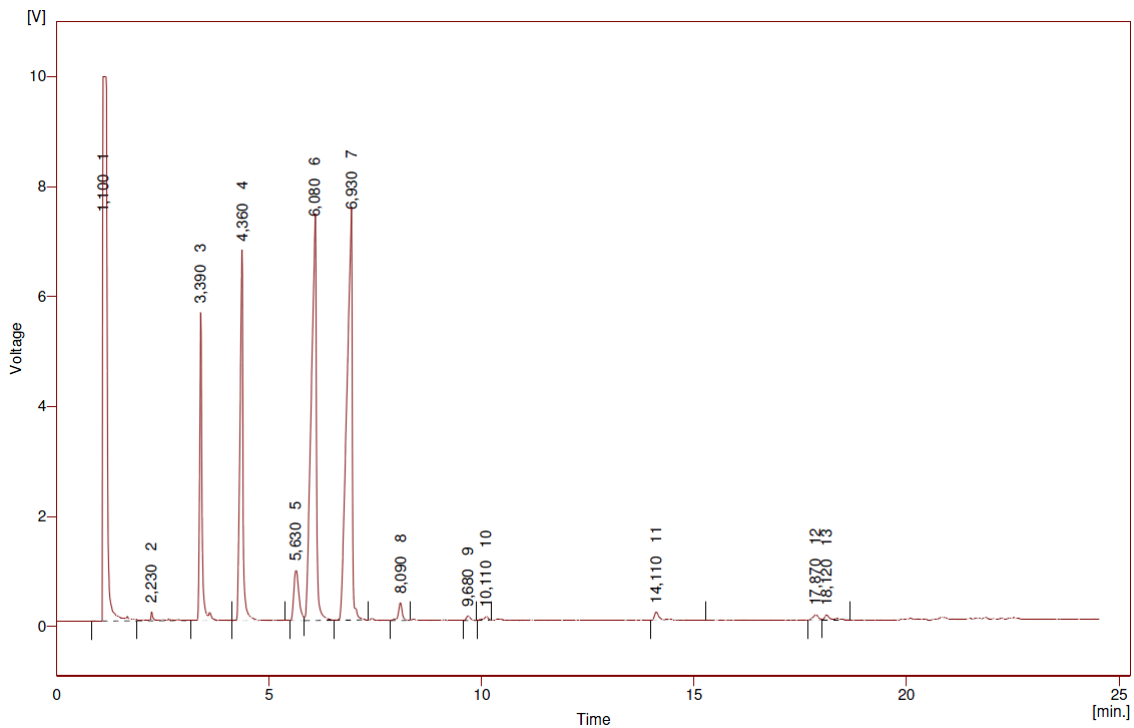


Figura B. 14 - Cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 43 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1511,556
3,390	3	C 16:0	21612,763
4,360	4	Padrão	33352,216
5,630	5	C 18:0	7669,900
6,080	6	C 18:1	62277,139
6,930	7	C 18:2	66623,705
8,090	8	C 18:3	1994,057
9,680	9	C 20:0	566,101
14,110	11	C 22:0	1473,713
18,120	13	C 24:0	953,606

$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 198034,756$

$A_{\text{padrão}} = 33352,216$

$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 121,4$

$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$

$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$

$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,6$

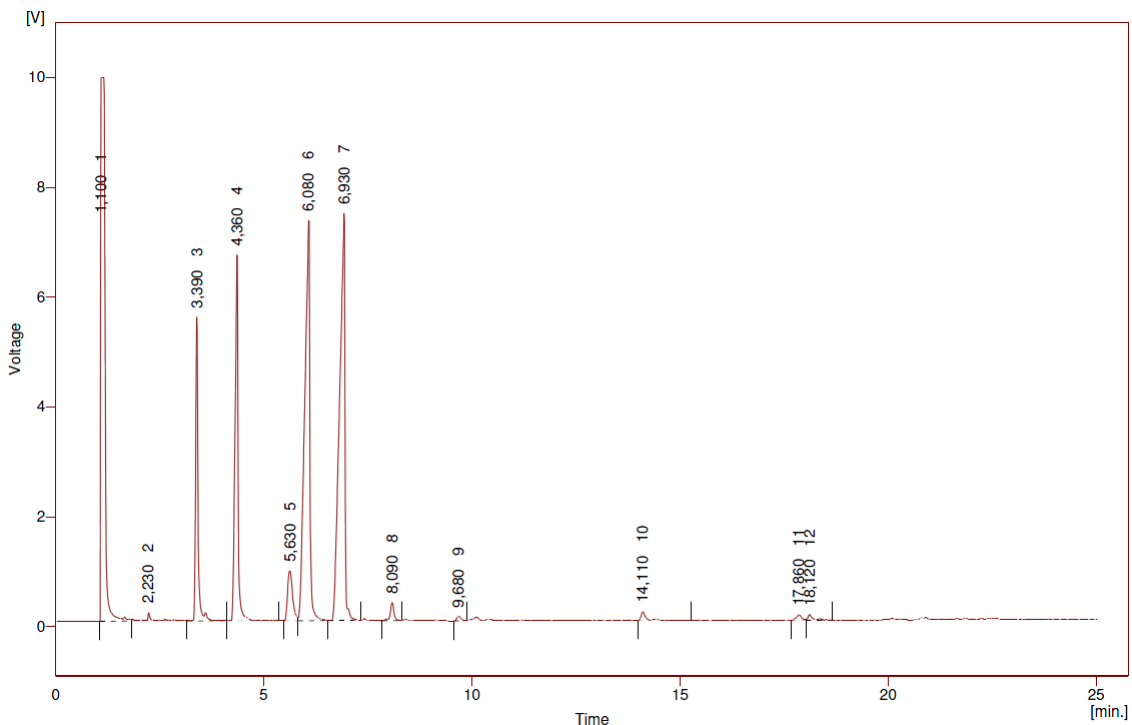


Figura B. 15 - Cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 44 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1578,754
3,390	3	C 16:0	21600,271
4,360	4	Padrão	33251,349
5,630	5	C 18:0	7626,830
6,080	6	C 18:1	61944,857
6,930	7	C 18:2	66315,838
8,090	8	C 18:3	1993,620
9,680	9	C 20:0	561,914
14,110	10	C 22:0	1474,140
18,120	12	C 24:0	911,766

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 197259,339$$

$$A_{\text{padrão}} = 33251,349$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 121,4$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,5$$

Na Tabela B. 45, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 1º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:6.

Tabela B. 45 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 1º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Análise	% Ésteres	
1	81,2%	81,5%
2	81,6%	
3	81,5%	

Relativamente ao 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão de 1:10, obteve-se os seguintes resultados:

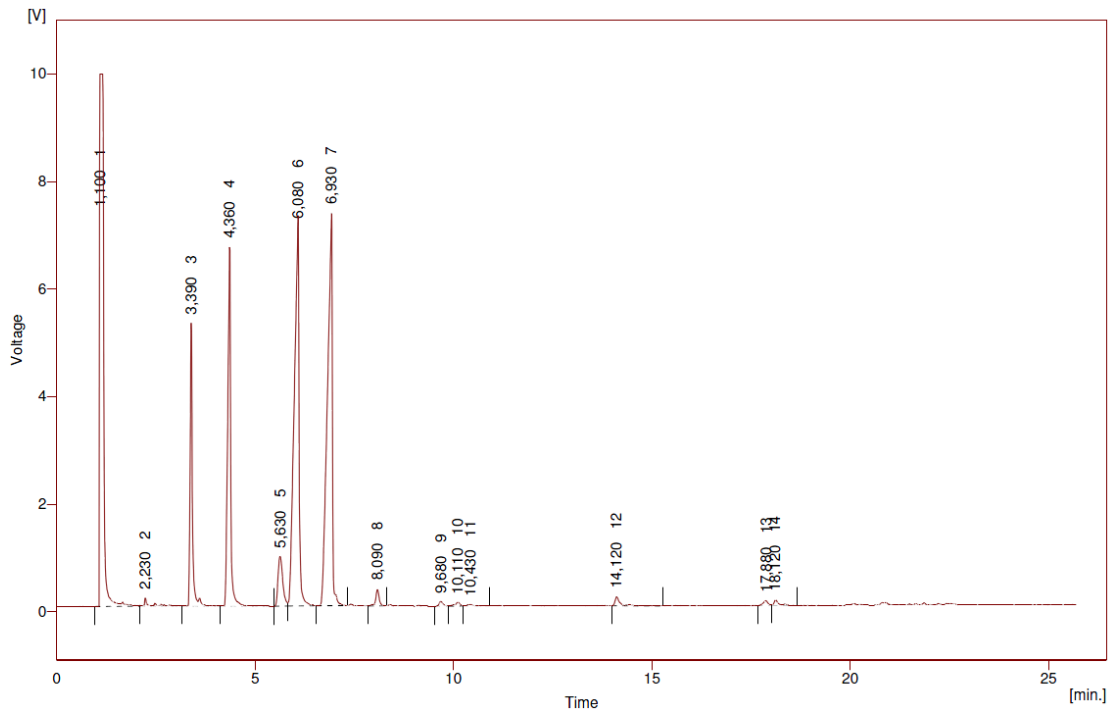


Figura B. 16 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 46 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1447,845
3,390	3	C 16:0	21188,778
4,360	4	Padrão	34492,638
5,630	5	C 18:0	7659,876
6,080	6	C 18:1	60569,382
6,930	7	C 18:2	63187,599
8,090	8	C 18:3	1858,304
9,680	9	C 20:0	626,039
14,120	12	C 22:0	1572,895
18,120	14	C 24:0	977,087

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 193580,443$$

$$A_{\text{padrão}} = 34492,638$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 116,5$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 79,4$$

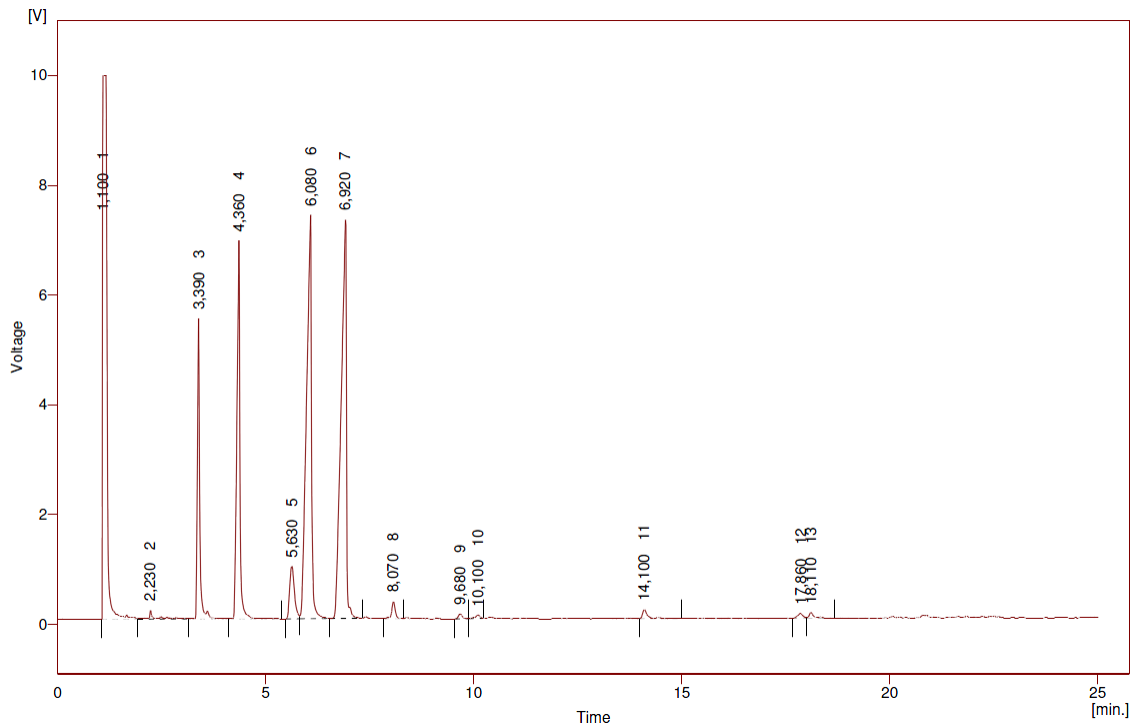


Figura B. 17 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 47 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1583,999
3,390	3	C 16:0	21327,109
4,360	4	Padrão	34850,766
5,630	5	C 18:0	7742,998
6,080	6	C 18:1	61311,909
6,920	7	C 18:2	64059,990
8,070	8	C 18:3	1892,252
9,680	9	C 20:0	588,655
14,100	11	C 22:0	1570,876
18,110	13	C 24:0	999,314

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 195927,868$$

$$A_{\text{padrão}} = 34850,766$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 116,5$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 79,6$$

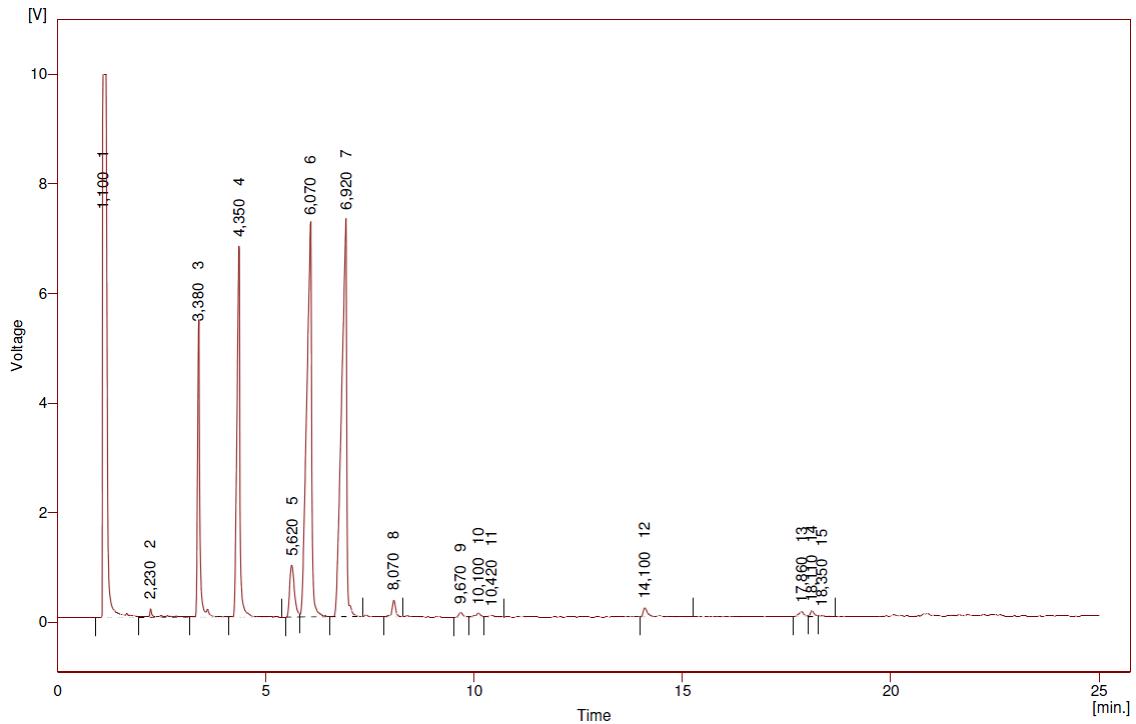


Figura B. 18 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tabela B. 48 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1490,495
3,380	3	C 16:0	20774,254
4,350	4	Padrão	34019,928
5,620	5	C 18:0	7563,442
6,070	6	C 18:1	59863,443
6,920	7	C 18:2	62614,073
8,070	8	C 18:3	1842,811
9,670	9	C 20:0	624,866
14,100	12	C 22:0	1562,815
18,110	14	C 24:0	709,572

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 191065,699$$

$$A_{\text{padrão}} = 34019,928$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 116,5$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,034$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 79,5$$

Na Tabela B. 49, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 2º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:10.

Tabela B. 49 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:10

Análise	% Ésteres	
1	79,4%	79,5%
2	79,6%	
3	79,5%	

Produção de Biodiesel, com a razão amostra/metanol de 1:15

No estudo da razão de amostra/metanol de 1:15, foram efectuados quatro estágios de reacção. Na Tabela B. 50 é apresentado o volume de metanol e massa de ácido sulfúrico usados em todos os estágios, enquanto na Tabela B. 51, Tabela B. 52, Tabela B. 53 e Tabela B. 54, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 50 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados no 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15

Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{metanol} (ml)	$m_{\text{H}_2\text{SO}_4}$ (g)
1	80,2	168	0,80
2	84,1	176	0,84

Tabela B. 51 - Índices de acidez do 1º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15

	Ensaio	m_{amostra} (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	
A	1	0,9128	0,50	2,89	2,93
	2	0,7141	0,40	2,96	
B	1	0,5791	0,30	2,74	2,65
	2	0,9236	0,45	2,57	

Tabela B. 52 - Índices de acidez do 2º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
A	1	1,0487	0,35	1,76	1,80
	2	1,1471	0,40	1,84	
B	1	0,9489	0,40	2,23	2,16
	2	1,0075	0,40	2,10	

Tabela B. 53 - Índices de acidez do 3º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
A	1	1,2804	0,30	1,24	0,95
	2	1,5561	0,35	1,19	
B	1	1,2431	0,40	1,70	1,09
	2	1,1809	0,40	1,79	

Tabela B. 54 - Índices de acidez do 4º estágio da produção de biodiesel, com a razão de amostra/metanol 1:15

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
B	1	1,0090	0,25	1,31	0,98
	2	2,0000	0,25	0,66	

Não foram realizados ensaios de IA à amostra A, pois a massa resultante, era insuficiente. A Figura B. 19, Figura B. 20 e Figura B. 21, são resultado das análises à 2ª amostra do produto obtido. No sentido de uma melhor interpretação destes cromatogramas, são apresentadas a Tabela B. 55, Tabela B. 56 e Tabela B. 57.

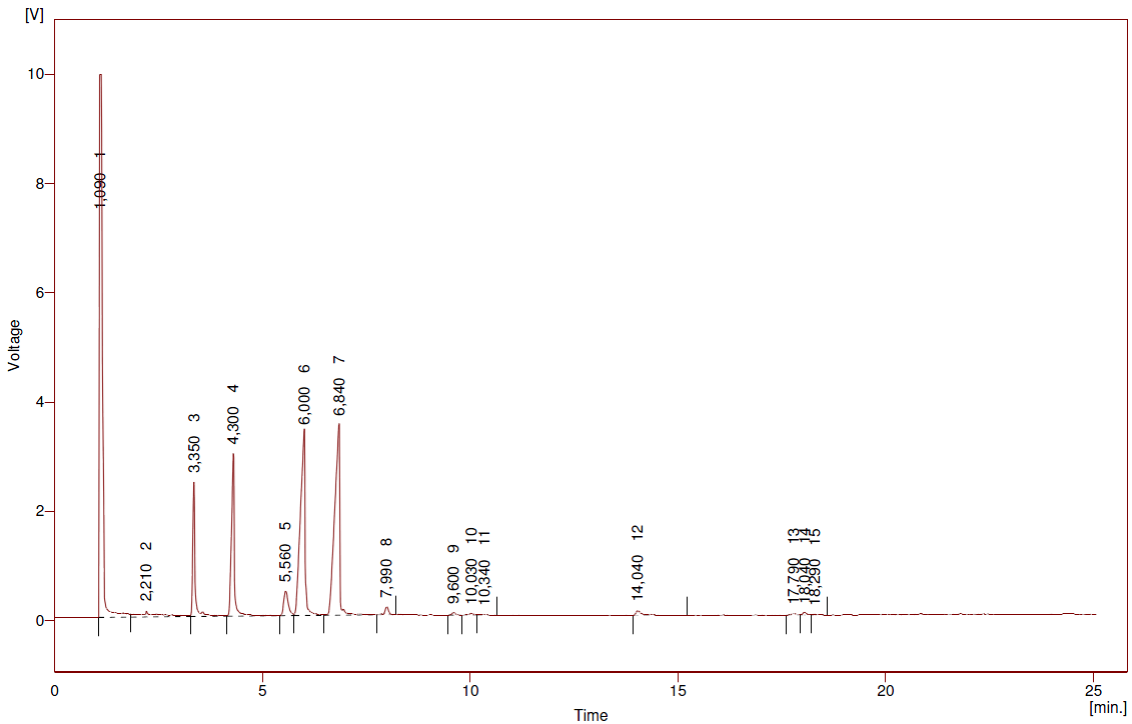


Figura B. 19 - Cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tabela B. 55 - Dados do cromatograma da 1ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,210	2	C 14:0	3230,532
3,350	3	C 16:0	9684,022
4,300	4	Padrão	14976,010
5,560	5	C 18:0	3504,204
6,000	6	C 18:1	27117,182
6,840	7	C 18:2	30244,907
7,990	8	C 18:3	951,744
9,600	9	C 20:0	300,065
14,040	12	C 22:0	923,500
18,040	14	C 24:0	342,049

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 273833,964$$

$$A_{\text{padrão}} = 52651,563$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,4$$

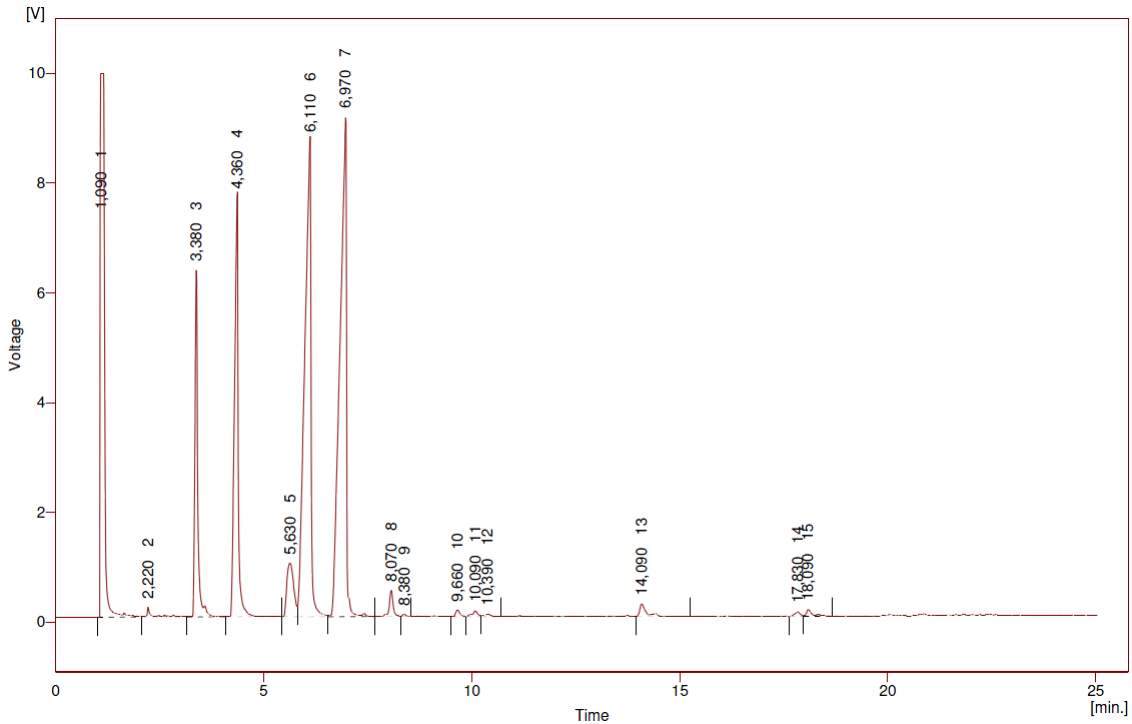


Figura B. 20 - Cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tabela B. 56 - Dados do cromatograma da 2ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	1542,522
3,380	3	C 16:0	29834,562
4,360	4	Padrão	47910,760
5,630	5	C 18:0	11070,928
6,110	6	C 18:1	90849,337
6,970	7	C 18:2	98773,218
8,070	8	C 18:3	3042,957
9,660	10	C 20:0	957,187
14,090	13	C 22:0	2644,894
18,090	15	C 24:0	1226,233

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 272282,123$$

$$A_{\text{padrão}} = 52224,508$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,5$$

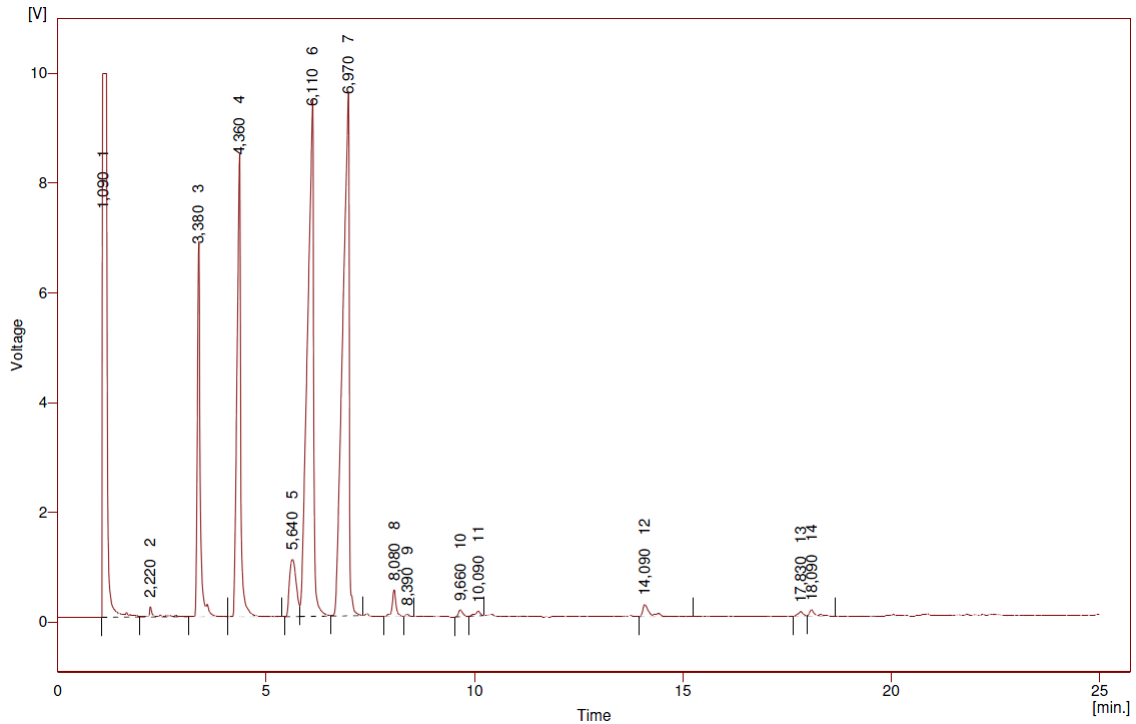


Figura B. 21 - Cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tabela B. 57 - Dados do cromatograma da 3ª análise do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	1734,599
3,380	3	C 16:0	32591,647
4,360	4	Padrão	51801,342
5,640	5	C 18:0	11754,786
6,110	6	C 18:1	96417,989
6,970	7	C 18:2	103017,763
8,080	8	C 18:3	3142,054
9,660	10	C 20:0	872,505
14,090	12	C 22:0	2680,818
18,090	14	C 24:0	1245,643

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 273404,596$$

$$A_{\text{padrão}} = 52421,644$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 106,1$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 81,5$$

Na Tabela B. 58, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao 2º ensaio do estudo de produção de biodiesel com a razão 1:15.

Tabela B. 58 - Médias das análises efectuadas à percentagem de ésteres do 2º ensaio de produção de biodiesel com a razão 1:15

Análise	% Ésteres	
1	88,5%	86,8%
2	87,0%	
3	85,0%	

B.3 Produção final de biodiesel

Após análise dos resultados do estudo anterior, optou-se por produzir biodiesel, usado a razão de amostra/metanol de 1:6. Foram efectuados cinco estágios de reacção. Na Tabela B. 59 é apresentado o volume de metanol e massa de ácido sulfúrico usados em todos os estágios, enquanto na Tabela B. 60, Tabela B. 61, Tabela B. 62, Tabela B. 63 e Tabela B. 64, encontram-se os valores de índice de acidez dos respectivos estágios.

Tabela B. 59 - Quantidades de metanol e ácido sulfúrico, usados na produção final de biodiesel

Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{metanol} (ml)	m H ₂ SO ₄ (g)
1	425,0	356	4,25
2	425,0	356	4,25

Tabela B. 60 - Índices de acidez do 1º estágio da produção final de biodiesel

	Ensaio	m _{amostra} (g)	V _{KOH} (ml)	IA (mg _{KOH} /g amostra)	
A	1	0,4763	0,95	10,53	10,62
	2	0,5005	1,00	10,55	
	3	0,5643	1,15	10,76	
B	1	0,5634	1,00	9,37	9,45
	2	0,6954	1,25	9,49	
	3	0,5294	0,95	9,48	

Tabela B. 61 - Índices de acidez do 2º estágio da produção final de biodiesel

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
A	1	1,0317	0,50	2,56	2,61
	2	0,6954	0,35	2,66	
	3	0,6080	0,30	2,61	
B	1	0,6173	0,30	2,57	2,51
	2	0,9546	0,45	2,49	
	3	0,7463	0,35	2,48	

Tabela B. 62 - Índices de acidez do 3º estágio da produção final de biodiesel

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
A	1	0,8785	0,35	2,10	2,06
	2	1,0439	0,40	2,02	
	3	0,8975	0,35	2,06	
B	1	0,9897	0,40	2,13	2,09
	2	1,0090	0,40	2,09	
	3	1,0273	0,40	2,06	

Tabela B. 63 - índices de acidez do 4º estágio da produção final de biodiesel

	Ensaio	$m_{amostra}$ (g)	V_{KOH} (ml)	IA ($mg_{KOH}/g_{amostra}$)	
A	1	0,8010	0,30	1,98	1,89
	2	0,8702	0,30	1,82	
	3	0,8409	0,30	1,88	
B	1	0,8823	0,30	1,80	1,79
	2	0,8445	0,30	1,88	
	3	0,9264	0,30	1,71	

Tabela B. 64 - Índices de acidez do 5º estágio da produção final de biodiesel

	Ensaio	$m_{\text{amostra}}(\text{g})$	$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	
A	1	0,9867	0,30	1,61	1,57
	2	1,0855	0,30	1,46	
	3	0,9649	0,30	1,64	
B	1	1,0550	0,30	1,50	1,52
	2	1,7143	0,50	1,54	
	3	1,0501	0,30	1,51	

Após 5 estágios de esterificação, o biodiesel atingiu um índice de acidez de entre 1,57 e 1,52 $\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$. De seguida juntaram-se os dois ensaios de produção de biodiesel, e procedeu-se a uma análise mais vasta do produto obtido.

Determinação do índice de acidez

Na Tabela B. 65, são apresentados os resultados da análise do índice de acidez ao produto final obtido.

Tabela B. 65 - Índices de acidez do biodiesel final

Ensaio	$m_{\text{amostra}}(\text{g})$	$V_{\text{KOH}}(\text{ml})$	IA ($\text{mg}_{\text{KOH}}/\text{g}_{\text{amostra}}$)	
1	1,0614	0,30	1,49	1,55
2	0,8673	0,25	1,52	
3	0,9617	0,30	1,65	

Determinação de ésteres

Uma vez separadas as amostras de ácidos gordos livres, estas foram analisadas num cromatógrafo, no sentido de se obter as percentagens de ésteres. Na Figura B. 22, Figura B. 23, e Figura B. 24, são apresentados os cromatogramas obtidos na análise do produto final obtido, Para uma melhor interpretação destes resultados, são apresentadas a Tabela B. 66, Tabela B. 67 e Tabela B. 68.

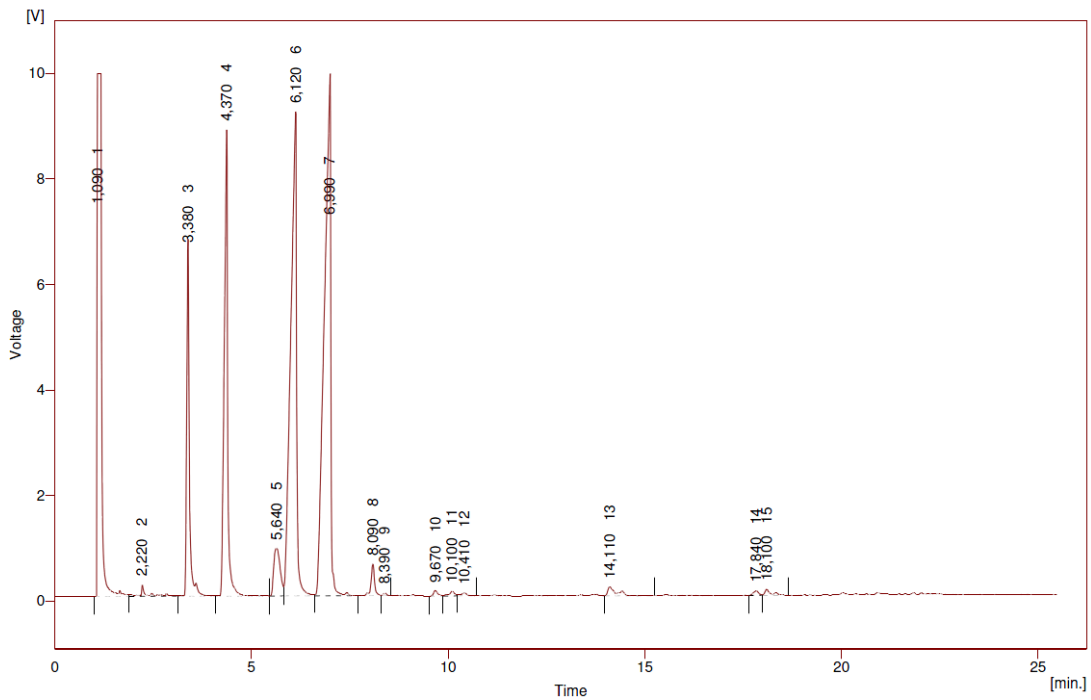


Figura B. 22 - Cromatograma da 1ª análise do biodiesel final

Tabela B. 66 - Dados do cromatograma da 1ª análise do biodiesel final

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2184,486
3,380	3	C 16:0	31769,064
4,370	4	Padrão	53759,106
5,640	5	C 18:0	10262,356
6,120	6	C 18:1	94492,781
6,990	7	C 18:2	112218,531
8,090	8	C 18:3	3733,351
9,670	10	C 20:0	800,301
14,110	13	C 22:0	2690,410
18,110	15	C 24:0	1296,364

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 313206,750$$

$$A_{\text{padrão}} = 53759,106$$

$$m_{\text{amostra}} (\text{mg}) = 116,7$$

$$C_{\text{padrão}} (\text{mg/ml}) = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} (\text{ml}) = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 84,8$$

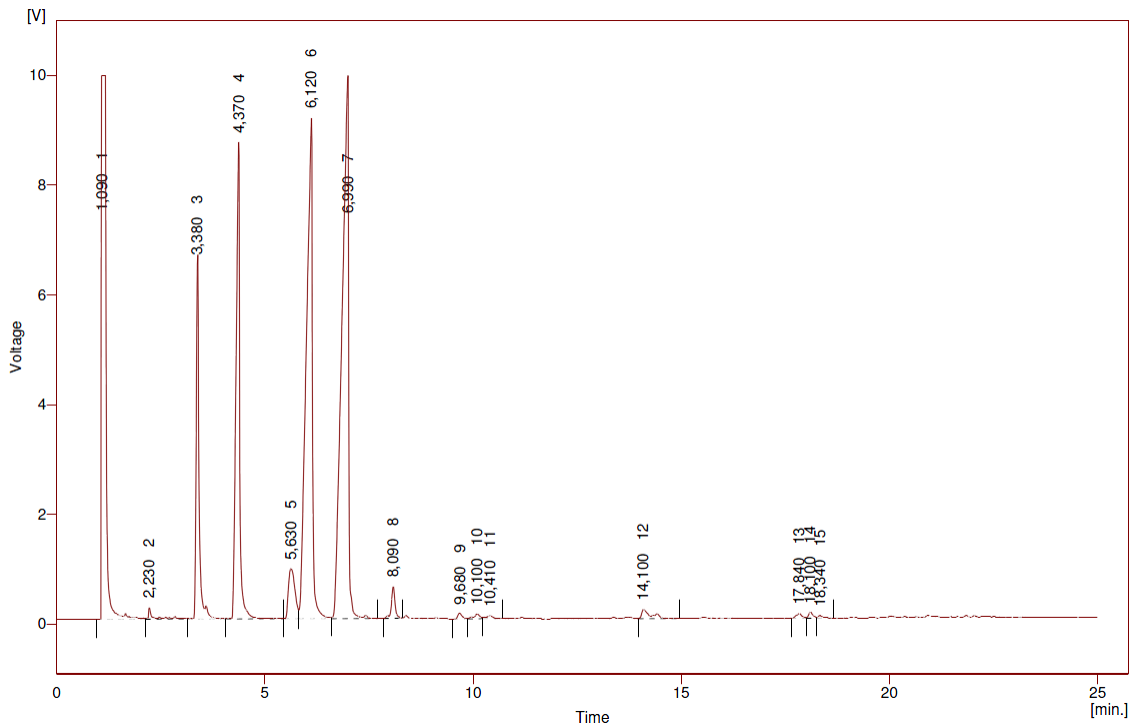


Figura B. 23 - Cromatograma da 2ª análise do biodiesel final

Tabela B. 67 - Dados do cromatograma da 2ª análise do biodiesel final

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,230	2	C 14:0	1703,485
3,380	3	C 16:0	31260,441
4,370	4	Padrão	53029,779
5,630	5	C 18:0	9995,316
6,120	6	C 18:1	93028,692
6,990	7	C 18:2	110764,257
8,090	8	C 18:3	3548,166
9,680	9	C 20:0	787,452
14,100	12	C 22:0	2588,261
18,100	14	C 24:0	833,691

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 307539,540$$

$$A_{\text{padrão}} = 53029,779$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 116,7$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 84,4$$

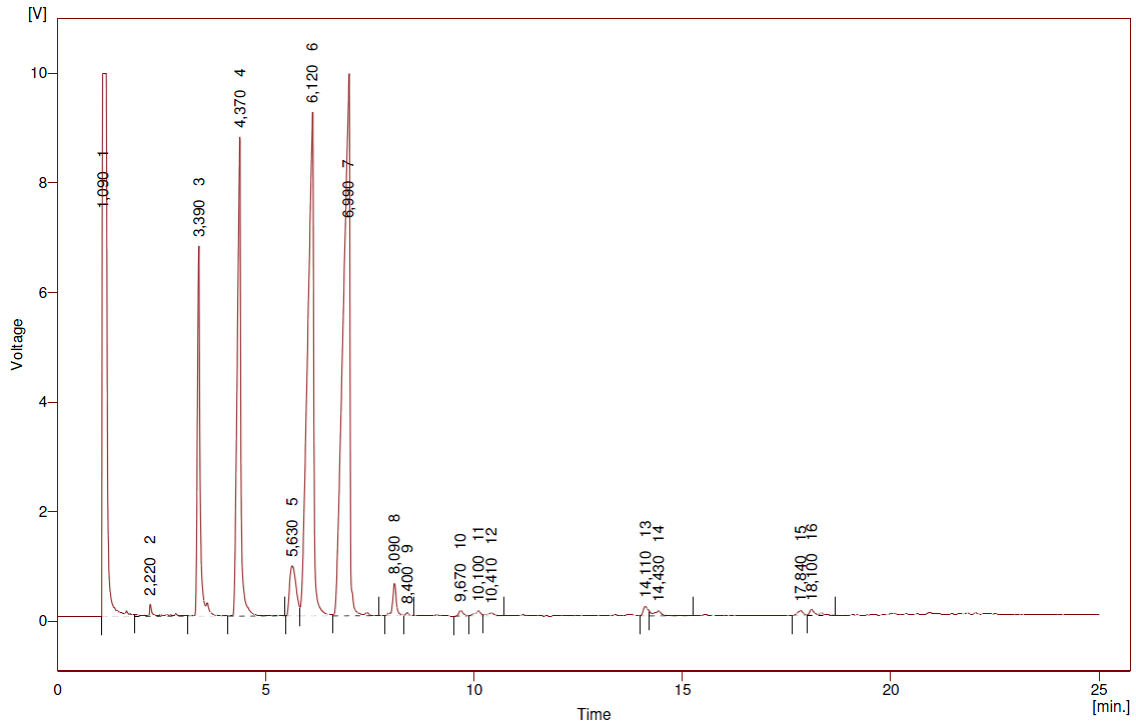


Figura B. 24 - Cromatograma da 3ª análise do biodiesel final

Tabela B. 68 - Dados do cromatograma da 3ª análise do biodiesel final

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,220	2	C 14:0	2117,252
3,390	3	C 16:0	31356,503
4,370	4	Padrão	53147,203
5,630	5	C 18:0	9979,598
6,120	6	C 18:1	93291,353
6,990	7	C 18:2	111106,242
8,090	8	C 18:3	3669,020
9,670	10	C 20:0	783,470
14,110	13	C 22:0	1350,363
18,100	16	C 24:0	1276,714

$$\Sigma A_{\text{ésteres}} = 308077,718$$

$$A_{\text{padrão}} = 53147,203$$

$$m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} = 116,7$$

$$C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} = 10,256$$

$$V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} = 2,00$$

$$\% \text{ Ésteres} (\%) = 84,3$$

Na Tabela B. 69, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao produto final obtido.

Tabela B. 69 - Percentagem de ésteres do biodiesel final

Análise	% Ésteres	
1	84,8%	84,5%
2	84,4%	
3	84,3%	

Determinação do poder calorífico

Na Tabela B. 70, são apresentados os resultados da determinação do PCS do produto final.

Tabela B. 70 - Poder calorífico do biodiesel final

Ensaio	m amostra (g)	PCS (cal/g)	
1	1,0960	9528,10	9647,85
2	1,1009	9722,30	
3	1,0165	9693,14	

Uma vez que os valores de poder calorífico encontrados na literatura são apresentados em PCI, para converter o PCS em PCI, é necessário saber o teor de hidrogénio em cada composto, que constitui as amostras de ácidos gordos. Na Tabela B. 71, são apresentados os compostos que podem ser encontrados nas amostras e o respectivo teor de hidrogénio. Depois de sabido o teor de hidrogénio em cada composto e sabendo a percentagem de cada composto na amostra, é possível determinar o teor de hidrogénio em cada amostra.

Tabela B. 71 - Fracções de hidrogénio em cada composto

Composto	M (g/mol)	nº H/mol	fracção mássica H2
Éster metílico do C 14:0	242,398	30	0,125
Éster metílico do C 16:0	270,460	34	0,127
Éster metílico do C 18:0	298,500	38	0,128
Éster metílico do C 18:1	296,490	36	0,122
Éster metílico do C 18:2	294,477	34	0,116
Éster metílico do C 18:3	292,457	32	0,110
Éster metílico do C 22:0	354,610	46	0,131
Éster metílico do C 24:0	382,663	50	0,132

Sabendo o teor de hidrogénio em cada composto, pode-se determinar o teor de hidrogénio em cada amostra. Na Tabela B. 72, Tabela B. 73 e na Tabela B. 74 são apresentados os teores de hidrogénio determinado no produto final obtido.

Tabela B. 72 - Fracção de hidrogénio no 1º ensaio da amostra de biodiesel final

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,230	Éster metílico do C 14:0	2184,486	0,007	0,125	0,001
3,380	Éster metílico do C 16:0	78926,012	0,260	0,127	0,028
5,640	Éster metílico do C 18:0	10262,356	0,034	0,128	0,004
6,120	Éster metílico do C 18:1	94492,781	0,311	0,122	0,033
6,990	Éster metílico do C 18:2	112218,531	0,369	0,116	0,037
8,090	Éster metílico do C 18:3	3733,351	0,012	0,110	0,001
14,100	Éster metílico do C 22:0	929,144	0,003	0,131	0,000
18,100	Éster metílico do C 24:0	1296,364	0,004	0,132	0,000
TOTAL	Esteres	304043,025			0,104
	Ácidos gordos livres	0,000			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,856$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,155$$

Tabela B. 73 - Fracção de hidrogénio no 2º ensaio da amostra de biodiesel final

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,230	Éster metílico do C 14:0	1703,485	0,007	0,125	0,001
3,380	Éster metílico do C 16:0	31260,441	0,124	0,127	0,013
5,630	Éster metílico do C 18:0	9995,316	0,040	0,128	0,004
6,120	Éster metílico do C 18:1	93028,692	0,368	0,122	0,039
6,990	Éster metílico do C 18:2	110764,257	0,438	0,116	0,044
8,090	Éster metílico do C 18:3	3548,166	0,014	0,110	0,001
18,100	Éster metílico do C 24:0	2588,261	0,010	0,132	0,001
TOTAL	Esteres	252888,618			0,103
	Ácidos gordos livres	0,000			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,856$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,155$$

Tabela B. 74 - Fração de hidrogénio no 3º ensaio da amostra de biodiesel final

Tempo	Composto	Área (mV/s)	Fracção composto na sua família	Fracção H no composto	Fracção H na amostra
2,220	Éster metílico do C 14:0	2117,252	0,008	0,125	0,001
3,390	Éster metílico do C 16:0	31356,503	0,124	0,127	0,013
5,630	Éster metílico do C 18:0	9979,598	0,039	0,128	0,004
6,120	Éster metílico do C 18:1	93291,353	0,369	0,122	0,039
6,990	Éster metílico do C 18:2	111106,242	0,439	0,116	0,044
8,090	Éster metílico do C 18:3	3669,020	0,015	0,110	0,001
14,110	Éster metílico do C 22:0	1350,363	0,005	0,131	0,001
TOTAL	Esteres	252870,331			0,103
	Ácidos gordos livres	0,000			

$$\Sigma f_{\text{ésteres}} = 0,856$$

$$\Sigma f_{\text{ácidos gordos livres}} = 0,155$$

Na Tabela B. 75 são apresentadas as médias do PCI calculado, para o produto final obtido.

Tabela B. 75 - Valores de PCI do biodiesel final

Amostra	PCS (cal/g)	Fracção H na amostra		PCI (cal/g)	PCI (MJ/kg)
Biodiesel	9645,75	0,104	0,103	7195,666	30,9
		0,103			
		0,103			

Determinação de matéria volátil a 105 °C

Na Tabela B. 76, são apresentados os resultados resultantes da determinação da matéria volátil a 105 °C do produto final.

Tabela B. 76 - Valores obtidos de matéria volátil a 105 °C presente no biodiesel final

m inicial (g)	m final (g)	%
10,8167	10,7729	0,40%

Determinação de matéria inorgânica

Na Tabela B. 77, são apresentados os resultados resultantes da determinação da matéria inorgânica do produto final.

Tabela B. 77 - Valores obtidos de matéria mineral presente no biodiesel final

m inicial (g)	m final (g)	%
11,1259	0,0061	0,05%

Determinação da concentração de sódio nas cinzas

Após análise da matéria inorgânica, foi analisado o teor de sódio às cinzas resultantes. A Tabela B. 78 e Figura B. 25, referem-se à calibração efectuada quando analisado o produto final.

Tabela B. 78 - Valores obtidos na realização da curva de calibração referente à determinação de sódio presente no biodiesel final

C real (mg/L)	C lida (mg/L)
30	32
20	22
10	12
5	6
0	0
Amostra	0

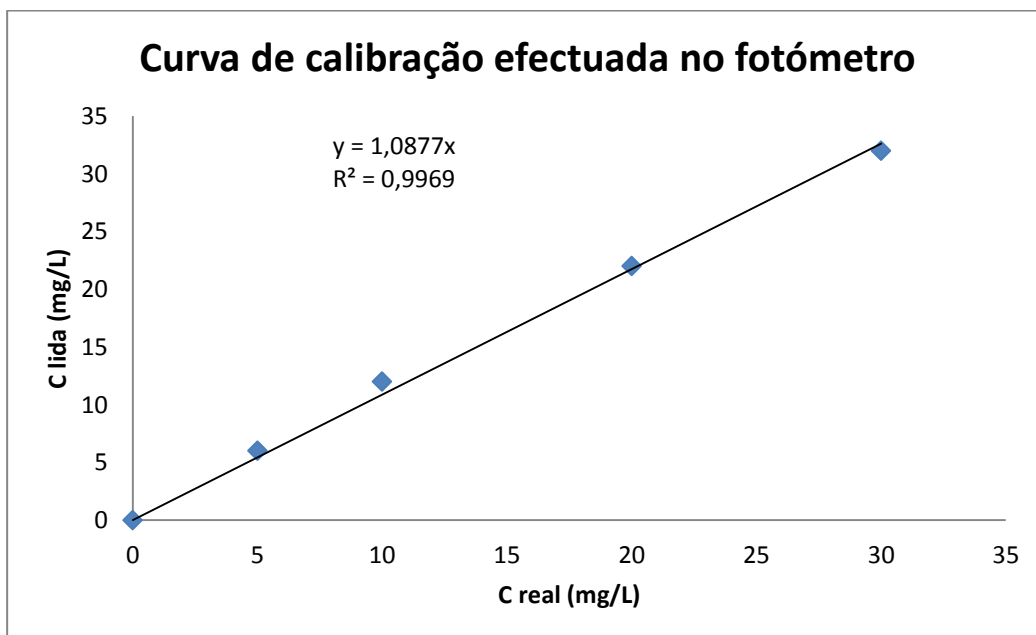


Figura B. 25 - Curva de calibração referente à determinação de sódio presente no biodiesel final

Ao ler a concentração de sódio na amostra, não se obteve nenhum valor no aparelho, pelo que se considera que a percentagem de sódio na amostra, é inferior ao limite de detecção do aparelho.

Determinação do nº de iodo

Na Tabela B. 79, encontra-se os valores referentes à determinação do índice de iodo do produto final, gastando-se para tal, 44,25 ml de solução de tiosulfato de sódio, com concentração 0,0952 mol/l no ensaio do branco.

Tabela B. 79 - Valores obtidos na determinação do nº de iodo do biodiesel final

Ensaio	m amostra (g)	V Tiosulfato de sódio (ml)	nº Iodo (g _{Iodo} /100g)	
1	0,1251	34,05	99	98
2	0,2368	24,50	101	
3	0,4705	7,30	95	

Determinação da densidade

Na Tabela B. 80, encontra-se os valores referentes à determinação da densidade do produto final.

Tabela B. 80 - Valores obtidos na determinação da densidade do biodiesel final

Ensaio	Densidade (kg/m ³)	
1	882,5	882,5
2	882,5	
3	882,5	

Determinação da viscosidade

Na Tabela B. 81, encontra-se os valores referentes à determinação da viscosidade do produto final.

Tabela B. 81 - Valores obtidos na determinação da viscosidade do biodiesel final

Ensaio	t (s)	Viscosidade (mm ² /s)	
1	390	6,631	6,694
2	395	6,716	
3	396	6,733	

Determinação do ponto de inflamação

Na Tabela B. 82, encontra-se os valores referentes à determinação da temperatura de inflamação.

Tabela B. 82 - Valores obtidos na determinação da temperatura de inflamação do biodiesel final

Ensaio	T (°C)	
1	157	157
2	157	
3	156	

Determinação da TLF

Na Tabela B. 83, encontra-se os valores referentes à determinação da TLF do produto final.

Tabela B. 83 - Valores obtidos da TLF do biodiesel final

Ensaio	T (°C)	
1	-5	-5
2	-5	
3	-6	

Determinação da percentagem de éster metílico de ácido linolénico

Na Tabela B. 84, encontra-se os valores referentes à percentagem de éster metílico de ácido linolénico do produto final.

Tabela B. 84 - Valores obtidos da percentagem de ésteres metílicos de ácido linolénico

Análise	% Éster metílico de ácido linolénico	
1	1,4%	1,4%
2	1,4%	
3	1,4%	

Determinação do teor de água

Na Tabela B. 85, encontra-se os valores referentes à determinação do teor de água do produto final.

Tabela B. 85 - Valores obtido do teor de água

Ensaio	m amostra (g)	Teor de água (%)	
1	0,1328	0,133	0,131
2	0,1316	0,124	
3	0,1335	0,135	

Purificação do biodiesel

Na Tabela B. 86, encontra-se a massa do adsorvente ECO₂ PURE usada, na tentativa de purificação de biodiesel.

Tabela B. 86 - Massa de adsorvente usada

V biodiesel (ml)	m adsorvente (g)
60	0,1818

Após ao contacto do adsorvente com o biodiesel por 30 minutos e consequente filtração, analisou-se o resultado no cromatógrafo. A Tabela B. 87 e Tabela B. 88 são resultados dessa análise.

Tabela B. 87 - Dados do cromatograma da 1ª análise do biodiesel final após purificação

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,235	2	C 14:0	1367,208
3,358	3	C 16:0	20012,896
4,620	4	Padrão	35851,266
6,000	5	C 18:1	6521,332
6,450	6	C 18:2	59470,654
7,910	8	C 18:3	70522,382
14,630	10	C 22:0	1646,128
18,250	11	C 24:0	514,919

$$\begin{aligned} \Sigma A_{\text{ésteres}} &= 195906,785 \\ A_{\text{padrão}} &= 35851,266 \\ m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} &= 108,9 \\ C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} &= 10,242 \\ V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} &= 2,00 \\ \% \text{ Ésteres}(\%) &= 84,0 \end{aligned}$$

Tabela B. 88 - Dados do cromatograma da 2ª análise do biodiesel final após purificação

Tempo retenção (min)	Pico	Éster	Área (mV/s)
2,235	2	C 14:0	1257,788
3,580	3	C 16:0	19362,921
4,620	4	Padrão	34677,948
6,000	5	C 18:1	6301,521
6,450	6	C 18:2	57429,776
7,360	7	C 18:3	68145,525
14,630	11	C 22:0	1691,830
18,260	12	C 24:0	476,197

$$\begin{aligned} \Sigma A_{\text{ésteres}} &= 189343,506 \\ A_{\text{padrão}} &= 34677,948 \\ m_{\text{amostra}} \text{ (mg)} &= 108,9 \\ C_{\text{padrão}} \text{ (mg/ml)} &= 10,242 \\ V_{\text{padrão}} \text{ (ml)} &= 2,00 \\ \% \text{ Ésteres}(\%) &= 83,9 \end{aligned}$$

Na Tabela B. 89, são apresentados os resultados obtidos das análises à percentagem de ésteres, referentes ao produto final após purificação.

Tabela B. 89 - Percentagem de ésteres do biodiesel final após purificação

Análise	% Ésteres	
1	84,0%	83,9%
2	83,9%	

Anexo C

C. Estudo da utilização dos ácidos gordos livres como combustível

No presente anexo, encontram-se os resultados das análises de corrosão efectuadas às amostras de ácidos gordos livres.

C. 1 Ensaio de polarização potenciodinâmica

Na Tabela C. 1, são apresentados os valores de velocidade de corrosão instantâneo obtidas no potenciostato/galvanostato.

Tabela C. 1 - Velocidades de corrosão obtidas para as amostras dos constituintes da caldeira, através do Potenciostato/Galvanostato

Amostra	Ensaio	I corrosão (A/cm ²)	
Aço H2	1	1,35E-12	1,24E-12
	2	1,12E-12	
st 35,8	1	1,90E-12	1,64E-12
	2	1,37E-12	

C.2 Ensaio de perda de massa de amostra

Na Tabela C. 2, são apresentados os valores da perda de massa das amostras de aço H2 e st 35,8, quando submersas na solução de ácidos gordos livres. Mediu-se a massa inicial das amostras e ao fim de 640 horas submersas em solução de ácidos gordos livres se a 105 °C. Após nova medição de massa, as amostras foram submersas na mesma solução, mas à temperatura ambiente por 1008 horas.

Tabela C. 2 - Perda de massa das amostras com o tempo

Amostra	Ensaio	m (g)		
		t = 0 h	t = 640 h	t = 1648 h
Aço H2	1	8,4072	8,3909	8,3874
	2	10,5686	10,5458	10,5446
st 35,8	1	5,7278	5,7074	5,7023
	2	4,7019	4,6815	4,6765

Através da perda de massa das amostras determinou-se a respectiva variação. Tabela C. 3 apresenta os valores de variação de massa dos provetes, verificados quando em contacto com a solução de ácidos gordos livres a 105 °C, enquanto a Tabela C. 4 corresponde aos valores variação de massa, obtidos quando a solução de ácidos gordos livres se encontrava à temperatura ambiente.

Tabela C. 3 - Variações de massa à temperatura de 105 °C

Amostra	Ensaio	m (g)		Variação de massa (%)	
		t = 0 h	t = 640 h		
Aço H2	1	8,4072	8,3909	0,19%	0,20%
	2	10,5686	10,5458	0,22%	
st 35,8	1	5,7278	5,7074	0,36%	0,40%
	2	4,7019	4,6815	0,43%	

Tabela C. 4 - Variações de massa à temperatura ambiente

Amostra	Ensaio	m (g)		Variação de massa (%)	
		t = 0 h	t = 1008 h		
Aço H2	1	8,3909	8,3874	0,04%	0,03%
	2	10,5458	10,5446	0,01%	
st 35,8	1	5,7074	5,7023	0,09%	0,10%
	2	4,6815	4,6765	0,11%	